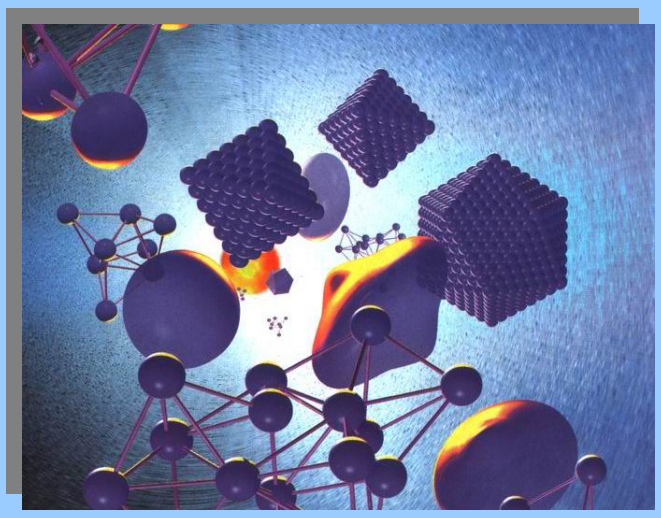
Електронний підручник

ОСНОВИ НАНОФІЗИКИ І НАНОТЕХНОЛОГІЙ

розроблено за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках Державної програми "Інформаційні та комунікаційні технології в освіті і науці" в 2007-2008 роках

В.В. Погосов†, Г.В. Корніч‡,
Є.В. Васютін†, К.В. Пугіна‡, В.І. Кіпріч‡



Кафедри: † "Мікро- та наноелектроніки",
‡ "Системного аналізу та обчислювальної математики"

Запорізький національний технічний університет

- 2008 -

АНОТАЦІЯ

У першій частині підручника дано огляд сучасного стану нанотехнологій та наноелектроніки. Викладаються результати теоретичних досліджень поверхні; термодинамічних і електрофізичних характеристик кластерів атомів і кластерів вакансій; кінетичних і рівноважних властивостей низькорозмірних систем і кластерної плазми пари металів; процесів розсіювання і локалізації позитронів у металах, рідинах і кластерах. Послідовно описані деформаційна і температурна залежності роботи виходу електронів, розмірний ефект потенціалу іонізації й енергії прилипання, поверхневого натягу; локалізованих станів позитронів, які можуть бути використані при вивченні процесів конденсації, випарювання, тензоемісійних ефектів, а також діагностики радіаційних або рівноважних дефектів різних середовищ. Розглянуто оптичні і магнітні властивості наноплівок і нанокомпозитів. Описано кулонівські та квантові ефекти в одноелектронних транзисторах на кластерних структурах. Наведено чимало прикладів використання квантових малорозмірних структур. Автори знайомлять читача з проблемою кульової блискавки.

В другій частині підручника представлені сучасні методи моделювання нанооб'єктів, таких як тонкі атомні прошарки і плівки, поверхневі нанокластери, фуллерени і нанотрубки. Розглядаються основні процеси масоперенесення, що супроводжують взаємодію іонних енергетичних пучків з твердотільними поверхнями, а саме, розпилення, перемішування, радіаційно-прискорена дифузія. Обговорюються також методи моделювання технологічних процесів створення і контролю нанооб'єктів: іонний пошаровий аналіз, осадження тонких плівок. В основу розгляду покладено класичний метод молекулярної динаміки, а також рівняння масоперенесення в неперервному середовищі, що включають опис перемішування та дифузії по радіаційним точковим дефектам. У деяких випадках результати

молекулярно-динамічного моделювання розпилення, атомних перескоків і утворення точкових дефектів у кристалічній решітці під дією іонів, що бомбардують, використовувалися для розв’язання інтегро-диференціальних рівнянь масоперенесення, що дозволяло враховувати термічні стадії каскадів зіткнень в результуючих потоках атомів в секундному діапазоні реального часу.

Використовуються як аналітичні та напівкількісні методи дослідження (наводяться модельні оцінки, вивчаються асимптотики розмірно залежних фізичних величин), так і трудомісткі чисельні методи.

Кількість:

Стор. - 630

Рис. – 201

Табл. – 29

Спис. літ. - 439 найменувань

Анім. – 21

Зміст

Передмова **11**

Вступ. Сучасні напрямки нанотехнологій і наноелектроніки **14**
Корисна таблиця 35

1 Метод функціоналу густини і його застосування **37**
1.1 Концепція Хоенберга–Кона–Мерміна 38
1.2 Модифіковані методи Томаса-Фермі та Хартрі-Фока . . 42
1.3 Моделі металу 43
1.4 Характеристики поверхні 47
1.5 Аналітичне розкладання енергії 50
1.6 Варіаційні обчислення плоскої поверхні 52
1.7 Поверхневий натяг нанокрапельок 53
1.8 Вакансійні стани позитрона і позитронія 60
1.9 Тензоемісійний ефект в металевих зразках 67
Практична частина 85
Основні питання до розділу: 94

2 Загальні відомості про квантові точки і кластери **95**
2.1 Утворення острівців за допомогою тунельного мікроскопу 95
2.2 Експериментальні методи отримання і дослідження кластерів 103
2.2.1 Методи отримання кластерних пучків 104
2.2.2 Методи дослідження кластерів 106
2.3 Задача Релея: Кулонівська нестійкість зарядженої краплі 109

2.4 Сучасні методи розрахунку енергетичних властивостей кластерів 114

3 Модельні розрахунки характеристик кластерів 119
3.1 Функціональне розкладання енергії зарядженого кластера 120
3.2 Енергетичний спектр електронів. Теорія збурень 127
3.2.1 Кластер – паралелепіпед 128
3.2.2 Сферично симетричні кластери 132
3.2.3 Кластери дископодібної форми 136
3.3 Електрична ємність кластерів різної форми 139
3.4 Еволюція потенціалу іонізації зі зміною форми кластера 141
3.5 Розмірна і температурна залежності хімічного потенціалу електронів 145

4 Зарядові і розмірні ефекти в кластерних системах 151
4.1 Кулонівський вибух заряджених кластерів 152
4.1.1 Електростатичний підхід 152
4.1.2 Негативно і позитивно заряджені кластери. Квазікласичне наближення 154
4.1.3 Розрахунки критичних розмірів заряджених квантових кластерів 158
4.2 Взаємозарядка і електрострикція кластерів у нанокомпозитах 163
4.3 Упорядкований нанокомпозит: феромагнетик у полімерній матриці 168
4.3.1 Функціонал енергії. Рівняння Ландау-Ліфшиця . 170
4.3.2 Розрахунок магнітних характеристик 173
4.4 Самоорганізація кластерної плазми пари металів 179
4.4.1 Іонізаційна рівновага в кластерній плазмі 181
4.4.2 Розрахунок провідності кластерної суміші 184
4.5 Електрони і позитрони в діелектричних кластерах . . . 188
4.5.1 Енергія основного стану, ефективна маса електронів і позитронів в рідинах 190
4.5.2 Нейтральні кластери благородних газів 193
4.5.3 Критичні розміри заряджених кластерів 198

Основні питання до розділу: 200
Практична частина 201
Питання до практичної частини: 208

5 Одноелектронні прилади 210
5.1 Найпростіші одноелектронні прилади 214
5.1.1 Демонстрація тунельного переходу 214
5.1.2 Одноелектронний “ящик” 215
5.1.3 Оцінки і можливе застосування 219
5.2 Одноелектронний транзистор (ОЕТ) 222
5.2.1 Експериментальні приклади 222
5.2.2 Схемотехнічний розгляд роботи ОЕТ 224
5.3 Теорія одноелектронних ефектів в тунельних структурах 228
5.3.1 Попередній аналіз і постановка задачі 228
5.3.2 Тунельна структура до прикладення різниці потенціалів 233
5.3.3 Структура під напругою 235
5.3.4 Кулонівська нестійкість кластера в електричному полі 239
5.3.5 Основні енергетичні і кінетичні співвідношення . 241
5.3.6 Розрахунок ВАХ структури на металевій квантовій точці 248
Практична частина 258

6 Спектроскопія низькорозмірних систем 287
6.1 Екситони в напівпровідниках 287
6.2 Екситони в структурах із квантовими ямами 294
6.3 Екситон у надгратках, нитках і точках 300
6.4 Інженерія: самоорганізація квантових точок 305
6.5 Електромагнітне поглинання металевими квантовими точками 311
6.6 Енергетика плівок і ниток 314
6.6.1 Розмірна залежність роботи виходу 316
6.6.2 Осциляції сили 318
6.6.3 Результати обчислень для ізольованої плівки . . 318
6.6.4 Квантовий зразок у “точковому” контакті 320

6.7 Оптична прозорість нанометрових металевих плівок в інфрачервоному діапазоні 328
6.7.1 Наближення діагонального відгуку 329
6.7.2 Діелектрична функція і коефіцієнт поглинання . 332
6.7.3 Результати обчислень фотопровідності і поглинання 336
6.8 Застосування квантових структур 341
Основні питання до розділу: 362

7 Проблема кульової блискавки 363
7.1 Дані спостережень кульової блискавки (КБ) 364
7.2 Аналіз даних із спостережень КБ 367
7.3 Фрактальні явища і першопричини КБ 370
7.4 Фрактальний клубок 373
Основні питання до розділу: 380

8 Основи теорії атомних зіткнень 382
8.1 Загальні відомості 382
8.2 Елементи теорії розпилювання 386
8.3 Теорія атомних зіткнень: загальні співвідношення . . . 389
8.4 Розпилювання за рахунок лінійних каскадів зіткнень . 395
8.5 Напівнескінченна мішень: розпилення 397
8.6 Розпилення багатокомпонентних мішеней 399
Практична частина 402
Основні питання до розділу: 402

9 Фізичні основи методу молекулярної динаміки 403
9.1 Основні положення 403
9.2 Потенціали міжатомної взаємодії 408
9.3 Модельний приклад 413
9.4 Розпилення кластерів Cu_N на Cu-підкладинці: аналіз 418
Практична частина 421
Основні питання до розділу: 422

10 Взаємодія іонів з однокомпонентними кристалами 424
10.1 Квазістабільні моделі кристалів. Двовимірний випадок. 424

10.2 Моделі стабільних кристалів. Генерація точкових дефектів 431
Основні питання до розділу: 457

11 Взаємодія іонів з двошаровими мішенями 458
11.1 Дефекти в двошарових кристалах Al/Ni та Ni/Al при 0 К 458
11.2 Генерація точкових дефектів у кристалі Al/Ni при 300 К 468
11.3 Контрольні питання 473

12 Масоперенесення під дією іонного бомбардування 475
12.1 Стан проблеми 475
12.1.1 Огляд моделей іонного перемішування 476
12.2 Дифузійне наближення. 480
12.3 Атомні каскадні переміщення в кристалі Cu 483
12.3.1 Переміщення атомів віддачі при температурі кристала 0 К 483
12.3.2 Коефіцієнт перемішування, середня швидкість дрейфу атомів віддачі та релокаційна функція при бомбардуванні Cu(100) іонами Ar і Xe з енергією 100 еВ і температурі кристала 0 К. 487
12.3.3 Моделювання пошарового іонного профілювання 488
12.3.4 Каскадні переміщення атомів при підвищених температурах 491
12.3.5 Поширення псевдомаркера в Cu при іонному перемішуванні 495
12.3.6 Каскадні переміщення в Cu поблизу від порогу розпилення. 499
12.4 Атомні каскадні переміщення в Ni і Al при температурі 0 К 507
12.5 Каскадні переміщення атомів в Ni/Al і Al/Ni при температурі 0 К 512
12.5.1 Двошарова система Al/Ni 512
12.5.2 Двошарова система Ni/Al 514

12.5.3 Особливості атомних переміщень у кристалах Al/Ni і Ni/Al 515
12.5.4 Особливості охолодження каскадів 519
12.6 Каскадні переміщення атомів в Al, Ni і Al/Ni при 300 К 520
12.6.1 Кількість переміщень атомів віддачі при 0К і 300 К 520
12.6.2 Каскади в Ni і Al/Ni при 300 К для іонів Ar і Xe 25 і 50 еВ 523
12.6.3 Переміщення атомів при бомбардуванні Al іонами Xe 527
12.6.4 Переміщення атомів у Al на стадії зіткнень каскаду при температурах від 0 К до 500 К 529
12.6.5 Атоми віддачі в Ni при енергії іонів Ar 100 еВ і температурі 750 К 531
12.6.6 Перемішування в кристалі Ni при енергії іонів Ar 100 еВ і температурі 750 К 533
Основні питання до розділу: 537

13 Розрахункові моделі росту тонких плівок 538
13.1 Дифузійна модель росту плівок 538
13.2 Алгоритми розрахунку для дифузійної моделі, результати моделювання 543
13.2.1 Чисельні рівняння 543
13.2.2 Алгоритм розв'язання системи 545
13.2.3 Результати розрахунків 545
13.3 Моделювання сполук: оксиди 552
13.3.1 Математична модель 552
13.3.2 Результати моделювання. 558
13.4 Структуровані плівки: віскери 562
Основні питання до розділу: 569

14 Напилювання і розпилення: нанотехнології 571
14.1 Сучасний стан проблеми 571
14.2 Взаємодія прискорених кластерів з поверхнею твердого тіла 572
14.2.1 Основні характеристики 572
14.2.2 Процеси поверхневої модифікації 574

14.2.3 Приповерхнева імплантація 580
14.2.4 Ріст тонких плівок 581
14.2.5 Масиви поверхневих кластерів 584
14.3 Емісія кластерів при розпиленні 586
14.4 Розпилення нанорозмірних мішеней 588
Основні питання до розділу: 594

Післямова. Наноелектроніка? 595
Список літератури 599

Предметний покажчик 631

ПЕРЕДМОВА

Останнє десятиліття відзначене бурхливим розвитком досліджень малих атомних систем і кластерів, властивості яких надзвичайно важливі як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору. Справа в тому, що подібні 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 областях науки і техніки, наприклад, таких, як фізична електроніка і мікроелектроніка, оптика, магнетизм. Більш того, саме подібні дослідження повинні 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 вдаватись до істотних наближень і припущень. З іншого боку, до дуже малих кластерів незастосовна і макроскопічна термодинаміка, зокрема, через неможливість поділу об'ємних і поверхневих властивостей та прояв квантових властивостей. Прогрес в цьому напрямку можливий при розробці теорії, що враховує ці фактори і має задовільні екстраполяційні властивості.

Дослідження середовищ з дисперсною конденсованою фазою стало одним з актуальних напрямків сучасної теплофізики. Середовища з конденсованою дисперсною фазою –це, звичайно, газоподібні середовища, що містять мікрокрапельки або малі тверді частинки чи частинки ще меншого розміру – кластери. Одним з найцікавіших об'єктів такого роду є кластерна плазма. Сюди відносять такі різні

об'єкти, як гаряча плазма густої пари металу і холодна пилова плазма астрофізичних об'єктів. Плазмоподібні середовища цікаві тим, що в них тісно пов'язані теплофізичні і електрофізичні властивості. Частинки можуть отримувати великі заряди, що сильніше зв'язує обидві фази – газоподібну і конденсовану, і змінює їх енергетику. Можливе застосування і заряджених кластерів на зустрічних пучках для термоядерного синтезу.

Метою написання підручника було бажання авторів заповнити одну з прогалин у сучасній фізиці кластерів атомів і вакансій, низькорозмірних систем (плівок і ниток), та зробити екскурс у нанотехнології. В книзі розглянуто низку задач, в рішенні яких використані як добре відомі підходи, так і нові розроблені методи теоретичних обчислень. Відзначимо, що в цілому вдається описати більшість енергетичних властивостей заряджених і нейтральних, металевих і діелектричних кластерів, а також їх взаємодію з електронами і позитронами.

При викладенні матеріалу в першій частині підручника автори не прагнули наводити точні і громіздкі розрахунки характеристик спектру і поведінки цих систем, а намагалися звести їх опис через вже відомі параметри і характеристики, або які можуть бути отримані для ізольованих атомів або напівнескінченних систем. Це дозволяє часто одержувати аналітичні вирази, досить зручні для проведення простих розрахунків і оцінок, і, що важливо, для аналізу і визначення їх фізичного змісту.

В другій частині підручника представлені сучасні методи моделювання нанооб'єктів, таких як тонкі атомні прошарки і плівки, поверхневі нанокластери, фуллерени і нанотрубки. Розглядаються основні процеси масоперенесення, що супроводжують взаємодію іонних енергетичних пучків з твердотільними поверхнями, а саме, розпилення, перемішування, радіаційно-прискорена дифузія. Обговорюються також методи моделювання технологічних процесів створення і контролю нанооб'єктів: іонний пошаровий аналіз, осадження тонких плівок. В основу розгляду покладено класичний метод молекулярної динаміки, а також рівняння масоперенесення в неперервному середовищі, що включають опис перемішування та дифузії по радіаційним точковим дефектам. У деяких випадках результати молекулярно-динамічного моделювання розпилен-

ня, атомних перескоків і утворення точкових дефектів у кристалічній решітці під дією іонів, що бомбардують, використовувалися для розв'язання інтегро-диференціальних рівнянь масоперенесення, що дозволяло враховувати термічні стадії каскадів зіткнень в результуючих потоках атомів в секундному діапазоні реального часу.

АНІМАЦІЇ знаходяться на сторінках 19 – 21, 23, 97, 173, 211, 244, 315, 386, 421, 422, 577, 578.

ВСТУП. СУЧАСНІ НАПРЯМКИ НАНОТЕХНОЛОГІЙ І НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

Вивчення характеристик ультрадисперсних і мезоскопічних систем викликає значний інтерес як із загальнонаукової точки зору, так і в зв'язку з технічним застосуванням. Приклади таких застосувань дуже численні [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 27, 28].

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

Мета досліджень – створення 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 розмірами елементів приладів в діапазоні від 100 до 1 нм.

Головне питання: чи має наноелектроніка сьогодні базу приладів і чи створена сьогодні нанотехнологія?

Аналіз сучасного стану бази приладів показує, що єдиним приладом наноелектроніки, який зберігає свої вимикаючі властивості аж до мінімальних розмірів 6...10 нм, є кремнієвий польовий нанотранзистор з структурою МДН.

Для створення надвеликих інтегрованих схем на базі нанотранзисторів, на думку міжнародних експертних груп, технологія (з мінімальною довжиною затвору 20 нм і в подальшому – 10 нм) для масового виробництва буде готова приблизно до 2015 року. Щільність розміщення логічних вентилів типу КМОН на кристалі для таких схем досягне величини 10^8 см$^{-2}$, а розмір кристалу – 10...15 см^2 при густині розсіюваної потужності 50...100 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 ($\lambda = 13$ нм) і/або проекційної електронної та іонної літографій. Значний науково-технічний наробок в передових країнах з розвитку цих методів літографії вже створений.

Другий прилад, який був детально досліджений, – одноелектронний транзистор, ідея якого була висунута радянськими вченими. Принципи роботи одноелектронного транзистора детально вивчені. З'ясовано, що комп'ютерні схеми на одноелектронних транзисторах мають серйозні недоліки, а саме:

1) гранична швидкодія логічного вентиля на одноелектронних транзисторах не перевищує 1 ГГц через високий вихідний опір;

2) для схем на одноелектронних транзисторах, що працюють при кімнатній температурі, необхідне освоєння технології створення на деяких підшарках квантових точок діаметром 1 нм з високою однорідністю, що поки не досягнуто, і, головне, досі не проглядаються реальні шляхи для створення такої технології;

3) наявність випадкових заряджених домішок у підшарку призводить до зсувів граничних характеристик одноелектронного транзистора і, отже, відмов деяких ділянок схем поблизу зарядженого центру.

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

Предметом пильної уваги вчених став й інший діапазон мінімальних розмірів – субнанометровий (1...0,1 нм), який вимагає технологій атомного масштабу. Цей напрямок може бути (за аналогі-

єю з наноелектронікою) названий ***пікоелектронікою***. Елементарним перемикачем в пікоелектроніці стає окремий атом. Саме на окремих атомах можуть бути побудовані елементи майбутніх квантових суперкомп'ютерів. Найбільш привабливою є ідея створення твердотілого квантового суперкомп'ютера з новими можливостями вирішення цілого ряду найактуальніших обчислювальних задач, які не можна виконати на класичних суперкомп'ютерах. Багато провідних університетів і компаній світу (наприклад, IBM) вже організували експериментальні роботи у цій області.

Нанотехнологія: атомарні конструктори і програмувальна матерія. Слово "нанотехнологія" чув кожен, хто читає науково-популярні статті. Але що реально стоїть за цим поняттям? Кожна наукова лабораторія, яка займається дослідженнями в цій області, могла б дати своє власне визначення – настільки широким є фронт досліджень у цій області. За визначенням, до нанотехнології відносять розробки з використанням матеріалів і систем, що відповідають трьом умовам:

1) принаймні один з їх просторових вимірів не перевищує 100 нанометрів;

2) при їх виготовленні використовуються процеси, в основі яких лежить фундаментальний контроль фізичних і хімічних властивостей молекулярних структур;

3) вони можуть бути об'єднані в більш великі структури.

Результатом нанотехнологічних розробок виступають МЕМСи - мікроелектромеханічні системи. З практичної точки зору виробництво МЕМСів поділяють на дві категорії: по спадній лінії збірки (top-down) і по висхідній (bottom-up).

Нанотехнології першої категорії припускають спочатку створення МЕМСів - *мікроелектромеханічних систем*, здатних до самовідтворення в зменшених масштабах. За задумом, для запуску всього процесу досить створити одну МЕМ-систему, що самовідтворюється, запрограмовану на виготовлення двох собі подібних систем у масштабі один до двох, тобто вдвічі менше її самої. Нове покоління МЕМСів створить уже чотири системи в чотири рази менше першої, і так далі. Отже, через тисячу поколінь на світ

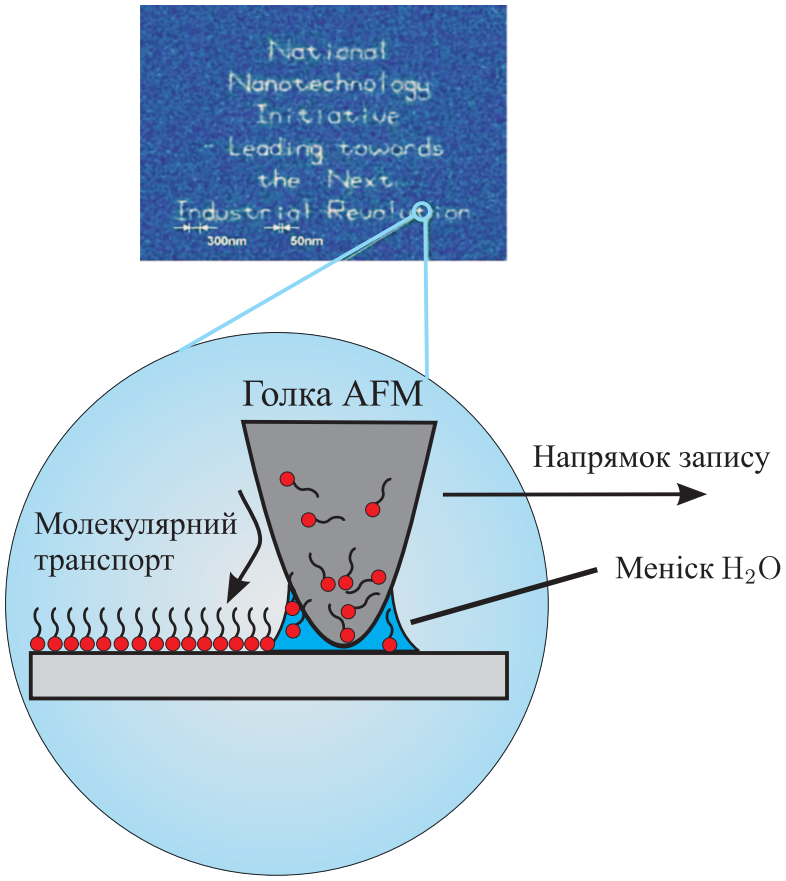


Рис. В.1. Схема проведення нанолітографії за допомогою атомного силового мікроскопу (AFM). Метод “зануреного зонду”

повинна з’явитися вже не мікро-, а наносистема, яка буде менше першої у 2^{1000} раз.

Практичні роботи зі створення вищеописаних МЕМСів ведуться техаською компанією Зайвекс (Zyvex), яку заснував мультимільйонер Джеймс фон Ейр Другий, бізнес якого зосереджений у виробництві програмного забезпечення. Сьогодні ця компанія активно розробляє “ассамблери” – мікроелектромеханічні роботи-збирачі. Ці ассамблери являють собою виготовлені літографічним способом мікроскопічні захоплювачі-маніпулятори, які можуть збирати більш дрібні виробничі системи, використовуючи для цього набори деталей, літографічно “вирізані” на кремнієвих ваферах – найтонших зрізах напівпровідників. За прогнозами наноассамблери з’являться

через 10–20 років.

До нанотехнологій другої категорії – за висхідною лінією – відносять збірку наносистем з окремих атомів. Батьком-теоретиком цього методу загальновизнано вважається футуролог Ерік Дрекслер, автор книги "Машины Созидания: грядущая эра нанотехнологии" [29], в якій 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 практично без витрат. Щоб такі роботи були ефективними, їх повинно бути дуже багато: якщо припустити, що нанобот буде маніпулювати мільярдом атомів у секунду, для створення з окремих атомів 30 грамів заданої речовини одиночному наноботу знадобиться 19 мільйонів років. З іншого боку, при тих же темпах роботи нанобот, що самовідтворюється, зможе за одну хвилину створити мільярд мільярдів собі подібних. Настільки величезна армія наноботів зможе створити за одну секунду 50 кілограмів заданої речовини!

Футурологи-оптимісти звичайно малюють райдужні картини застосування нанотехніки: хмарочоси, що виникають за кілька годин із пришляхового пилу; одяг, що змінюється на людині в залежності від погоди; нанобатисфери, що борознять кровоносні судини в пошуках уражених хворобою клітин і т.п. Футурологи-песимісти похмуро попереджають про те, що з урахуванням воістину скажених 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 всепоглинаючої сірої маси, під яким буде похована людська цивілізація... вірніше, те, що від неї залишиться після нанопереробки.

Однак і фізики, і хіміки, і біологи скептично відносяться як до райдужних прогнозів розвитку нанотехнології, так і до страхітливих з тієї простої причини, що в межах мезошкали (на проміжку від атомів до молекул, тобто в полі дії нанотехнологій) діють закони, що відрізняються як від квантової механіки, так і від класичної.

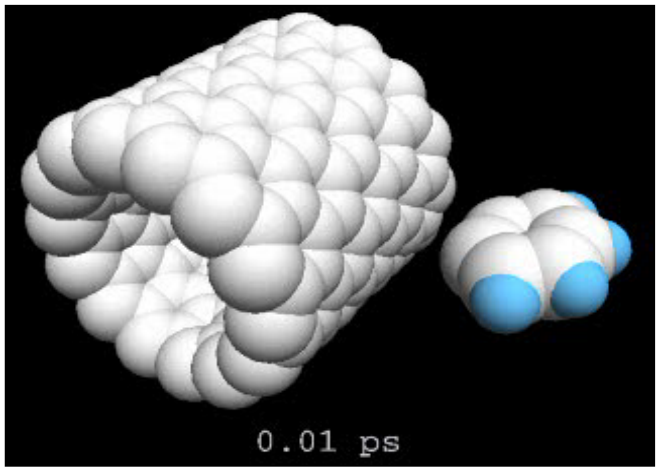
Один з перших оптимістичних результатів було отримано у 1985 році в групі К. Ліхарєва (Московський державний університет): можна контролювати проходження одиничного електрона через так

званий “кулонівський острівець” – провідник, слабо з’єднаний з іншим наноланцюгом [11, 20, 21, 22]. На базі цих досліджень був створений *одноелектронний транзистор* (див. гл. 5). Недоліком цього транзистора є низька швидкодія. В даний час К. Ліхарєв, який працює в університеті Стоуні Брук, штат Нью-Йорк, намагається подолати цей недолік шляхом сполучення одноелектронних транзисторів у нейромережі.

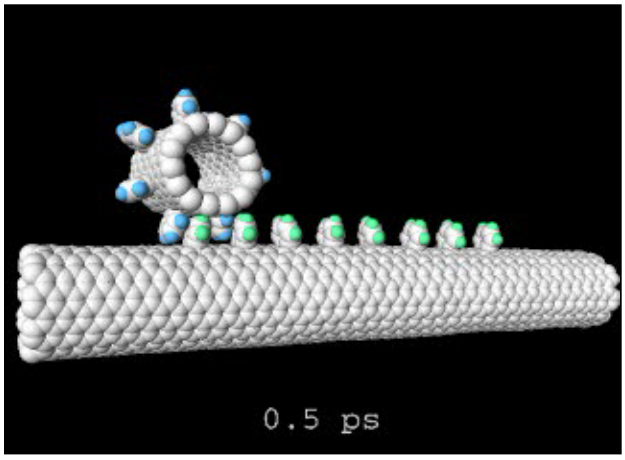
Як відомо, мозкові клітки теж досить повільні, однак дозволяють обробляти найскладнішу інформацію. Штучні нейромережі є впорядкованим сполученням одноелектронних транзисторів, що обмінюються між собою надлишковими електронами. За принципом дії вони нагадують біологічні нейросистеми, але на кілька порядків менші їх за розмірами.

▽▽▽▽▽▽▽

АНІМАЦІЯ: (mechanics-1) *Молекулярнодинамічне моделювання (конструювання) елементів для наномашин [30]. Кліпи можна знайти також на сайті [24, 25].*



АНІМАЦІЯ: (mechanics-2) *Молекулярнодинамічне моделювання роботи наномеханізма, конструювання частин якого показані на попередній анімації [30].*



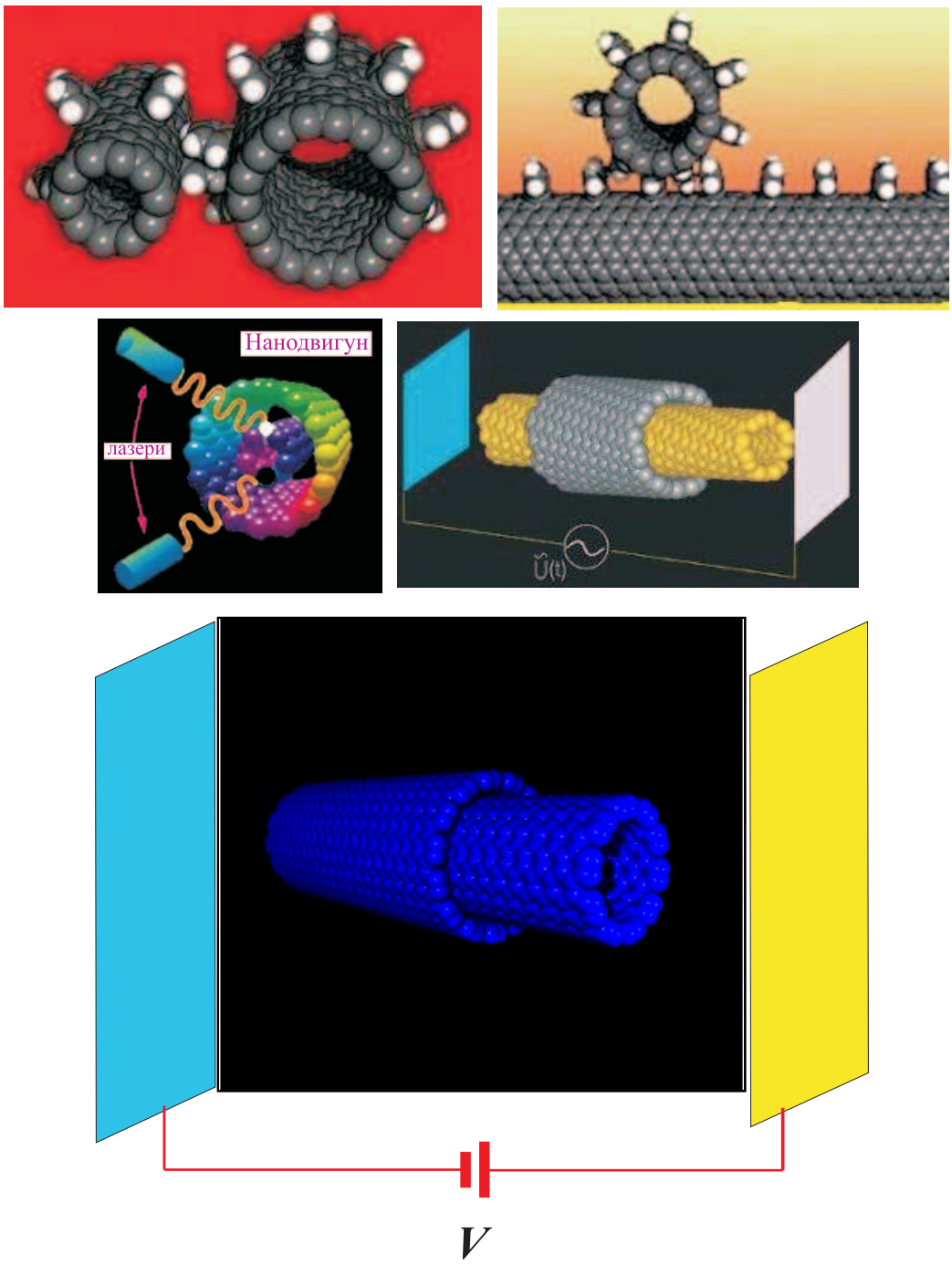
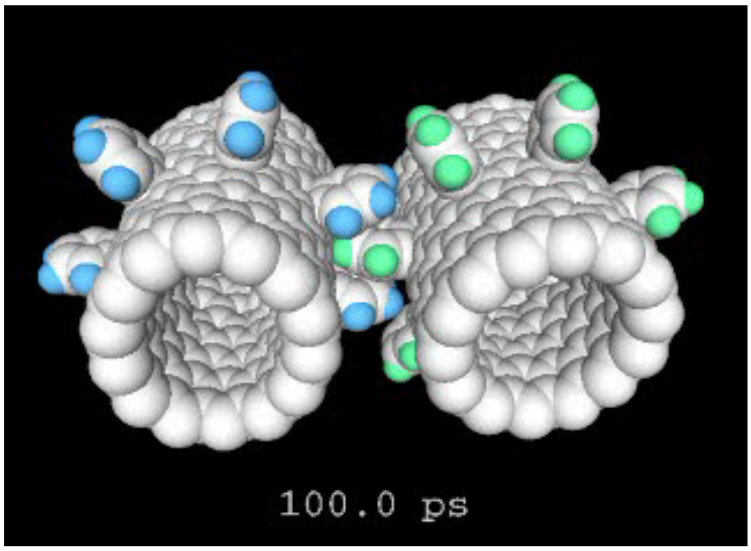


Рис. В.2. Наномеханізми, сконструйовані з окремих атомів і фрагментів нанотрубок

АНІМАЦІЯ: (mechanics-3) *Молекулярнодинамічне моделювання роботи наномеханізма – моделі нанотрубок із "зубцями" (бензольні кільця), які дозволяють передавати механічну енергію обертання (або переміщення). Це є важливим для створення МЕМС (мікроелектромеханічних систем) і нанороботів. Анімації показують молекулярну механіку у чистому вигляді. Шестерні можуть взаємодіяти при кімнатній температурі (у вакуумі або інертній атмосфері) зі швидкістю 50-100 ГГц (по таймеру можна розрахувати робочу частоту обертання, вище якої демонструється "незаціплення" зубчиків). В таких випадках система не ламається, а просто перестає функціонувати, і поновлення нормальної роботи можливе при зниженій температурі або швидкості [30].*



△△△△△△△

Як би там не було, вивчення законів мезошкали ще тільки починається, і ніхто не береться пророкувати, як буде теоретично виглядати мезовсесвіт, коли будуть хоча б загалом сформульовані його наукові основи. Поки що зрозуміло тільки одне: якщо зменшити наші звичайні механізми до нанорозмірів, 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 такого ступеня, що він складається з декількох тисяч атомів – його об'єм при цьому буде на-

ближатися до нуля, домінантою його взаємодії із середовищем стане його поверхня, і тому його поводження буде визначатися переважно тертям поверхневого шару. У результаті нано-автомобіль не зможе зрушитися з місця, тому що міцно прилипне до наношляху.

Якщо узагальнити проблеми, що стоять перед нанотехнологією, 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, і додаткова енергія буде потрібна для того, щоб відокремити атом від захватів маніпулятора.

2. **Проблема зворотного зв'язку**. Навіть якщо уявити собі, що будуть сконструйовані прилади, які дозволять обмінюватися інформацією між наносистемами і макросистемами (між наноботами і людиною), постає теоретичне питання про вірогідність такої інформації. Мова йде про передачу інформації від системи, на яку можуть діяти закони квантової невизначеності, а отже і одержувана інформація теоретично може бути або невизначеною, або перекрученою в результаті дії "ефекту спостереження", коли подія знаходиться у зв'язку з впливом спостерігача на квантову систему.

3. **Проблема навколишнього середовища**. Мобільна наносистема буде піддаватися впливу броунівського руху – приймати на себе поштовхи молекул, які хаотично переміщаються. Ні про який спрямований рух при цьому не може йти мови: нанобот буде постійно збиватися з заданого курсу під ударами частинок, порівняних з ним за розмірами і масою.

Незважаючи на всі перераховані проблеми, наноассамблери вже існують, але це не наносистема, а атомний силовий мікроскоп (Atomic Force Microscop): за допомогою голки (tip) цього пристрою фізикам удається значною мірою маніпулювати молекулами і навіть будувати монокристали з так званих "штучних атомів" – квантових точок [26, 27].

Квантові точки створюються на базі звичайних неорганічних напівпровідникових матеріалів і є великими молекулами, що складаються з декількох тисяч атомів. Дискретний характер енергетичного спектру носіїв заряду в напівпровідникових квантових точках дозволяє розглядати їх як штучні атоми. На відміну від справжніх

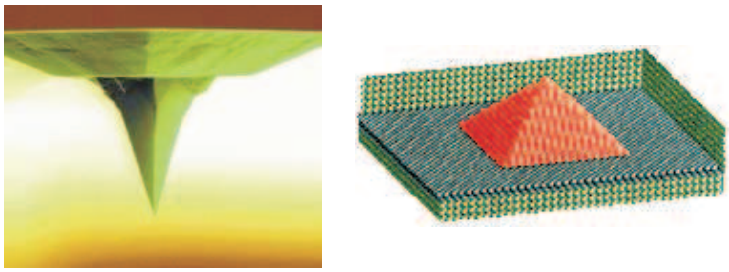
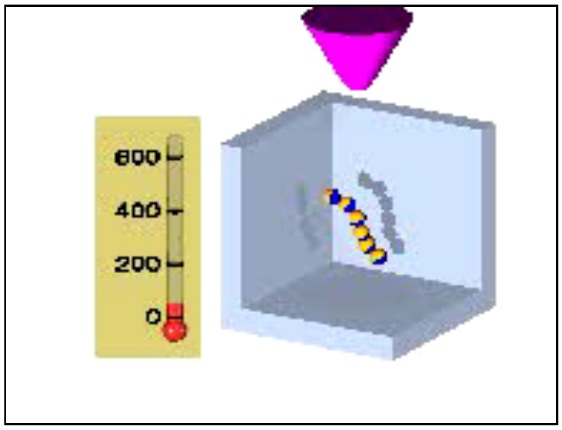


Рис. В.3. Зліва – голка тунельного мікроскопу, справа – пірамідальна квантова точка

атомів, які усі строго однакові, у квантових точок існує неминучий розкид за формою і розмірами, отже "періодична система" штучних атомів (аналог таблиці Менделєєва) має розмиті стовпці і рядки. ▽▽▽▽▽▽▽

АНІМАЦІЯ: (molec-temper-tip) *Моделювання "інженерії" за допомогою зонда (голки) тунельного мікроскопу. У комірці знаходиться багатоатомна молекула, яка пружно взаємодіє зі стінками комірки і зондом, який занурений у комірку. Температура зонда може змінюватись. Тому після зіткнень з зондом молекула може змінювати свою енергію (це відображено на термометрі). Зміна енергії здійснює мету "інженерії" – зміну форми молекули [30].*



△△△△△△△

Образно кажучи, квантова точка – потенційна яма, яка обмежує рух електронів за всіма трьома просторовими напрямками. За цих

умов електрони набувають властивості стоячої хвилі де Бройля. Їх можна представити у вигляді хмар електричного заряду незвичної форми. Незвичайність форми цих хмар 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, й у кінцевому рахунку – властивості речовини, що складається з множини подібних атомів.

Отже, *квантова точка* – це штучний атом, позбавлений ядра. Який саме "натуральний" атом представлений штучним – визначається числом надлишкових електронів, укладених у квантовій точці. І самим незвичайним є те, що незважаючи на відсутність ядра, штучні атоми реагують один на одного точно так, як і натуральні, і вступають у ті ж зв'язки. Простіше кажучи, речовина, яка створена із штучних атомів, будь то кисень або ртуть, теоретично не буде відрізнятися за своїми властивостями від природної.

Електрони також можна обмежувати в їхньому русі електростатично, як би використовуючи замість кремнієвої "сорочки" електричну огорожу. Варіюючи напругу, подавану на цю огорожу, ми, в принципі, можемо регулювати число електронів, які попадають усередину "зони, що охороняється", і які виходять з неї. Невже тепер досить буде злегка пересунути важілець реостата, щоб перетворити штучний свинець у 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 існуючу натуральну, оскільки не буде обмежена максимально можливим числом електронів в атомі. В ядрах натуральних атомів максимальне число протонів досягає 92 (атомарне число урану U_{92}) – більше не дозволяють ядерні сили. Оскільки електрони попарно зв'язані з протонами, максимальне число стабільних електронів в атомі також дорівнює 92. Атоми, що містять більше число електронів, піддаються розпаду.

У штучних атомів немає протонів, тому число електронів у них може бути як завгодно великим. Уявіть собі періодичну таблицю Менделєєва, що складається із сотень тисяч елементів! Важко навіть уявити всю ту гаму властивостей, якими будуть володіти нові речовини. Але уява – це вотчина фантастів. Вчені, які займаються розробкою програмувальної матерії, воліють скромно оцінювати свої плани. "Скромно" – це означає, що перший "чіп" програмувальної матерії буде створений через 10-20 років, і ще 20 років піде на отримання речовини зі штучних атомів.

Що очікує людину у майбутньому, якщо всі нинішні розробки в області нанотехнології втіляться у життя? Фантасти малюють грандіозні картини світу, у якому людина буде повелівати матерією простим змахом техно-подоби чарівної палички. Але якщо підійти до цього питання з філолофсько-історичної точки зору, 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 буде вирішене у майбутньому. Як стверджують біологи, найбільше, що зможе зробити нанотехнологія - це створити подобу найпростішої живої клітини. Фізики вважають інакше.

В IBM виміряна сила, яка необхідна для перенесення окремого атома. З високою точністю уперше вдалося виміряти силу, яку необхідно прикласти для того, щоб пересунути окремий атом по площині з місця на місце [31].

Цей успіх порівнюється зі знаменитим досягненням 1989 року, коли Don Eigler за допомогою атомно-силового мікроскопу виклав з 35 атомів Xe на поверхні Ni слово IBM. Тоді було доведено, що практично можливо маніпулювати окремими атомами і створювати з них потрібні структури. Зараз з'явилася можливість розраховувати сили, які для цього потрібні, і сили, які будуть забезпечувати стабільність структур.

Сила, яка потрібна для перенесення атома (або молекули) сильно залежить не тільки від властивостей об'єкта, але й від поверхні, на якій виконується дія. Так, перенесення атома Co по поверхні Pt вимагає 210 пН, а по – Cu – 17 пН, 1 пН дорівнює 10^{-12} Н.

Знання цих сил важливе для проектування наноструктур: ті їхні

частини, які повинні триматися міцно, логічно робити з атомів, які складно перенести, ті ж, які повинні бути рухливими й "гнучкими", – з атомів, зсунути які порівняно легко.

Вимірювання проводилися за допомогою того ж 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 трохи змінювалася, що дозволяло виміряти прикладену до атома силу.

IBM вирішила схрестити мікросхеми із ДНК. Дослідники запропонували використати молекули ДНК для зменшення розмірів елементів на мікросхемах [32]. Зараз для розташування провідників і транзисторів на підкладці в мікроелектроніці використовується фотолітографія.

Нинішня технологія використовує світло для перенесення рисунка схеми при виробництві чипів. За словами дослідників, фотолітографія теоретично дозволяє досягти розміру елемента мікросхеми в 22 нм. Поки випускаються мікросхеми, створені з використанням 45-нм технологічного процесу.

Запропонована в [32] схема припускає укладання на Si підкладку окремих молекул ДНК і використання їх як шаблонів для збірки електронних компонентів. Розміри ДНК-елементів при цьому можуть становити всього від 4 до 6 нм. За оцінками доведення нової технології до робочого стану потребує від 10 до 20 років.

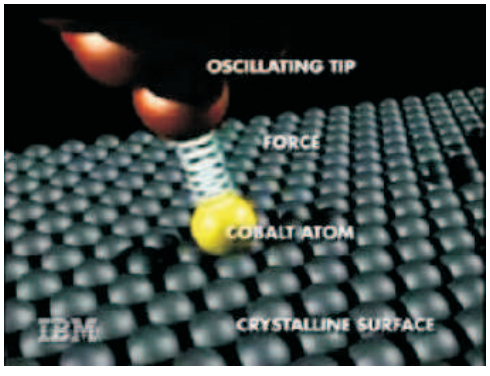




Рис. В.4. Ліворуч – перенесення атома кобальту голкою AFM [31], праворуч – структура молекули ДНК (з сайта wikipedia.org)(див. також рис. 5.7)

Шаттл для електронів. Харківські фізики-теоретики Р. Шехтер і Л. Горелік, які зараз працюють в Університеті Гетеборга (Швеція), кілька років тому винайшли одноелектронний прилад, названий ними шаттлом. Фактично, він є варіантом одноелектронного транзистора з рухливим центральним острівцем (див. рис. 6.28). 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. Причаливши 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 змішує одноелектронні ефекти кулонівської взаємодії з механічним переміщенням. Крім захоплюючої фізики, квантовий електромеханічний прилад, яким і є шаттл, може мати і практичне застосування. Виявляється, частота механічних коливань у ньому здатна 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, які виконували роль пружинок. Не виключено, що ефект шаттла реалізується й у нерукотворній природі.

Були розглянуті спінові ефекти в цій структурі, які базуються не тільки на *кулонівській*, але й на *спіновій* блокаді. Один з 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 прикладене магнітне поле, перпендикулярне до напрямку спіна, внаслідок переміщення острівця відбувається прецесія спіна. Якщо часу буде досить, то спін встигне перевернутися на протилежний бік. Тоді електрон не зможе висадитися на правий берег. Це і є спінова блокада струму. У цьому варіанті шаттл можна використовувати як чуттєвий датчик магнітного поля.

Молекулярний двигун з нанотрубки. Молекулярними двигуна-

ми називають пристрої, здатні на молекулярному рівні перетворювати хімічну, електричну чи будь-яку іншу енергію в механічну. Для створення молекулярного двигуна японські вчені запропонували використовувати двостінну вуглецеву нанотрубку, поміщену в газоподібний гелій (див. рис. B.2). Теоретичні розрахунки показують, що досить прикласти до нанотрубки змінну напругу, і зовнішня стінка почне 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 при періодичній зміні довжини міжатомних зв'язків в електричному полі призводить до виникнення обертаючої сили. Для роботи такого двигуна будуть потрібні напруги $U \sim 3$ В з частотою $f \sim 1$ ГГц на довжині $\sim 0,1$мкм.

Боротьба з корозією. Найбільша задача індустрії покриттів - сповільнити корозію: іржа на трубах, руйнування цеглин, гниття деревини. Вищий приз одержать покриття, які захищають сталь від корозії. Зараз найкращі покриття не захищені від дифузії кисню до поверхні металу. Корозія розвивається в перевантажених зонах, коли починає відшаровуватися покриття. Руйнування починається в мікроскопічних тріщинах або раковинах, які з'являються зі зносом. Саме тут нанотехнологія може прийти на допомогу. Вчені працюють над покриттями, які сприяють самозаліковуванню металевої поверхні, що піддається корозії. Активне окислювання дефектних місць примушує наночастинки вивільняти іони, які уповільнюють корозію. Коли дефект залікований, покриття припиняє вивільнення іонів до наступної "атаки". Але тут є пастка. Оскільки корозію "розпізнають" природно провідні полімери, вуглецеві ланцюги, по яким можуть рухатися заряди (як у мікрочіпах по провідникам), реально сприяють корозії, якщо умови не контролюються. Конструювання "розумних" покриттів, які б зберігали свої властивості в непередбачуваних умовах, – непроста задача. Дослідники сподіваються знайти замість хромування інші універсальні методи захисту покриттів від корозії. Хромати додають металевим покриттям відмінну стійкість проти корозії, однак при розкладанні вони виділяють токсичні речовини.

Боротьба з вогнем. Наноматеріали можуть також допомогти загнати в безвихідний стан "шкідливого кузена" іржі – вогонь. По-

криття, які перешкоджають поширенню полум'я, уже з 1970 року широко використовуються, незважаючи на серйозний недолік – більш 90% смертельних випадків на пожежах пов'язані не безпосередньо з вогнем, а з виділенням отруйних газів. Причому більшість з 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 кремнію, які уповільнюють займання. Малий розмір частинок дозволяє вводити їх у водяні суспензії, уникаючи токсичних органічних компаундів. Залишається тільки проблема щодо високої температури (100 С), необхідної для їхнього нанесення, тобто покривати ними поки можна тільки сталь і алюміній, але не можна обробляти стіни усередині приміщень, де це особливо потрібно.

Інший підхід – надати поверхні здатність самій придушувати вогонь. Випробовуваний компаунд, що має при кімнатній температурі властивості і зовнішній вигляд звичайного лаку, у полум'ї миттєво вибухає в шар вуглецевої піни, яка є так званим керамізованим еластоміром. Для перевірки його властивостей дослідники покривали дерев'яні сходи й відпалювали при 900 С протягом півгодини. Після такої обробки східці сходів залишилися досить міцними, витримуючи 100 кг навантаження.

Боротьба з бактеріями. Дослідники навіть уводять ці стійкі покриття у сценарії гірших випадків. Фахівці з молекулярної біології працювали над захисним покриттям проти біологічної і хімічної зброї. Розроблений біореактивний пластик, наповнений антитілами і ензимами, що знезаражує поверхні, як тільки на них попадають 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. Але після багатьох спроб біологи встановили, що в матеріалі, який затримує воду (наприклад, поліуретані), після 20 тижнів 60% ензимів залишаються активними. Можна створити самоочисну камеру, усередині якої людина може знаходитися у повній безпеці, чи наносити білки на зовнішню по-

верхню 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 у тілі людини. Головна перешкода зараз - у високій вартості антибактеріальних нанопокриттів. Але як тільки вони подешевшають і доведуть свою ефективність, то стануть таким же звичайним явищем, як "що-небудь пофарбувати".

Розумні нанопокриття. Одяг з комп'ютерами, вплетеними у тканину... Мікроботи, що ведуть ремонт з інструментами розміром з вірус... Немає питань: нанотехнологія – прикладна наука про дуже 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 тонше "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 вийшли у продаж лаки з наповнювачем із наночастинок, які поєднують стійкість до подряпання, характерну для неорганічних кристалів, із гнучкістю органічних пластиків.

Кластерний стан матерії (рис. В.5 і В.6) 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 частинок проявляються через розмірну і температурну залежності поверхневого натягу, і якщо великі кластери не змочують підкладинку, то мікроскопічні можуть її змочувати. Завдяки тому, що дрібні частинки можуть мати зовсім іншу електронну структуру, ніж масивні зразки тієї ж речовини, отримання каталізаторів у високодисперсному вигляді виявляється вигідним не тільки з точки зору збільшення питомої поверхні, але й з точки зору підвищення іноді до аномально високих значень каталітичної активності самого матеріалу.

Різні фізичні явища в системах кінцевих розмірів з поверхнею значної кривизни протікають інакше, ніж у масивних зразках.

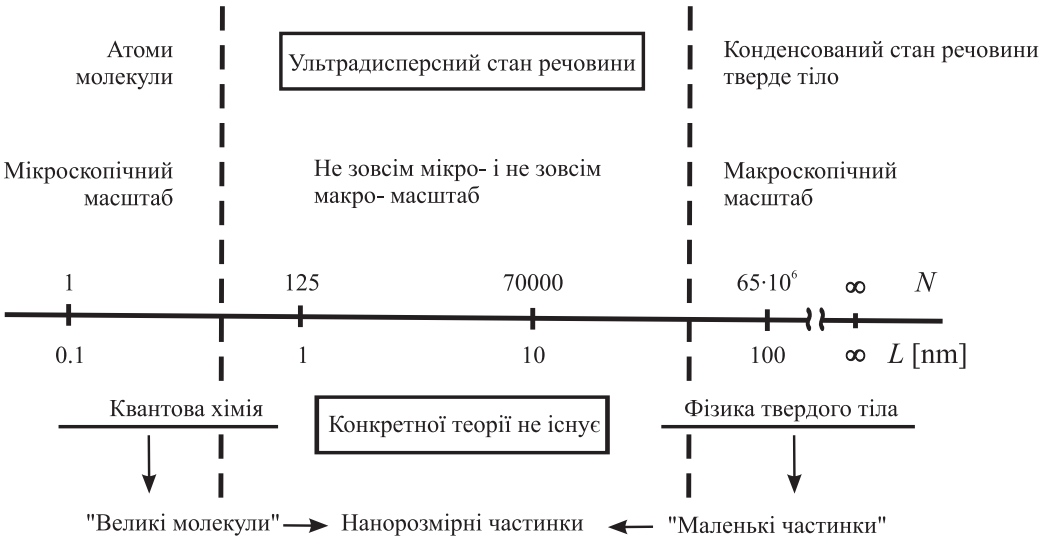


Рис. В.5. Діаграма, яка пояснює “положення” ультрадисперсних систем між атомами або молекулами і конденсованим середовищем або твердим тілом

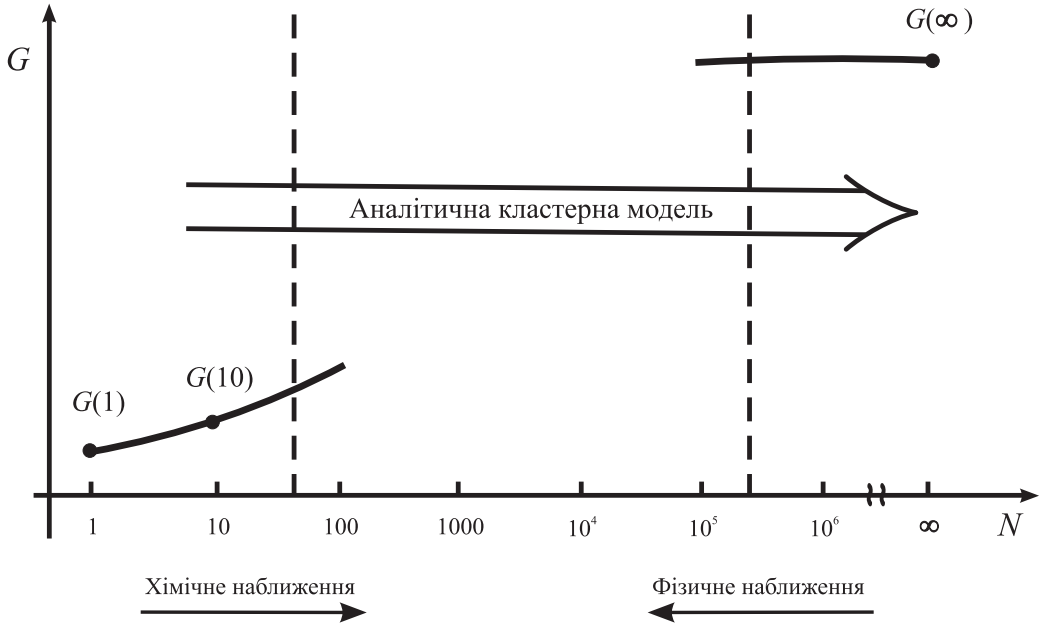


Рис. В.6. Аналітична кластерна модель, як місток між методами квантової хімії й фізики твердого тіла

Поверхневі властивості рідиннометалевих або твердих кластерів в острівцевих плівках, плазмі з конденсованою дисперсною фазою й

інших ультрадисперсних середовищах визначають найважливіші особливості фізичних процесів (випаровування і конденсації, нуклеації, кристалізації, термоавтоелектронної емісії, взаємодії зі світловими й електронними пучками, термоядерним синтезом та ін.).

Специфіка ультрадисперсних середовищ особливо відбивається на їх 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) (див. рис. В.7 і В.8). Створення одноелектронних транзисторів на кластерних і молекулярних структурах відкрило шлях до розвитку квантової схемотехніки і до створення, в перспективі, квантових обчислювальних машин.

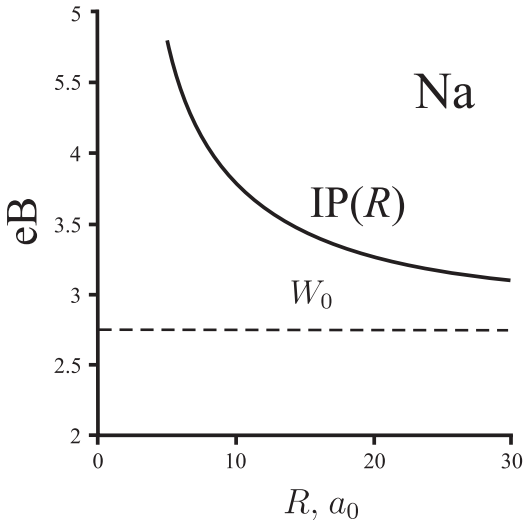


Рис. В.7. Усереднена залежність потенціалу іонізації IP від радіусу кластера R; W_0 – робота виходу електрона з напівскінченного металу ($R \to \infty$). Це окремий випадок рис. В.6, де $G(N) \equiv \mathrm{IP}(R)$

При низьких температурах і різниці потенціалів наявність малих частинок різних розмірів в композиті визначає детальний вигляд вольт-амперної характеристики і залежність електропровідності від частоти зовнішнього поля. В деяких технологічних процесах малі частинки відіграють роль електродів, і густина струму залежить від характерних розмірів частинок. Температурна залежність

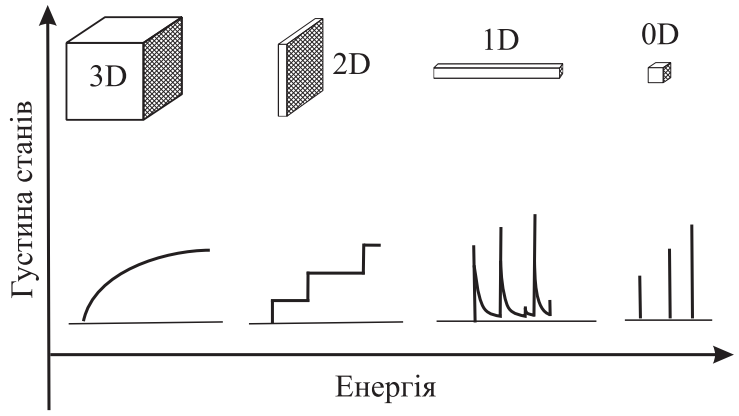


Рис. В.8. Характерна діаграма, яка пояснює розмірні відмінності систем на прикладі густини станів

роботи виходу може змінювати емісійні струми на порядки величин.

В даний час існує ряд проблем, для вирішення яких необхідне знання термодинамічних і електрофізичних властивостей малих частинок, характеру поглинання ними електромагнітного випромінювання: вивчення утворення і руйнування аерозолів під дією сильного опромінення; вплив домішкових частинок на пороги пробою в газах; роль кластерів вакансій в твердих тілах на процеси нагрівання електронів та їх вплив на механізми руйнування речовин.

В слабойонізованій густій плазмі концентрація електронів невелика, тому неідеальність зумовлена, в першу чергу, взаємодією зарядів з нейтральними частинками 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 виявлена аномально висока електропровідність густої пари цезієвої плазми, яка перевищує провідність ідеальної плазми. Пояснюється це наявністю кластерів у плазмі. Істотна різниця в потенціалах іонізації атома і кластерів призводить до зсуву хімічної рівноваги в плазмі убік великих значень густини електронів, чим і зумовлена настільки висока провідність плазми. Характерний для неідеальної плазми високий рівень електропровідності робить її перспективним робочим тілом магнітогідродинамічних генераторів.

В останні роки поширились дослідження властивостей як гу-

стих газів, так і конденсованих речовин методами позитронної діагностики. Аналіз часових спектрів анігіляції позитрона дає інформацію про властивості речовини і характер взаємодії з позитроном. В розріджених газах і рідинах це дозволяє більш детально оцінити процеси розсіювання повільного позитрона на атомах даної речовини та досліджувати структуру рідкого стану. Час життя позитрона залежить від концентрації оточуючих його електронів, тому швидкості його анігіляції, наприклад, в матриці бездефектного кристала, у відокремленій вакансії чи кластерах вакансій, в поверхневих станах помітно відрізняються один від одного. Це дозволяє з високою точністю розрізняти дефекти, визначати їхню концентрацію й енергію утворення.

Для розрахунку електронних властивостей кластерів з числом атомів $N < 10^3$ з успіхом використовуються різні спрощені варіанти методу Хартрі-Фока. Фактично кластер розглядається як складний багатоатомний іон. Очевидно, що для великих кластерів такий підхід стає надзвичайно громіздким, а одержувані результати найчастіше малопридатні для аналізу і наступного використання. Однак малі металеві частинки великих розмірів уже можна розглядати як крапельку фермі-рідини у зовнішньому електричному полі нерухомих іонів. Наближення низьких температур дозволяє представити іонну підсистему металевого кластера східчастим розподілом. В найпростішому випадку іонна підсистема модулюється позитивним компенсуючим фоном (желе). У цьому випадку розподіл іонів не залежить від просторового розподілу електронів і жорстко заданий. Наближення низьких температур дозволяє також розглядати електронну підсистему частинки як неоднорідну вироджену електронну рідину на фоні східчастого желе. Єдиним параметром задачі виявляється середня відстань між електронами r_{s}.

Вивчення властивостей виродженої електронної рідини металів є фундаментальною проблемою, від коректного рішення якої залежать фактично всі обчислювані властивості металів в цілому. Реальній густині електронів в металі відповідає параметр взаємодії $r_{\mathrm{s}} \approx 2 - 6\ a_0$. Внаслідок сильної взаємодії у такій системі необхідне врахування обмінно–кореляційних ефектів. Це дозволив зробити метод функціонала густини. Вальтер Кон (Walter Kohn) у 1998 р. визнаний гідним Нобелівської премії за створення методу функціо-

нала густини і внесок у розвиток квантової хімії[1].

Обкладинка, Передмова, Вступ, Післямова, Гл. 1 – 7 і Практичні частини написані або складені В.В. Погосовим (Гл. 2–5 (окрім §2.1, 3.1, 4.4, 4.5, 5.1, 5.2) – зумісно з Є.В. Васютіним; §4.3 – зумісно з А.С. Багрійчуком; §6.6.1 – §6.6.3 – зумісно з В.П. Курбацьким; §6.7 – зумісно з В.П. Курбацьким і А.В. Коротуном).

Гл. 10 – 12 написані або складені Г.В. Корнічем (Гл. 8 – зумісно з К.В. Пугіною і В.І. Кіпрічем, Гл. 9 і 14 — зумісно з К.В. Пугіною, Гл. 13 — зумісно з В.І. Кіпрічем).

Комп'ютерний монтаж зроблено Є.В. Васютіним за участі А.В. Бабіча, А.С. Багрійчука і В.В. Погосова. Літературна редакція виконана Т.В. Булатецькою.

Питання:

1) Що є об'єктом і метою досліджень в області наноелектроніки?
2) Чим відрізняється виробництво мікроелектромеханічних систем з практичної точки зору на категорії?
3) В чому полягає принцип вимірювань за допомогою тунельного мікроскопу? Які існують види тунельних мікроскопів?
4) Навести приклади успіхів в нанотехнологіях.
5) Зробити огляд енергетичних властивостей у напрямку атом-кластер-конденсоване середовище. Вказати рамки дії методів фізики твердого тіла та рідини, квантової хімії (метод Хартрі-Фока).

Корисна таблиця

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

1) 1 а.о. заряду = заряду протона e (заряд електрона = $-e$)
2) 1 а.о. маси = масі електрона m_e
3) стала Дірака (перекреслена стала Планка): $\hbar = 1$
4) 1 а.о. довжини = борівський радіус $a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \times 10^{-8}$ см
5) 1 а.о. енергії = $\frac{m_e e^4}{\hbar^2} = 4,36 \times 10^{-11}$ ерг = 27,21 еВ = 2 Ry (рідберга); 1 еВ = $1,6 \times 10^{-12}$ ерг = 11605 К

[1]Інформацію з сучасних технологій можна знайти на сайтах: [33] – інформаційний бюлетень ПерсТ (перспективні технології: наноструктури, надпровідність, фулерени), [34] а також [35, 36, 37, 38].

6) 1 а.о. часу = $\frac{\hbar^3}{m_e e^4} = 2,419 \times 10^{-17}$ с
7) 1 а.о. тиску = $2,933 \times 10^8$ бар; 1 бар = 10^5 Па
8) 1 а.о. поверхневого натягу = $1,558 \times 10^3$ Дж/м^2
9) 1 а.о. швидкості = $\frac{e^2}{\hbar} = 2,188 \times 10^8$ см/с
10) 1 а.о. концентрації = $\frac{\hbar^6}{m_e^3 e^6} = 6,76 \times 10^{24}$ см$^{-3}$
11) 1 а.о. напруженості електричного поля = $\frac{m_e^2 e^5}{\hbar^4} = 5,142 \times 10^9$ В/см
12) 1 а.о. одиниця провідності = $4,587 \times 10^4$ (Ом·см)$^{-1}$

Розділ 1

МЕТОД ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ І ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Однорідний твердий метал є складною фізичною системою корельованих електронів та іонів із сильною взаємодією між ними. При описі поверхні металу і властивостей металевих кластерів виникають великі проблеми, оскільки в цих випадках необхідно розглядати дуже неоднорідні системи.

Успішний розвиток теорії поверхневих властивостей металів визначає самоузгоджена теорія рівноважного стану неоднорідного електронного газу – метод функціонала густини (МФГ) [39, 40, 41]. Теорія металевої поверхні не могла бути побудована, поки не існувало задовільного опису однорідної системи. Особливості неоднорідного електронного газу виражаються у наступному:

1) 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 сильної неоднорідності перехідного шару;

2) в розрахунках характеристик металевої поверхні першорядну роль відіграє самоузгоджене визначення профілів електронної концентрації і електростатичного потенціала.

1.1 Концепція Хоенберга–Кона–Мерміна

В своїй піонерській роботі Хоенберг і Кон показали [42], що енергія основного стану системи з N_e електронів в зовнішньому полі з потенціалом $v(\mathbf{r})$ є функціоналом неоднорідної концентрації електронів $n_\mathrm{e}(\mathbf{r})$. Цей функціонал може бути представлений у вигляді

$$E_\mathrm{v}[n_\mathrm{e}] = -\int d\mathbf{r}\, v(\mathbf{r}) n_\mathrm{e}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2}\iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n_\mathrm{e}(\mathbf{r}) n_\mathrm{e}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + G[n_\mathrm{e}], \tag{1.1}$$

де $G[n_\mathrm{e}]$ є універсальним функціоналом від $n_\mathrm{e}(\mathbf{r})$. Універсальність функціонала $G[n_\mathrm{e}]$ означає відсутність у нього явної залежності від зовнішнього поля $v(\mathbf{r})$ (це поле формується іонами металу). Умовою мінімуму функціонала (1.1) при фіксованому числі електронів

$$\int d\mathbf{r}\, n_\mathrm{e}(\mathbf{r}) = N_\mathrm{e} \tag{1.2}$$

є рівняння Ейлера-Лагранжа:

$$\mu_\mathrm{e} = \frac{\delta E_v[n_\mathrm{e}]}{\delta n_\mathrm{e}(\mathbf{r})}, \tag{1.3}$$

яке визначає істинну концентрацію $n_\mathrm{e}(\mathbf{r})$ в системі. Тут μ_e – множник Лагранжа, який співпадає з хімічним потенціалом електронів при $N_\mathrm{e} \gg 1$. Електростатичний потенціал $\phi(\mathbf{r})$ системи визначається рівнянням Пуассона

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = -4\pi e[n_\mathrm{e}(\mathbf{r}) - Z n_\mathrm{i}(\mathbf{r})], \tag{1.4}$$

де $n_\mathrm{i}(\mathbf{r})$ – концентрація іонів (концентрація позитивного заряду дорівнює концентрації іонів, помноженій на валентність Z), які створюють потенціал $v(\mathbf{r})$, e – елементарний позитивний заряд. Тоді (1.3) можна представити у вигляді

$$\mu_\mathrm{e} = e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[n_\mathrm{e}]}{\delta n_\mathrm{e}(\mathbf{r})}. \tag{1.5}$$

Рівняння (1.4) і (1.5) дозволяють визначити рівноважний розподіл густини $n_\mathrm{e}(\mathbf{r})$ і забезпечують самоузгодження для кулонівського потенціалу $\phi(\mathbf{r})$.

Узагальнення теореми Хоенберга-Кона для ненульових температур проведено Д. Мерміним [43]. Він показав, що у великому канонічному ансамблі за даної температури T розподіл густини $n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})$ при заданих $v(\mathbf{r})$ і μ_{e} визначається мінімумом термодинамічного функціоналу

$$\Omega_{v-\mu_{\mathrm{e}}}[n_{\mathrm{e}}] = -\int d\mathbf{r}\,\{v(\mathbf{r}) - \mu_{\mathrm{e}}\}\, n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r}) + F[n_{\mathrm{e}}], \tag{1.6}$$

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

Система з N_{e} електронів у зовнішньому полі $v(\mathbf{r})$ звичайно описується або за допомогою хвильової функції Ψ, або концентрації частинок. У першому випадку приходиться оперувати з $3N_{\mathrm{e}}$ змінними, а в другому – з $n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})$, що залежить тільки від трьох координат. Тому за допомогою стаціонарного функціоналу 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 $n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})$, а не до $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_{\mathrm{N_e}})$. Ефективність МФГ пов'язана з наявністю цілого ряду вдалих наближень для $G[n_{\mathrm{e}}]$, що достатньо прості, проте забезпечують необхідну точність обчислень.

У виразі (1.1) G є сумою кінетичної, *обмінної* (exchange) і *кореляційної* (correlation) енергій *квазіоднорідного* електронного газу концентрації $n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})$, що у наближенні локальної густини можна записати як

$$G[n_{\mathrm{e}}] = \int g\,(n_{\mathrm{e}})\, d\mathbf{r}, \tag{1.7}$$

де $g\,(n_{\mathrm{e}}) = n_{\mathrm{e}}\varepsilon_{\mathrm{J}}(n_{\mathrm{e}})$, $g(n_{\mathrm{e}})$ і $\varepsilon_{\mathrm{J}}(n_{\mathrm{e}})$ – об'ємна густина енергії і енергія на один електрон:

$$\varepsilon_{\mathrm{J}} = \varepsilon_{\mathrm{t}} + \varepsilon_{\mathrm{ex}} + \varepsilon_{\mathrm{cor}}. \tag{1.8}$$

Квазіоднорідне наближення будується так: спочатку отримаємо вираз енергії для однорідного газу (у якому концентрація електронів постійна, тобто $\bar{n}_e$), а потім формально у цьому виразі робиться заміна $\bar{n}_e \to n_e(\mathbf{r})$.

Внесок від кінетичної й обмінної [44, 45, 46, 47] енергій виродженого електронного газу записується як

$$\varepsilon_{\mathrm{t}} = \frac{\hbar^2}{m}\frac{3}{10}k_{\mathrm{F}}^2, \quad \varepsilon_{\mathrm{ex}} = -\frac{3e^2}{4\pi}k_{\mathrm{F}}, \tag{1.9}$$

де $k_{\mathrm{F}} = \left(3\pi^2 n_{\mathrm{e}}\right)^{1/3}$.

Наведемо отримання виразів (1.9).

З урахуванням дворазового спінового виродження число станів вільних електронів в об‘ємі V та інтервалі імпульсів $(p, p+dp)$ дорівнює

$$dZ = 2V\frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{1.10}$$

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} у відповідності з принципом Паулі:

$$N_e = \int_0^{p_{\mathrm{F}}} dZ. \tag{1.11}$$

В результаті маємо

$$p_{\mathrm{F}} \equiv \hbar k_{\mathrm{F}} = \hbar\left(3\pi^2 n_e\right)^{1/3}, \tag{1.12}$$

де $n_e = N_e/V$.

Кінетична енергія електронної рідини на один електрон дорівнює

$$\varepsilon_{\mathrm{t}} = \frac{1}{N_e}\int_0^{p_{\mathrm{F}}} dZ\,\frac{p^2}{2m}. \tag{1.13}$$

Використовуючи (1.12), отримаємо перший з виразів (1.9).

При розрахунку обмінної енергії необхідно нагадати, що для однорідного електронного газу класична (електростатична) сумарна кулонівська енергія дорівнює нулю через наявність у металі компенсуючого позитивного зарядженого фону. Згідно принципу Паулі має місце 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 ферміdірки можна розглядати як електростатичну взаємодію між електроном на початку координат та створюваної ним навкруги себе

діркою з зарядовою концентрацією $en[g(r)-1]$, де $g(r)$ – *парна кореляційна функція* електронів [45]:

$$g(r) = 1 - \frac{9}{2}\left[\frac{j_1(k_{\mathrm{F}}r)}{k_{\mathrm{F}}r}\right]^2, \quad j_1(x) = \frac{\sin x - x\cos x}{x^2}. \tag{1.14}$$

Тоді

$$\varepsilon_{\mathrm{ex}} = \frac{1}{N_e}\frac{e^2}{2}\int_0^\infty d\mathbf{r}\,\frac{n[g(r)-1]}{r}. \tag{1.15}$$

В результаті інтегрування маємо другий з виразів (1.9).

Кореляційний внесок обчислювався багатьма авторами [39]. В однорідному випадку для металевої густини значення $\varepsilon_{\mathrm{cor}}$ в різних апроксимаціях збігаються з точністю не гірше 1 – 2 %.

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

Електронний газ з повільно змінною густиною. В роботі Хоенберга і Кона розглянута апроксимація для системи, густина якої мало змінюється на відстанях близько k_{F}^{-1}, де $k_{\mathrm{F}}(n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r}))$ – залежне від координати хвильове число фермієвського електрона. Таке "квазіоднорідне" наближення справедливе, якщо виконуються нерівності

$$\left|\frac{\nabla n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})}{n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})}\right|, \quad \left|\frac{\nabla^2 n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})}{\nabla n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})}\right| \ll k_{\mathrm{F}}(n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})). \tag{1.16}$$

У цьому випадку функціонал G можна розкласти у так званий градієнтний ряд:

$$G[n_{\mathrm{e}}] = \int d\mathbf{r}\left[g + g_2^{(2)}|\nabla n_{\mathrm{e}}|^2 + g_4^{(2)}(\nabla^2 n_{\mathrm{e}})^2 + \right.$$
$$\left. + g_4^{(3)}\nabla^2 n_{\mathrm{e}}|\nabla n_{\mathrm{e}}|^2 + g_4^{(4)}|\nabla n_{\mathrm{e}}|^4 + \ldots\right], \tag{1.17}$$

в якому всі коефіцієнти g_m є функціями $n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})$. Їх можна знайти з умови одночасного виконання плавності і малості варіацій густини $n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})$. g_2 є поправкою Вейцзеккера–Кіржніца [48, 49]:

$$g_2 = \frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{72 n_{\mathrm{e}}(r)}. \tag{1.18}$$

Всі інші виписані градієнтні доданки в (1.17) остаточно визначені Ходжем [50] (ми їх не наводимо). При проведенні якісних оцінок поводження характеристик поверхні, в принципі, можна обмежитися першою градієнтною поправкою.

1.2 Модифіковані методи Томаса-Фермі та Хартрі-Фока

У практичному застосуванні МФГ реалізується у вигляді модифікованих методів Томаса–Фермі і Хартрі–Фока (або Кона–Шема) при описі багаточастинкових систем [51]. Перший з них полягає в розв'язанні рівнянь Ейлера–Лагранжа.

В цій схемі спочатку варто виписати дію системи, що збігається з функціоналом $\Omega_{v-\mu_\mathrm{e}}[n_\mathrm{e}, n_\mathrm{i}]$, а лагранжіан L електрон–іонної системи, наприклад, в наближенні іонного желе (jellium model) з урахуванням першої градієнтної поправки при T=0 має вигляд:

$$L = \frac{e}{2}\phi(\mathbf{r})[n_\mathrm{e}(\mathbf{r}) - Zn_\mathrm{i}(\mathbf{r})] + g(n_\mathrm{e}) + g_2|\nabla n_\mathrm{e}|^2 - \mu_\mathrm{e}n_\mathrm{e} - \mu_\mathrm{i}n_\mathrm{i}, \tag{1.19}$$

де $n_\mathrm{e}(\mathbf{r})$, $n_\mathrm{i}(\mathbf{r})$ і $\nabla n_\mathrm{e}(\mathbf{r})$ мають сенс *узагальнених координат* і *швидкостей*. Тоді з

$$\frac{\partial L}{\partial n_\mathrm{e}} - \nabla\frac{\partial L}{\partial \nabla n_\mathrm{e}} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial n_\mathrm{i}} = 0$$

випливають шукані рівняння:

$$\mu_\mathrm{e} = +e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\partial g}{\partial n_\mathrm{e}} + \frac{\partial g_2}{\partial n_\mathrm{e}}(\nabla n_\mathrm{e})^2 - 2g_2\left(\nabla^2 n_\mathrm{e} + \frac{2}{r}\nabla n_\mathrm{e}\right), \tag{1.20}$$

$$\mu_\mathrm{i} = -eZ\phi(\mathbf{r}). \tag{1.21}$$

Інший шлях рішення задачі зводиться до мінімізації хартрі–фоківської енергії. З умови мінімуму енергії за аналогією з (1.5) отримуємо рівняння

$$\mu_\mathrm{e} = e\phi(\mathbf{r}) + v_\mathrm{xc}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_\mathrm{s}[n_\mathrm{e}]}{\delta n_\mathrm{e}(\mathbf{r})}, \tag{1.22}$$

де

$$v_\mathrm{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_\mathrm{xc}[n_\mathrm{e}]}{\delta n_\mathrm{e}(\mathbf{r})} \tag{1.23}$$

– обмінно-кореляційний потенціал (енергія), $E_\mathrm{xc} = E_\mathrm{ex} + E_\mathrm{cor}$, а T_s – кінетична енергія невзаємодіючого електронного газу. Рівняння (1.20) і (1.22) варто розв'язувати разом з рівнянням Пуассона (1.4). В квантовомеханічній версії це аналогічно самоузгодженому розв'язку системи одночастинкових рівнянь

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_j(\mathbf{r}) + v_\mathrm{eff}(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}), \tag{1.24}$$

де

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

Ці рівняння разом з (1.4) утворюють систему так званих рівнянь Кона-Шема [52]. Їх розв'язок дає набагато більш детальну та істинну інформацію [53], ніж (1.22), однак є громіздким, тому при дослідженні поверхневих властивостей рідких металів використовують наближення, які базуються на модернізованому методі Томаса-Фермі. Точний розв'язок (1.20) неможливий, оскільки неможливо встановити весь градієнтний ряд, тому звичайно обмежуються другим або четвертим порядком розкладання. У випадку розв'язання (1.24) кінетична енергія електронів завжди враховується точно.

1.3 Моделі металу

Функціонал густини [54]. Енергія основного стану E і електронна концентрація $n_{\text{e}}(\mathbf{r})$ системи електронів і ядер може бути знайдена самоузгодженим розв'язанням рівнянь Кона–Шема

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + u([n_{\text{e}}];\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}([n_{\text{e}}];\mathbf{r})\right]\psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}), \tag{1.25}$$

$$n_{\text{e}}(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2\,\theta(\mu - \varepsilon_j), \tag{1.26}$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_j \langle\psi_j|\nabla^2|\psi_j\rangle\theta(\mu-\varepsilon_j) + \int d\mathbf{r}\, n_{\text{e}}(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + \\ + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\, n_{\text{e}}(\mathbf{r})u([n_{\text{e}}];\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[n_{\text{e}}] + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta;\alpha\neq\beta}\frac{e^2\tilde{Z}_\alpha\tilde{Z}_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \tag{1.27}$$

де $\tilde{Z}_\alpha$ – заряд ядра і

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_\alpha \frac{e^2\tilde{Z}_\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|}, \tag{1.28}$$

$$u([n_{\text{e}}];\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}. \tag{1.29}$$

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

Псевдопотенціал [55]. Завдяки переходу до функціоналу густини, багатоелектронна задача зводиться до одноелектронної. Подальше спрощення досягається введенням псевдопотенціала. Валентні кон-шемівські орбіталі, що мають вузли, зумовлені ортогональністю до сильно локалізованих хвильових функцій внутрішніх станів, заміняються валентними псевдоорбіталями, ідентичними істинним орбіталям зовні остова, і швидко загасаючими всередині нього. Тоді потенціал зовнішнього поля $v(\mathbf{r})$ в (1.28) можна замінити електрон-іонним псевдопотенціалом

$$\sum_\alpha \left[\frac{-eZ_\alpha}{r} + p_\alpha \left(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha| \right) \right], \tag{1.30}$$

де $p_\alpha(r)$ – його короткодіюча відштовхувальна компонента. Тепер валентність Z_α заміняє заряд ядра $\tilde{Z}_\alpha$ в (1.27), і роль остова в (1.25) – (1.27) значно знижується.

В найпростішому випадку за версією Ашкрофта

$$p(r) = \begin{cases} +Ze/r, & (r < r_\mathrm{c}) \\ 0, & (r > r_\mathrm{c}) \end{cases} \tag{1.31}$$

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

Модель желе. Псевдопотенціальна теорія заміняє реальні іони на псевдоіони. В свою чергу, модель желе заміняє псевдоіони однорідним позитивно зарядженим фоном концентрації

$$n_+(\mathbf{r}) = \bar{n}_\mathrm{e} \theta(\mathbf{r}), \tag{1.32}$$

де функція $\theta(\mathbf{r})$ дорівнює 1 всередині і 0 поза поверхнею, яку містить об'єм Ω:

$$\bar{n}_\mathrm{e} \Omega = N_\mathrm{e}, \tag{1.33}$$

N_e – число валентних електронів у нейтральній системі. Потенціал (1.28) або (1.30) варто замінити на

$$-\int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \tag{1.34}$$

а останній доданок у (1.27) – на

$$\frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n_+(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \tag{1.35}$$

В такому формулюванні – це найпростіша самоузгоджена модель, яка взагалі має сенс: вона нехтує іонною структурою за виключенням дальнодіючого притягання. Ленг і Кон використовували модель желе як перший крок на шляху створення теорії металевої поверхні [53].

Хоча в моделі желе пояснюється багато якісних особливостей реальних металів, її успіхи кількісного опису обмежуються одним металом – Na. Це зумовлено тим, що об'ємна енергія (1.8) – (1.9) повинна бути мінімальною стосовно r_{s}:

$$\left.\frac{d\varepsilon_{\mathrm{J}}}{dr_{\mathrm{s}}}\right|_{\mathrm{r_s^*}} = 0. \tag{1.36}$$

Мінімум досягається при значенні $r_{\mathrm{s}}^* = 4{,}1a_0$, близькому до Na ($r_{\mathrm{s}}^* = 3{,}99a_0$). Для інших концентрацій модель желе призводить до такої патології, як негативна поверхнева енергія для Al ($r_{\mathrm{s}} = 2,07\ a_0$), так і до негативного модулю стискання для Cs ($r_{\mathrm{s}} = 5,63\ a_0$). Навіть для Na модель желе переоцінює об'ємний модуль стискання приблизно в 3 рази. Проста за структурою, але набагато більш реалістична модель (стабільного желе) частково виправляє зазначені артефакти.

Модель стабільного желе [54]. Взявши за основу функціонал моделі желе

$$E_{\mathrm{J}}[n_{\mathrm{e}}] = T_{\mathrm{s}}[n_{\mathrm{e}}] + E_{\mathrm{xc}}[n_{\mathrm{e}}] + \\ + \frac{e^2}{2}\int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}'\frac{[n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})][n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r}') - n_+(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \tag{1.37}$$

уведемо два доданки (збурювання) з метою використання концепції псевдопотенціала. Перший з них – електростатична енергія

$$\frac{e^2}{2}\sum_{\alpha,\beta;\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \frac{e^2}{2}\int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}'\frac{n_+(\mathbf{r})n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \tag{1.38}$$

яка не впливає на концентрацію електронів. Другий –

$$\int d\mathbf{r}\delta v(\mathbf{r})n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r}), \tag{1.39}$$

$$\delta v(\mathbf{r}) = e^2\sum_\alpha\left[\frac{-Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + p_\alpha\left(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|\right)\right] + e^2\int d\mathbf{r}'\frac{n_+(\mathbf{r}\prime)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \tag{1.40}$$

Недоліки такої процедури:

1) вимога точної конфігурації іонів не виконується;

2) нехтують впливом $\delta v(\mathbf{r})$ на просторовий розподіл $n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})$, який може бути істотним поблизу поверхні;

3) трохи втрачається універсальність моделі желе, яка потребує тільки одного параметру – r_{s}.

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

$$\langle \delta v \rangle_{\mathrm{WS}} = \frac{e^2}{Z} \int_0^{\mathrm{r_0}} dr 4\pi r^2 \bar{n}_{\mathrm{e}} \delta v(r) = -\frac{3}{10} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_{\mathrm{s}}} + \langle p \rangle_{\mathrm{WS}}, \tag{1.41}$$

$$\langle p \rangle_{\mathrm{WS}} = \frac{a}{r_{\mathrm{s}}^3}. \tag{1.42}$$

Отже, енергетичний функціонал стабільного желе має вигляд

$$E_{\mathrm{SJ}}[n_{\mathrm{e}}] = E_{\mathrm{J}}[n_{\mathrm{e}}] - \frac{3}{5} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_{\mathrm{s}}} \int d\mathbf{r}\, n_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}\, \langle \delta v \rangle_{\mathrm{WS}} \theta(\mathbf{r}) n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r}). \tag{1.43}$$

Об'ємна енергія на один електрон

$$\varepsilon_{\mathrm{SJ}} = \varepsilon_{\mathrm{J}} - \frac{9}{10} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_{\mathrm{s}}} + \frac{a}{r_{\mathrm{s}}^3}, \tag{1.44}$$

а параметр відштовхування a фіксується умовою стабільності:

$$\left. \frac{d\varepsilon_{\mathrm{SJ}}}{dr_{\mathrm{s}}} \right|_{r_{\mathrm{s}}^*} = 0, \tag{1.45}$$

$$a = \left[\frac{1}{3} r_{\mathrm{s}}^4 \frac{d\varepsilon_{\mathrm{J}}}{dr_{\mathrm{s}}} + \frac{3}{10} e^2 Z^{2/3} r_{\mathrm{s}}^2 \right]_{r_{\mathrm{s}}^*} \tag{1.46}$$

і тому є функцією Z і r_{s}^*.

Підставляючи (1.46) у (1.41) і (1.42), отримаємо для потенціалу

$$\langle \delta v \rangle_{\mathrm{WS}} = \left. \frac{r_{\mathrm{s}}}{3} \frac{d\varepsilon_{\mathrm{J}}}{dr_{\mathrm{s}}} \right|_{r_{\mathrm{s}}^*}. \tag{1.47}$$

Він не залежить від Z і дорівнює нулю при $r_{\mathrm{s}}^* = 4{,}1\ a_0$. Електронна концентрація $n_{\mathrm{e}}(\mathbf{r})$ попередньої моделі желе збурюється зовнішнім

потенціалом $\langle \delta v \rangle_{\rm WS} \theta(\mathbf{r})$, постійним всередині фону і рівним нулю зовні. Його величина позитивна при $r_{\rm s}^* > 4,1\ a_0$ і негативна при $r_{\rm s}^* < 4,1\ a_0$. Як випливає з (1.43), поверхневі властивості стабільного желе залежать тільки від $r_{\rm s}^*$, в той час як об'ємні залежать також і від Z.

Останні формули доцільно записати в іншому, еквівалентному, вигляді:

$$\bar{\varepsilon}_{\rm SJ} = \bar{\varepsilon}_{\rm J} + \Delta\bar{\varepsilon}, \tag{1.48}$$

де

$$\Delta\bar{\varepsilon} = \varepsilon_{\rm M}(\bar{n}_e) + \overline{w}_{\rm R}(\bar{n}_e, r_c), \quad \langle \delta v \rangle_{\rm WS} = \bar{n}_e \frac{\partial \Delta\bar{\varepsilon}}{\partial \bar{n}_e} = \tilde{\varepsilon} + \varepsilon_{\rm M} + \overline{w}_{\rm R}. \tag{1.49}$$

$\overline{w}_{\rm R} = 2\pi e^2 \bar{n}_e r_c^2$ – усереднена по комірці Вігнера–Зейца (радіусом $r_0 = Z^{1/3} r_s$) різниця між псевдопотенціалом іона й електростатичним потенціалом однорідного позитивно зарядженого тла, r_c – радіус псевдопотенціала Ашкрофта, $\varepsilon_{\rm M}(\bar{n}_e) = -0,9 e^2 Z / r_0$ – енергія (Маделунга) точкових іонів з валентністю Z, які занурені в однорідне негативно заряджене тло, $\tilde{\varepsilon}$ – власна електростатична енергія однорідного негативного фону усередині комірки

$$\tilde{\varepsilon} = -\frac{2}{3}\varepsilon_{\rm M}. \tag{1.50}$$

1.4 Характеристики поверхні

Якщо говорити про поверхню металу, то, у першу чергу, інтерес викликають три її найважливіші характеристики: *робота виходу електронів* $W_{\rm e}$, *питома поверхнева енергія* σ і *поверхневий стрес (або поверхневий натяг)* τ. Їх визначення вимагає знання розподілу електронної густини і самоузгодженого потенціалу поблизу поверхні.

За визначенням, $W_{\rm e}$ – мінімальна робота, необхідна для видалення електрона з металу (рис. 1.1). Її можна представити у вигляді поверхневої й об'ємної складових для системи з неперервним спектром, яка складається з великого числа частинок:

$$W_{\rm e} \equiv -\mu_{\rm e} = -e\bar{\phi} - \frac{\partial g\,(\bar{n}_{\rm e})}{\partial \bar{n}_{\rm e}} \equiv -\bar{v}_{\rm eff} - \varepsilon_{\rm F}, \tag{1.51}$$

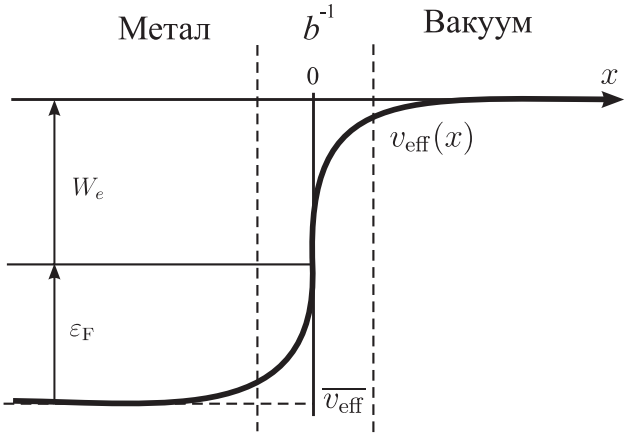


Рис. 1.1. Енергетична діаграма напівнескінченного металу

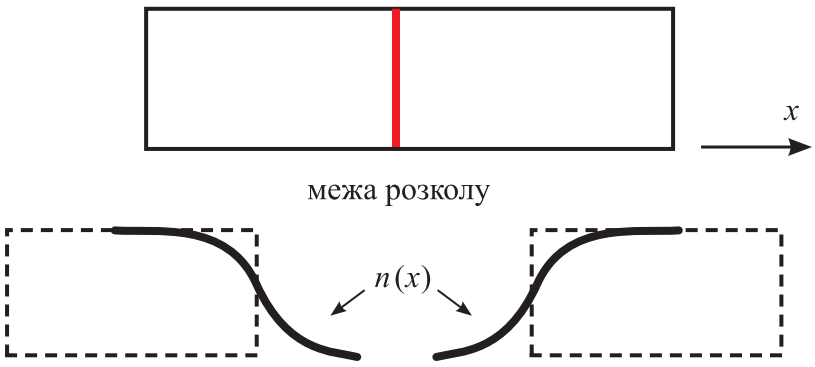


Рис. 1.2. Схема визначення поверхневої енергії

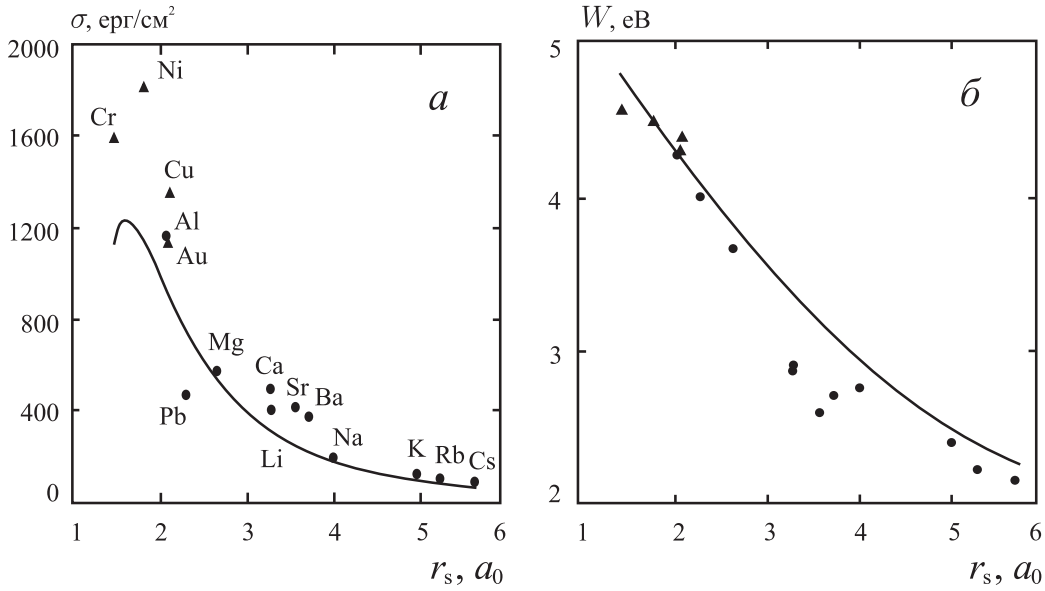


Рис. 1.3. Результати кон-шемівських обчислень питомої поверхневої енергії металів (а) і роботи виходу електронів (б) в моделі стабільного желе (суцільні лінії). Експериментальні значення: ▲ – перехідні, ● – прості метали

де $\bar{n}_e$, $\bar{\phi}$ і $\bar{v}_{\text{eff}}$ – значення величин вглибині металу вдалині від його поверхні (відлік енергії вибирається від вакуумного рівня).

Питома поверхнева енергія σ – це *незворотна* робота при $T = 0$ з поділу металу (наприклад, на дві частини) вздовж деякої площини, що приходиться на одиницю площі утворених поверхонь. Якщо обидва фрагменти еквівалентні, то

$$\sigma = \frac{1}{2A}\left[2E' - E\right], \tag{1.52}$$

де A - площа розділу, E' і E – енергії фрагментів і початкового зразка, відповідно (рис. 1.2).

Поверхневий натяг (або стрес) визначається як *зворотна* робота із зміни вже існуючої поверхні на одиницю [56, 57]

$$\tau = \sigma + A\frac{d\sigma}{dA}. \tag{1.53}$$

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

Нагадаємо, що стандартна модель желе, запропонована ще Бардіним для однорідної електронної рідини, має істотні недоліки. Вона в цілому приводить до негативних значень як σ (для $r_\mathrm{s} < 2\ a_0$), так і модуля стискання B (для $r_\mathrm{s} > 6\ a_0$). У цьому сенсі її ще називають моделлю **нестабільного желе (НСЖ)**. Педью із співавт. запропонували модель **стабільного желе (СЖ)**, таку ж просту, як і попередня, але доповнили її введенням псевдопотенціальної поправки. На рис. 1.3 наведені результати самоузгоджених обчислень властивостей полікристалів цієї моделі у версії Кона–Шема [58, 59].

1.5 Аналітичне розкладання енергії

Рівняння Ейлера–Лагранжа чисельно розв'язати дуже складно, тому мінімум $E[n_\mathrm{e}(x)]$ 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 призводить у більшості випадків лише до незначного поліпшення обчислюваних величин. Однак це не так. Розмірні поправки дуже чуттєві до варіаційної процедури і до послідовності її виконання.

Однопараметрична функція $n_\mathrm{e}(x)$ вибиралася у вигляді [60] (рис.

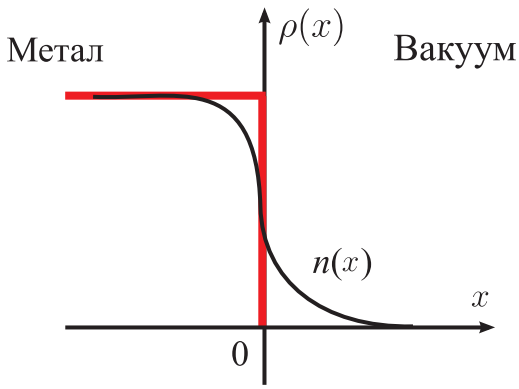


Рис. 1.4. Схематичний розподіл концентрації електронів та іонів поблизу поверхні металу. Розподіл іонів $n_\mathrm{i}(x)$ східчастий. $\rho(x) = Zn_\mathrm{i}(x)$ – розподіл позитивного заряду

1.4)

$$n_{\rm e}(x) = \bar{n}_{\rm e} f(x), \quad f(x) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2}e^{bx}, & x < 0, \\ \frac{1}{2}e^{-bx}, & x > 0. \end{cases} \tag{1.54}$$

Параметр b характеризує ширину b^{-1} подвійного заряджeного (поверхневого) шару (див. рис. 1.1), $\bar{n}_{\rm e} = n_{\rm e}(x \to -\infty)$ – значення концентрації в глибині металу. Умова **електронейтральності** для плоскої поверхні має вигляд

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, [-en_{\rm e}(x) + e\rho(x)] = 0. \tag{1.55}$$

Далі там, де в цьому немає необхідності, ми будемо опускати нижній індекс "e", який стосується електронної підсистеми.

Скористаємося функціоналом у версії (1.7) – (1.9), (1.18) і апроксимацією Пайнса-Нозьєра для $\varepsilon_{\rm cor}$, що виявилася більш зручною для аналітичних перетворень, ніж інші відомі апроксимації:

$$\varepsilon_{\rm cor} = -0,0474 - 0,0155 \ln[k_{\rm F}(x)] \tag{1.56}$$

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

Для поверхневої енергії можна записати

$$\sigma_{\rm J} = \int_{-\infty}^{\infty} [g + g_2(\nabla n)^2 + \frac{e}{2}\phi[n(x) - \rho(x)]dx - \int_{-\infty}^{0} \bar{g}\, dx. \tag{1.57}$$

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

$$\frac{d\sigma_{\rm J}(b)}{db} = 0. \tag{1.58}$$

Результат аналітичних обчислень компактно може бути записаний у вигляді

$$\sigma_{\rm J} = C_{\rm q}\frac{\bar{n}^2}{b^3} - \frac{1}{b}\left(C_{\rm t}\bar{n}^{5/3} - C_{\rm ex}\bar{n}^{4/3} - C_{\rm cor}\bar{n}\right) + C_{\rm g}\bar{n}b. \tag{1.59}$$

Величина b є коренем біквадратного рівняння, як це випливає з (1.58) і (1.59):

$$b^2 = \frac{C_\Sigma}{2C_{\rm g}}\left(-1 \pm \sqrt{1 + \frac{12C_{\rm q}C_{\rm g}\bar{n}}{C_\Sigma^2}}\right), \quad C_\Sigma = C_{\rm t}\bar{n}^{2/3} - C_{\rm ex}\bar{n}^{1/3} - C_{\rm cor}. \tag{1.60}$$

Величина b^{-1} визначає товщину поверхневого шару (див. рис. 1.1).

1.6 Варіаційні обчислення плоскої поверхні

Розглянемо, наприклад, внесок у σ від кінетичної енергії:

$$\sigma_{\mathrm{t}} = -0,228(3\pi^2)^{2/3}\bar{n}^{5/3}\frac{1}{b}.$$

Негативний знак σ_{t} зумовлений тим, що при виникненні межі розділу (тобто поверхні) частина електронів виходить у вільний простір. А збільшення об'єму, який займають електрони (при збереженні їхнього числа), зменшує кінетичну енергію.

Результати обчислень b, σ за формулами (1.60) і (1.59) для лужних металів наведені в таблиці 1.2. Значення σ значно менші експериментальних.

Робота виходу електронів з напівнескінченного металу $W_0 = -\mu_0$ визначається з рівняння (1.51). Ми використовуємо варіаційні функції для $n(r)$, "оптимальність" яких визначається з умови (1.58). Виявляється, що хоча функція $n(x)$ і "оптимальна", проте вона порушує умову $\mu_0(x) = \mathrm{const}$, і в залежності від того, наскільки вона близька до істинного розподілу концентрації, ця умова виконується краще або гірше. На рис. 1.5 зображена залежність $\mu_0(x)$ для функції (1.54) з "оптимальним" значенням параметру b, який визначається з умови (1.58).

Використаний варіант методу функціонала густини припускає малу неоднорідність системи. Останнє означає виконання нерівності $\xi = 2b^{-1}k_{\mathrm{F}} \gg 1$, де $\hbar k_{\mathrm{F}}$ – імпульс фермієвських електронів. За умови застосування тільки першої градієнтної поправки величина ξ 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

Табл. 1.1. Значення коефіцієнтів у виразі (1.59) (в ат. од.), розраховані при використанні пробної функції (1.54).

Функція	C_{q}	C_{t}	C_{ex}	$C_{\mathrm{cor}} \times 10^3$	$C_{\mathrm{g}} \times 10^3$
(1.54)	1,571	1,642	0,250	6,587	9,63

Табл. 1.2. Величини, обчислені за функцією (1.54).

Величини	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
σ [ерг/см^2]	50,8	62,1	70,8	115,6	143,8
W_0 [еВ]	2,22	2,31	2,36	2,60	2,80

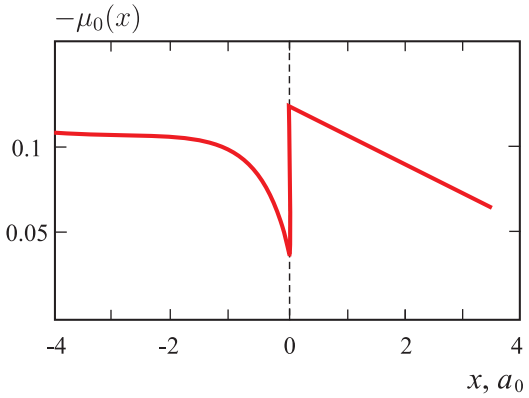


Рис. 1.5. Графічна залежність $-\mu_0(x)$ (в ат.од.), отримана для натрію з використанням функції (1.54)

більш високих градієнтних поправок, або у використанні розв'язків рівнянь Кона-Шема.

1.7 Поверхневий натяг нанокрапельок

Роль поверхневих ефектів у процесах конденсації, випаровування і емісії заряджених частинок зростає зі зменшенням розмірів кластерів. При цьому характеристики цих ефектів, такі, як коефіцієнт поверхневого натягу, робота виходу електронів та іонів, теплота випаровування самі починають залежати від розміру кластерів. Вільна енергія одиниці сферичної межі розділу двох фаз радіусом R (кривизни C) може бути представлена в асимптотичному вигляді:

$$\gamma(R) \approx \gamma_0 \pm \frac{\gamma_1}{R} \equiv \gamma_0(1 + \delta_\gamma C), \quad C = \pm\frac{1}{R}, \tag{1.61}$$

де γ_0 – поверхнева вільна енергія плоскої поверхні.

Питання про залежність поверхневого натягу пухирців пари і крапельок рідини від радіуса кривизни поверхні розриву є предметом численних теоретичних і експериментальних досліджень (див., наприклад, [8, 17, 21, 22]). Велика кількість підходів і методів поки не привела до єдності поглядів навіть на якісний характер такої залежності.

Результати дослідження нуклеації в простих рідинах свідчать про те, що при температурах приблизно $0{,}9T_{\mathrm{c}}$, де T_{c} – температура в критичній точці, поверхневий натяг парових пухирців ($R \simeq 80a_0$) 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 [61].

Комп'ютерні експерименти з моделювання крапельок рідини ($R \simeq 20a_0$) у парі свідчать про зниження поверхневого натягу зі зменшенням радіуса поверхні позитивної кривизни.

Р.С. Толмен, Дж.Г. Кірквуд і Ф.П. Бафф [62, 63, 64] у рамках методу поділяючих поверхонь Гіббса сформулювали наочне визначення δ_γ 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 краплі (поверхня "натягу" для $C = +1/R$ знаходиться ближче до конденсованої фази, ніж до пари).

Чисельні розрахунки величин δ_γ у рамках моделі Ван-дер-Ваальса [61] для пухирця у перегрітій рідині ($C = -1/R$) показали, що величина δ_γ слабо залежить від температури і позитивна за величиною, тобто еквімолекулярна поверхня розташовується ближче до рідини, ніж поверхня натягу. Це суперечить даним [66], отриманим у рамках моделі Кірквуда–Баффа і методу молекулярної динаміки. У той же час результати моделі Ван–дер–Ваальса узгоджуються із строгою моделлю проникних сфер [66].

Спроба домогтися "потрібного" знака зроблена в роботі [68], де досліджувалися кристалічні кластери аргону "майже сферичної" форми. У наближенні найближчих сусідів для сферичної частинки обчислено повну поверхневу енергію, а потім δ_γ. Характерно, що "реальний" щільноупакований кластер – це не сфера, а багатогранник. У цьому випадку за еквімолекулярну поверхню запропоновано

прийняти радіус сферичної поверхні, *описаної* навколо багатогранника. Цей радіус більший попереднього приблизно на величину середньої відстані між атомами r_0, тобто вводиться перенормована величина $\delta'_\gamma \approx \delta_\gamma - 2r_0 < 0$. У [69] 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 відсутністю надійних експериментальних даних. У [17, 65, 67] з аналізу швидкості випаровування нанокрапельок, напилених на вуглецеву підкладинку, знайдена величина $\delta_\gamma = -11,4,\ -10,4\ _0$ для Pb і Au, відповідно. Мікроскопічна модель у [65], яка базується на традиційному для фізики твердого тіла підході, а саме, на густині електронних станів, може вважатися тільки оцінковою, оскільки ігнорує роль іонної підсистеми. Л.М. Щербаков і В.М. Самсонов [67] досліджували розмірну залежність кута змочування ультрадисперсних крапельок свинцю на вуглецевій підкладинці, отримавши значення $\delta_\gamma = -2,5\ a_0$. Цей результат підтверджує висновки термодинаміки [66] про наявність негативної за знаком розмірної поправки до поверхневого натягу плоскої поверхні, що вказує на існування загального характеру залежності $\gamma(R)$ у мікроскопічних крапельках простої рідини (з короткодіючими силами взаємодії між атомами) і в металевих кластерах (кулонівських системах).

У [70] методом Кона–Шема помітної розмірної залежності $\sigma(R)$ у твердих кластерах натрію не виявлено. У роботі [71] величина $\delta_\gamma < 0$ "виділена" з енергії утворення вакансії ($C = -1/r_0$). Виявилося можливим, використовуючи ці величини δ_γ, отримати задовільні значення для енергії сублімації атома або енергії випаровування атомів ($C = +1/r_0$). Цей результат був протестований двома способами: чисельним розв'язком рівняння Ейлера-Лагранжа для електронів і методом Кона–Шема. В результаті знайдено δ_γ =1,76 і 2,76 a_0 для Na і Cs, відповідно. Автори [71] дійшли висновку, що і для металевих кластерів $\delta_\gamma > 0$ (далі ми побачимо, що це не так!).

Отже, мікроскопічні обчислення для малих металевих частинок і крапельок простих рідин, а також напівемпіричні оцінки дають

протилежні розмірні залежності $\gamma(R)$.

У двокомпонентній моделі рідкого металу в [72] отриманий позитивний знак у δ_γ для ідеально гладкої сферичної поверхні. Приймаючи до уваги наявність шорсткості (атомного масштабу) реальної поверхні, еквімолекулярна поділяюча поверхня Гіббса, очевидно, повинна бути перенормована, що і приведе до потрібної інверсії знаку розмірної поправки до поверхневого натягу.

Визначення енергії утворення вакансії-"пухирця". Розглянемо процес 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 теплота випаровування (енергія сублімації) може бути записана у вигляді [71]

$$q(r_0) \equiv A\gamma(r_0) \approx 4\pi r_0^2 \gamma_0 \Big(1 + \frac{\delta_\gamma}{r_0}\Big). \tag{1.62}$$

Визначимо енергію утворення вакансії ϵ_{vac} як роботу зі створення з малої неоднорідності пухирця радіусом r_0 у пружному континуумі [72]

$$\epsilon_{\text{vac}} = \int_a^{r_0} dr 4\pi r^2 P(r). \tag{1.63}$$

Поточний тиск, який необхідно створювати, має вигляд

$$P(r) = \frac{2\tau}{r}, \tag{1.64}$$

де τ – поверхневий натяг (стрес) (surface stress). Поверхнева енергія і натяг пов'язані формулою Шатлворта

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

Позначаючи τ_0 як натяг плоскої поверхні, отримаємо $\tau(r) = \tau_0(1 - \delta_\gamma/2r)$ для поверхні негативної кривизни. Отже, маємо

$$\epsilon_{\text{vac}} = \int_a^{r_0} dr 4\pi r^2 \tau_0 \Big(1 - \frac{\delta_\gamma}{2r}\Big). \tag{1.65}$$

Використовуючи також гіпотезу Гіббса про збереження малої неоднорідності радіусом a у момент зникнення (виникнення) "поверхні

натягу" [66], можна формально покласти $a = 0$ і отримати

$$\epsilon_{\text{vac}} = 4\pi r_0^2 \tau_0 \Big(1 - \frac{\delta_\gamma}{r_0}\Big). \tag{1.66}$$

Якщо припустити, що $\tau_0 = \gamma_0$, вираз (1.66) співпаде з тим, який інтуїтивно використовували Дж.П. Педью із співавт. у [71].

Тепер величину δ_γ / r_0 можна обчислити з визначень (1.62) і (1.66), використовуючи експериментальні значення q (у потрійній точці), ϵ_{vac} і припускаючи для оцінки рівність $\tau_0 \approx \gamma_0$:

$$\frac{\delta_\gamma}{r_0} \approx \frac{\beta - 1}{\beta + 1}, \tag{1.67}$$

де $\beta = \frac{q}{\epsilon_{\text{vac}}}$.

Слід зазначити, що ще в роботах Я.І. Френкеля і І. Ленгмюра [73, 74] було помічено, що для деяких матеріалів при низьких температурах виконується співвідношення, складене з експериментальних значень γ^0_{expt} і q_{expt}:

$$\zeta = \frac{4\pi r_0^2 \gamma^0_{\text{expt}}}{q_{\text{expt}}} \approx \text{const}. \tag{1.68}$$

Для ряду елементів значення ζ представлені в табл. 1.3. Величина ζ приблизно дорівнює $2/3$. Якщо прийняти γ_0 у (1.62) рівним експериментально обмірюваному γ^0_{expt}, то у відповідності з даними табл. 1.3 рівність у (1.68) виконується при

$$\frac{\delta_\gamma}{r_0} \approx \frac{1}{2}. \tag{1.69}$$

Перевіримо це співвідношення.

Останній стовпчик у табл. 1.3 вказує на високу чутливість δ_γ / r_0 до точності вимірювання ϵ_{vac}. Однак, з огляду на умовний характер оцінок, величина δ_γ / r_0 приблизно дорівнює $1/2$ для наведених у таблиці металів. $\delta_\gamma \approx 1,78$ і $2{,}70$ a_0 для Na і Cs, відповідно, що узгоджується за знаком і величиною з δ_γ з [72]. Отже, отримано *позитивну за знаком* величину δ_γ, що відповідає нерівності $\gamma(R) > \gamma_0$ для крапельок.

У рамках двокомпонентної моделі для ідеально гладкої поверхні розмірна поправка δ_γ також позитивна, що підтверджується нашими напівемпіричними оцінками, а також розрахунками для вакансії

Табл. 1.3. Напівемпіричні оцінки ζ і δ_γ/r_0 [72]. (Експериментальні величини q, γ^0, ϵ_{vac} узяті з [75, 76])

Елемент	q [eB]	$4\pi r_0^2\gamma^0_{\text{expt}}$ [eB]	ϵ_{vac} [eB]	ζ	δ_γ/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

у твердому металі, де чисельним розв'язанням рівняння Ейлера-Лагранжа для електронів знайдена δ_γ, а потім результат тестувався кон-шемівськими обчисленнями. Однак експерименти для крапельок [65, 67] стверджують зворотне ($\gamma(R) < \gamma_0$).

Дійсно, реакція досліджуваної системи на зменшення розміру крапель відповідає відомому *принципу Ле-Шательє*. З урахуванням розмірної залежності $\gamma(R)$ різницю тисків для крапельки можна представити у вигляді $2\gamma(R)/R$, де фігурує не γ_0, а $\gamma(R) < \gamma_0$. Отже, зменшення $\gamma(R)$ у порівнянні з γ_0 протидіє зростанню капілярного тиску, зумовленого зменшенням розміру крапельки, тобто диспергуванням середовища [67].

Спосіб усунення парадокса, на наш погляд, запропонований В. Фогелсбергером із співроб. [68]. Він полягає в тому, що реальна поверхня матеріалу не є гладкою. Рівноважна форма кристала кінцевих розмірів чи крапельки при малих температурах складається з плоских ділянок, ребер, вершин. На це вказують обчислення "форми поверхні" і розподілу міжатомних відстаней у кластерах Na, Cs, Mg. Поверхня частинки може бути апроксимована сферою тільки для певного набору чисел атомів $N = 13, 55, 147, 309...$, яким відповідають m "сферичних" атомних шарів, $m = 1,2,3,4...$ Такі кластери звичайно представляють як опуклі багатогранники (див. рис. 1.6).

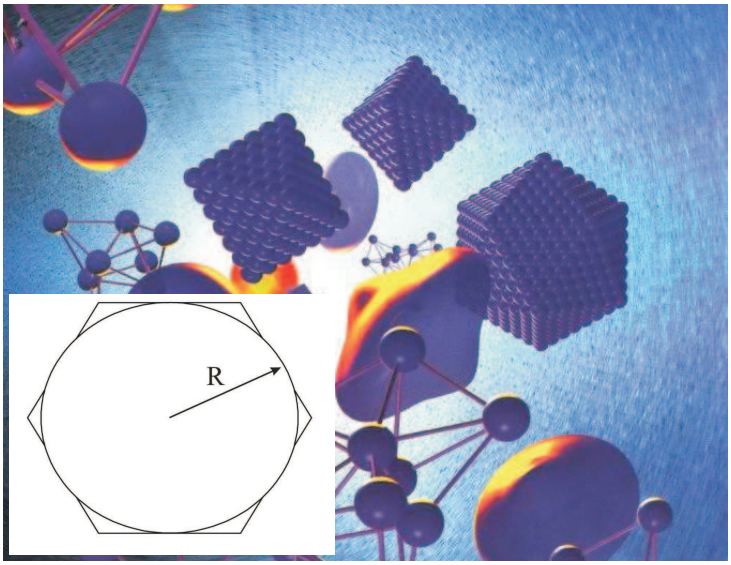


Рис. 1.6. Щільноупаковані кластери-багатогранники

Дійсно, на мікроскопічному рівні розподіл зарядової густини для ядер описується не згладженою функцією, а набором дельта-функцій, тому неможливо з математичною точністю задати положення еквімолекулярної поверхні кластера з довільним числом атомів N. Ця невизначеність має порядок розміру комірки радіуса r_0, що пов'язується з тим, що мінімальним об'ємом, для якого можуть бути сформульовані рівняння механіки суцільних середовищ, є об'єм комірки Вігнера–Зейца. З огляду на несферичність поверхні частинки, будемо приймати за радіус поверхні, на якій діє поверхневий натяг, радіус сфери, описаної навколо кластера, $R' \approx R + r_0$, що є цілком розумним при дослідженні залежності крайового кута змочування крапелькою підкладинки. При такій формальній зміні R повна поверхнева енергія частинки не змінюється [66]:

$$F^s = \gamma(R)A(R) = \gamma(R')A(R'), \tag{1.70}$$

де $A(R) = 4\pi R^2$, $A(R') = 4\pi R'^2$, $R' = R + r_0$. Припускаючи, що $R \gg r_0$, з (1.70) маємо

$$\gamma(R') = \gamma_0 \left(1 - \frac{\delta_\gamma}{R}\right) \frac{A(R)}{A(R')} \approx \gamma_0 \left(1 + \frac{\delta'_\gamma}{R}\right), \quad \delta'_\gamma = \delta_\gamma - 2r_0. \tag{1.71}$$

Тепер, якщо прийняти (1.69), то

$$\delta'_\gamma \approx -\frac{3}{2} r_0, \tag{1.72}$$

що дає: $\delta'_\gamma \approx -8{,}2$, $-6{,}1$, $-5{,}5$ і $-4{,}5$ a_0 для Cs, Na, Pb і Au, відповідно (тобто $\gamma(R') < \gamma_0$). Таким прийомом досягається *зміна знаку* поправки до поверхневого натягу і спостерігається якісне узгодження з даними обробки експериментів: $\delta_\gamma = -11{,}4$ і $-10{,}4$ a_0 для частинок Pb і Au [65]; $\delta_\gamma = -2{,}5$ a_0 для Pb [67].

1.8 Вакансійні стани позитрона і позитронія

Одним з дуже чуттєвих методів діагностики об'ємних дефектів і стану поверхні є метод анігіляції позитронів. Основною характеристикою позитрона є енергія зв'язку і час життя в середовищі [77, 78].

Звичайно позитрони емітуються в метал радіоактивним ізотопом, який випускає позитрони дуже високих енергій – 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 фононах. Будучи античастинками, електрон металу і позитрон можуть попарно анігілювати з випущенням $\gamma-$квантів. Швидкість анігіляції позитрона в середовищі залежить від концентрації електронів оточення. Аналіз анігіляційних спектрів показує, що навіть при $T = 10$ К позитрони в металах термалізовані. Взаємодія електрона і позитрона може призводити також до утворення зв'язаних станів – атомів позитронія (Ps) за аналогією з екситоном, утвореним електроном і діркою. Структура таких утворень аналогічна атомам водню. Однак приведена маса атома Ps дорівнює приблизно половині електронної маси, тому енергія зв'язку атома позитронія дорівнює Ry/2, Ry = 13,6 еВ. Позитрону, який зустрівся з вакансією, може бути енергетично вигідно локалізуватися в ній. Це було вперше експериментально показано в роботі співробітників Інституту металофізики НАНУ Дехтяра І.Я., Михаленкова В.С. і

Левіної Д.А. [79]. Механізм резонансного розсіювання на моновакансіях забезпечує дуже високі швидкості захоплення, що призводить, природно, до збільшення часу його життя в зразку, що і спостерігається на практиці. Часи життя в цих випадках співвідносяться приблизно як 2:3.

Важливою характеристикою стану позитрона в металі є його робота виходу. Для ряду металів *робота виходу* вільних *позитронів* W_{p} негативна [80]. Цьому відповідає інтенсивна зворотна емісія інжектованих позитронів, що спостерігається на практиці. За поверхнею взаємодія позитрона і металу визначається силами зображення. Вдалині за поверхнею одночастинковий потенціал має асимптотику $(-e^2/4x)$, а поблизу від поверхні реалізує потенціальну яму і, відповідно, поверхневі стани для позитрона (див.рис.1.7), на яких він може бути також локалізований і надалі анігілювати. Вимірювання часу життя позитронів, потоку вторинної емісії та роботи виходу дозволяють оцінити дефектний стан речовини.

В експериментах спостерігалось ослаблення інтенсивності позитронів, що емітують в результаті дифузії з алюмінієвого зразка, який містить дефекти. Поясненням цього ефекту може бути зміна знаку роботи виходу позитрона внаслідок його локалізації в приповерхневій вакансії, звідки він тунельним переходом може опинитися вже в поверхневому стані і там анігілювати [81, 82].

Робота виходу локалізованого у вакансії позитрона $W_{\text{p}}^{\text{vac}}$ відрізняється від W_{p} на величину енергії зв'язку позитрона у вакансії

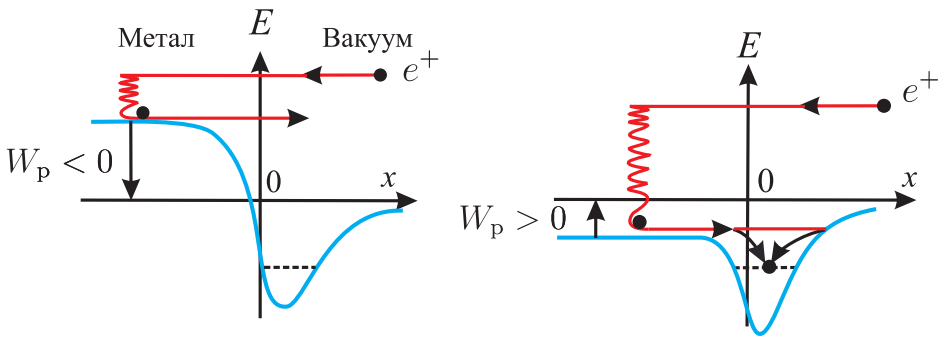


Рис. 1.7. Енергетичні схеми потенціалів взаємодії позитрона з металами, для яких $W_{\text{p}} < 0$ або $W_{\text{p}} > 0$

E_b

$$W_\mathrm{p}^\mathrm{vac} = W_\mathrm{p} + E_\mathrm{b}. \tag{1.73}$$

Якщо $W_\mathrm{p} < 0$, то можлива зміна знаку роботи виходу, $W_\mathrm{p}^\mathrm{vac} > 0$ (рис.1.7). До числа металів з негативними значеннями W_p відносяться, наприклад, мідь, алюміній, залізо, молібден, нікель, хром, титан. Для них з аналізу енергетичного спектра зворотної емісії були отримані значення $W_\mathrm{p} < 0$.

Одним з каналів фіксації зворотної емісії позитронів є реєстрація "емісії" атомів позитронія. В роботі Ходжа (див. [77]) була доведена 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 він локалізований ($W_\mathrm{Ps}^\mathrm{vac}$). За циклом Борна для того, щоб "вийняти" із металу атом позитронія, потрібно витягти електрон і позитрон окремо, а потім об'єднати їх в атом:

$$W_\mathrm{Ps} = W_\mathrm{e} + W_\mathrm{p} - \frac{\mathtt{Ry}}{2}, \quad W_\mathrm{Ps}^\mathrm{vac} = W_\mathrm{Ps} + E_\mathrm{b}, \tag{1.74}$$

де W_e – робота виходу електрона.

Робота виходу позитрона може бути обчислена, якщо використовувати метод функціоналу 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 знаходиться в полі іонів, розподіл яких жорстко заданий у вигляді сходинок:

$$n_\mathrm{i}(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0, \\ \frac{\bar{n}_e}{Z}, & r_0 < r < R, \\ 0, & r > R. \end{cases} \tag{1.75}$$

Скористаємося градієнтною версією моделі стабільного желе. Для врахування електронних кореляцій використовувалася апроксимація Пайнса-Нозьєра (1.56). Визначимо енергію, необхідну на утворення вакансії, як різницю енергій неоднорідного й однорідного металів:

$$\epsilon_\mathrm{vac} = E[n_e(r)] - E[\bar{n}_e\theta(r - r_0)]. \tag{1.76}$$

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

Не розв'язуючи відповідне рівняння Ейлера для електронного розподілу $n_e(r)$, задамо його у вигляді (див. рис. 1.8)

$$n_e(r) = \bar{n}_e \begin{cases} B_1 \exp\left[b(r - r_0)\right], & r < r_0, \\ 1 - B_2 \exp\left[b(r_0 - r)\right], & r > r_0, \end{cases} \tag{1.77}$$

де b – варіаційний параметр, величина якого буде знайдена в результаті мінімізації (1.76). З умови збереження повного числа електронів і умови зшивання в $r = r_0$ випливає співвідношення між B_1 і B_2. Визначивши $\epsilon_{\rm vac} = 4\pi r_0^2 \sigma$, умову мінімуму енергії можна записати у вигляді

$$\left.\frac{d\sigma[\bar{n}_e, b, r_0]}{db}\right|_{\bar{n}_e, r_0} = 0, \tag{1.78}$$

де σ – питома поверхнева енергія поверхні негативної кривизни. Величина параметра $b(r_0)$ для вакансії менша, ніж у плоскому випадку. Протилежна розмірна залежність $b(R)$ має місце для поверхні позитивної кривизни – сферичного кластера радіусом R. В цілому для простих металів $\epsilon_{\rm vac}$ є монотонною функцією $r_{\rm s}$, і для лужних металів спостерігається непогане узгодження з експериментальними даними з колекції [75]. Причиною інших розходжень є експонентний (занадто різкий) характер спадання електронного профілю (1.77) вглибину вакансії. Це підтверджує порівняння значень електронної густини (1.77) і кон-шемівського профілю в моделі нестабільного

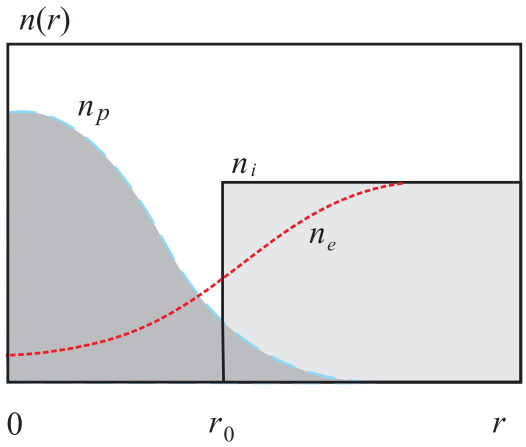


Рис. 1.8. Просторові профілі електронів, іонів і позитронів у вакансії

желе (див. [77]) в центрі вакансії алюмінію: $n_e(0)/n_e^{\mathrm{KS}}(0) \approx 1/6$. Коншемівські обчислення в моделі стабільного желе дають ϵ_{vac} = 0,34, 1,02 еВ для Na, Al, відповідно.

Енергія зв'язку позитрона і позитронія. Для обчислення робіт виходу позитрона треба обчислити: енергію металу з позитроном у вакансії $E_{\mathrm{tot}}^{(1)}$, енергію металу з "порожньою" вакансією і "вільним" позитроном $E_{\mathrm{tot}}^{(2)}$, і енергію металевого зразка і позитрона, що знаходиться на відстані від нього $E_{\mathrm{tot}}^{(3)}$. Тоді:

$$W_{\mathrm{p}} = E_{\mathrm{tot}}^{(3)} - E_{\mathrm{tot}}^{(2)}, \quad W_{\mathrm{p}}^{\mathrm{vac}} = E_{\mathrm{tot}}^{(3)} - E_{\mathrm{tot}}^{(1)}, \quad E_{\mathrm{b}} = E_{\mathrm{tot}}^{(2)} - E_{\mathrm{tot}}^{(1)}. \tag{1.79}$$

Величину E_{tot} ми визначаємо як

$$E_{\mathrm{tot}} = E_{\mathrm{SJ}} + E_{\mathrm{p}}, \tag{1.80}$$

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

Величину E_{SJ} представимо як

$$E_{\mathrm{SJ}} = E^{\mathrm{bulk}} + \epsilon_{\mathrm{vac}}, \tag{1.81}$$

де E^{bulk} – відповідає енергії "незбуреного" однорідного металу. Тоді E^{bulk} буде скорочуватися в усіх визначеннях (1.79).

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

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

величину E_{p} запишемо в такий спосіб:

$$E_{\mathrm{p}} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{p}}} |\nabla\psi(r)|^2 - e\phi(r) n_{\mathrm{p}}(r) + n_{\mathrm{p}}(r) \varepsilon_{\mathrm{cor}}^{\mathrm{p-e}}[n_{\mathrm{e}}(r), n_{\mathrm{p}}(r)] + \right.$$
$$\left. + E_0 \theta(r - r_0)\theta(R - r) n_{\mathrm{p}}(r) \right], \tag{1.82}$$

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 з комірок Вігнера-Зейца (ця величина розрахована в псевдопотенціальному наближенні), $\theta(-x)$ – східчаста функція Хевісайда.

Коли позитрон вільний у межах всього зразка і знаходиться на відстані від вакансії, його хвильова функція (для $R \to \infty$) є плоскою хвилею. Оскільки об'єм вакансії малий порівняно з об'ємом зразка, другий інтеграл у (1.82) відповідає величині електричного бар'єра (з протилежним знаком) на межі макроскопічного зразка $-e\bar{\phi}_0$, величина якого обчислена для плоскої поверхні. У цьому випадку

$$E_{\rm p}^{(2)} = -e\bar{\phi}_0 + \varepsilon_{\rm cor}^{\rm p-e}[\bar{n}_{\rm e}, \bar{n}_{\rm p}] + E_0, \tag{1.83}$$

де $\bar{n}_{\rm e}$ – концентрація однорідної електронної рідини $\bar{n}_{\rm e} = 3/(4\pi r_{\rm s}^3) = k_{\rm F}^3/3\pi^2$, $\bar{n}_{\rm p}$ – "концентрація" позитрона в однорідній електронній рідині, $\bar{n}_{\rm p} = 3/(4\pi R^3)$.

Завдяки (1.83) визначення роботи виходу $W_{\rm p}$ спрощується до

$$W_{\rm p} = \epsilon_{\rm vac}^{(3)} - \left[\epsilon_{\rm vac}^{(2)} + E_{\rm p}^{(2)}\right], \tag{1.84}$$

де енергія $\epsilon_{\rm vac}^{(3)} = \epsilon_{\rm vac}^{(2)} \equiv \epsilon_{\rm vac}$ відповідає "порожній" вакансії. Кореляційний внесок $\varepsilon_{\rm cor}^{\rm p-e}[n_{\rm e}(r), n_{\rm p}(r)]$ в енергію $E_{\rm p}^{(1)}$ повинен враховувати просторовий розподіл позитрона й електронів у вакансії. В цьому випадку дуже зручною для практичного застосування є інтерполяційна формула Р.М. Ніємінена і Е. Боронскі [83] для кореляційного функціонала в наближенні локальної густини.

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

$$\psi(r) = \sqrt{\frac{a^3}{8\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}ar\right). \tag{1.85}$$

Тоді енергія нульових коливань позитрона дорівнює $\hbar^2 a^2/8m_{\rm p}$ (далі будемо вважати, що $m_{\rm p} = m_{\rm e}$). Розподіл електронів усередині і навколо вакансії задається, як і раніше, у вигляді (1.77). За наявності позитрона у вакансії оптимальні профілі $n_{\rm e}(r)$ і $n_{\rm p}(r)$ визначаються спільно з умови $E_{\rm tot}^{(1)}(\bar{n}_{\rm e}, a, b) \to \min$, причому "нові" значення параметра b будуть відрізняться від тих, які знайдені для порожньої вакансії, коли позитрон делокалізований (тобто знаходиться 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) і енергії позитрона. Ця ж частина буде присутня

в енергії зв'язку позитрона при перебуванні його у вакансії за визначенням (1.76),

$$E_{\mathrm{b}} = \left(\epsilon_{\mathrm{vac}}^{(2)} + E_{\mathrm{p}}^{(2)}\right) - \left(\epsilon_{\mathrm{vac}}^{(1)} + E_{\mathrm{p}}^{(1)}\right). \tag{1.86}$$

У таблиці 1.4 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 чуттєва до обчислення кожного з них. Спрощений опис електронного профілю поблизу меж металу також призводить до погрішностей в обчисленні ϕ. В цілому досягається узгодження за знаком теоретичних значень W_{p} з існуючими для деяких металів експериментальними даними. *Робота виходу позитронія* W_{Ps} не залежить від величини поверхневого бар'єра і повністю визначається об'ємними властивостями металу. Тому спостерігається узгодження з експериментальними даними не тільки за знаком, але і за величиною.

В таблиці 1.4 також представлені результати розрахунків енергії збуреної позитроном вакансії $\epsilon_{\mathrm{vac}}^{(2)}$ і відповідних робіт виходу $W_{\mathrm{p}}^{\mathrm{vac}}$ та $W_{\mathrm{Ps}}^{\mathrm{vac}}$. Локалізований позитрон стимулює додаткове затікання електронної рідини всередину вакансії (зменшується параметр b), тим самим як би збільшуючи енергію утворення вакансії, тому $\epsilon_{\mathrm{vac}}^{(2)} > \epsilon_{\mathrm{vac}}^{(1)} = \epsilon_{\mathrm{vac}}^{(3)}$. При порівнянні значень W_{p} і $W_{\mathrm{p}}^{\mathrm{vac}}$ очевидна зміна знаку роботи виходу позитрона при його емісії з вакансії для металів з $W_{\mathrm{p}} < 0$. Для позитрона в цих металах теорія дає енергію зв'язку $E_{\mathrm{b}} > |W_{\mathrm{p}}|$ (див. (1.73)). Для атомів позитронія спостерігається $W_{\mathrm{Ps}} < 0$, $W_{\mathrm{Ps}}^{\mathrm{vac}} > 0$ для всіх досліджених 17 металів у [81, 82].

Час життя позитрона τ у вакансії обернено пропорційний *швидкості анігіляції* λ. Загальноприйнятий спосіб обчислення λ 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 Δr_0:

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

Визначаючи тиск P позитрона на стінки вакансії як похідну його

Табл. 1.4. Розрахункові/експериментальні значення (в еВ) енергії утворення вакансій, роботи виходу позитронів і атомів позитронія [81, 82]. Експериментальні значення для $\epsilon_{\rm vac}$ взяті з [75]; для $W_{\rm p}$ і $W_{\rm Ps}$ - з [80]

	$\epsilon_{\rm vac}$	$W_{\rm e0}$	$\epsilon^{(2)}_{\rm vac}$	$W_{\rm p}$	$W^{\rm vac}_{\rm p}$	$W_{\rm Ps}$	$W^{\rm vac}_{\rm Ps}$
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

кінетичної енергії за параметром $1/a$, отримуємо

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

де B – об'ємний модуль стискання масивного металу. Для алюмінію і натрію отримуємо Δr_0 = 0,06 і 0,19 a_0, відповідно, що складає значну величину – відсотки від r_0.

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

1.9 Тензоемісійний ефект в металевих зразках

В ультрадисперсних системах, таких, як диспергувані або острівцеві плівки, при взаємодії кластерних і електронних пучків можливі процеси, що призводять до руйнування (дроблення) металевих частинок. В процесі встановлення механічної або термодинамічної рівноваги в таких середовищах ще до закінчення релаксаційних процесів частинки знаходяться в напруженому стані, який визначає їхні емісійні властивості. Коли механічні напруги в частинці (стрес) перевищують межу її міцності, вона починає дробитися. Таке дро-

блення може виникнути й у процесах їхньої взаємної зарядки, наприклад, у кластерній плазмі чи тонких плівках. Інший наочний приклад – кулонівська нестійкість заряджених кластерів.

До теперішнього часу 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: величину залишкових механічних напруг, дислокаційну структуру і т.п. Також хімічна активність поверхні чуттєва до її деформації. Активність визначається величиною 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 численні емпіричні і напівемпіричні залежності між роботою виходу і фізико-хімічними властивостями твердого тіла. Проте численні дослідження поверхні не дозволяють відповісти на запитання про характер впливу механічних напруг на роботу виходу. Для пояснення анізотропної польової або термоелектронної емісії вводиться навіть таке поняття, як *локальна* робота виходу.

Ранні експериментальні дослідження сили, яка діє на електрон або позитрон, що знаходиться всередині металевої труби в гравітаційному полі Землі, поставили питання про вплив деформації металу на величину роботи виходу електрона. Прямі вимірювання, що базуються на *методі Кельвіна*, показали зменшення/збільшення контактної різниці потенціалів ($\Delta\varphi$) розтягнутих/стиснутих металевих зразків. В одному з експериментів металевий хрестоподібний ротор обертався так, що прискорення кінців ротора досягало 10 g. За рахунок відцентрової сили металевий ротор неоднорідно деформувався по довжині і тому виникала контактна різниця потенціалів між віссю ротора і його краями. В іншій роботі було відзначено зміну емісійних властивостей диспергованої металевої плівки під час її деформації на вигин. Методом динамічного конденсатора вимірялася також зміна W (як зміна $\Delta\varphi$!!!) у зразках Al, Cu, Au, латуні і сталі при їхньому розтяганні і стисканні. В усіх випадках в області пружних деформацій “робота виходу” зменшувалася при стискан-

ні і зростала при розтяганні приблизно на величину 10^{-4} – 10^{-5} еВ/МПа.

Безпосередньо вимірювалась залежність $\Delta\varphi$ у процесі одноосьової деформації (u_{xx}) плоских алюмінієвих і нікелевих зразків, а робота виходу обчислювалася (як це прийнято в методі Кельвіна)

$$\Delta W_{\text{Kel}} \equiv W(u_{xx}) - W(0) = -e\Delta\varphi(u_{xx}) \tag{1.87}$$

стосовно відомого з літератури значення роботи виходу для недеформованого Au – еталона. В ході експериментів вимірювання деформації u_{xx} і $\Delta\varphi$ здійснювалося одночасно.

На рис. 1.9 представлені дані, що ілюструють вплив активного розтягання зразків на роботу виходу електронів. Залежність механічної напруги від деформації $\Pi(u_{xx})$ при цьому носить звичайний характер. Для пружнодеформованих зразків характерні немонотонні залежності з тенденцією до росту $W_{\text{Kel}}(u_{xx})$. Ці осциляції, ймовірно, пов'язані з неоднорідністю деформування в мікрооб'ємах металу. Після переходу в область непружних деформацій ($u_{xx} \approx 3\%$ для Al і $u_{xx} \approx 1\%$ для Ni) робота виходу при активному розтяганні починає зменшуватися відповідно до (1.87), як це раніше і спостерігалося. При активному просуванні в пластичну область поверхня є джерелом вакансій, діючи як "вакансійний насос". Вплив дефектів поверхні на роботу виходу досить докладно досліджений. Вплив пружної деформації на роботу виходу електронів було запропоновано назвати тензоемісійним ефектом [58, 59, 84, 85, 86].

Несподівані, на перший погляд, результати мають на увазі відповідне збільшення/зменшення величини роботи виходу при одноосьовому розтяганні/стисканні металевого зразка внаслідок традиційного визначення (1.87) для методу Кельвіна. З іншого боку, робота виходу при зменшенні концентрації електронів в об'ємі металу повинна зменшуватися, як це спостерігається при переході від Na до Cs у групі лужних металів (див. рис. 1.3). Отже, експерименти очікують від мікроскопічної теорії відповіді на два важливих запитання:

1) чи відповідає зміна $\Delta\varphi$ зміні роботи виходу?

2) який знак будуть мати деформаційні градієнти поверхневої енергії і роботи виходу для металевого зразка, розтягнутого або сти-

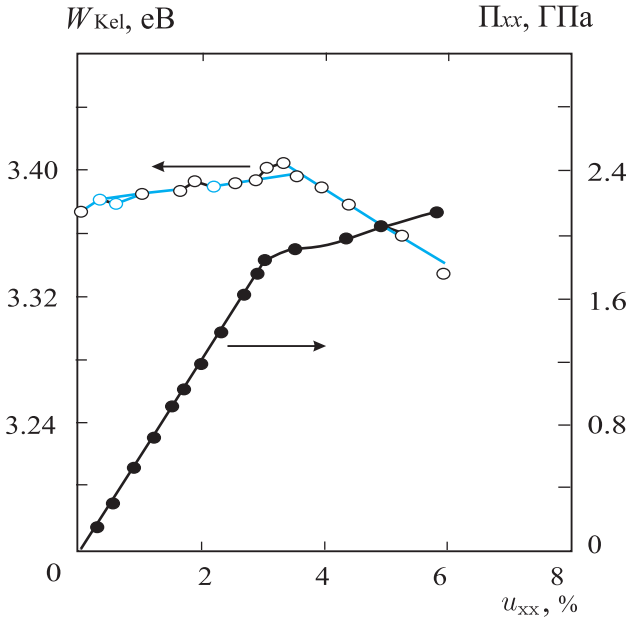


Рис. 1.9. Експериментальна залежність механічної напруги $\Pi_{xx}(u_{xx})$ і роботи виходу електронів $W_{\mathrm{Kel}}(u_{xx})$, визначеної за (1.87), для Al

снутого уздовж деякого напрямку?

Перше запитання пов'язане із зсувом локальної електронейтральності в металі, внаслідок чого геометрична поверхня металевого зразка ***не є*** еквіпотенціальною. Друге запитання стосується загального положення теорії пружності: зміна загальної енергії твердого тіла пропорційна квадрату відносної деформації. Отже, енергія повинна зростати незалежно від знака деформації. З іншого боку, експериментально було виявлено, що одноосьова пружна деформація металевого зразка *в середньому* призводить до *лінійної* зміни величини $\Delta\varphi$. Тому класична теорія пружності не завжди дає правильні результати, принаймні, для диференціальних характеристик поверхні. Поставлені запитання важливі й у тому випадку, коли визначається поверхневий натяг (чи поверхневий стрес) макроскопічних зразків і малих частинок.

Вимірювання величини похідної від поверхневого натягу твердого тіла по електричній змінній (так званий "естанс") побічно вказує на малу відмінність поверхневого стресу від поверхневої енергії. Проте різні розрахунки, у тому числі і з перших принципів, де-

монструють істотне розходження між цими двома величинами. Як простий спосіб оцінки цього розходження порівняємо енергію когезії $\epsilon_{\rm coh}$ і енергію утворення вакансії $\epsilon_{\rm vac}$ (див. §1.7).

Енергія когезії ("робота виходу" атома) і енергія утворення вакансії дають, відповідно, величини незворотної і зворотної робіт, потрібних для утворення нової сферичної поверхні того ж радіуса r_0, що й комірка Вігнера-Зейца:

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

де σ_0 – питома поверхнева енергія плоскої поверхні, δ/r_0 – розмірна поправка до неї для поверхні позитивної кривизни $1/r_0$ (див. §1.7 де $q = \epsilon_{\rm coh}$). Зворотна робота з утворення вакансії може бути визначена як робота, необхідна для "видування" маленького пухирця:

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

τ_0 – стрес плоскої поверхні. Комбінуючи ці вирази, отримаємо:

$$\tau_0 \approx \sigma_0 \frac{1 + \delta/r_0}{1 - \delta/r_0} \frac{\epsilon_{\rm vac}}{\epsilon_{\rm coh}}. \tag{1.88}$$

Обчислення за методом Кона-Шема дають $\delta/r_0 \simeq 0,40$ і 0,52 для Na і Al. Ці значення добре узгоджуються з величиною δ/r_0 =1/2, отриманою на основі напівемпіричного правила Френкеля-Ленгмюра, а відношення експериментальних значень $\epsilon_{\rm vac}/\epsilon_{\rm coh}$ приблизно дорівнює 1/2 і 1/3, відповідно. Звідси випливає, що τ_0 приблизно дорівнює чи трохи менше від σ_0.

Експериментальні дані і численні модельні уявлення поверхні недеформованих напівнескінченних кристалів дозволяють 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 змінюється щільність упакування атомних площин, відстань між ними і концентрація електронного газу. Отже, необхідно використовувати більш складну модель, що враховує, з одного боку, дискретність і структуру кристалічної ґратки, а з іншого – є досить простою за типом желеподібних моделей.

Про "анізотропію" роботи виходу. Важливо помітити, що в усіх експериментах ми маємо справу з *кінцевими* зразками. Широко розповсюджена точка зору: хімічний потенціал електронів у кристалі металу залежить від індексів кристалографічної грані, тобто має "тензорний" характер. Однак, якщо в ізольованому кристалі грані нееквівалентні, то між ними виникає різниця потенціалів, що призводить до перетікання електронів з однієї грані на іншу [87]. Внаслідок цього поблизу кристала виникає макроскопічне неоднорідне поле. Тому на відстанях, набагато менших за розміри монокристала поблизу кожної грані, емісія електронів залежить від координатного профілю поверхневого потенціалу, а не від роботи виходу. Ми звертаємо увагу читача на той факт, що робота виходу, як і потенціал іонізації (3.19), є характеристикою всього зразка в цілому, і ніякого "тензорного" характеру мати не може в силу визначення, даного Бардіним, як різниці між енергією Фермі і вакуумним рівнем енергії. Ця різниця енергій не залежить ні від координати, ні від напрямку, і цілком ілюструється визначеннями (3.19). 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.п., а для надзвичайно великого зразка з великою електричною ємністю – робота виходу.

Опис деформації поверхні Уявімо собі гіпотетичний кристал, що має форму прямокутного паралелепіпеда (див. рис. 1.10).

Припустимо, що в недеформованому стані всі його грані еквіва-

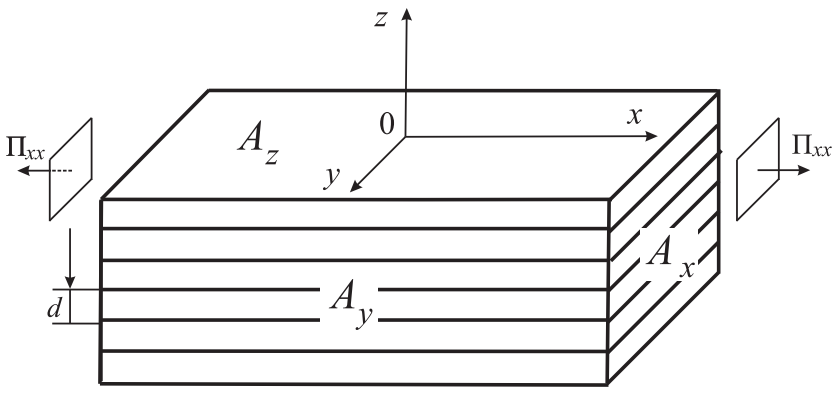


Рис. 1.10. Схема деформації зразка.

лентні. При одноосьовій деформації чотири його бічні грані залишаються завжди еквівалентними одна одній, але стають нееквівалентними двом боковим торцям. Умова електронейтральності для зразка, розтягнутого чи стиснутого уздовж осі x, може бути записана у вигляді

$$\int dx \int dy \int dz \left[n_e(x,y,z) - Zn_i(x,y,z)\right] = 0, \tag{1.89}$$

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

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

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

За визначенням, робота виходу електронів із грані напівнескінченного кристала в моделі стабільного желе (1.49) визначається як

$$W_{\text{face}} = -e\bar{\phi} - \frac{d}{d\bar{n}_e}\left(\bar{n}_e\varepsilon_{\text{J}}\right) - \left\langle \delta v\right\rangle_{\text{face}}, \tag{1.90}$$

Перші два члени в (1.90) є функціями тільки $\bar{n}_e$ і Z. Останній член, що є різницею $\delta v(\mathbf{r})$ між псевдопотенціалом іонної ґратки і електростатичним потенціалом позитивного фону, усередненим по комірці Вігнера – Зейца, дозволяє провести розходження між гранями кристала.

Для деформованого металу будемо мати на увазі *еквівалентність* y- і z-напрямків, а також однорідну анізотропію уздовж осі x. При цьому створюється ілюзія того, що значення роботи виходу з обмеженого зразка буде різним для x- і z-напрямків. Це висновок невірний. Він пов'язаний із широко розповсюдженою 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 даного металевого зразка. З огляду на обмеженість зразка, висновки, зроблені Р. Смолуховським [88], Д. Ленгом і В. Коном [53], є коректними тільки 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 упакуванням (наприклад, вираз (1.90) – до кінцевих тіл). Отже, "уявна" різниця значень роботи виходу $W_x - W_z$ уздовж напрямку осей x і z, знайдена за допомогою співвідношення (1.90), повинна дорівнювати нулю внаслідок однакового відліку енергій для всіх ділянок поверхні. Нерівність

$$A_x \ll A_z,\, A_y, \tag{1.91}$$

де A_x, A_y, A_z – площі граней макроскопічного зразка, $A_y = A_z$ призводить до того, що додатковий (що перетікає з грані на грань) заряд на кожну грань (пропорційний її площі) нехтовно малий на більшій поверхні.

Умови (1.91) означають, що бічні грані слабо збурені електронами, що перетікають, тому вимірювання роботи виходу на цих гранях близьке до вимірювання, виконаного для напівнескінченного зразка. *Істинне* значення роботи виходу може бути отримано методом Кельвіна, як не дивно, на ділянках поверхні, що прилягають до ребер. Тут змінюється знак "надлишкового" заряду. При фотоемісійному методі вимірювання роботи виходу, як це випливає зі співвідношення (1.91), реєстрація електронів повинна здійснюватись 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 (1.90) характеристики найбільших граней (верхньої чи нижньої на рис.1.10) деформованого металевого кристала.

Модель деформованого металу. Будемо вважати деформацію u_{xx} заданою і розглядати полікристал як сукупність деякого числа простих кристалів. Тоді задача якісно може бути зведена 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

$$\Omega_0 = a_0^3 \equiv 4\pi r_0^3/3. \tag{1.92}$$

Для комірки, деформованої уздовж осі x, можна записати

$$\Omega = a_x a_y^2 \equiv 4\pi a b^2/3, \tag{1.93}$$

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

$$a_x = a_0\,(1 + u_{xx}) \qquad \text{і} \qquad a_z = a_0\,(1 + u_{zz}) = a_0\,(1 - \nu u_{xx})\,, \tag{1.94}$$

де ν – коефіцієнт Пуассона для полікристала, $\Omega/\Omega_0 - 1 = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}$. З (1.92) – (1.94) випливає

$$a = r_0\,(1 + u_{xx})\,, \qquad \text{і} \qquad b = r_0\,(1 - \nu u_{xx})\,. \tag{1.95}$$

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

$$d_u = d_0\,(1 - \nu u_{xx})\,, \tag{1.96}$$

де d_0 – значення для недеформованої ґратки (див. табл. 1.5). Зі співвідношень (1.92) – (1.95) випливає, що середня концентрація

$$\bar{n} = \bar{n}_0 \Omega_0/\Omega = \bar{n}_0\,[1 - (1 - 2\nu)\,u_{xx}] + O\left(u_{xx}^2\right), \tag{1.97}$$

або електронний параметр

$$r_{\mathrm{su}} = r_{\mathrm{s}}\,[1 + (1 - 2\nu) u_{xx}]^{1/3}\,. \tag{1.98}$$

Далі ми використовуємо рівняння (1.48)–(1.50) попередньої глави, що дають основні співвідношення для моделі СЖ.

Табл. 1.5. Залежність відстані між площинами d_0 від кристалографічної орієнтації грані. $\bar{n} = 4Z/a^3$ – для к.м.ц. і $\bar{n} = 2Z/a^3$ – для к.о.ц. ґратки, відповідно

Грань	к.м.ц.	к.о.ц.
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 теж дорівнює нулю. Це означає, що зовнішня сила змінює не об'єм, а тільки форму комірки або зразка.

Далі можна використовувати залежність стабілізаційного потенціалу від типу грані

$$\langle \delta v \rangle_{\text{face}} = \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} - \left(\frac{\varepsilon_{\text{M}}}{3} + \frac{\pi \bar{n}}{6} d_u^2 \right). \tag{1.99}$$

Поверхневий стрес [89, 90]. Повна енергія обмеженого кристала може бути представлена у вигляді суми об'ємної енергії E^{b} і поверхневої енергії E^{s}, де

$$E^{\text{s}} = \sigma_y 4A_y + \sigma_x 2A_x. \tag{1.100}$$

Тут σ_y і σ_x – поверхнева енергія на одиницю площі бічних граней і основи, відповідно. В недеформованому стані $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z \equiv \sigma$, а в результаті деформації поверхнева енергія (1.100) змінюється на величину

$$dE^{\text{s}} = 4A_y \left(\sigma \delta_{\alpha\beta} + \frac{d\sigma}{du_{\alpha\beta}} \right) du_{\alpha\beta} + 2A_x \left(\sigma \delta_{\alpha\beta} + \frac{d\sigma}{du_{\alpha\beta}} \right) du_{\alpha\beta}, \tag{1.101}$$

де індекси α, β позначають напрямки в площині грані, $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронеккера. В рамках даної моделі безпосередньо обчислюється

$$\tau_{xx} = \sigma + d\sigma / du_{xx} \tag{1.102}$$

(див. обговорення нижче). Для подальшого аналізу результатів зручно розглядати замість (1.90) еквівалентний запис:

$$W_{\text{face}} = -\bar{v}_{\text{eff(face)}} - \varepsilon_{\text{F}}. \tag{1.103}$$

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

Результати кон–шемівських розрахунків. Для перевірки теорії попереднього розділу були розв'язані рівняння Кона–Шема в рамках моделі стабілізованого желе. Результати обчислень представлені на рис.1.11 і в табл. 5.2. Тільки потім для деяких площин технологічно важливих металів були розраховані σ і W (див. табл. 1.7), а потім їхні деформаційні залежності (див. табл. 1.8, як приклад для Al).

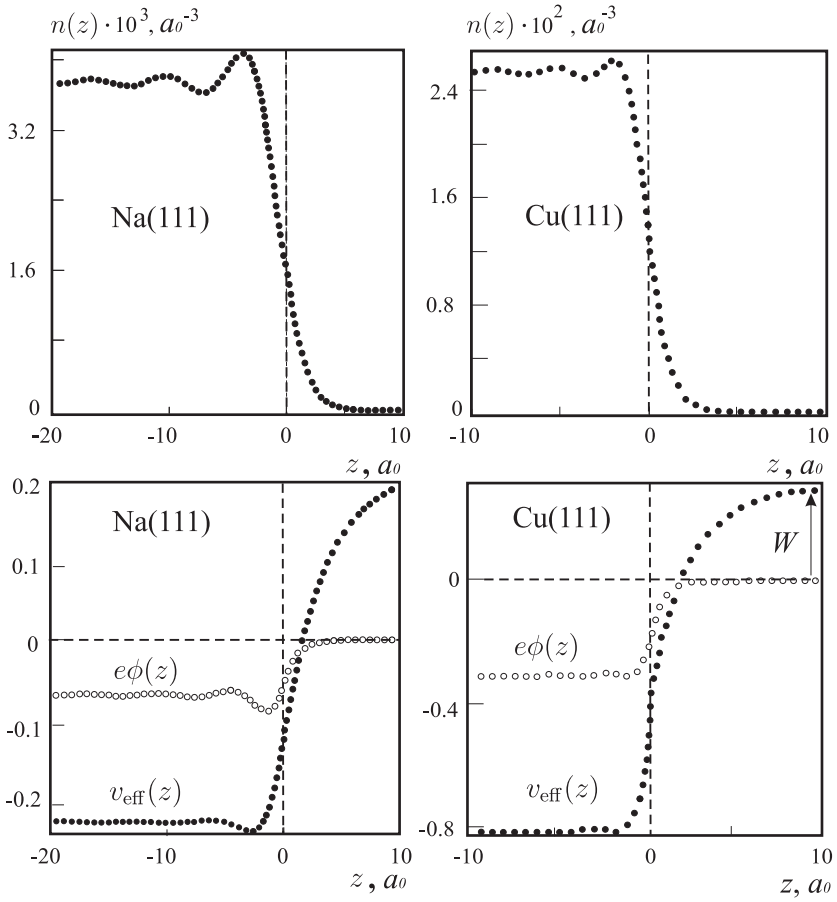


Рис. 1.11. Результати самоузгоджених обчислень електронного профілю і потенціалів для двох металевих поверхонь (111). Енергетичні величини наведені в рідбергах. Ефективний потенціал зсунутий угору по шкалі енергій на величину енергії Фермі. Для Na профіль $v_{\text{eff(face)}}(z)$ виходить на насичення (0.2112 Ry) при $z = 30.6\ a_0$

Величина $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$, уведена в ефективний потенціал, дозволила побудувати профілі електронних концентрацій для площин з різними індексами, які були використані для розрахунку величин, що спостерігаються. Усі обчислення були виконані для найбільших за площею (верхніх) граней монокристалів (див. рис.1.10). При цьому використовувався "полікристалічний" коефіцієнт Пуассона (його значення наведені в табл. 1.7). Як видно з таблиці, найбільша поверхнева енергія і найменша робота виходу відповідають грані $\langle 110 \rangle$ к.м.ц.

Табл. 1.6. Розрахункові/експериментальні значення поверхневої енергії σ і роботи виходу W для полікристалічної плоскої поверхні [59]. Експериментальні величини σ – [93, 94, 95], W – [92, 96]. Дані з [96] позначені – †. Для одновалентних атомів наведені експериментальні значення атомного потенціалу іонізації IP [97] і енергії прилипання електронів EA [98]

	Z	r_s $[a_0]$	σ [ерг/см^2]	W [еВ]	IP [еВ]	EA [еВ]
Cr	6	1,47	1134/1590	4,81/4,58		
H	1	1,58	1226/?	4,70/?		
Ni	3	1,81	1144/1810	4,51/4,50		
Ti	4	1,92	1059/2220	4,42/3,95		
Al	3	2,07	926/1160	4,30/4,25(4,28†)		
Au	3(1)	2,09(3,01)	912/1134	4,28/4,30(5,10†)	9,23	2,1
Cu	2	2,11	892/1351	4,26/4,40(4,65†)	7,73	1,42
Pb	4	2,30	746/465	4,11/4,00(4,25†)		
Mg	2	2,65	533/569	3,82/3,64(3,66†)		
Ca	2	3,27	304/490	3,36/2,80(2,87†)		
Li	1	3,28	302/398	3,36/2,38(2,90†)	5,39	0,1
Sr	2	3,56	237/410	3,18/2,35(2,59†)		
Ba	2	3,71	213/370	3,09/2,49(2,70†)		
Na	1	3,99	171/191	2,93/2,35(2,75†)	5,14	0,26
K	1	4,96	89,3/121	2,48/2,22(2,30†)	4,34	0,17
Rb	1	5,23	75,2/98	2,38/2,16(2,16†)	4,18	0,14
Cs	1	5,63	59,8/79	2,25/1,81(2,14†)	3,89	0,24

У межах деформацій $-0,01 \le u_{xx} \le +0,01$ для Ni і $-0,03 \le u_{xx} \le +0,03$ 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 упакування атомів на цій стороні і міжплощинної відстані в напрямку, перпендикулярному осі z. Як приклад, результати обчислень для Al наведені в таблиці 1.8. 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 (1.101) дає величину поверхневого стресу τ_{xx} трохи більшу, ніж

Табл. 1.7. Розрахункові значення об'ємного модуля стискання B (через косу риску дані експериментальні значення), поверхневої енергії σ_{face}, роботи виходу W_{face}. Для Au розрахунки зроблені як для тривалентного, так і для одновалентного (у дужках) металу

	B [Мбар]	Грань	σ_{face} [ерг/см^2]	W_{face} [еВ]	Y [ГПа]	ν
Al	1,565/0,722	(100)	1087	3,806	62,5	0,34
		(110)	1683	3,643	71,4	
		(111)	939	4,119	75,1	
Au	1,519(0,202)/0,722	(100)	1069(395)	3,792(3,318)	43,5	0,42
		(110)	1652(440)	3,630(3,148)	81,3	
		(111)	924(383)	4,105(3,478)	115,0	
Ni	2,567/1,860	(100)	1376	4,010	138,0	0,32
		(110)	2224	3,858	215,0	
		(111)	1162	4,325	262,0	
Cu	1,113/1,370	(100)	979	3,855	65,8	0,35
		(110)	1295	3,647	131,0	
		(111)	899	4,123	194,0	
Ti	1,565/0,722	(0001)	1081	4,205	145,0	0,30
		(100)	1355	3,865	96,1	
		(110)	2456	3,774	96,1	
		(111)	1081	4,205	27,8	

$\sigma(u_{xx}=0)$. Для $u_{xx}>0$ величина τ_{xx} також трохи більша, ніж для $u_{xx}<0$.

Диференціали площин мають вигляд:

$$d_y=(1-\nu)A_y du_{xx} \quad \text{і} \quad dA_x=-2\nu A_x du_{xx}. \tag{1.104}$$

Це означає, що при $u_{xx}>0$ площа A_y збільшується, а A_x зменшується. Підставляючи (1.104) у (1.101), отримуємо

$$\tau_y=\sigma_y+\frac{1}{1-\nu}\frac{d\sigma_y}{du_{xx}}, \quad \tau_x=\sigma_x-\frac{1}{2\nu}\frac{d\sigma_x}{du_{xx}}. \tag{1.105}$$

З (1.105) випливає нерівність τ_x і τ_y у випадку $\nu<1/2$.

Отримані результати узгоджуються з оцінкою $\tau<\sigma$, даною по (1.88), а також з результатом

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

що випливає з теорії пружності [59]. При $\nu=1/2$ ця формула дає $\tau/\sigma=1$ і $\tau<\sigma$ для $\nu<1/2$. Помітимо, що при розрахунку τ_{zz} і τ_{yy} для зразка, розтягнутого уздовж 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 розтягання уздовж напрямку x призводить до стискання зразка в ортогональних напрямках.

Величина роботи виходу убуває лінійно з ростом u_{xx} і відносною зміною менше 1% (див. таблицю 1.8). Виявилося, що домінуючою причиною зменшення W з ростом u_{xx} є зміна $\langle\delta v\rangle_{\text{face}}$. В цілому,

Табл. 1.8. Розрахункові значення поверхневої енергії σ [ерг/см^2], роботи виходу W [еВ], похідної $d\sigma/du_{xx}$ [ерг/см^2], стресу τ_{xx} [ерг/см^2], зміни роботи виходу ΔW і ефективного потенціалу за поверхнею $\Delta v_{\text{eff}}(z=z_0)$ [еВ] для пружно деформованої верхньої грані Al ($r_s=2,06a_0$, $u_{xx}=\pm 0,03$) (рис.1.10) [84]. Позитивна і негативна деформації позначені (+) чи (−)

Грань	σ	W	u_{xx}	$d\sigma/du_{xx}$	τ	ΔW	$\Delta v_{\text{eff}}(z_0)$
(111)	946	4,096	+	460	1406	$-0,032$	$-0,103$
			−	400	1346	+0,033	+0,106
(100)	1097	3,780	+	833	1930	$-0,025$	$-0,064$
			−	810	1907	+0,016	+0,069

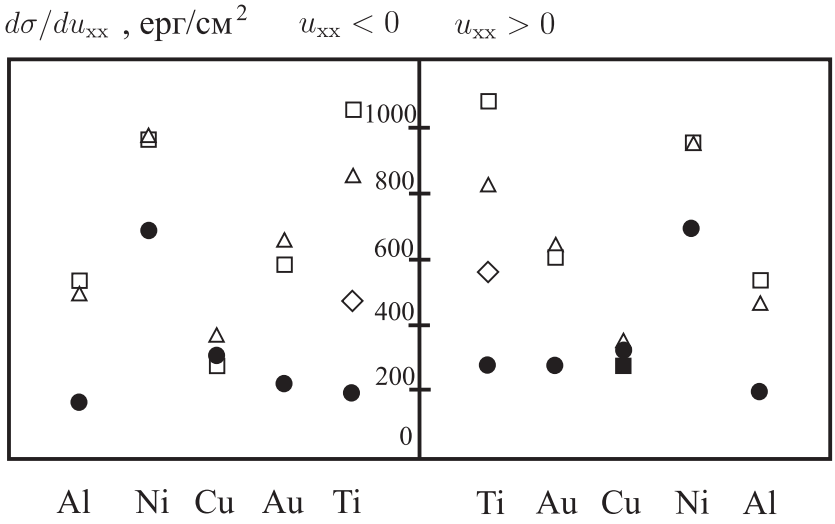


Рис. 1.12. Результати обчислень похідної $d\sigma/du_{xx}$ для існування поверхневого стресу (1.105) [59]. Ліва і права частини рисунка відповідають максимальним значенням стискання $u_{xx} < 0$ і розтягання $u_{xx} > 0$, відповідно: □ – м.ц.к. (100), △ – м.ц.к. (110), • – м.ц.к. (111), ◊ – м.б.ц. (0001)

при розтяганні ΔW визначається негативними змінами у величині обмінно-кореляційної v_{xc} і електростатичної $e\phi$ компонент ефективного потенціалу $v_{\text{eff}} = v_{\text{xc}} + e\phi + \langle \delta v \rangle_{\text{face}}$, а також позитивною зміною величини $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$. Домінуючу роль відіграє зміна $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$, у той час як зміна енергії Фермі зовсім незначна.

На перший погляд, розрахована зміна величини роботи виходу при деформації суперечить експериментальним результатам: робота виходу зростає/убуває при розтяганні/стисканні зразка. Цей висновок спочатку був зроблений на підставі аналізу результатів вимірювання $\Delta\varphi$ і застосування формули (1.87). Виявилося, що це протиріччя удаване. Справа в тому, що методом Кельвіна фіксуються зміни потенціалу поверхні, тому трактування таких вимірювань повинно будуватися не на зміні величини роботи виходу, а на аналізі зміни ефективного потенціалу v_{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 прямий 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'язку рівнянь Кона-Шема. Обчислення, виконані для Al (111) (при $u_{xx} = 0, \pm 0,03$), привели до дуже цікавого результату

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

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

Результати обчислення $\Delta v_{\text{eff}}(z_0)$ наведені в табл. 1.8. Розраховані зміни ефективного потенціала для Al мають той же знак, що й обмірювані зміни значення $\Delta\varphi$. 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 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 невірний результат! Оскільки полікристалічний зразок може бути представлений сукупністю довільно орієнтованих монокристалітів, значення, отримані нами, повинні бути усереднені для порівняння 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 вбік негативних/позитивних значень, коли прикладена сила, яка розтягає/стискає. Результат не залежить від сорту металу і кристалографічного напрямку: зміна значення роботи виходу має ту ж тенденцію, що і $\Delta\varphi$. Виходячи із сказаного, результати, наведені в табл. 1.8 і на рис.1.13, демонструють, що робота виходу зменшується з ростом u_{xx}, а вимірювання, виконані методом Кельвіна, дають не зміну величини роботи виходу при пружній деформації, а зміну потенціалу поверхні.

Які можливі причини анізотропії електронної емісії з різних граней монокристала, яка спостерігається?

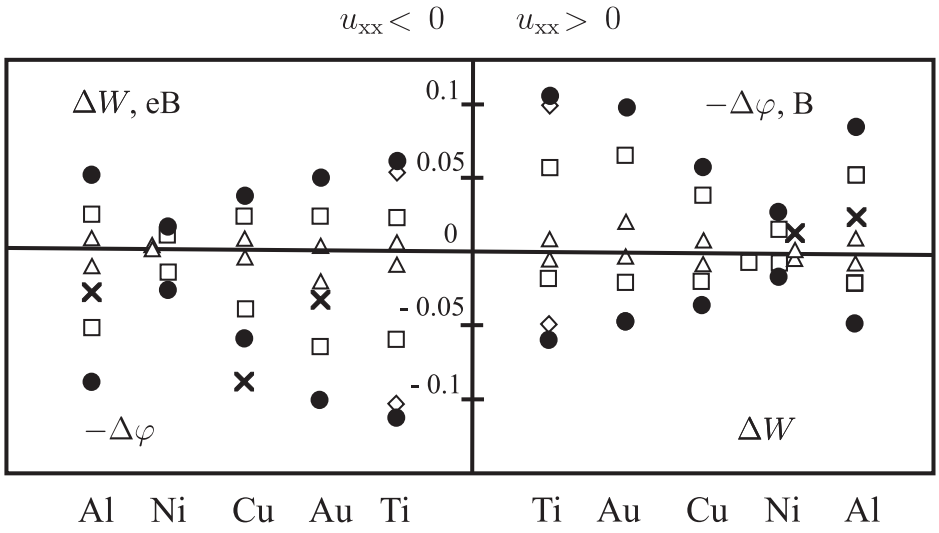


Рис. 1.13. Результати обчислень зміни роботи виходу і контактної різниці потенціалів [59]. Позначення такі же, як і на попередньому рисунку. Експериментальні величини $\Delta\varphi$ (позначені як $\times$) для стиснутих ($u_{xx} = -0.03$) полікристалічних Au, Cu, Al – зразків і для розтягнутих зразків Al ($u_{xx} = +0,03$) і Ni ($u_{xx} = +0,01$)

Густина струму з нагрітого зразка

$$j = CT^2 \exp\{-W/k_B T\}, \tag{1.106}$$

де константа C слабо залежить від сорту металу. Експерименти вказують на анізотропний характер польової емісії. Пояснення зводяться до введення, безперечно, зручного поняття "анізотропії" роботи виходу (наприклад, при дослідженні поверхні тунельним мікроскопом [1]), що не має такої властивості принципово. Можливо "анізотропія" виявляється завдяки ефекту Шотткі, 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 при використанні 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

[1] Встановлено, що збурювання поверхні, внесені скануючим тунельним мікроскопом, призводять навіть до відриву атомів.

вимірювання виконані під час досліджень емісійних характеристик нанотрубок, а невизначеність пов'язана з труднощами точного визначення структури нанотрубки, яка визначає коефіцієнт збільшення електричного поля поблизу емітуючої поверхні. Недавно обмірюні роботи виходу для одношарових нанотрубок методом фотоелектронної спектроскопії. Нанотрубки виготолялись методом лазерної абляції, очищені фільтрацією у присутності ультразвукового опромінення і нанесені методом розпилення на GaAs підкладинку. ЯМР дослідження вказують на випадковий характер розподілу нанотрубок за хіральностями, а відношення числа металевих нанотрубок до напівпровідникових складає приблизно 1:2. Фотоемісійні вимірювання проводилися за кімнатної температури. Роботу виходу автори оцінювали з порівняння спектрів вторинних фотоелектронів для графіту і нанотрубок. Виявилося, що робота виходу одношарових нанотрубок перевищує відповідне її значення для графіту і складає 4,8 еВ. Отриманий в експерименті результат відноситься скоріше до бічної поверхні, у той час як для електронної емісії істотним є значення роботи виходу з області торця.

Зауваження. Для кінцевих кристалів крайові ефекти у першу чергу приводять до еквіпотенціальності поверхні. За визначенням потенціалу іонізації обмеженого зразка електрон потрібно віддалити на нескінченну від нього відстань. З цієї точки зору його IP (як "гігантської молекули") не повинен залежати від напрямку "виходу" електрона через поверхню, оскільки кластер може бути представлений "точкою", яка, однак, має внутрішню структуру. У цьому випадку тензоемісійна частина IP переважно залежить тільки від зміни електронної густини в об'ємі кластера, яка визначається значенням різниці потенціалів. Тому під час ізотропного розширення, тобто із зменшенням електронної густини, робота виходу зменшується, як це і спостерігається під час переходу від металу до металу лужної групи, наприклад від Na до Cs.

Зробимо тепер оцінки для однозаряджених кластерів Al у відповідності з виразом

$$IP = W(u_{xx}) + e^2/2R = W(0) + \Delta W(u_{xx}) + e^2/2R, \qquad (1.107)$$

де R – радіус сфери об'єму, еквівалентного вихідному кристалу. Виявляється, що під час ізотропного розширення ($u_{xx} = +3\%$) роз-

мірний кулонівський і тензоемісійний ефекти компенсують один одного, якщо число атомів у кластері $N \simeq 300$, а при стисканні вони, навпаки, підсилюють один одного.

Кластери (частинки) можуть бути деформовані при напилюванні на підкладинку або в процесі взаємного заряджения в ультрадисперсній системі при вирівнюванні їхніх хімічних потенціалів за рахунок електрострикції. У наступному параграфі буде досліджуватися питання про граничні заряди, які можуть вмістити металеві частинки, і які визначають їх "кулонівський вибух".

Практична частина

Розрахунок роботи виходу електронів і поверхневої енергії металів прямим варіаційним методом

Використовується атомна система одиниць.

Звернемося до розгляду моделі однорідного тла для поверхні металу (модель нестабільного желе, Jellium model). Це поверхневий аналог моделі, яка широко використовується для вивчення об'ємних властивостей простих металів, зона провідності яких формується з $s-$ і $p-$ атомних рівнів.

Розглянемо випадок нескінченного кристала у припущенні, що заряд ґратки іонів рівномірно розмазаний по усьому об'єму і утворює однорідне позитивне тло із густиною $\bar{n}$, що різко обривається на координатній площині ZY.

Густина $\bar{n}$ - це середня густина позитивного заряду іонної ґратки; зручною одиницею її вимірювання є радіус r_s, зумовлений формулою:

$$\frac{4}{3}\pi\, r_s^3 \equiv \bar{n}^{-1}.$$

r_s змінюється від 2 до 6 a_0 (a_0 – борівський радіус).

Для однорідного металу повна неелектростатична енергія

$$G = \bar{g}V,$$

де V – об'єм металу, $\bar{g}$ - об'ємна густина неелектростатичної енергії однорідного електронного газу, що виглядає як:

$$\bar{g} \equiv g(\bar{n}).$$

У наближенні локальної густини повна енергія металу з урахуванням поверхні є

$$E = G + E_q = S \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx\, g(n(x)) + E_q,$$

де E_q - електростатична енергія взаємодії електронів та іонів.

Об'ємна густина енергії складається з наступних складових:

$$g(n) = g_t(n) + g_{ex}(n) + g_{cor}(n) + g_g(n),$$

де $g_t(n)$ - об'ємна густина кінетичної енергії електронів; $g_{ex}(n)$ - об'ємна густина обмінної енергії електронів; g_{cor} - об'ємна густина кореляційної енергії електронів; $g_g(n)$ - градієнтна поправка Вейцзеккера для кінетичної енергії електронів.

$$E_q = S\frac{1}{2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx\, \varphi(x)\,(n(x) - \rho(x)) = S\,\sigma_q,$$

де $\varphi(x)$ - електростатичний потенціал. Електростатичний потенціал визначається рівнянням Пуассона.

Рівняння Пуассона записується як

$$\nabla^2\varphi(r) = -\frac{4\pi\, e}{\varepsilon_0}\left(n\,(r) - \rho\,(r)\right).$$

Розглядається одномірна задача, у якій вісь x нормальна до поверхні, а початок координат знаходиться на межі металу. Використовується модель желе:

$$\rho\,(x) = \bar{n}\,\theta(-x),$$

$\theta(-x)$ – одинична сходинкова функція Хевісайда.

Для потенціала межовими умовами будуть

$$\left.\frac{dn\,(x)}{dx}\right|_{x=\pm\infty} = 0,$$

і

$$\left.\frac{d\rho\left(x\right)}{dx}\right|_{x=\pm\infty}=0,$$
$$n\left(x\right)|_{x=-\infty}\equiv n(-\infty)\equiv\bar{n},$$
$$\varphi\left(-\infty\right)=\bar{\varphi},$$
$$\varphi\left(\infty\right)=0,$$
$$\left.\frac{d\varphi\left(x\right)}{dx}\right|_{x=\pm\infty}=0.$$

Уведемо константу

$$C=\frac{4\pi e}{\varepsilon_0}$$

в системі СІ, у атомній системі одиниць $C=4\pi$.

Одномірне рівняння Пуассона:

$$\Delta\varphi\left(x\right)=-C\left(n\left(x\right)-\rho\left(x\right)\right),$$

де $\Delta=\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2$ – оператор Лапласа.

Проінтегруємо обидві частини рівняння від $-\infty$ до x':

$$\int\limits_{-\infty}^{x'}\frac{d^2\varphi\left(x\right)}{dx^2}dx=-C\int\limits_{-\infty}^{x'}\left(n\left(x\right)-\rho\left(x\right)\right)\,dx.$$

Перетворимо спочатку ліву частину:

$$\int\limits_{-\infty}^{x'}\frac{d^2\varphi\left(x\right)}{dx^2}dx=\int\limits_{-\infty}^{x'}\frac{d}{dx}\left(\frac{d\,\varphi\left(x\right)}{dx}\right)\,dx=\int\limits_{-\infty}^{x'}d\left(\frac{d\,\varphi\left(x\right)}{dx}\right)=\left.\frac{d\,\varphi\left(x\right)}{dx}\right|_{-\infty}^{x'}=\frac{d\,\varphi\left(x\right)}{dx},$$

і проінтегруємо її другий раз:

$$\int\limits_{-\infty}^{x'}\frac{d\,\varphi\left(x\right)}{dx}dx=\varphi\left(x\right)-\bar{\varphi}.$$

Проінтегруємо тепер праву частину. Її інтегрування проведемо по частинам. Отримуємо:

$$\varphi(x)=\bar{\varphi}-C\int\limits_{-\infty}^{x}dx'\;\;\left(x-x'\right)\left(n\left(x'\right)-\rho\left(x'\right)\right),$$

$$\bar{\varphi} = -C \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dx\,[n(x) - \rho(x)].$$

Це розв'язок одномірного рівняння Пуассона для плоскої металевої поверхні.

У такий спосіб

$$\sigma_j = \sigma_q + \sigma_t + \sigma_g + \sigma_{ex} + \sigma_{cor}.$$

Для кінетичної енергії можна записати

$$g_t(n) = \frac{3}{10} k_F^2 n,$$

де $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ - імпульс Фермі, $E_F = k_F^2/2$ (в атомних одиницях Хартрі).

$$\sigma_t = \int\limits_{-\infty}^{0} dx\,[g_t(n(x) - g_t(\bar{n})] + \int\limits_{0}^{\infty} dx g_t(n(x)),$$

для градієнтної поправки

$$g_g = \frac{1}{72} \frac{|\nabla n|^2}{n},$$

$$\sigma_g = \frac{1}{72} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx \frac{|\nabla n|^2}{n},$$

для обмінної енергії

$$g_{ex} = -\frac{3}{4\pi} k_F n,$$

$$\sigma_{ex} = \int\limits_{-\infty}^{0} dx\,[g_{ex}(n(x) - g_{ex}(\bar{n})] + \int\limits_{0}^{\infty} dx g_{ex}(n(x)),$$

для кореляційної енергії

$$g_{cor} = -[0.0474 + 0.0155 \ln(k_F)]n,$$

$$\sigma_{cor} = \int\limits_{-\infty}^{0} dx\,[g_{cor}(n(x) - g_{cor}(\bar{n})] + \int\limits_{0}^{\infty} dx g_{cor}(n(x)).$$

Для знаходження оптимального виду функції $n(x)$ застосуємо варіаційний метод. Він полягає в завданні $n(x)$ параметричним рівнянням із варіаційним параметром b, а потім із наступною мінімізацією повної енергії по цьому параметру.

Нехай

$$n(x) = \bar{n} \begin{cases} 1 - \frac{1}{2}e^{bx}, \, x \leq 0 \\ \frac{1}{2}e^{-bx}, \, x > 0 \end{cases}$$

де величина b^{-1} приблизно дорівнює товщині поверхневого шару.

Тоді для електростатичного потенціалу маємо:

$$\varphi(x) = -\frac{4\pi\,\bar{n}}{b^2} \begin{cases} (1 - \frac{1}{2}e^{bx}), \, x \leq 0 \\ \frac{1}{2}e^{-bx}, \; x > 0 \end{cases},$$

$$\sigma_q = C_q \frac{\bar{n}^2}{b^3}.$$

Для кінетичної енергії

$$\sigma_t = C_t \frac{\bar{n}^{5/3}}{b}.$$

Для градієнтної поправки

$$\sigma_g = C_g \bar{n}\, b.$$

Для обміну

$$\sigma_{ex} = C_{ex} \frac{\bar{n}^{4/3}}{b}.$$

Для кореляції

$$\sigma_{cor} = C_{cor} \frac{\bar{n}}{b}.$$

Варіаційний параметр b знаходиться з принципу мінімізації поверхневої енергії. При оптимальному розподілі густини $n(x)$ значення менше, ніж при будь-якому іншому розподілі густини електронів. Для цього потрібно побудувати залежність $\sigma_j(b)$.

У моделі стабільного желе (Stabilized Jellium model) поверхнева енергія є

$$\sigma_{sj} = \sigma_j + \langle \delta V \rangle_{WS} \int\limits_{-\infty}^{0} dx \;\; [n\,(x) - \bar{n}],$$

де

$$\langle \delta V \rangle_{WS} = -\bar{n} \frac{d\varepsilon_j(\bar{n})}{d\bar{n}},$$

де $\varepsilon_j = g_j/\bar{n}$ – енергія на 1 електрон. Потенціал $\langle \delta V \rangle_{WS}$ враховує дискретність іонів і електрон-іонну взаємодію в псевдопотенціальному наближенні.

$$g(\bar{n}) = g_t(\bar{n}) + g_{ex}(\bar{n}) + g_{cor}(\bar{n}) + g_g(\bar{n}).$$

Потім потрібно побудувати залежність $\sigma_{sj}(b)$.

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 нестабільного желе:

$$W_j = -\bar{\varphi} - \frac{d\,\bar{g}}{d\,\bar{n}}.$$

У моделі стабільного желе:

$$W_{sj} = W_j - \langle \delta V \rangle_{WS}.$$

Для розрахунків роботи виходу потрібне значення параметра b, яке відповідає мінімуму залежностей $\sigma_j(b)$ і $\sigma_{sj}(b)$, відповідно.

Підказка:

Використовуючи рівняння

$$\sigma_j = C_q \frac{\bar{n}^2}{b^3} - C_t \frac{\bar{n}^{5/3}}{b} + C_{ex} \frac{\bar{n}^{4/3}}{b} + C_{cor} \frac{\bar{n}}{b} + C_g\, \bar{n}\, b,$$

знайти мінімум залежності $\sigma_j(b)$ і $\sigma_{sj}(b)$ при заданому $\bar{n}$ для кожного варіанта. Коефіцієнти $C_{q,t,ex,corr,g}$ легко розрахувати у Mathcad.

Значення $\sigma_j(b)$ і $\sigma_{sj}(b)$ у мінімумі порівняти з експериментальними значеннями поверхневого натягу. Побудувати графік $\sigma_j, sj(b)$ при заданому $\bar{n}$. Значення параметру b, який відповідає мінімуму (мінімальне значення σ) і є тим, яке необхідно порівнювати з експериментом) необхідно для розрахунку роботи виходу, яку теж необхідно порівняти з експериментом.

Програма розрахунків "Surface.mcd" додається:

Розрахунок для Cs, у якого $r := 5.63$.
Густина іонів:

$$n := \frac{1}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}$$

$$n = 1.338 \cdot 10^{-3}$$

Розподіл електронної густини:

$$nn(x) := \begin{vmatrix} \left(n \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \cdot e^{x}\right)\right) & if x < 0 \\ \left(n \cdot \frac{1}{2} \cdot e^{-x}\right) & otherwise \end{vmatrix}$$

$kf(x) := (3 \cdot \pi^2 \cdot nn(x))^{\frac{1}{3}}$ - імпульс Фермі
$gt(x) := \frac{3}{10} \cdot kf(x)^2 \cdot nn(x)$ - об'ємна густина кінетичної енергії електронів
Кінетична енергія електронів:

$$st := \frac{\left(\int_{-\infty}^{0} \left(gt(x) - \frac{3}{10} \cdot (3 \cdot \pi^2 \cdot n)^{\frac{2}{3}} \cdot n\right) dx + \int_{0}^{\infty} gt(x)\, dx\right)}{n^{\frac{5}{3}}}$$

$$st = -1.642$$

Градієнтна поправка:

$$sg := \frac{\frac{1}{72} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\left(\left|\frac{d}{dx} nn(x)\right|\right)^2}{nn(x)} dx}{n}$$

$$sg = 9.627 \cdot 10^{-3}$$

$gx(x) := \frac{-3}{4 \cdot \pi} \cdot kf(x) \cdot nn(x)$ - об'ємна густина обмінної енергії електронів
Обмінна енергія електронів:

$$sx := \frac{\left(\int_{-\infty}^{0} \left(gx(x) + \frac{3}{4 \cdot \pi} \cdot (3 \cdot \pi^2 \cdot n)^{\frac{1}{3}} \cdot n\right) dx + \left(\int_{0}^{\infty} gx(x)\, dx\right)\right)}{n^{\frac{4}{3}}}$$

$$sx = 0.2502$$

$gcor(x) := -nn(x) \cdot (0.00474 + 0.0155 \cdot ln(kf(x)))$ - об'ємна густина кореляційної енергії електронів
Кореляційна енергія електронів:

$$scor := \frac{-0.0052 \cdot n \cdot \int_{-\infty}^{0} ln\left(1 - \frac{1}{2} \cdot e^{x}\right) dx + 0.0026 \cdot n \cdot \int_{-\infty}^{0} ln\left(3 \cdot \pi^{2} \cdot n \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \cdot e^{x}\right)\right) \cdot e^{x} dx}{n} -$$
$$- \frac{\int_{0}^{\infty} 0.0026 \cdot n \cdot ln\left(\frac{3 \cdot \pi^{2} \cdot n}{2} \cdot e^{-x}\right) \cdot e^{-x} dx}{n}$$

$$scor = 6.632 \cdot 10^{-3}$$

Електростатична енергія електронів:

$$sqq := \frac{\frac{1}{2} \cdot \int_{-\infty}^{0} -4 \cdot \pi \cdot n \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \cdot e^{x}\right) \cdot \left(\frac{-n}{2} \cdot e^{x}\right) dx + \frac{1}{2} \cdot \int_{0}^{\infty} -4 \cdot \pi \cdot n \cdot \frac{1}{2} \cdot e^{-x} \cdot nn\left(x\right) dx}{n^{2}}$$

$$sqq = 1.571$$

Розрахунок поверхневої енергії електронів:

$$\sigma t\left(b\right) := -st \cdot \frac{n^{\frac{5}{3}}}{b}$$

$$\sigma g\left(b\right) := sg \cdot n \cdot b$$

$$\sigma ex\left(b\right) := sx \cdot \frac{n^{\frac{4}{3}}}{b}$$

$$\sigma cor\left(b\right) := scor \cdot \frac{n}{b}$$

$$\sigma q\left(b\right) := sqq \cdot \frac{n^{2}}{b^{3}}$$

Енергія нестабільного желе:

$$\sigma j\left(b\right) := \sigma t\left(b\right) + \sigma g\left(b\right) + \sigma ex\left(b\right) + \sigma cor\left(b\right) + \sigma q\left(b\right)$$

$$\sigma s\left(b\right) := -\frac{n}{b} \cdot \left(0.0026 + \frac{1}{8 \cdot \pi} \cdot \left(3 \cdot \pi^{2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{10} \cdot \left(3 \cdot \pi^{2}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}}\right)$$

Енергія стабільного желе:

$$\sigma sj\left(b\right) := \sigma j\left(b\right) + \sigma s\left(b\right)$$

Знаходимо мінімум поверхневої енергії - це нуль похідної поверхневої енергії. Похідна поверхневої енергії:

$$F(b) := st \cdot \frac{n^{\frac{5}{3}}}{b^2} + sg \cdot n - sx \cdot \frac{n^{\frac{4}{3}}}{b^2} - scor \cdot \frac{n}{b^2} - sqq \cdot 3 \cdot \frac{n^2}{b^4} + \\ + \frac{n}{b^2} \cdot \left(0.0026 + \frac{1}{8 \cdot \pi} \cdot \left(3 \cdot \pi^2\right)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{10} \cdot \left(3 \cdot \pi^2\right)^{\frac{2}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}}\right)$$

Знаходимо графічно нуль похідної...

$$b2 := 0, 0.01..4$$

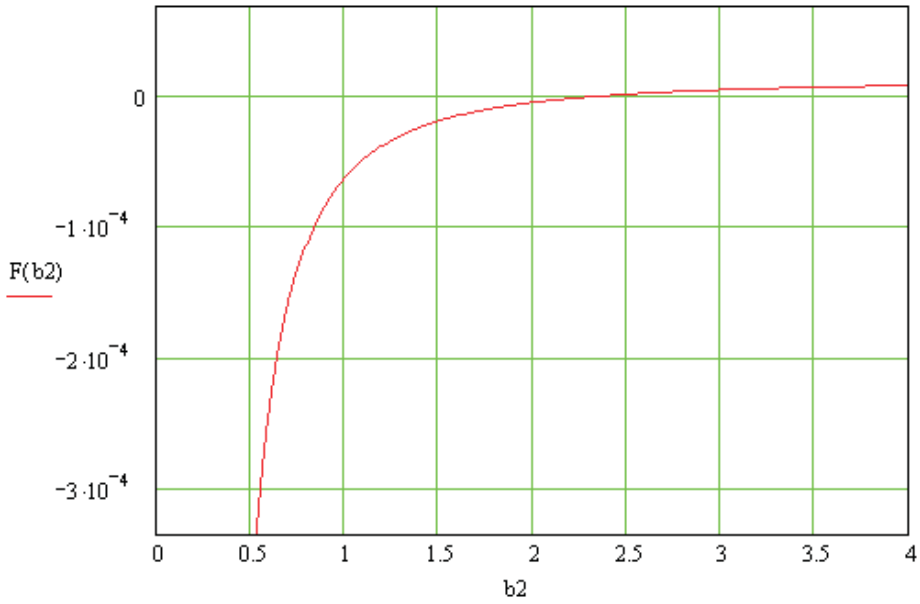


Рис. 1.14. MathCard-Surface

Знаходимо чисельно нуль похідної...
$b := 2$ - початкове наближення

$$b1 := root(F(b))$$

$$b1 = 2.24$$

Поверхнева енергія при знайденому параметрі:

$$\sigma sj(b1) = 5.872 \cdot 10^{-5}$$

Робота виходу електронів:

$$Wsj := \left(0.095 - 2 \cdot \left(0.0026 + \frac{1}{8 \cdot \pi} \cdot \left(3 \cdot \pi^2\right)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{10} \cdot \left(3 \cdot \pi^2\right)^{\frac{2}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}}\right)\right) \cdot 27.21$$

$$Wsj = 2.338$$

Основні питання до розділу:

1) Яка загальна концепція методу функціоналу густини неоднорідного електронного газу (концепція Хоенберга-Кона-Мерміна)?
2) В чому полягають удосконалення методів Томаса-Фермі та Хартрі-Фока?
3) Дати визначення питомої поверхневої енергії та роботи виходу електронів.
4) Описати протиріччя експериментальних і теоретичних досліджень розмірної залежності поверхневого натягу краплі.
5) Дати визначення енергії утворення вакансії та теплоти випаровування атомів.
6) Сформулювати правило Френкеля-Ленгмюра. Дати визначення способу Фогельсбергера для перевизначення еквімолекулярної поверхні краплі.
7) Дати визначення роботі виходу позитрона з металу. Вказати на відмінності від роботи виходу електронів.
8) У чому полягає суть позитронної діагностики?
9) У чому полягає проблема вимірювання методом Кельвіна роботи виходу електронів?
10) Пояснити помилковість поняття анізотропії роботи виходу.

Розділ 2

Загальні відомості про квантові точки і кластери

2.1 Утворення острівців за допомогою тунельного мікроскопу

Інтерес до досліджень нанорозмірних структур викликаний загальною тенденцією, спрямованою на мініатюризацію електронних пристроїв. Однак існує і фундаментальна причина, пов'язана з електронними властивостями наноструктур, які відрізняються від властивостей об'ємних матеріалів наявністю ефектів просторового квантування.

Залежність зонної структури об'єкта від його розміру може бути використана для істотного розширення області 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 зміни початкових стадій росту. В основі природних механізмів, які використовують ці методи, лежать спонтанне зародження і зростання, які дозволяють варіювати геометричні розміри наноструктур тільки в певних межах. Ці методи є ефективними для створення масивів наноструктур. Для створення ж одиночних нанооб'єктів у заданому місці розташування потрібен пошук методів адресної модифікації морфології поверхні з використанням додаткових технічних засобів, таких, як сканування поверхні за допомогою електронних пучків і мікрозондів.

Численними дослідженнями було показано, що *скануючий тунельний мікроскоп* (СТМ) є ефективним інструментом не тільки для дослідження морфології й атомної структури поверхонь, але також і для прямого створення нанорозмірних структур [101]. Унікальні можливості СТМ були продемонстровані при модифікації поверхонь металів, а саме при створенні таких структур, як "квантовий корал"(рис. 2.1).

Особливістю цих експериментів є використання дуже низьких температур зразка. Це пов'язано з рухливістю адатомів при більш високих температурах. Перенос атомів здійснюється як уздовж поверхні – латеральне переміщення, так і між зразком і зондом СТМ – вертикальне перенесення.

Експеримент і теорія з латерального переміщення вказують на виникнення "підстроювання" хімічних зв'язків між зондом і ада-

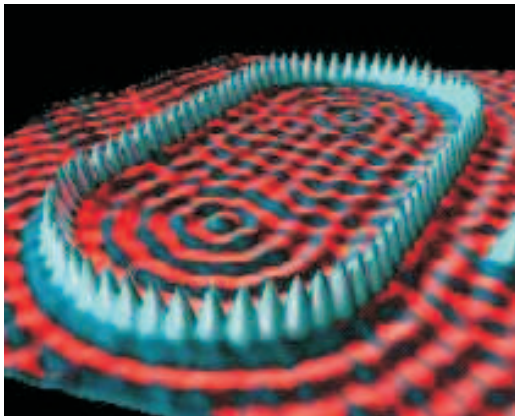
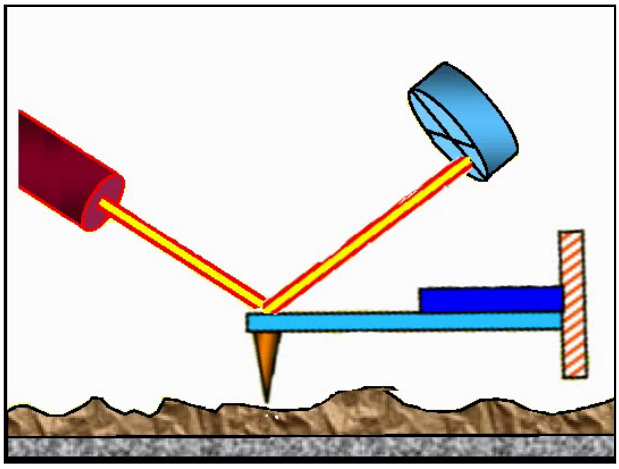


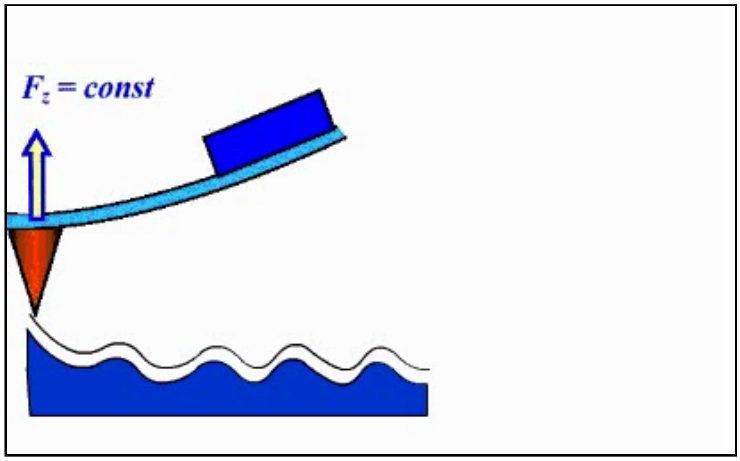
Рис. 2.1. Зображення "квантового коралу" – сукупності квантових точок (або домішкових атомів) на поверхні. Показано також хвилі де-Бройля

томом, тоді як при вертикальному перенесенні важливу роль відіграє порушення вібрації зв'язків адатом-підкладинка за рахунок непружного електронного тунелювання. Поверхні напівпровідників завдяки ковалентним зв'язкам є термічно більше стійкими, що дозволяє проводити їхню модифікацію при кімнатній температурі.

$\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla$

АНІМАЦІЯ: (STM, AFM) *Схеми роботи скануючого тунельного мікроскопу (STM) та атомного силового мікроскопу (AFM).*





$\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle$

Ямки або опуклості (острівці) були сформовані на поверхні зразків за допомогою зонда СТМ при прикладенні між ними імпульсів напруги, звичайно мілісекундної тривалості. Імпульси подаються в моменти, коли зонд СТМ підводиться до поверхні зразка до відстані в 3$\mathring{A}$. Під дією імпульсу напруги величиною ≈ 3 В поверхня модифікується завдяки хімічній і механічній взаємодії атомів зонда і зразка. При подачі більш високих напруг в інтервалі $4-6$ В в режимі постійного тунельного струму СТМ, коли відстань між зразком і зондом становить величину приблизно $0,6-0,8$ нм, спостерігається видалення атомів з поверхні зразка кремнію. Видалення відбувається через утворення і перенесення позитивних або негативних іонів під дією сильного електричного поля СТМ. Цей процес був використаний для створення канавок шириною кілька нанометрів на поверхні кремнію.

Крім переносу атомів між зразком і зондом СТМ відбувається і переміщення адатомів уздовж поверхні зразка вслід за рухом зонда. Таке переміщення зумовлене наявністю градієнта електричного поля і відбувається у напрямку до місця більш сильного поля, тобто до центру взаємодії зразка і зонда. Модифікація поверхні зразка за допомогою зонда СТМ може здійснюватися і без подання напруги, тобто при механічному контакті зонда і зразка.

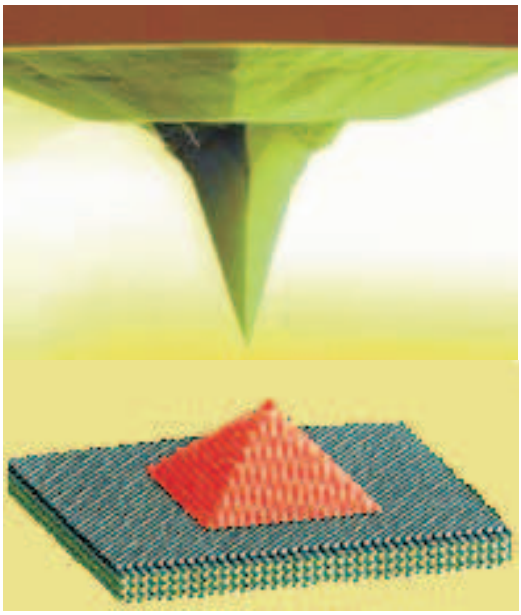


Рис. 2.2. Зонд тунельного мікроскопу і напівпровідниковий острівець

Зонд СТМ автоматично наближається до зразка на близьку відстань (рис. 2.2) в режимі роботи СТМ при нульовій напрузі зсуву і заданих більших величинах тунельного струму. Бажана модифікація поверхні при використанні останніх методів відбувається тільки з деякою ймовірністю через можливу зміну хімічного складу і форми вістря зонда після кожного акту взаємодії. Безперервний перенос атомів відбувається під дією сильного електричного поля СТМ при подачі підвищеної стаціонарної напруги зсуву між зондом і зразком. Результат взаємодії зразка і зонда залежить від полярності прикладеної напруги.

При негативній напрузі на вістрі поверхневі атоми зразка переміщуються до “центру” взаємодії, створюючи тривимірний острівець розміром близько 10 нм. На відміну від методів, що базую-

ться на прикладенні імпульсів напруги, при яких за імпульс переноситься невеликий кластер атомів, методи, що використовують підвищені стаціонарні напруги зсуву, створюють процес безперервного переносу атомів з постійною швидкістю. Швидкість переміщення визначається величиною як заданого тунельного струму, так і прикладеної напруги. Скануванням поверхні зондом СТМ у режимі безперервного переміщення атомів можуть бути створені *лінії* на поверхні зразка. Процес переміщення атомів може бути описаний розмірним співвідношенням між швидкістю переміщення, величиною напруги зсуву і ефективним дипольним моментом атомів на поверхні. Це співвідношення дозволяє зробити оцінку величин ефективних дипольних моментів, а також енергій взаємодії між цими дипольними моментами і прикладеним електричним полем.

Додаткову інформацію про механізм переносу атомів отримують при вивченні 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 у випадку, коли поверхня кремнію вкрита плівкою оксиду кремнію. У перенос втягуються не тільки атоми шарів, нанесених на оксид, але й атоми самого оксиду, а також атоми кремнію після видалення оксиду. Даний ефект дозволяє створювати *вікна кремнію* в оксиді кремнію за допомогою зонда СТМ при кімнатній температурі зразка.

Наведені в [101] експериментальні дані отримані на унікальній надвисоковакуумній установці, камера молекулярно-променевої епітаксії якої містить СТМ, надвисоковакуумну пушку скануючого відбивного електронного мікроскопа, детектор вторинних електронів і детектор дифракції швидких електронів. Розташування зонда СТМ і електронної пушки дозволяло використовувати їх для одночасного сканування поверхні зразка і спостереження на екрані стану вістря зонда і його маніпуляцій на поверхні зразка.

Утворення острівців Si. Взаємодія зразка Si(111) і зонда СТМ у режимі постійного тунельного струму призводить до переміщення атомів зразка в напрямку до центра взаємодії. Переміщення відбувається при підвищеній негативній напрузі зсуву в діапазоні $5,5-10$ В, прикладеній до зонда, і при відносно малих тунельних струмах < 1 нА. У результаті переміщення на поверхні зразка утвориться

тривимірний острівець, розмір якого залежить від часу взаємодії, що звичайно становить від 1 до 60 с. Після створення острівця його форма і розмір фіксуються записом зображення поверхні зразка за допомогою СТМ.

На рис. 2.3 наведені дані для острівців кремнію, вирощених при різних електричних напругах. Кожен острівець має індивідуальну форму, що трохи відрізняється від форми інших острівців. Хоча утворення острівців спостерігалося в широкому діапазоні напруг $5,5 - 10$ В, острівці приблизно однієї форми виходили тільки при $7 - 10$ В. Як видно з рис. 2.3, розкид острівців за висотою становив менше 20 %. Острівці, вирощені при -9 В, мали висоту близько 3 нм і діаметр основи ~ 9 нм. Такі параметри відповідають геометричному фактору $\sim 0,3$, зумовленому як відношення висоти острівця до розміру його основи. Ця величина приблизно у два рази більша, ніж в острівців кремнію, створених за допомогою високотемпературного СТМ. При взаємодії зонда і зразка Si(111) при підвищених температурах утворювався острівець у формі скошеної піраміди із гранями {311} на бокових сторонах. Цікаво відзначити, що така ж пірамідальна форма острівців спостерігається й у випадку гетероепітаксії германію на поверхні Si(111) при покриттях германію вище покриттів переходу від двовимірного до тривимірного росту. Велике розходження у формі острівців свідчить про різний механізм їх утворення на зразках при кімнатній і при підвищеній температурах. Відпал зразка при 700 С на протязі 5 хвилин призводив до зменшення острівців (рис. 2.3*в*), але при 900 С острівці повністю розтікалися по поверхні.

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 повинен бути гострішим, ніж острівець. При цьому вимірювання висоти острівця не залежить від форми зонда СТМ. СТМ-зображення виявили, що поверхня навколо острівців має розупорядковану атомну структуру, у якій відсутня частина атомів поверхневого шару. Ці дані показують, що кремній для утворення острівців береться із широкої області навколо них, а відсутність більших змін морфології поверхні свідчить про перенос кремнію переважно за допомогою окремих атомів.

Зростання острівців кремнію під дією зонда СТМ залежить від величини тунельного струму. Добре відтворене зростання острівців спостерігається при порівняно малих тунельних струмах ($< 0,5$ нА). При більших тунельних струмах висота острівців у середньому збільшується з ростом тривалості взаємодії між зразком і зон-

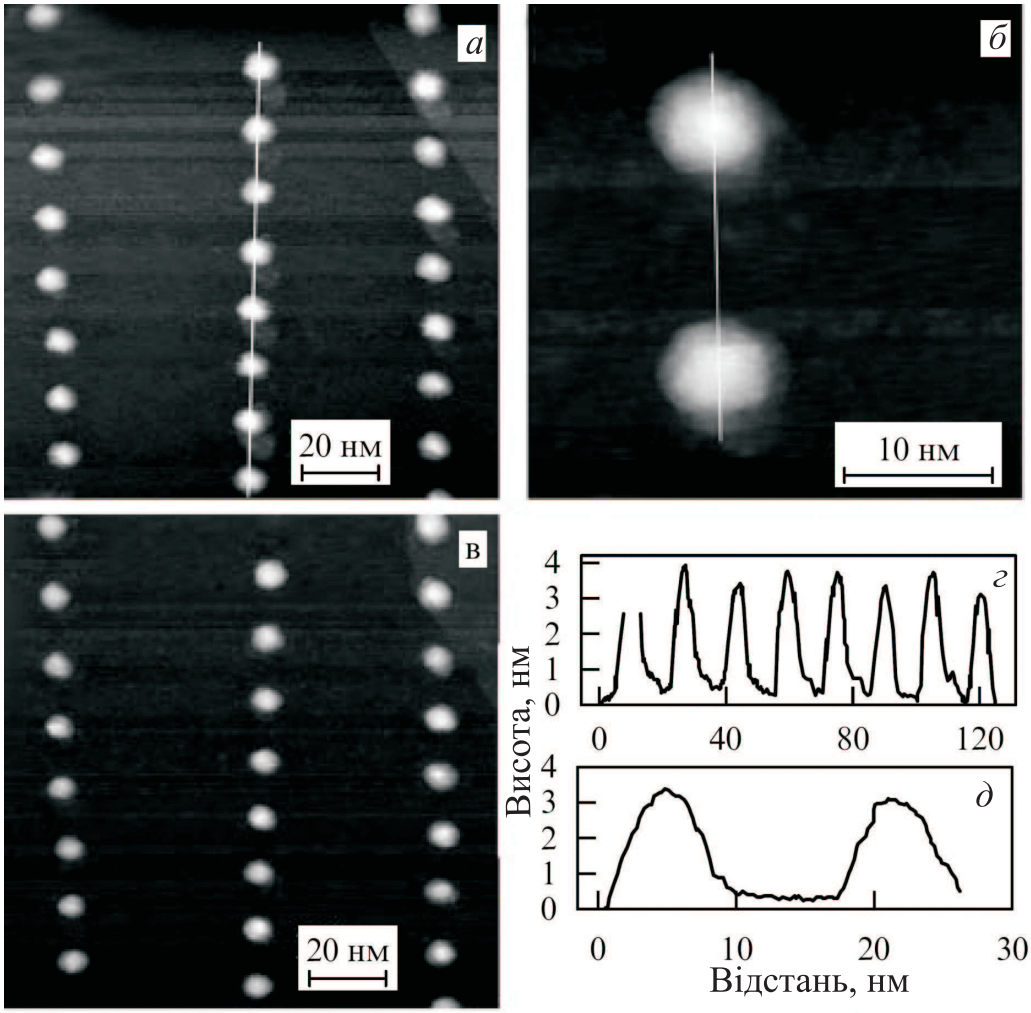


Рис. 2.3. (*а*) Острівці кремнію, вирощені на поверхні Si(111) при постійному тунельному струмі величиною 0,3 нА і трьох напругах: -9; -9,5 і -10 В. Кожен острівець створювався протягом 7 с. (*б*) Збільшене зображення двох острівців з лівого ряду. (*в*) Зображення тієї ж ділянки поверхні, що і на (*а*) після відпалу зразка протягом 5 хв при 700 С. (*г*, *д*) Профілі поверхні уздовж білих ліній, що проходять по острівцях на рис. *а* і *б*, відповідно

дом, однак це збільшення не є монотонним. Зворотний зв'язок СТМ спрямований на підтримку постійної величини тунельного струму через зміну відстані між зондом і зразком. В умовах роботи зворотного зв'язку виникнення флуктуацій тунельного струму викликає появу механічних вібрацій зонда СТМ у напрямку до поверхні зразка. Така вібрація зонда спостерігалася за допомогою скануючого електронного мікроскопу. Вібрація може призвести до механічного контакту зонда і зразка, а потім і до утворення ямки на поверхні зразка. Відзначимо, що перенос матеріалу при механічному контакті розглядався авторами декількох робіт для пояснення появи горбків і ямок на поверхні зразка після прикладенні імпульсної напруги між зондом, виготовленим із Au, і зразком Si.

У випадку негативної напруги (на зонді) на поверхні зразка спостерігається утворення острівця, як описано вище, тоді як при позитивній напрузі на поверхні утвориться невелике поглиблення – в цьому випадку в результаті переносу атомів із зразка на вістря зонда на ньому ріс острівець. Ці факти дозволяють розмежувати роль таких процесів, як випаровування атомів у вигляді іонів і поверхнева дифузія, спрямована до центру взаємодії. Утворення острівця на зразку при негативній напрузі, а також ріст голки на поверхні вістря зонда при позитивній напрузі свідчать про те, що швидкість переносу негативних іонів вища, ніж позитивних. Таке ж явище виявлено при вивченні поводження атомів ксенону в електричному полі СТМ, де напрямок переносу ксенону завжди збігався з напрямком потоку електронів між зразком і зондом. Відзначимо, що утворення наноструктур під дією зонда СТМ при використанні такого газу, як силан, відбувається стабільно при негативних напругах зсуву зонда.

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. При однаковій тривалості взаємодії між зразком і зондом розмір острівців був більшим при більших напругах зсуву. Острівці Ge мають геометричний фактор близько 0,2. Ця величина приблизно у два рази вище, ніж геометричний фактор тривимірних острівців германію, що утворюються при гетероепітаксії германію на поверхні Si(111) при покри-

ттях германієм більших, ніж покриття, достатнє для переходу від двовимірного до тривимірного росту. Значне розходження у формі острівців показує, 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 же механізмом, як у кремнії. Про це також свідчать й інші експериментальні дані.

2.2 Експериментальні методи отримання і дослідження кластерів

На сьогоднішній день фізика кластерів є одним з перспективних напрямків сучасної фізики. Під терміном "кластер" розуміють атомну агрегацію, яка містять від декількох одиниць до декількох десятків і сотень тисяч атомів. Кластери часто називають "новою фазою речовини", оскільки завдяки дискретній структурі енергетичних рівнів і великому значенню відношення поверхня/об'єм, вони виявляють нові властивості, відмінні як від властивостей окремих атомів, з яких вони складаються, так і від властивостей масивної речовини. Фізичні властивості кластерів залежать від типу і від кількості складових атомів [9]. Зменшення інтенсивності розмірних залежностей зі збільшенням кількості атомів у кластері свідчить про перехід матеріалу з кластерного стану в масивний. Розуміння закономірностей цих залежностей дозволяє не лише отримувати фундаментальні знання, але й використовувати ці знання в прикладних цілях.

Серед кластерів простих речовин особливе місце займають кластери металів, що пояснюється особливостями їх електронної структури і відносною простотою отримання. При цьому дослідження їх електронних і оптичних властивостей, процесів утворення, взаємодії і розпаду супроводжується застосуванням до них досить наочних теоретичних моделей і вже існуючих методів розрахунків. В металевих кластерах з декількох атомів може реалізовуватися як ковалентний, так і металевий зв'язок. Металеві кластери є важливим прикладом кінцевої Фермі-системи і за своїми властивостями багато в чому аналогічні атомним ядрам [10].

Металеві кластери мають перспективи використання в якості ключового елемента в приладах нано- і оптоелектроніки, масиви розмірно-селективних кластерів представляють інтерес для біотехнологій, гетерогенного каталізу. З точки зору практичного використання цікавими також є кластерні пучки та їх застосування в процесах напилення тонких плівок, обробки поверхонь, отримання нових матеріалів, зокрема, композитів з упровадженою кластерною фазою.

2.2.1 Методи отримання кластерних пучків

За умов термодинамічної рівноваги газ або пара завжди містить певну кількість кластерів. В основному, 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. На сьогодні застосовуються різні методи отримання кластерних пучків, класифікація яких має умовний характер, оскільки доволі часто використовується їх комбінація.

Агрегація газу. Суть методу агрегації газу наступна: твердий або рідкий матеріал випаровується в середовище, яке представляє собою холодний газ. Речовина випаровується або в спеціальних печах, або в дуговому розряді, використовуються також імпульсні розряди. Атоми або молекули випаровуваної речовини охолоджуються за рахунок зіткнень з частинками холодного газу. Як результат має місце конденсація випаровуваних частинок і утворення кластерів. Методом агрегації газу отримують кластери великого розміру ($N \leqslant 10000$). N – число атомів, з яких складається кластер.

Кластер металу визначимо як Me_N ("Me" – від слова "Metal").

Ерозія поверхні. В цьому методі застосовується видалення атомів або молекул з поверхні твердого тіла або рідини за рахунок зіткнення з поверхнею важких іонів, впливу інтенсивного лазерного випромінювання, імпульсного дугового розряду або електричного поля високої напруги.

Іонне розпилення. В основі методу розпилення лежать процеси, які мають місце при зіткненні важких високоенергетичних іонів з твердою мішенню. В якості мішені використовується твердий (за-

морожений) газ або рідина. Зіткнення високоенергетичного іона з поверхнею викликає розпилення мішені. Потік розпиленої речовини разом із атомами і молекулами містить деяку частину нейтральних або іонізованих кластерів. Методом розпилення переважно отримують кластери невеликого розміру, які характеризуються досить широким розкидом за енергією (приблизно до 10 еВ).

Імпульсні дугові розряди. У цьому методі для випаровування частинок з поверхні електроду використовується імпульсний дуговий розряд. Кластери, отримані цим методом, переважно іонізовані. В комбінації з методом агрегації газу можна отримати інтенсивні пучки кластерів.

Агрегація кластерів. Метод полягає в тому, що кластери інертних газів конвертуються в кластери металів за рахунок захоплення атомів металу великими кластерами інертних газів. Процес захоплення атомів або молекул великими кластерами інертних газів також успішно застосовується для отримання змішаних кластерів.

Отримання кластерних пучків в соплових джерелах. На сьогодні однорідна конденсація газу при розширенні в процесі витоку з сопла є одним з найбільш поширених методів отримання кластерів. Він дає можливість отримати достатньо щільні пучки кластерів з невеликим розкидом за швидкостями. Газ спочатку знаходиться над соплом в рівноважному стані при температурі T_0 і тиску p_0. Коли через отвір у соплі цей газ витікає у вакуумну камеру, він розширюється, прискорюється і адіабатично охолоджується. Коли за рахунок охолодження газ стає пересиченим, починається утворення кластерів. В результаті у потоці речовини утворюється суміш кластерів і газу.

Для отримання заряджених кластерів надзвуковий потік газу, що містить нейтральні кластери різного розміру, опромінюється потоком електронів або ультрафіолетовим випромінюванням, що викликає фотодисоціацію нейтральних кластерів. Кластери різного розміру і заряду, які утворюються при цьому, детектуються за допомогою мас-спектрометра.

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

Існує декілька варіантів імпульсних лазерних джерел, але всі вони базуються на лазерному випаровуванні матеріалу, з якого потім формуються атомні або кластерні пучки. На рис. 2.4 наведений поперечний переріз імпульсного джерела для отримання кластерних пучків.

2.2.2 Методи дослідження кластерів

Всі вище розглянуті методи дозволяють отримувати пучки кластерів різного розміру, що пов'язано з суто статистичним характером процесу формування кластерів. Найбільш поширеним методом діагностики кластерних пучків є мас-спектрометричний аналіз.

В даному методі кластерний пучок пропускається через іонне джерело, де кластери іонізуються електронним ударом або фотонами. Мас-аналіз продуктів іонізації дозволяє отримати розмірний розподіл кластерів, іонізованих в іонному джерелі. Важливо враховувати, що внаслідок фрагментації, яка має місце в іонному джерелі, в мас-спектрі спостерігаються не тільки піки, відповідні первинному кластеру, але й піки, які відповідають його фрагментам. Типові розмірні залежності *потенціалу іонізації* наведені на рис. 2.5. Фрагментація кластерів є результатом двох причин: структурної релаксації і надлишку енергії, яка передається кластеру в процесі іонізації. Перехід в основний стан іонізованого кластера, що вима-

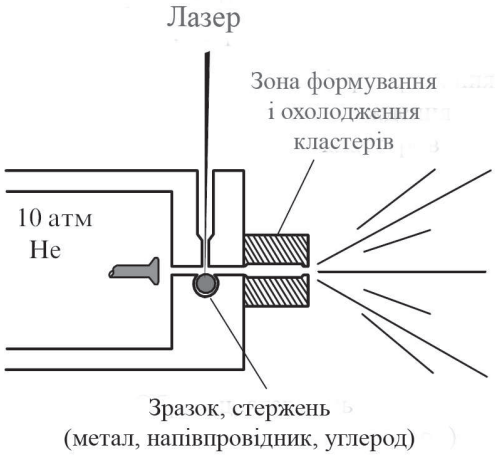


Рис. 2.4. Імпульсне джерело для отримання кластерних пучків металів

гає мінімальної енергії збудження, є адіабатичним (форма кластера не змінюється). Вертикальний потенціал іонізації реалізує принцип Франка–Кондона (тобто викид електрона здійснюється без супутньої зміни геометрії) і завжди перевищує адіабатичний, що пов'язано зі збудженням коливальних ступенів вільності. На рис. 2.6 наведена діаграма фотоіонізаційного процесу $\mathrm{Me}_N \equiv \mathrm{Na}_9 \rightarrow \mathrm{Na}_9^+ + e^-$. Тобто з 9-ти атомного кластеру після іонізації вилетів вільний електрон[1] (e^-). Залишився 9-ти атомний одноразово позитивно заряджений кластер (кластерний іон).

За визначенням, потенціал іонізації (або адіабатичний потенціал іонізації (AIP)) кластера відповідає різниці енергій нейтрального й іонізованого кластерів в їх основних станах. Інформацію про AIP можна отримати при дослідженні фотоіонізації.

При фотоіонізації фотон викликає переміщення електрона. Це – безпосередньо електронний процес, який не змінює положення іонних ядер: при видаленні електрона відбувається лише корекція електронної системи. Якщо припустити, що на початку процесу фотоіонізації кластер знаходиться в основному стані, і нульова точка коливального руху ігнорується, то мінімальна енергія фотона, здатного іонізувати кластер, відповідає вертикальному потенціалу іонізації (VIP).

[1] В літературі позитрон (антиелектрон) визначається як e^+

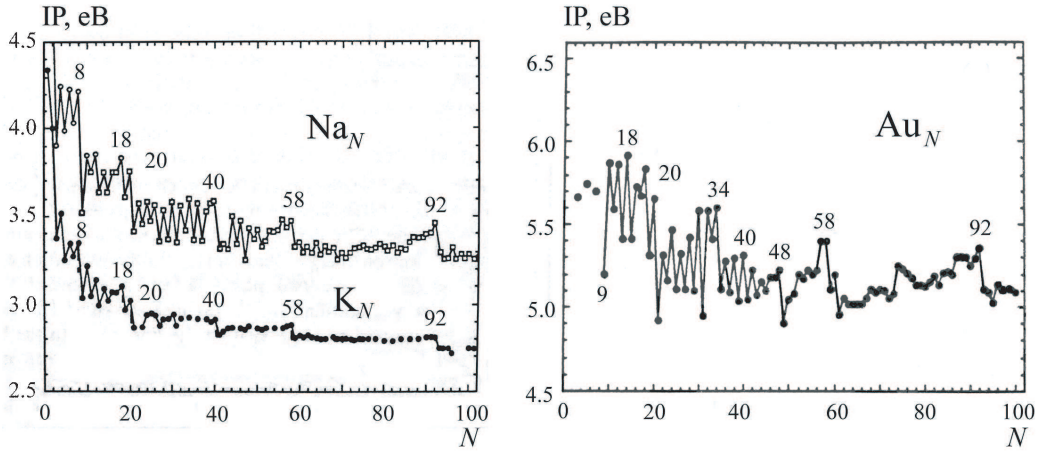


Рис. 2.5. Експериментальні розмірні залежності потенціалу іонізації кластерів Na, K і Au [9]

Як правило, геометрія нейтрального кластера в основному стані й в іонізованому відрізняються, оскільки іонізований кластер відразу після іонізації отримує коливальне збудження. Отже, вимірювання фотоіонізації охолоджених кластерів дає VIP, а не AIP. Для великих кластерів відмінності форми нейтрального й іонізованого кластера незначні, тому адіабатичний і вертикальний потенціали іонізації практично ідентичні. Для малих кластерів відмінність між VIP і AIP може бути суттєвою.

Зупинимося коротко на експерименті з вимірювання $\mathrm{IP}(R)$ лужних металів. У піч, нагріту до 1075 K, поміщався лужний метал, наприклад, натрій, і нагнітався буферний газ (Ne, Ar, Xe), тиск якого підтримувався постійним ($\sim 10^5$ Па). В печній стінці розташовувався малий отвір (сопло), який з'єднував піч із камерою, тиск газу в якій був набагато нижчим. Так досягався надзвуковий витік пари натрію і буферного газу в камеру. В процесі фотоіонізації нейтральні комплекси Na_N втрачали електрони і, будучи позитивно зарядженими, потрапляли в квадрупольний мас–аналізатор, де одночасно вимірювалося відношення $M/(e\Delta N)$ і струм (M – маса кластера, $e\Delta N$ – його заряд). Розмірні залежності $\mathrm{IP}(N)$ виміряні для: K_N ($N < 40$), Li_N ($N < 25$), Mg_N ($N < 25$), Zn_N ($N < 25$); Al_N ($N < 70$); Bi_N ($N < 60$).

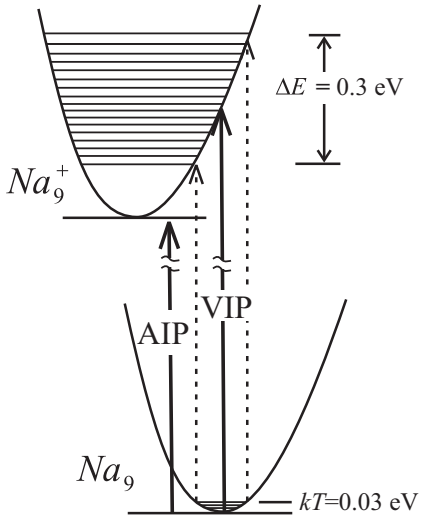


Рис. 2.6. Енергетична схема, яка демонструє відмінність адіабатичного (AIP) і вертикального (VIP) потенціалів іонізації молекули Na_9 [9]

2.3 Задача Релея: Кулонівська нестійкість зарядженої краплі

Сформований кластерний пучок, як правило, перетинається з пучком електронів або інших енергетичних частинок, в результаті чого має місце розпад кластерів. Дисоціація на фрагменти протікає спонтанно, коли кластер є настільки збудженим, що зміна його вільної енергії перевищує енергію зв'язку фрагментів. Символьно цей процес можна позначити так:

$$\mathrm{Me}_N^* \rightarrow \mathrm{Me}_{\Delta N} + \mathrm{Me}_{(N-\Delta N)},$$

де Me_N^* – кластер Me_N у збудженому стані. Канал дисоціації з $\Delta N = 1$ має назву "випаровування" атому. Продукти розпаду, як і первинні кластери, є переважно збудженими, тому існує висока ймовірність реалізації ланцюга послідовного випаровування. Послідовні акти випаровування призводять до появи сукупності гарячих кластерів, які зумовлюють комплексний мас-спектр.

Для багатозаряджених кластерів можливим є механізм розпаду через відділення заряджених фрагментів. Для двократно іонізованих кластерів цей процес позначається як

$$(\mathrm{Me}_N^{2+})^* \rightarrow \mathrm{Me}_{\Delta N}^{+} + \mathrm{Me}_{(N-\Delta N)}^{+}.$$

Відділення фрагментів може бути викликане впливом світла, зіткненнями, або відбуватися спонтанно.

Існує так звана *задача Релея*, в якій показано, що при наданні краплі достатньо великого заряду, вона втрачає стабільність і розпадається (вибухає) на дрібні фрагменти. За відомих значень радіусу краплі та енергії поверхневого натягу потрібно визначити заряд, при якому крапля ще залишається стабільною.

Для вирішення цієї задачі Релей порівняв енергії сферичної і деформованої краплі, яка має форму витягнутого сфероїда [102] (див. рис. 2.7). Потенціальну енергію зарядженої краплі Релей записав у вигляді:

$$U = \frac{Q^2}{2C} + \tau S, \tag{2.1}$$

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

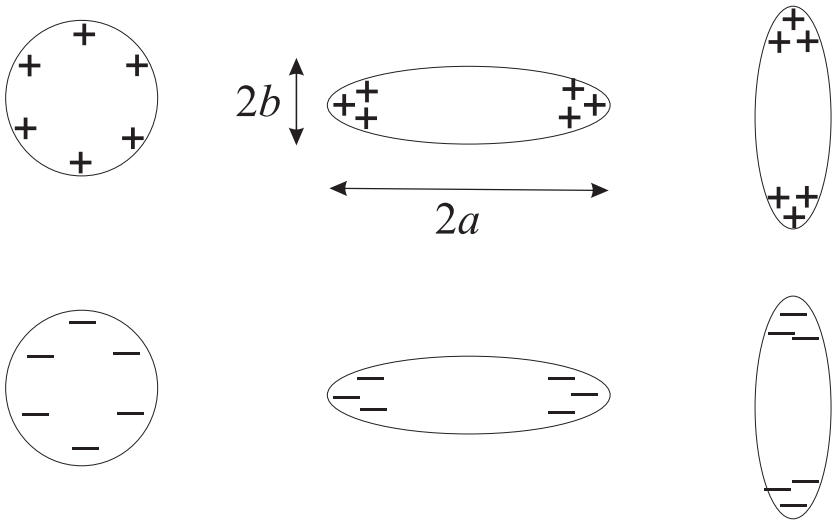


Рис. 2.7. Якісна схема деформації зарядженої сферичної краплі у витягнутий або сплющений сфероїди. Схема деформації для ідеальної сфери не залежить від знаку (однойменні заряди відштовхуються)

Ємність краплі залежить від її форми. Електрична ємність кластерів сферичної форми визначається тривіально: $C = \epsilon R$ (в атомних одиницях), де ϵ – діелектрична проникність середовища, у якому знаходиться сфера.

Ємність і площа поверхні сплюснутого еліпсоїда обертання – сфероїда ($a = b > c$) даються виразами [102]:

$$C = \frac{\epsilon\sqrt{a^2 - c^2}}{\arccos(c/a)}, \quad S = 2\pi a\Big(a + \frac{b^2}{2ap}\ln\frac{1+p}{1-p}\Big). \tag{2.2}$$

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

$$C = \frac{\epsilon\sqrt{a^2 - b^2}}{\ln\left(\frac{a+\sqrt{a^2-b^2}}{b}\right)}, \quad S = 2\pi b\Big(b + \frac{a}{p}\arcsin p\Big), \tag{2.3}$$

$a^2 - p^2a^2 = a^2 - c^2 = b^2$, $p-$ексцентриситет[102, 103].

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 зміну ємності кластера-диска при зміні його форми від сильно сплюснутої до сильно витягнутої, маючи, таким чином, на початку диск одноатомної товщини,

а в кінці – одноатомну нитку. Об'єм кластера на протязі такої еволюції залишається незмінним. З рисунку 3.6 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 в 2 і 5 разів, відповідно, більші.

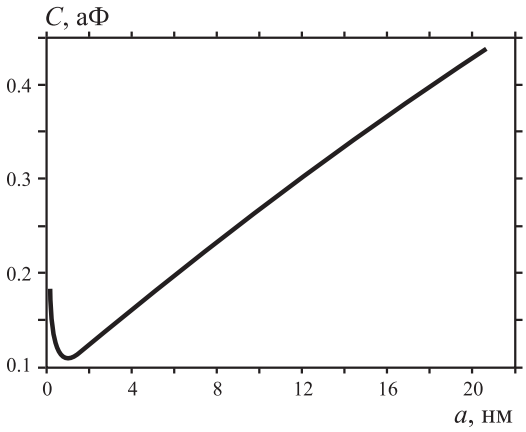


Рис. 2.8. Залежність ємності кластера-циліндра Au_{248} у вакуумі при зміні його форми від диска до нитки при фіксованому об'ємі 1 нм^3

Підставляючи (2.2) і (2.3) у (2.1) маємо для сфероїда

$$U(p) = \frac{Q^2\sqrt[3]{1-p^2}}{4R\epsilon p}\ln\left(\frac{1+p}{1-p}\right) + 2\pi R^2\tau\left(\sqrt[3]{1-p^2} + \frac{\arcsin(p)}{p\sqrt[6]{1-p^2}}\right). \quad (2.4)$$

Через параметр p позначено ексцентриситет, який виражає ступінь відхилення сфероїда від сфери:

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

де a, b – півосі сфероїда ($a > b = c$ – витягнутий, $a = b > c$ – сплющений сфероїд). 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.

Для відповіді на запитання про стабільність зарядженої краплі потрібно з'ясувати характер залежності (2.4) при малих значеннях

ексцентриситету. Вираз (2.4) необхідно розкласти у ряд за малим значенням параметру $p \ll 1$. Розкладання залежності $U(p)$ (2.4) до 4-го порядку за p виглядає так:

$$U(p) = \frac{Q^2}{2\epsilon R} + 4\pi R^2\tau + \frac{p^4}{45}\left(8\pi R^2\tau - \frac{Q^2}{2\epsilon R}\right). \tag{2.5}$$

Поняття критичного заряду краплі Q_{R}, при якому крапля втрачає стабільність, вперше було введене Релеєм (Rayleigh).

Змінюючи Q до критичного заряду Q_{R}, при якому вираз у скобці рівняння (2.5) дорівнює нулю, маємо

$$Q_{\mathrm{R}} = \pm\sqrt{16\pi\epsilon R^3\tau}. \tag{2.6}$$

Для $Q < Q_{\mathrm{R}}$ при малих деформаціях крапля прагне повернутися до сферичного стану,

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

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

При $Q > Q_{\mathrm{R}}$ крапля є нестабільною

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

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

Нестабільність багаторазово заряджених кластерів [9]. У результаті фотоіонізації кластерного пучка утворюються як одноразово, так і дворазово заряджені кластери. В усіх експериментах через деякий час після іонізації проводиться вторинний мас-аналіз кластерів. Отже, вимірюється кількість іонізованих фракцій кластерів, які за цей час встигли дисоціювати або розпастися. За їх інтенсивністю визначалась ймовірність розпаду і коефіцієнт дроблення.

Для дворазово заряджених кластерів натрію виявлено два ефекти. Суть першого полягає в тому, що найменшим дворазово зарядженим кластером є Na_{27}^{2+}. Також виявлено, що Na_{27}^{2+} може розпадатися на Na_{13}^{+}+Na_{14}^{+}, або дисоціювати на Na_{26}^{2+}+Na. Ці процеси відбуваються з приблизно однаковою ймовірністю. Для кластерів з більшою кількістю атомів більш ймовірним стає другий процес. За

допомогою простих аргументів було показано, що для Na_{27}^{2+} бар'єр розпаду приблизно дорівнює енергії з видалення одного атома.

В одній з робіт досліджувалась нестабільність більш ніж дворазово заряджених кластерів натрію. Кластери формувалися в газоагрегаційному джерелі, після чого багаторазово іонізувалися ексимерним лазером ArF (6,4 еВ). Іонізовані кластери нагрівалися для зменшення впливу процесів випаровування. Кінцевий мас-спектр показав наявність стабільних кластерів Na_N^{z+}, заряд яких z відповідав критичному "розміру" N_c. Критичні розміри для $z = 2, 3, 4, 5, 6$ і 7 приблизно дорівнюють $27, 64, 123, 208, 321$ і 448, відповідно.

Саундерс досліджував розмірно-селективні пучки багаторазово заряджених кластерів золота. Іонізовані фрагменти кластерів, які зіткнулися з атомами інертного газу, аналізувалися за масою. Аналіз фрагментів з первинних кластерів в діапазоні від Au_9^{2+} до Au_{18}^{2+} продемонстрував наступні закономірності:

1) розпад кластера на фракції є більш ймовірним, ніж випаровування, якщо кластер містить парне число атомів;

2) зі зменшенням розміру початкового кластера ймовірність розпаду порівняно з ймовірністю випаровування збільшується.

Крім того, модель, яка використовується для опису процесів розпаду в ядерній фізиці, адаптована для опису розпаду кластерів. Аналіз повної енергії як функції від форми кластера показує, що для реалізації розпаду необхідне подолання енергетичного бар'єру. Показано, що у випадку, якщо значення z^2/N перевищує деяке критичне значення $z^2/N_c = 40\pi r_s^3 \tau / 3e^2$, бар'єр обнулюється і має місце спонтанний розпад кластера. Тут τ – поверхнева енергія. 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 $z^2/N \leqslant 0,125$.

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

2.4 Сучасні методи розрахунку енергетичних властивостей кластерів

На перший погляд, за відсутності поля рідкі частинки повинні мати сферичну форму. Однак у металевих частинок сферична форма є нестійкою, оскільки поверхнева енергія частинок сферичної форми має особливості, пов'язані з високим ступенем виродження електронних рівнів. Дійсно, для рідких металів, як правило, успішно застосовується наближення вільних електронів. Згідно цієї моделі, кожен 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 можливим є зменшення електронної енергії частинки з частково заповненим верхнім рівнем через зниження її симетрії.

Модель желе. Строгі квантово-хімічні розрахунки з урахуванням конфігурації іонної ґратки виконувалися тільки для дуже малих кластерів (з кількістю атомів $N \approx 10$). Результати розрахунків підтвердили залежність електронної структури від геометрії іонного остову. Однак для великих N рішення багатоцентрової задачі з точним урахуванням взаємного розташування іонів потребує використання наближених методів теорії багатьох тіл, які б адекватно описували основні властивості кластерів.

Однією з основних моделей, які використовуються для розрахунків електронних властивостей металевих кластерів, є модель желе. Суть цієї моделі [10, 54] полягає в тому, що кластер, який містить N атомів, розглядається як система двох квазінезалежних підсистем: системи валентних електронів і системи позитивних іонів остову. Узагальнені валентні електрони рухаються в усередненому полі, яке створюється всіма іонами кластера. У першому наближенні можна не враховувати складну іонну структуру, замінивши позитивні іони остову усередненим тлом заряду, вважаючи його розподіл $n(\mathbf{r})$ однорідним і сферично-симетричним. Основним спрощувальним припущенням в даному випадку є використання адіабатичного наближення, згідно якого ядра атомів, що входять до складу кластера, можна вважати нерухомими.

Незважаючи на зроблені спрощення для проведення розрахунків, модель все ще залишається дуже складною, оскільки потребує розв'язання багатоелектронного рівняння Шредінгера. Наступним кроком до спрощення моделі є розгляд одноелектронної задачі з ефективним одноелектронним потенціалом, який обирається так, щоб врахувати максимальну кількість експериментальних параметрів (варіанти метода Хартрі-Фока). Цей підхід має аналог у ядерній фізиці, коли багаточастинковий потенціал замінюється на ефективний одночастинковий в оболонковій моделі ядра.

В рамках моделі желе виконані численні розрахунки електронної структури металевих кластерів, у тому числі з урахуванням взаємодії між валентними електронами [10]. Розрахунки в рамках моделі желе вперше дозволили пояснити той факт, що найбільш стійкими 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,... позначають радіальне квантове число n_r, букви s, p, d, f, g, h відповідають орбітальним числам l = 0, 1, 2..., а числа над буквами показують можливу кількість електронів в оболонці. При цьому виявилося, що основні властивості металевих кластерів задовільно описуються сферичною моделлю іонного остову, хоч форма багатьох з них і відрізняється від сферичної.

Важливим етапом у теоретичному дослідженні кластерних структур є вибір конфігурації рівноважного основного стану системи. Для врахування цієї обставини в рамках моделі желе вводиться складна функція розподілу густини позитивного заряду, параметри якої варіюються для знаходження функції, відповідної мінімуму повної енергії кластера.

Для перевірки результатів розрахунків необхідне знання асимптотичної поведінки досліджуваних величин при великих радіусах кластерів. Для цього використовується теорема Купменса.

Теорема Купменса [104]. Розглянемо велику систему, в якій всі власні функції ψ_j, що відповідають енергії ε_{F} вищого зайнятого одночастинкового стану, є делокалізованими. Покажемо, що різниця енергій N- і $(N+m)$-частинкового стану ($m \ll N$) у першому

порядку за m дорівнює $m\varepsilon_{\mathrm{F}}$. Оскільки вираз

$$E_v[n'_e(\mathbf{r})] = T_s[n'_e(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n'_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2}\int \frac{n'_e(\mathbf{r})n'_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\mathrm{xc}}[n'_e(\mathbf{r})]$$

є стаціонарним по відношенню до зміни δn_e, що зберігає число частинок, для дійсного основного стану n_e має місце рівність

$$\frac{\delta E_v[n_e]}{\delta n_e(r)} = \mu_e, \tag{2.7}$$

де μ_e – константа, яка не залежить від $\mathbf{r}$, тобто хімічний потенціал. Покладемо

$$\delta n_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=N+1}^{N+m} |\psi_j(\mathbf{r})|^2, \tag{2.8}$$

де $m \ll N$, оскільки всі ψ_j делокалізовані, величина $\delta n_e(\mathbf{r})$ є малою. Тоді

$$\delta E_v[n_e(\mathbf{r})] = T_s[n_e(\mathbf{r}) + \delta n_e(\mathbf{r})] - T_s[n_e(\mathbf{r})] + \\ + \int d\mathbf{r}\delta n_e(\mathbf{r}) \left[v(\mathbf{r}) + \int \frac{en_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}}{\delta n_e(\mathbf{r})}\right] = \sum_{i=N+1}^{N+m} \varepsilon_j = m\varepsilon_{\mathrm{F}}.$$

Згідно (2.8)

$$\int \delta n_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} = m,$$

і з (2.7) маємо результат, який шукаємо:

$$\mu_e = \varepsilon_{\mathrm{F}} < 0.$$

Тут ε_{F} відлічується від вакуумного рівня, як і $\varepsilon_j < 0$.

Розмірні залежності потенціалу іонізації, енергії прилипання і поверхневої енергії визначаються, як правило, чисельними методами. Однак для великих металевих кластерів можливим є аналітичне вирішення задачі. Аналітичний метод виявився ефективним при формулюванні правил сум сферичної поверхні, а використання градієнтного розкладу функціоналу дозволило отримати детальні критерії внутрішнього самоузгодження розрахунків характеристик поверхні [21, 22]. В цьому випадку розмірний ефект потенціалу іонізації є переважно класичним. Що стосується розмірного квантування рівнів, яке визначає специфіку електронних станів в малих

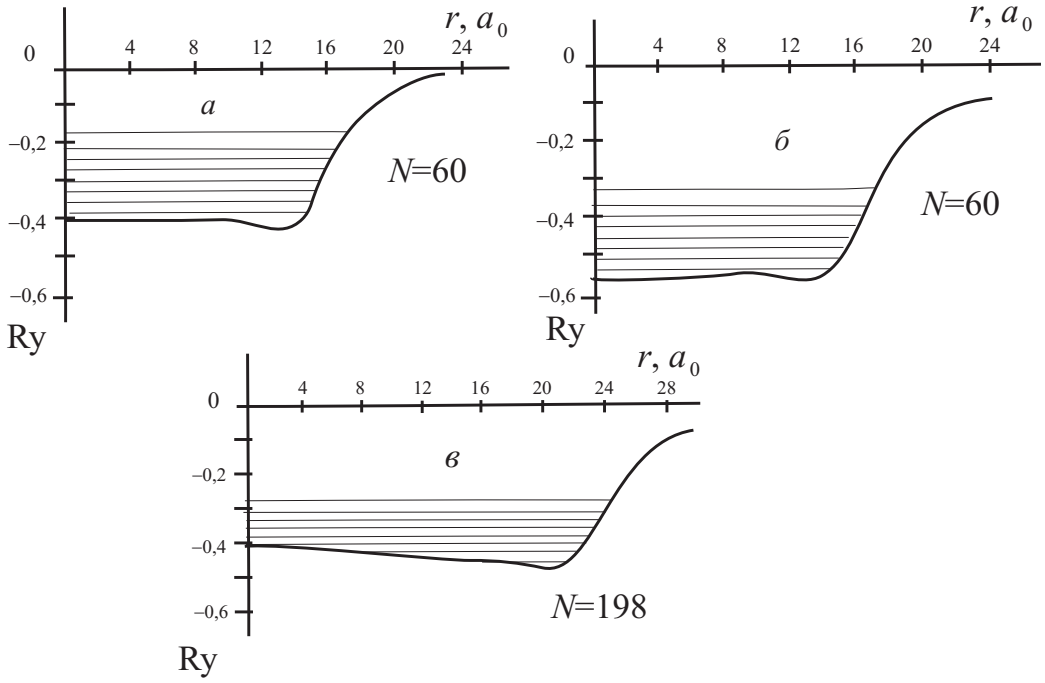


Рис. 2.9. Кон–шемівські розрахунки спектру і потенціального поля в кластерах натрію [107]: *а* – Na_{60}, *б* – Na^{+}_{60}, *в* – Na_{198}

частинках, акцентується слабке квантування $\delta\varepsilon_{\rm F} \ll |\mu_e|$, де $\delta\varepsilon_{\rm F}$ – середня відстань між енергетичними рівнями поблизу фермієвського.

В обчислювальній фізиці малих металевих частинок піонерською була робота М. Чіні [105], в якій з урахуванням кривизни поверхні було обчислено іонізаційний потенціал IP і енергію прилипання електронів EA за допомогою багатопараметричної пробної функції. Результати порівнювалися з вимірюваннями фотоіонізаційних порогів натрієвих кластерів. Робота [106], як і [105], містить лише результати чисельних розрахунків IP. В роботі [70] основна увага приділялася квантовим розмірним ефектам, які відіграють важливу роль у випадку малих частинок, що містять до 100 атомів. В [70] шляхом чисельного розв'язку самоузгоджених рівнянь Кона–Шема вперше отримані магічні числа атомів і досить сильні осциляційні залежності $\mathrm{IP}(N)$ і $\mathrm{EA}(N)$, які були сприйняті авторами як нефізичні через неможливість, на їх думку, орбітального виродження рівнів в реальному кластері. Експериментально отримані осциляції були набагато слабші.

Сучасні уявлення про рівноважну форму металевих кластерів свідчать про можливість її апроксимації сферою тільки при повному заповненні електронних оболонок (магічні числа атомів [108]). При частковому заповненні оболонок повинна відбуватися еліпсоїдна деформація частинки. Більш того, зі зменшенням розмірів кластери втрачають свої металеві властивості [110]. Але в цілому кластер є стиснутим силами поверхневого натягу [111].

На рис. 2.9 наведені потенціальні профілі і спектри нейтральних ($N = 60, 198$) і одноразово іонізованого ($N = 60$) кластерів натрію, розраховані В. Екардтом методом Кона–Шема. Зсув одноелектронного потенціала для Na_{60}^{+} порівняно з Na_{60} є досить близьким до величини e^2/R.

Розділ 3

Модельні розрахунки хімічного потенціалу, енергії прилипання електронів і потенціалу іонізації кластерів

Відомо, що вимірювання потенціалу іонізації IP (Ionization Potential) і енергії прилипання електронів EA (Electron Affinity) [9, 21, 22] демонструють немонотонну залежність від кількості атомів, з яких складається металевий кластер. Це робить актуальним дослідження еволюції енергетичних властивостей обмежених систем в залежності від їх розміру і форми поверхні.

Даний розділ присвячено вивченню розмірних залежностей IP, EA і хімічного потенціалу μ_e [112]. Аналітичний вираз, отриманий в рамках методу функціоналу густини через розкладання енергетичного функціоналу за малим параметром, розповсюджено на випадок квантованих систем. Це дозволяє описувати як класичні, так і квантові розмірні залежності, не вдаючись при цьому до складних самоузгоджених схем розрахунку. Вивчається поведінка потенціалу іонізації кластера при зміні його форми від пластини до нитки при постійному об'ємі, розраховується температурна залежність хімічного потенціалу. Енергетичний спектр кластерів розраховується в прямокутній, циліндричній і сферичній симетріях. Розглядається вплив форми кластера на температурні і розмірні залежності IP, EA і μ_e.

3.1 Функціональне розкладання енергії заряджeного 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 ΔN_e електронів, призводить до зміни енергії кластера на величину

$$\Delta E(\Delta N_e) = E_{N_e \pm \Delta N_e} - E_{N_e}.$$

Зокрема, $\Delta E(-1)$ визначає перший потенціал іонізації IP, а $\Delta E(+1)$ – енергію прилипання електронів до кластера, отже

$$\mathrm{IP} = \Delta E(-1) = E_{N_e-1} - E_{N_e}, \quad \mathrm{EA} = \Delta E(+1) = E_{N_e+1} - E_{N_e}.$$

Для плоскої поверхні $\mathrm{IP} = \mathrm{EA} = W_{e0} = -dE/dN_e$, $W_{e0}-$ робота виходу електронів з плоскої поверхні. Для обмеженої системи IP, EA і W_{e0} є різними величинами.

Отримаємо вираз для енергії заряджeного кластера. Розглянемо не дуже великі заряди:

$$\frac{|\Delta N_e|}{4\pi R^2 L} \ll \bar{n}_e. \tag{3.1}$$

Це означає малість концентрації незкомпенсованого заряду, зосередженого всередині тонкого шару товщиною L ($L \approx b^{-1}$ на рис. 1.1, див. також §1.5), порівняно з концентрацією власних електронів частинки.

Позначимо через $E_{N_e}[n_e^0(\mathbf{r})]$ функціонал енергії нейтральної металевої частинки, яка містить N_e електронів:

$$E_{N_e}\left[n_e^0(\mathbf{r})\right] = T_\mathrm{s}\left[n_e^0(\mathbf{r})\right] + E_\mathrm{xc}\left[n_e^0(\mathbf{r})\right] + E_\mathrm{q}\left[n_e^0(\mathbf{r})\right], \tag{3.2}$$

де $T_\mathrm{s}, E_\mathrm{xc}$ – функціонали кінетичної й обмінно-кореляційної складових повної енергії виродженого електронного газу. $n_e^0(\mathbf{r})$ – профіль концентрації електронів провідності, який відповідає нейтральній частинці. Він підпорядковується умові електронейтральності

$$\int d\mathbf{r}\; n_e^0(\mathbf{r}) = N_e.$$

Складова E_{q} представляє собою електростатичну енергію взаємодії електронів та іонів (хартрієвий внесок):

$$E_{\mathrm{q}}\left[n_e^0(\mathbf{r})\right] = \frac{e}{2}\int d\mathbf{r}\;\phi(\mathbf{r})\Big[n_e^0(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})\Big], \tag{3.3}$$

де $n_i(\mathbf{r})$ – концентрація іонів (концентрація позитивного заряду дорівнює концентрації іонів, помноженій на валентність Z). Використовується модель желе, в якій іони замінені позитивним тлом однорідного позитивного заряду густиною $Zn_i(\mathbf{r})$. Електростатичний потенціал системи $\phi(\mathbf{r})$ визначається рівнянням Пуассона

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = -4\pi e\left[n_e^0(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})\right], \tag{3.4}$$

при цьому

$$\phi(\mathbf{r}), \nabla\phi(\mathbf{r})|_{r\gg R} \to 0.$$

Для однорідної системи E_{q} дорівнює нулю. Під радіусом R частинки слід розуміти радіус *"еквімолекулярної" розділяючої поверхні Гіббса*.

Інтегруванням (3.4) отримаємо:

$$\phi(\mathbf{r}) = e\int d\mathbf{r}'\;\frac{\left[n_e^0(\mathbf{r}') - Zn_i(\mathbf{r}')\right]}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{3.5}$$

Підставимо (3.5) в (3.3):

$$E_{\mathrm{q}} = \frac{e^2}{2}\iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\;\frac{\left[n_e^0(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})\right]\left[n_e^0(\mathbf{r}') - Zn_i(\mathbf{r}')\right]}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{3.6}$$

За наявності на частинці 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

$$\int d\mathbf{r}\,\delta n_e(\mathbf{r}) = \Delta N_e. \tag{3.7}$$

Для розрахунку $\Delta E(\Delta N_e)$ скористаємося розкладанням енергетичного функціоналу $E_{N_e}[n_e^0]$ в ряд за малим параметром

$$\delta n_e(\mathbf{r})/n_e^0(\mathbf{r}) \ll 1, \tag{3.8}$$

тобто $\Delta N_e/N_e \ll 1$. Розкладання енергії частинки з ΔN_e недостатніми електронами має вигляд:

$$E_{N_e-\Delta N_e}\left[n_e(\mathbf{r})\right] = E\left[n_e(\mathbf{r})\right]\Big|_{n_e=n_e^0} + \int d\mathbf{r}\ \frac{\delta g[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})}\bigg|_{n_e=n_e^0}\cdot \delta n_e(\mathbf{r}) + \\ + \frac{1}{2!}\int d\mathbf{r}\left(\frac{\delta^2 g_{\mathrm{s}}\left[n_e(\mathbf{r})\right]}{\delta n_e^2(\mathbf{r})} + \frac{\delta^2 g_{\mathrm{xc}}\left[n_e(\mathbf{r})\right]}{\delta n_e^2(\mathbf{r})}\right)\bigg|_{n_e=n_e^0}\cdot\left(\delta n_e(\mathbf{r})\right)^2 + \\ + \frac{e^2}{2}\iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\,\frac{\delta n_e(\mathbf{r})\delta n_e(\mathbf{r}')}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|} + O\left(\frac{\Delta N^3}{N^3}\right), \quad (3.9)$$

тут g, g_{s} і g_{xc} – значення об'ємної густини повної, кінетичної й обмінно-кореляційної енергії, відповідно. У цьому виразі другий доданок можна записати так:

$$\int d\mathbf{r}\ \left(\frac{\delta g_{\mathrm{s}}\left[n_e(\mathbf{r})\right]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + \frac{\delta g_{\mathrm{xc}}\left[n_e(\mathbf{r})\right]}{\delta n_e(\mathbf{r})}\right)\bigg|_{n_e=n_e^0}\cdot \delta n_e(\mathbf{r}) + \\ + \frac{e^2}{2}\iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\,\frac{\delta n_e(\mathbf{r})\Big[n_e(\mathbf{r}') - Zn_i(\mathbf{r}')\Big]}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|} = \\ = \int d\mathbf{r}\ \underbrace{\left(\frac{\delta g_{\mathrm{s}}\left[n_e(\mathbf{r})\right]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + \frac{\delta g_{\mathrm{xc}}\left[n_e(\mathbf{r})\right]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + e\phi(\mathbf{r})\right)\bigg|_{n_e=n_e^0}}_{\delta E/\delta n_e=\mu_e}\cdot \delta n_e(\mathbf{r}) = \mu_e \Delta N_e. \quad (3.10)$$

З класичної електродинаміки відомо, що макроскопічний надлишковий заряд, який поміщено на металеву кулю, розтікається по її поверхні, не проникаючи вглиб кулі. Останній доданок в (3.9) фактично представляє електростатичну енергію "самодії" надлишкового заряду ($-e\Delta N_e$). Його значення в електростатиці зводиться до суми

$$\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{\Delta N_e}\phi_k(-e_k) \Rightarrow \frac{1}{2}\sum_{\substack{k,p=1\\k\neq p}}^{\Delta N_e}\frac{e_k e_p}{C} = \frac{(-e\Delta N_e)(-e\Delta N_e)}{2C},$$

де C – ємність кластера. Чи є правомірним цей результат для одиничних зарядів?

Спочатку зсув електронної концентрації представимо у вигляді

$$\delta n_e(r) = A\delta_{\mathrm{D}}(r-R), \quad (3.11)$$

де δ_{D} – діраківська (Dirac) дельта-функція $\int d\mathbf{r}\delta_{\mathrm{D}}(r) = 1$. Враховуючи сферичну симетрію задачі, запишемо умову нормування

$$4\pi A \int_0^\infty dr\; r^2 \delta_D(r - R) = \Delta N_e,$$

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 (3.11) у останній доданок (3.9), отримаємо

$$\frac{A^2e^2}{2}\iint d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'\, \frac{\delta_{\mathrm{D}}(r-R)\delta_{\mathrm{D}}(r'-R)}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|} =$$

$$= \Big| \text{враховуючи, що } |\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,| = \sqrt{r^2+r'^2-2rr'\cos\vartheta} \quad \text{отримаємо} \Big| =$$

$$= \frac{A^2e^2}{2}\int d\mathbf{r}\;\delta_{\mathrm{D}}(r-R)\int_0^\infty dr'\;\delta_{\mathrm{D}}(r'-R)r'^2\int_0^{2\pi} d\varphi\times$$

$$\times\int_0^\pi d\vartheta\;\sin\vartheta\frac{1}{\sqrt{r^2+r'^2-2rr'\cos\vartheta}} = |\,\cos\vartheta = x;\; dx = -\sin\vartheta d\vartheta\,| =$$

$$= \frac{A^2e^2}{2}\int d\mathbf{r}\;\delta_{\mathrm{D}}(r-R)\int_0^\infty dr'\;\delta_{\mathrm{D}}(r'-R)r'^2\int_0^{2\pi} d\varphi\times$$

$$\times(-1)\int_1^{-1}\frac{dx}{\sqrt{r^2+r'^2-2rr'x}} = \Big| r^2+r'^2-2rr'x = y,\; \frac{-1}{2rr'}dy = dx \Big| =$$

$$= \frac{A^2e^2}{2}\int d\mathbf{r}\;\delta_{\mathrm{D}}(r-R)\int_0^\infty dr'\;\delta_{\mathrm{D}}(r'-R)r'^2\int_0^{2\pi} d\varphi\frac{1}{2rr'}\int\limits_{r^2+r'^2-2rr'}^{r^2+r'^2+2rr'}\frac{dy}{\sqrt{y}} =$$

$$= \frac{A^2e^2}{2}\int d\mathbf{r}\;\delta_{\mathrm{D}}(r-R)\int_0^\infty dr'\;\delta_{\mathrm{D}}(r'-R)r'\times$$

$$\times\int_0^{2\pi} d\varphi\frac{2}{2rr'}\left\{\sqrt{(r+r')^2}-\sqrt{(r-r')^2}\right\} =$$

$$= \frac{A^2e^2}{2}\int d\mathbf{r}\;\delta_{\mathrm{D}}(r-R)2\frac{2\pi}{2r}\int\limits_0^\infty dr'\;\delta_{\mathrm{D}}(r'-R)r'\left\{\sqrt{(r+r')^2}-\sqrt{(r-r')^2}\right\} =$$

$$= \frac{A^2e^2}{2}\int d\mathbf{r}\;\delta_{\mathrm{D}}(r-R)\frac{2\pi}{r}\cdot R\left\{|r+R|-|r-R|\right\} =$$

$$= \frac{A^2e^2}{2}R2\pi2\pi\int_0^\infty dr\frac{r^2}{r}\delta_{\mathrm{D}}(r-R)R\Big\{|R+R|-|r-R|\Big\}\underbrace{\int_0^\pi d\vartheta\sin\vartheta}_{2} =$$

$$= \frac{A^2e^2}{2} R^2 8\pi^2 \{|R+R| - |R-R|\} = \left(\frac{\Delta N_e}{4\pi R^2}\right)^2 e^2 8\pi^2 R^3 = \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2R}. \tag{3.12}$$

Оцінимо внесок доданків, які залишилися в (3.9):

$$\int d\mathbf{r} \frac{\delta^2 g_{s+xc}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e^2(\mathbf{r})} \big(\delta n_e(\mathbf{r})\big)^2 = A^2 4\pi \int_0^\infty dr\ r^2\ \frac{\delta^2 g_{s+xc}[n_e(r)]}{\delta n_e^2(r)}\ \big(\delta_D(r-R)\big)^2 =$$
$$= 4\pi A^2 R^2\ \frac{\delta^2 g_{s+xc}[n_e(r)]}{\delta n_e^2(r)}\bigg|_{r=R} \simeq \frac{(\Delta N_e)^2 4\pi R^2}{16\pi^2 R^4}\ \frac{1}{2}\ \frac{\delta^2 g_{s+xc}[n_e(r)]}{\delta n_e^2(r)} \sim \frac{(\Delta N_e)^2}{8\pi R^2}. \tag{3.13}$$

Видно, що порівняно з електростатичною поправкою $\frac{(-e\Delta N_e)^2}{2R}$ при $R \to \infty$ ці члени більш високого порядку малості, тому їх внеском можна знехтувати. Отже, вираз (3.9) наближено можна записати так:

$$E_{N_e - \Delta N_e} \simeq E_{N_e} + \mu_e \Delta N_e + \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2R}. \tag{3.14}$$

Використання зсуву електронної концентрації у вигляді (3.11) зручне з математичної точки зору, але має недоліки: на поверхні в $r = R$ порушується нерівність (3.8). Більш реалістичним може бути вибір $\delta n_e(r)$ у вигляді прямокутного "сплеску":

$$\delta n_e(r) = \begin{cases} 0, & 0 \leqslant r \leqslant L - r, \\ \varrho, & L - r \leqslant r \leqslant R, \\ 0, & R > 0, \end{cases} \tag{3.15}$$

де ϱ – концентрація однорідного електронного газу у вузькому шарі (шириною L) поблизу поверхні, в якому розподілений надлишковий заряд. Тоді з (3.15) і умови нормування (3.7) витікає, що

$$\varrho = \frac{\Delta N_e}{V(-3y + 3y^2 - y^3)}, \tag{3.16}$$

де $V = 4\pi R^3/3$, $y = L/R \ll 1$. Підставляючи (3.16) в (3.15), а потім в останній доданок (3.9), отримаємо

$$\frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta n_e(\mathbf{r}) \delta n_e(\mathbf{r}')}{|\,\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{(e\Delta N_e)^2}{2R} \left(1 + \frac{L}{3R} + O\left(\frac{L^2}{R^2}\right)\right). \tag{3.17}$$

З порівняння (3.12) і (3.17) можна зробити висновок, що головні розмірні поправки принципово не залежать від величини параметру $L/R \ll 1$, тому отриманий результат є вільним від помилок варіаційного методу. Фактично це відповідає теоремі Купменса [104, 39]: власні значення (одноелектронні енергії) ефективного гамільтоніана є потенціалами іонізації в наближенні заморожених орбіталей, тобто вважається, що в результаті іонізації електронної оболонки видаляється один електрон разом з його одноелектронною хвильовою функцією, в той час як інші одноелектронні стани залишаються незмінними.

Однак енергію зарядженого кластера в наближенні $L/R \ll 1$ можна записати у тому ж вигляді, що і (3.14). Беручи до уваги залежність хімічного потенціалу нейтральної частинки від радіусу і враховуючи вплив діелектричного середовища на електростатичну складову, вираз (3.14) перепишеться як

$$E_{N_e-\Delta N_e} \simeq E_{N_e} + \mu_e(R,\epsilon)\Delta N_e + \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2R\epsilon}. \tag{3.18}$$

Тут величина ϵ – діелектрична стала середовища, в якому знаходиться кластер. Діелектрична проникність усередині кластера співпадає з діелектричною сталою металу ϵ_{met} (в ідеальному випадку $\epsilon_{\text{met}} = 1$).

Використовуючи отриманий вираз (3.18), *перший потенціал іонізації* кластера IP (адіабатичний) і *енергію прилипання електрона* EA можна визначити як

$$\begin{aligned} \text{IP} &= E_{N_e+\Delta N_e-1} - E_{N_e+\Delta N_e} = -\mu_e(R,\epsilon) + \frac{e^2}{2R\epsilon}, \\ \text{EA} &= E_{N_e+\Delta N_e} - E_{N_e+\Delta N_e+1} = -\mu_e(R,\epsilon) - \frac{e^2}{2R\epsilon}. \end{aligned} \tag{3.19}$$

При цьому завжди виконується співвідношення

$$\text{IP} - \text{EA} = \frac{e^2}{C}. \tag{3.20}$$

Потенціали іонізації вищих порядків, пов'язані із зарядкою, розглядаються у наступних параграфах.

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 вихо-

ду електрона з плоскої поверхні, μ_{e1}/R – перша поправка на кривизну поверхні хімічного потенціалу виродженої електронної рідини у випадку сфери радіусу $R = N^{1/3} r_0$, r_0 – середня відстань між іонами. Для досліджуваних металів $\mu_{e1} \simeq 1,9$ еВ $\times\, a_0$ [113, 21, 22].

Дж.П. Педью [114] запропонував альтернативне [115, 116] визначення потенціалу іонізації кластера у вигляді

$$\mathrm{IP} = W_{e0} + \frac{e^2}{2(R+\delta)}, \tag{3.21}$$

де R – радіус іонного желе, а $(R+\delta)$ – ефективний радіус електронної хмари, величина $\delta \sim 1-2\ a_0$. Очевидно, що така процедура є перевищенням точності даного наближення: врахування малої величини в знаменнику означає початок підрахунку поправки $\sim 1/R^2$. Такий запис враховує тільки хартрієвський (електростатичний) внесок, але не враховує внески від кінетичної та обмінно–кореляційної енергії [21, 22]. Незважаючи на це, формула (3.21) широко використовується для інтерпретації експериментів.

У квантовому випадку потрібно врахувати, що іонізація електрона відбувається з верхнього зайнятого рівня $\varepsilon^{\mathrm{HO}}$ (Highest Occupied Level), тоді як у випадку прилипання електрон займає нижній незайнятий рівень $\varepsilon^{\mathrm{LU}}$ (Lowest Unoccupied Level). Тому потенціал іонізації і енергію прилипання, згідно теореми Купменса, шукаємо у вигляді:

$$\mathrm{IP} = -\varepsilon^{\mathrm{HO}} + \frac{e^2}{2C}, \quad \mathrm{EA} = -\varepsilon^{\mathrm{LU}} - \frac{e^2}{2C}. \tag{3.22}$$

У загальному випадку значення енергій, які відповідають цим рівням, не співпадають.

Для кластерів малих розмірів квантування спектру стає суттєвим, тому застосування квазікласичного наближення стає недостатнім. Використання виразу (3.22) передбачає знання енергетичного спектру, розрахунок якого для кластерів різної геометрії представлений у наступному підрозділі.

3.2 Енергетичний спектр електронів. Теорія збурень

Для знаходження енергетичного спектру потенціальний профіль електронів кластера моделюємо прямокутною потенціальною ямою (particle-in-a-box model) так, щоб її глибина всередині кластера дорівнювала

$$U_0 = -W_{e0} - \varepsilon_{\mathrm{F}0}, \tag{3.23}$$

а за його межами – нулю. Відлік енергії здійснюється від рівня електрона у вакуумі, тому $U_0 < 0$. $\varepsilon_{\mathrm{F}0}$ – енергія Фермі виродженої електронної рідини (тут відраховується від дна ями U_0),

$$\varepsilon_{\mathrm{F}0} = \frac{\hbar^2}{2m_e}(3\pi^2\bar{n}_e)^{2/3},$$

де m_e – маса електрона, $\bar{n}_e = 3/(4\pi r_s^3)$, r_s – середня відстань між електронами у металі. Вираз (3.23) відповідає положенню дна зони провідності в напівнескінченному металі. Розмірною залежністю положення дна ями нехтуємо [112]. Ширина потенціальної ями задається геометричними розмірами модельного кластера. Металевий кластер може розглядатися як молекула, а з іншого боку – статистично, в якості двох підсистем: іонної та електронної.

Сучасні методи обчислювальної фізики, у тому числі і *ab initio*, дозволяють більш-менш точно визначати вид потенціального поля в металевих кластерах. Виявляється, що розрахований профіль електронного розподілу осцилює і не обривається поблизу поверхні, як у випадку прямокутного потенціалу. Однак, застосовуючи теорію збурень, якісно можна показати, що при «закругленні» країв ями всі енергетичні рівні зсуваються угору. Незважаючи на простоту, модель прямокутної ями успішно використовувалася для дослідження електронних властивостей нескінченних і напівнескінченних кристалів, тонких плівок і кластерів простих металів. До переваг такої моделі слід віднести простоту і наочність.

Внаслідок мінімізації поверхневої енергії вільна металева частинка намагається прийняти сферичну форму. Однак рівноважну форму кластера можна (не завжди!) апроксимувати сферою тільки при повному заповненні електронної оболонки. При її частковому

заповненні повинна мати місце еліпсоїдна деформація [9]. 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 впливає також навколишнє середовище і метод отримання, прикладом чого є існування на підкладинках, виготовлених з одного матеріалу, кластерів золота різної форми: майже сферичної в роботах [117, 118, 119] і дископодібної в експериментах [120, 121]. В реальних умовах існування нерівноважної форми можливе завдяки тому, що час релаксації до рівноважної форми набагато перевищує решту характерних часів. В такому разі можна говорити про часткову термодинамічну рівновагу частинки при її заданій формі, тому досить часто використання симетрії нижчої, ніж сферична, дає краще узгодження з експериментом.

Найбільш простим, з математичної точки зору, є випадок прямокутної симетрії.

3.2.1 Кластер – паралелепіпед.

Представимо кластер у вигляді паралелепіпеда об'ємом $L_x \times L_y \times L_z$. Для даної геометрії успішним є використання декартової системи координат [122].

У цьому випадку рівняння Шредінгера для частинки у тривимірному потенціалі довільної форми має вигляд:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(x,y,z) \right\} \Psi(x,y,z) = \varepsilon_p \Psi(x,y,z), \qquad (3.24)$$

де відлік енергії здійснюється від рівня вакууму, а p – номер *одноелектронного* енергетичного стану у порядку зростання енергії.

Для ями з плоским дном потенціал завжди може бути записаний у вигляді суми одновимірних потенціалів

$$V(x,y,z) = U_0 \theta(x \pm L_x/2)\theta(y \pm L_y/2)\theta(z \pm L_z/2), \qquad (3.25)$$

де за початок координат обрано центр ями, ступінчаста функція $\theta(\xi \pm L_\xi/2)$ дорівнює 1 на проміжку $-L_\xi/2 < \xi < +L_\xi/2$ і нулю зовні ями. Рівняння Шредінгера в декартових координатах дозволяє

розділення змінних, тому розв'язок (3.24) шукаємо у вигляді

$$\Psi(x,y,z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z). \tag{3.26}$$

Тоді, враховуючи (3.25) і (3.26), маємо

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)\right]\times \\ \times\,\psi(x)\psi(y)\psi(z) = \varepsilon_p\psi(x)\psi(y)\psi(z). \tag{3.27}$$

Далі, представляючи ε_p як суму $\varepsilon_p = \varepsilon_j + \varepsilon_s + \varepsilon_i$, з рівняння (3.27) отримуємо три ідентичні рівняння для кожної з компонент, так, наприклад, для $z-$компоненти

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\psi(x)\psi(y)\frac{\partial^2\psi(z)}{\partial z^2}\right]+\psi(x)\psi(y)V(x,y,z)\psi(z) = \psi(x)\psi(y)\varepsilon_i\psi(z). \tag{3.28}$$

При скороченні на $\psi(x)\psi(y)$ для потенціальної ями постійної глибини $U_0 < 0$ і вертикальними стінками рівняння (3.28) набуває вигляду

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\partial^2\psi(z)}{\partial z^2}+U_0\theta(z\pm L_z/2)\psi(z) = \varepsilon_i\psi(z), \tag{3.29}$$

де $\varepsilon_i - U_0 = \hbar^2 k_i^2/2m_e$, тобто відлік енергії здійснюється від рівня електрона у вакуумі. Аналогічні рівняння можна записати і для інших осей координат. При цьому передбачається, що долею 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:

$$k_\alpha L = \alpha\pi - 2\arcsin(k_\alpha/k_0), \tag{3.30}$$

розв'язком якого визначаються компоненти хвильових векторів. Тут $L \equiv L_x, L_y, L_z$, $\alpha \equiv j, s, i$ – цілі числа, $\hbar k_0 = \sqrt{2m_e|U_0|}$. Щоб відрізнити реальні рівні від віртуальних, у квантових точках різної форми необхідно ввести критерій

$$k_\alpha/k_0 < 1. \tag{3.31}$$

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

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

Використовуючи теорію збурень [123] розв'язок рівнянь (3.30) можна звести до розв'язку для нескінченно глибокої ями. Для цього k_α представимо у вигляді

$$k_\alpha = k_\alpha^\infty + \Delta k_\alpha, \quad \xi \equiv |\Delta k_\alpha / k_\alpha^\infty| \ll 1, \tag{3.32}$$

де $k_\alpha^\infty = \pi\alpha/L_x$ – рішення, яке відповідає $k_0 \to \infty$. Підставляючи (3.32) в (3.30), 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 $|\Delta k_\alpha / k_\alpha^\infty| \ll 1$, отже

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

для довільного a, але для таких α, 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

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

і обмежившись доданками нульового порядку, отримуємо

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

Отже, підставляючи (3.32) в (3.30) в першому наближенні $\xi = -2/ak_0$, спектр для кластера-куба наближено визначається як

$$\varepsilon_p = U_0 + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_e a^2}[1 + 2\xi + O(\xi^2)](j^2 + s^2 + i^2). \tag{3.33}$$

Другий альтернативний вираз безпосередньо витікає з (3.30). За умови (3.31) для знаходження k_α 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 в цьому випадку визначатиметься як

$$\varepsilon_p \simeq U_0 + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_e}\left(\frac{k_0}{2 + ak_0}\right)^2 (j^2 + s^2 + i^2). \tag{3.34}$$

Енергетичні спектри металевих кластерів розглянемо на прикладі кластерів одновалентного золота [96] ($W_{e0} = 5,13$ еВ, $r_s = 3,01\, a_0$, a_0 – борівський радіус).

На рис. 3.1 представлено розрахований енергетичний спектр кластера-куба Au_{39}. Сторона куба задається рівністю $L = r_s(4\pi ZN/3)^{1/3}$, Z – валентність. Тут слід відмітити деякі особливості розрахунку спектру за (3.30). Результуючий терм є комбінацією рішень трьох одновимірних задач і виникає необхідність відбору тих комбінацій, які реалізують мінімальні значення енергії цього терма.

Вже для сотні атомів обчислення за наближеними виразами (3.33) і (3.34) дають досить задовільні результати. Однак їх неточності призводять до іншої систематики рівнів, ніж та, яку реалізують розв'язки (3.30). В якості однієї з ілюстрацій цього для значення N поблизу $N = 95$ показані відмінності спектрів (рис. 3.2). Наприклад, в ямі кінцевої глибини (рис. 3.2*а*) рівень ($jsi = 333$) виявляється розташованим поблизу рівня ($jsi = 115$), тоді як використання теорії збурень (рис. 3.2*б*) призводить до виродження цих рівнів в один. Подібна проблема зникає, якщо скористатися теорією збурень, адаптованою для випадку наявності двох близько розташованих енергетичних рівнів.

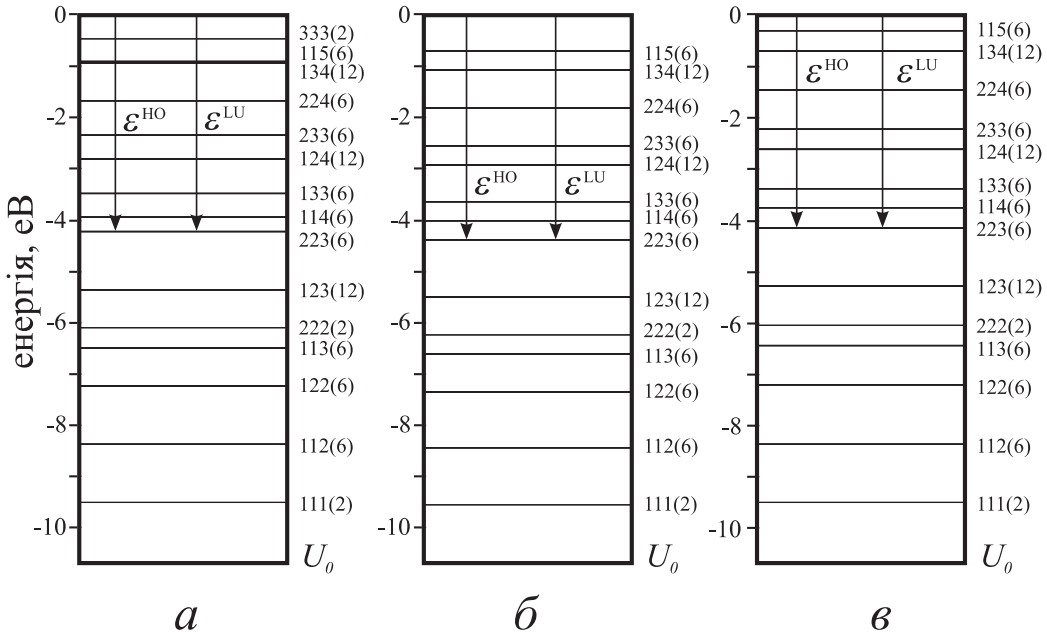


Рис. 3.1. Енергетичний спектр кластера-куба Au_{39} із немагічною кількістю атомів $N = 39$, розрахований за виразом: *а* – (3.30); *б* – (3.33); *в* – (3.34). У дужках проставлені числа заповнення енергетичних рівнів

3.2.2 Сферично симетричні кластери

Якщо кластер є сферою радіусом R, зручно скористатися сферичними координатами (див., наприклад [122]). Використання сферично симетричного потенціалу $V(r)$, який залежить тільки від модуля радіус-вектора $r = |\mathbf{r}|$, проведеного з центру сфери, дозволяє, вважаючи

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \psi(r)Y(\vartheta, \varphi), \tag{3.35}$$

розділити змінні рівняння Шредінгера

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(r)\right\}\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \varepsilon\Psi(r, \vartheta, \varphi) \tag{3.36}$$

на радіальну і кутову складові. Для цього розділимо обидві частини (3.36) на Ψ і врахуємо явний вид оператора Лапласа у сферичних

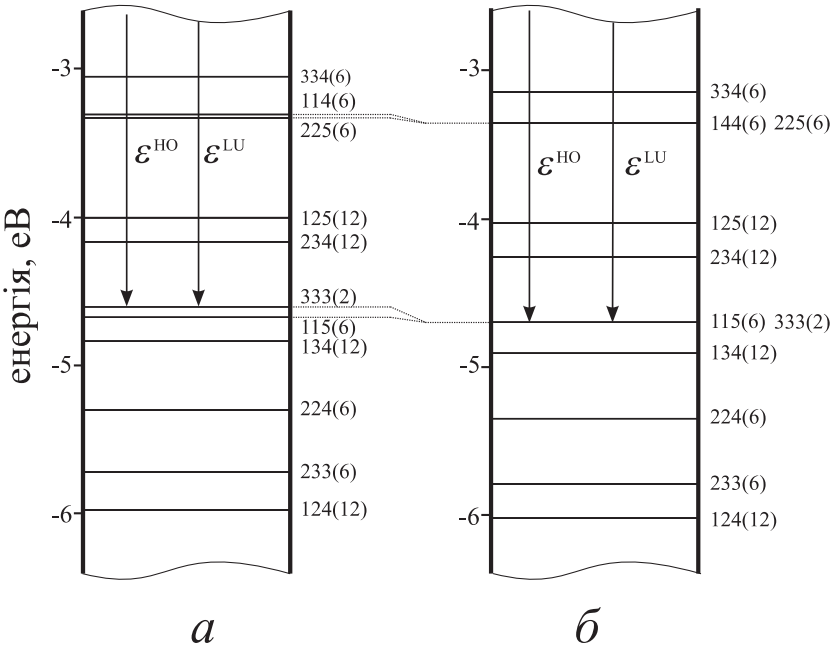


Рис. 3.2. Частина енергетичного спектра немагічного кластера-куба Au_{95}, розрахованого за виразом: *а* – (3.30); *б* – (3.33)

координатах ∇^2:

$$\frac{1}{\psi(r)}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi(r)}{dr}\right)+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\big[\varepsilon-V(r)\big]= \\ =-\frac{1}{Y(\vartheta,\varphi)}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\Big(\sin\vartheta\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}\Big)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2}\right]. \quad (3.37)$$

Ліва частина (3.37) залежить тільки від r, а права – тільки від ϑ і φ, звідки витікає, що вони повинні дорівнювати деякій сталій λ. Отже, з (3.37) отримуємо радіальне хвильове рівняння

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi(r)}{dr}\right)+\left\{\frac{2m_e}{\hbar^2}\big[\varepsilon-V(r)\big]-\frac{\lambda}{r^2}\right\}\psi(r)=0 \quad (3.38)$$

і кутове рівняння

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\Big(\sin\vartheta\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}\Big)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta^2}+\lambda Y(\vartheta,\varphi)=0. \quad (3.39)$$

Розв'язком хвильового рівняння є сферична функція

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi)=A_{lm}P_l^{|m|}(\cos\vartheta)e^{im\varphi}(\varphi), \quad (3.40)$$

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 приймає будь-які цілі значення від $-l$ до l (квантове магнітне число).

Дозволені значення енергії повністю визначаються радіальним рівнянням Шредінгера (3.38), яке не залежить від m. Кожному значенню енергії відповідають 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 в (3.38) 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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}\right]\chi(r) = \varepsilon\chi(r). \tag{3.41}$$

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

$$k_{nl}\frac{j_l'(k_{nl}R)}{j_l(k_{nl}R)} = i\varkappa_{nl}\frac{h_l^{(1)'}(i\varkappa_{nl}R)}{h_l^{(1)}(i\varkappa_{nl}R)}, \tag{3.42}$$

де $k = \sqrt{k_0^2 - \varkappa_{nl}^2}$, $\hbar k_0 = \sqrt{2m_e|U_0|}$, $\hbar\varkappa_{nl} = \sqrt{2m_e|\varepsilon_{nl}|}$, $i = \sqrt{-1}$, $h_l^{(1)}$ і j_l – сферичні функції l-го порядку Ханкеля першого роду і Бесселя, штрих позначає похідну по всьому аргументу; m_e – маса електрона; ε_{nl} – енергетичний спектр; n – радіальне квантове число ($n = 1, 2, 3...$ нумерує корені рівняння (3.42) для заданого значення l). З рівняння (3.42) неважко отримати значення енергії зв'язаних станів, які саме нас цікавлять, $\varepsilon_{nl} = U_0 + \hbar^2 k_{nl}^2/2m_e < 0$.

Для потенціального профілю з нескінченно високими стінками рівняння (3.38) набуває вигляду

$$j_l(k_{nl}^{\infty}R) = 0. \tag{3.43}$$

На рис. 3.3 представлені розраховані енергетичні спектри для сферичних кластерів. Енергетичні рівні, розраховані за допомогою теорії збурень (3.43), лежать вище рівнів, розрахованих за допомогою (3.42). Відмінність між рівнями збільшується із збільшенням орбітального квантового числа.

Розподіляючи електрони за рівнями, знаходимо верхній зайнятий $\varepsilon^{\mathrm{HO}} < 0$ і нижній незайнятий $\varepsilon^{\mathrm{LU}} < 0$ рівні. У сферичному кластері Au_{39} ці рівні співпадають. Адже при $T \to 0$ на енергетичному рівні $2p$, число заповнення якого дорівнює 6, знаходиться 5 електронів. Отже, рівень $2p$ зайнятий не повністю.

Фундаментальною характеристикою металевих кластерів є їх ***магічні числа***. Магічне число кластера відповідає загальній кількості валентних електронів, при якій повністю заповнена верхня енергетична оболонка кластера, що робить його більш стабільним 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 Au_{40} валентні електрони повністю заповнюють рівень

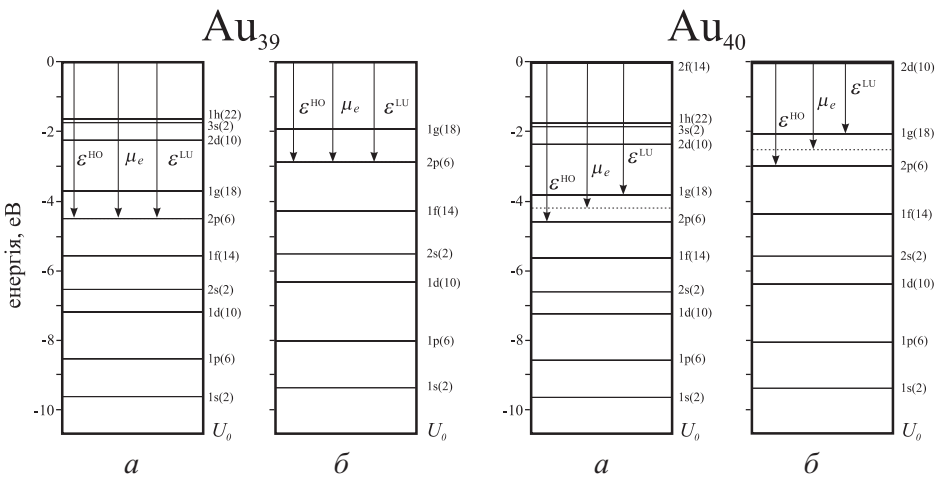


Рис. 3.3. Енергетичні спектри немагічного Au_{39} і магічного Au_{40} кластерів-сфер, розраховані за виразом: *а* – кінцева яма (3.42); *б* – теорія збурень (3.43); штрихова лінія демонструє положення хімічного потенціалу μ_e при $T \to 0$. Букви s, p, d, f, g, h відповідають орбітальним квантовим числам $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$

$2p$, тому він буде магічним і більш стійким порівняно з Au_{39} і Au_{41}. Якщо до такого кластера додати ще один атом, його електрон буде вже займати наступний $1g$ рівень. В цьому випадку між рівнями $\varepsilon^{\mathrm{HO}}$ і $\varepsilon^{\mathrm{LU}}$ існує енергетична щілина.

Таблиця 3.1 демонструє відмінність значень $\varepsilon^{\mathrm{HO}}$, отриманих за описаною методикою для сферичних кластерів Na_N, від результатів, в яких енергетичний спектр електронів розраховувався в самоузгодженому сферичному потенціалі, форма якого далека від прямокутної [107]. Видно, що розбіжність не перевищує значень близько 0,3 еВ. Значення N, при яких кластер стає магічним, близькі до експериментальних значень [9], а значення стаціонарних електронних станів чергуються як корені сферичної функції Бесселя із зростанням їх величини, і повністю повторюють це чергування в більш складних моделях:

$$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18} 2d^{10} 1h^{22} 3s^2 2f^{14} 1i^{26} 3p^6 1j^{30} 2g^{18} 3d^{10} 4s^2 \ldots$$

Табл. 3.1. Енергія верхнього зайнятого рівня $\varepsilon^{\mathrm{HO}}$ сферичних кластерів Na_N, розрахована в [107] (другий рядок) і в моделі прямокутної потенціальної ями (третій рядок)

N	20	34	40	58	68	90	92	106	132
$-\varepsilon^{\mathrm{HO}}$ [еВ]	2,77	3,07	2,71	3,10	2,68	3,12	2,67	3,09	2,81
$-\varepsilon^{\mathrm{HO}}$ [еВ]	2,49	2,76	2,45	2,77	2,42	2,77	2,78	2,41	2,77

3.2.3 Кластери дископодібної форми

Оскільки кластер дископодібної форми має циліндричну симетрію, рівняння Шредінгера доцільно розв'язувати в циліндричній системі координат , вісь z якої співпадає 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

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + U_0\theta(\rho - R)\theta(z \pm H/2) \right\} \Psi(\rho, \varphi, z) = \varepsilon\Psi(\rho, \varphi, z). \qquad (3.44)$$

Добуток ступінчастих функцій означає відмінність від нуля потенціальної енергії тільки всередині ями–циліндра. Розв'язок рівняння (3.44) простіше шукати у вигляді

$$\Psi(\rho,\varphi,z)=\frac{1}{\sqrt{\rho}}u(\rho)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}\psi(z). \tag{3.45}$$

Нехтуючи областями поблизу ребер основи, де зшивання хвильових функцій всередині і поза ямою є неможливим, оскільки поверхня не є гладкою і похідної хвильовій функції за нормаллю до поверхні не існує (аналогічна проблема виникає і при розрахунку спектру в кубічній ямі, див. § 3.2.1), представимо

$$\varepsilon=\varepsilon_\perp+\varepsilon_\parallel. \tag{3.46}$$

Тоді змінні в рівнянні (3.44) розділяються, і необхідно окремо розв'язувати два рівняння: для радіального і подовжнього руху. Для радіальної хвильової функції рівняння має вигляд: ($\varepsilon_\perp - U_0 = \hbar^2 k_\perp^2/2m_e$)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2u(\rho)}{d\rho^2}+\left[\frac{m^2-1/4}{\rho^2}+U_0\theta(\rho-R)\right]u(\rho)=\varepsilon_\perp u(\rho), \tag{3.47}$$

а для подовжньої – (3.29), де $L_z \to H$; ($\varepsilon_\parallel - U_0 = \hbar^2 k_\parallel^2/2m_e$).

Граничні умови неперервності логарифмічної похідної хвильової функції на межах ями приводять до рівняння ($k_\perp \to k_{nm}$):

$$k_{nm}\frac{I_m'(k_{nm}R)}{I_m(k_{nm}R)}=\varkappa_{nm}\frac{K_m'(\varkappa_{nm}R)}{K_m(\varkappa_{nm}R)}. \tag{3.48}$$

Тут де $k_{nm}=\sqrt{k_0^2-\varkappa_{nm}^2}$, $\hbar k_0=\sqrt{2m_e|U_0|}$, I_m – функція Бесселя, K_m – функція Макдональда, $m=0,\pm1,\pm2...$ (азимутальне квантове число), головне квантове число $n=1,2,3...$ нумерує корені рівняння (3.48) для заданого значення m. Чисельним розв'язанням рівняння (3.48) можна знайти електронний спектр.

Скористаємося теорією збурень [112]:

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

де в якості нульового наближення k_{nm}^∞ взято спектр нескінченно глибокої циліндричної ями. Числа k_{nm}^∞ визначаються розв'язком рівняння

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

Поправка першого порядку, знайдена в [112], 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 $\varkappa_{nm}^{\infty} = \sqrt{k_0^2 - {k_{nm}^{\infty}}^2}$.

Розрахунки для вищенаведених параметрів приводять до результату $\Delta k_{nm} < 0,07\, k_{nm}^{\infty}$, що підтверджує достатню точність теорії збурень для даної задачі.

Квантування компоненти хвильового вектора вздовж осі циліндра ($k_{\|} \to k_i$) визначається розв'язком рівняння (3.30) з $\alpha \to i$, $L \to H$, де i – цілі числа. Спектр електронів в кластері дископодібної форми розраховується як (3.46). Треба відзначити, що крім виродження за спіном, в цьому випадку також має місце дворазове виродження за знаком індекса m, оскільки $k_{n,m} = k_{n,-m}$.

Розраховані спектри для кластерів дископодібної форми у випадку $H = 2R$ наведені на рис. 3.4. Спектри, розраховані за допомогою теорії збурень, зсунуті вниз відносно спектрів, розрахованих за (3.48) поза теорії збурень. Крім того, дещо змінюється систематика термів. Наприклад, в кластері Au_{39} рівень ($nmi = 211$) лежить між рівнями (113) і (140) у випадку ями кінцевої глибини, і між рівнями (131) і (122) - у випадку нескінченної ями.

Порівняємо спектри кластерів різної форми. Найменша відстань між енергетичними рівнями спостерігається у випадку циліндричної симетрії, найбільша – для сферичних кластерів. Це пов'язано з тим, що ступінь виродження енергетичних рівнів збільшується зі збільшенням порядку симетрії (від циліндричної до сферичної). Зі збільшенням розміру кластерів різниця в систематиці рівнів стає менш помітною через збільшення густини станів.

На рис. 3.5 представлена залежність величини $\Delta\varepsilon = \varepsilon^{\mathrm{LU}} - \varepsilon^{\mathrm{HO}}$ від розміру кластера. Значення $\Delta\varepsilon = 0$ у випадку, коли рівні $\varepsilon^{\mathrm{HO}}$ і $\varepsilon^{\mathrm{LU}}$ збігаються, тобто знаходяться на одній енергетичній оболонці. Коли $\Delta\varepsilon \neq 0$, рівні $\varepsilon^{\mathrm{HO}}$ і $\varepsilon^{\mathrm{LU}}$ мають різні значення, а кластер з таким числом N є магічним. З розмірної залежності $\Delta\varepsilon$ видно, що навіть для достатньо великих кластерів Au_N поблизу $N = 1000$ величина дискретності рівнів досягає близько $0,1$ еВ. Для невеликих кластерів ця величина становить приблизно $1,2$ еВ. Значення N, при яких кластер стає магічним, залежить не лише від його розміру, але й

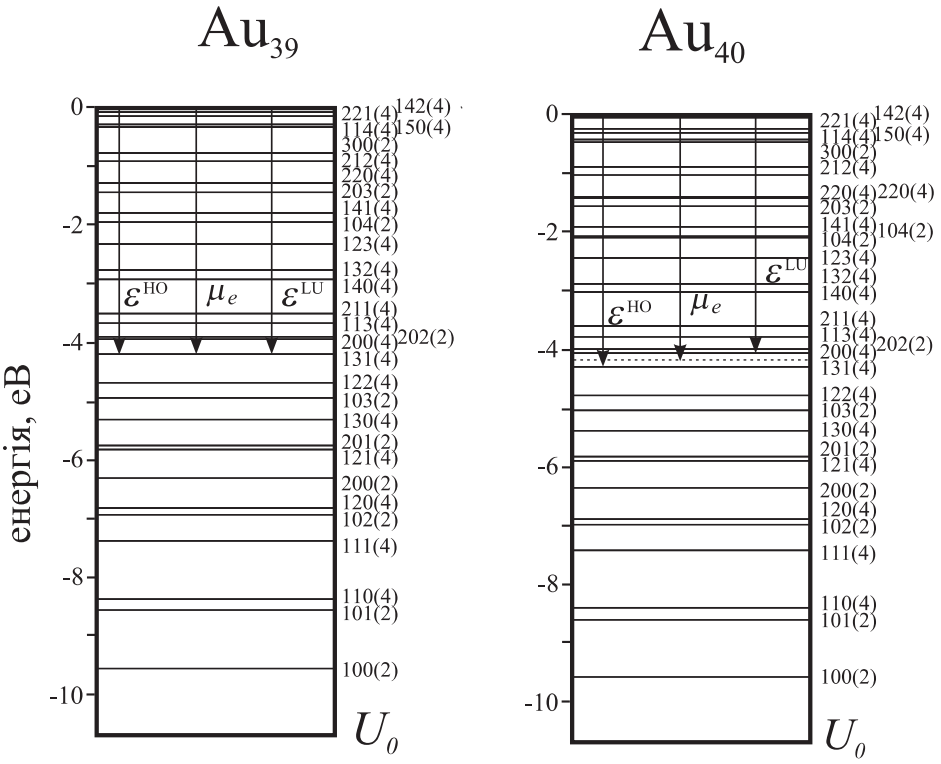


Рис. 3.4. Енергетичні спектри немагічного Au_{39} і магічного Au_{40} кластерів-дисків, розраховані для ями кінцевої глибини (3.48); штрихова лінія демонструє положення хімічного потенціалу μ_e при $T \to 0$. Квантові числа $n\,m\,i$ (число електронів).

від його форми (вставка на рис. 3.5). Магічні числа кластерів Au_N (рис. 3.5) і Al_N (рис. 3.7) відрізняються через різні значення валентності. Отримані магічні числа близькі до тих, які спостерігаються в експериментах з вільними кластерами (сферична форма) [9].

3.3 Електрична ємність кластерів різної форми

Електрична ємність кластерів сферичної форми визначається тривіально: $C = \epsilon R$, де ϵ – діелектрична проникність середовища, у якому знаходиться сфера. При визначенні ємності кластерів кубічної і циліндричної форми виникають складнощі, пов'язані із неможливістю аналітично описати ємність об'єктів із негладкою поверхнею.

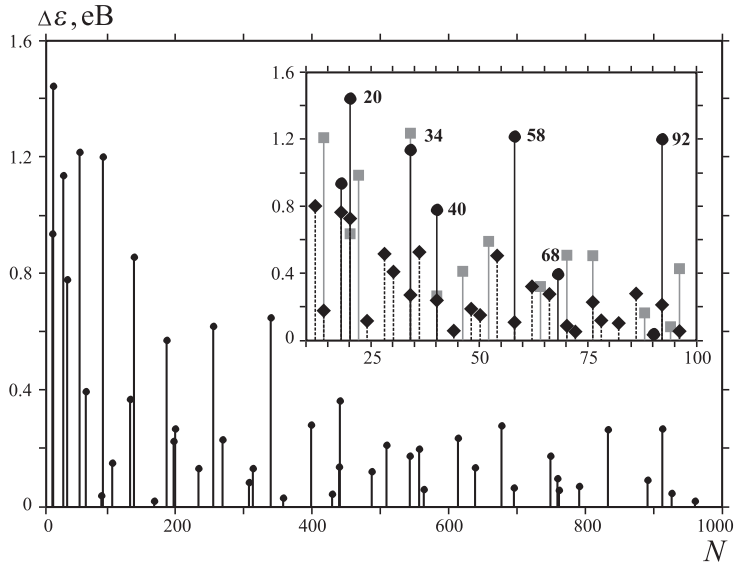


Рис. 3.5. Розмірна залежність величини $\Delta\varepsilon$ для кластерів Au_N сферичної форми. На вставці: ■ – прямокутна, • – сферична і ♦ – циліндрична симетрії

Будемо апроксимувати ємність таких кластерів ємністю еліпсоїда, виходячи з умови $L_xL_yL_z = 4\pi abc/3$ – для кластера-паралелепіпеда і $\pi R^2H = 4\pi abc/3$ – для кластера-циліндра. a, b, c – півосі еліпсоїда. Досить доцільним буде наближення, в якому енергетичний спектр будемо розраховувати, як і раніше, для куба, сфери і циліндра.

Ємність сплюснутого еліпсоїда обертання – сфероїда ($a = b > c$) дається виразом [102]:

$$C = \frac{\epsilon\sqrt{a^2 - c^2}}{\arccos(c/a)}.$$

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

$$C = \frac{\epsilon\sqrt{a^2 - b^2}}{\ln\left(\frac{a+\sqrt{a^2-b^2}}{b}\right)}.$$

Виконуючи в цих виразах перехід $b \to a$, отримуємо формулу для ємності сфери $C = \epsilon R$.

Застосовуючи описану модель, розглянемо зміну ємності кластера-диска при зміні його форми від сильно сплюснутої до сильно витягнутої, маючи, таким чином, на початку диск одноатомної товщини,

а в кінці – одноатомну нитку. Об'єм кластера на протязі такої еволюції залишається незмінним. З рисунку 3.6 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 в 2 і 5 разів, відповідно, більші.

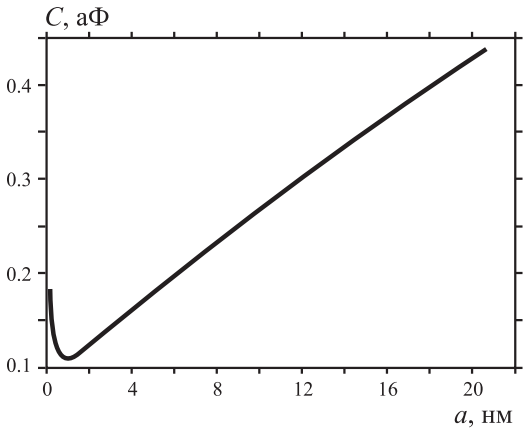


Рис. 3.6. Залежність ємності кластера-циліндра Au_{248} у вакуумі при зміні його форми від диска до нитки при фіксованому об'ємі 1 нм^3

3.4 Еволюція потенціалу іонізації зі зміною форми кластера

Спершу розглянемо аналітичні наближення попереднього розділу на прикладі кластерів тривалентного алюмінію (W_{e0} = 4,25 еВ, r_0 = 2,99 a_0). На рис. 3.7 наведені розраховані розмірні залежності потенціалів іонізації (3.22) кластерів Al_N кубічної форми. При цьому використовувалися спектри, розраховані за (3.30), (3.33) і (3.34). На вставці продемонстрована ситуація, коли застосування теорії збурень призводить до пропуску близько розташованих один до одного енергетичних рівнів, що, в свою чергу, позначається на поведінці IP [112].

Розмірні залежності IP(N) і EA(N) кластерів Na_N (W_{e0} = 2,75 eV, r_0 = 3,99 a_0) сферичної і циліндричної форми представлені на рис. 3.8. Для кластерів-кубів ці залежності носять аналогічний ха-

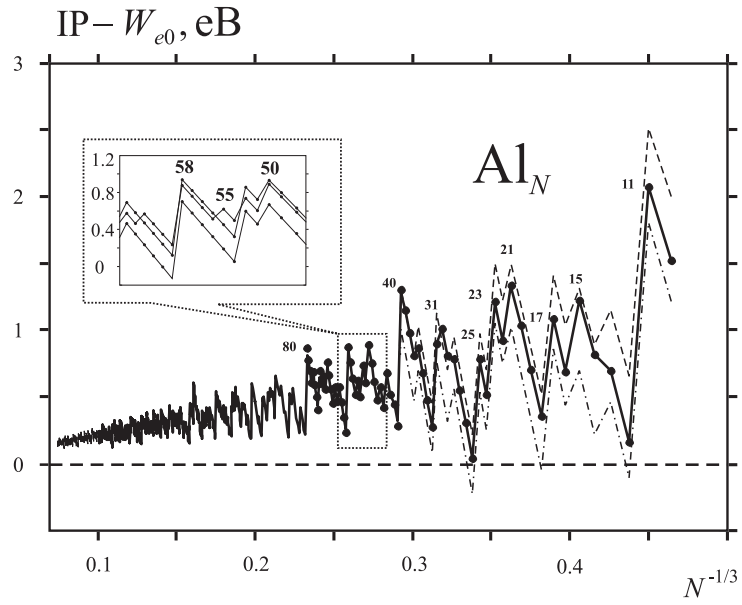


Рис. 3.7. Розмірна залежність потенціалу іонізації (3.22) кластерів-кубів Al_N: суцільна лінія – розв'язок (3.30), штрихова – (3.33), штрихпунктирна – (3.34). Зверху проставлені числа атомів у кластері

рактер, а амплітуда їх осциляцій лежить посередині між залежностями для кластерів-циліндрів і кластерів-сфер.

Навіть для великих кластерів значення потенціалу іонізації сильно відрізняється від роботи виходу з об'ємного матеріалу, причому цей внесок не пов'язаний з квантуванням рівнів, оскільки зі збільшенням розміру вплив квантових осциляцій ($\Delta\varepsilon \propto N^{-2/3}$) зменшується значно швидше, ніж вплив електростатичної поправки ($\propto N^{-1/3}$). Квазікласичні залежності (3.19) лежать дещо вище залежностей (3.22), розрахованих з урахуванням дискретності спектру. На підставі порівняння з більш точними самоузгодженими розрахунками [112] можна зробити висновок, що ця відмінність пов'язана з використанням моделі прямокутного потенціального ящика.

І все ж, розрахунки, виконані для діапазону $N = (10, 1000)$, вказують на те, що навіть для дуже 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 $\varepsilon^{\mathrm{HO}}$ і

змінюється в межах від 0,1 до 1,2 еВ. Максимуми IP (мінімуми EA) відповідають повному заповненню чергового терма. Отже, кластери з магічним числом 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} *зверху*, тоді як енергія прилипання наближається до неї *знизу*.

На наступному етапі досліджується поведінка потенціалу іонізації при зміні форми кластера. Передбачалося, що форма кластера–

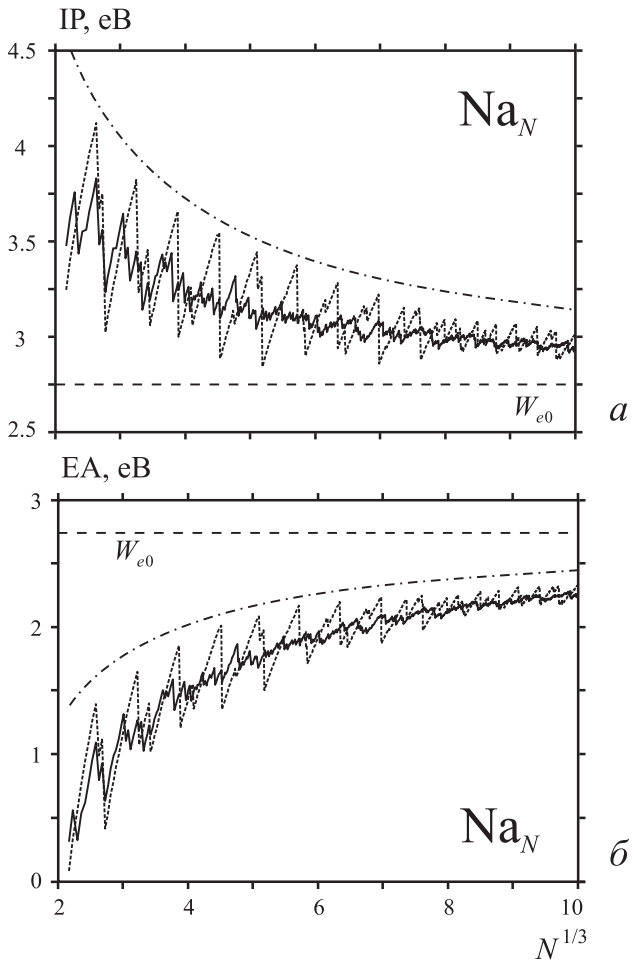


Рис. 3.8. Розмірна залежність потенціалу іонізації (*а*) кластерів Na_N і енергії прилипання електронів (*б*) (3.22): циліндрична (суцільна лінія) і сферична симетрії (пунктирна лінія). Штрих-пунктирні лінії – квазікласичні залежності (3.19)

паралелепіпеда змінюється від сильно сплюснутої до сильно витягнутої так, що на початку ми маємо пластинку одноатомної товщини $L \equiv L_x$, а в кінці – одноатомну нитку довжиною L. Об'єм на протязі такої еволюції вважався постійним. Інтервал L розбивався на 1000 проміжків, для кожної геометрії розв'язанням (3.30) розраховувався спектр. При розрахунку потенціалу іонізації (3.22) за ємність паралелепіпеда приймалася ємність еквівалентного сфероїда.

Розраховані залежності для кластера натрію представлені на рис. 3.9, а. Пунктиром показані дно U_0 і W_{e0} – робота виходу електронів з плоскої поверхні. Мінімуму залежності $\varepsilon_0(L)$ – енергії нижнього зайнятого рівня відповідає форма кластера–куба. Аналогічна "еволюція" для кластерів циліндричної форми продемонстрована на рис. 3.9, б. Малий крок по L забезпечує отримання плавних кривих, однак реальні металеві кластери мають дискретний набір L через те, що він упакований окремими атомами. Внаслідок зміни структури енергетичного спектра відбувається зміна магічності кластера. З рис. 3.10 видно, що при певних значеннях $H \equiv L$ кластер перестає бути магічним, і різниця $\varepsilon^{\mathrm{LU}} - \varepsilon^{\mathrm{HO}} = \Delta\varepsilon$ перестає бути рівною нулю.

Еволюція потенціалу іонізації кластерів Al_{1000} різної форми показана на рис. 3.11. Як і в попередньому випадку, на всьому діапазоні L виконується нерівність $-\varepsilon^{\mathrm{HO}} \equiv W_e < W_{e0}$. Крім того, з рисунку видно, що існують такі інтервали L, для яких виконується досить неочікувана нерівність $\mathrm{IP} < W_0$.

Нерівність $\mathrm{IP} < W_0$, здавалося б, суперечить добре відомому емпіричному факту: робота виходу W_0 для лужних металів дорівнює приблизно половині IP окремого атому (рис. 1.1). В зв'язку з цим прийнято вважати, що IP довільного кластера (незалежно від форми його поверхні) змінюється в межах $W_0 < \mathrm{IP}(N) < \mathrm{IP}(1)$. Проте конкуренція розмірної складової в $W_e(L)$ і доданку $e^2/2C$ у виразі (3.22) може призвести до протилежної нерівності. Отже, в залежності від форми низькорозмірної системи потенціал іонізації може наближатися до W_{e0} як зверху, так і знизу.

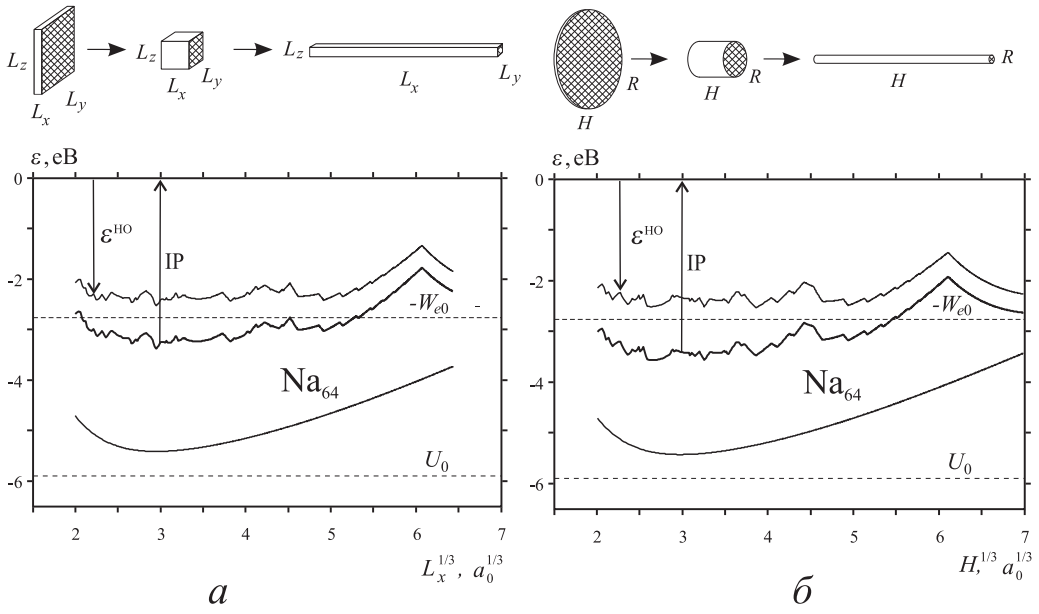


Рис. 3.9. Еволюція розмірної залежності першого потенціалу (3.22) іонізації кластера Na_{64} при зміні його форми від пластини до нитки: *а* – паралелепіпед, *б* – циліндр

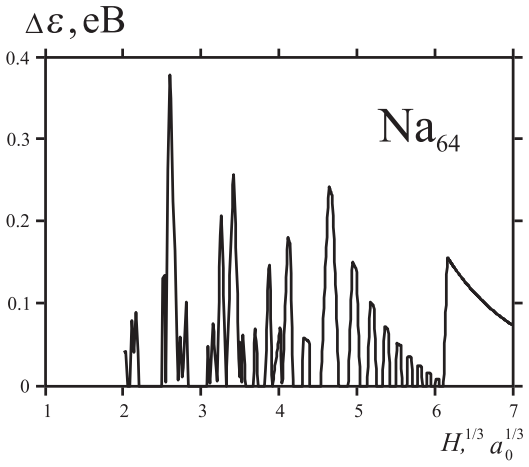


Рис. 3.10. Зміна величини $\Delta\varepsilon$ при еволюції форми кластера-диска Na_{64} від пластини до нитки

3.5 Розмірна і температурна залежності хімічного потенціалу електронів

Розмірна і температурна залежності хімічного потенціалу впливають на різні характеристики малих частинок: роботу виходу, швид-

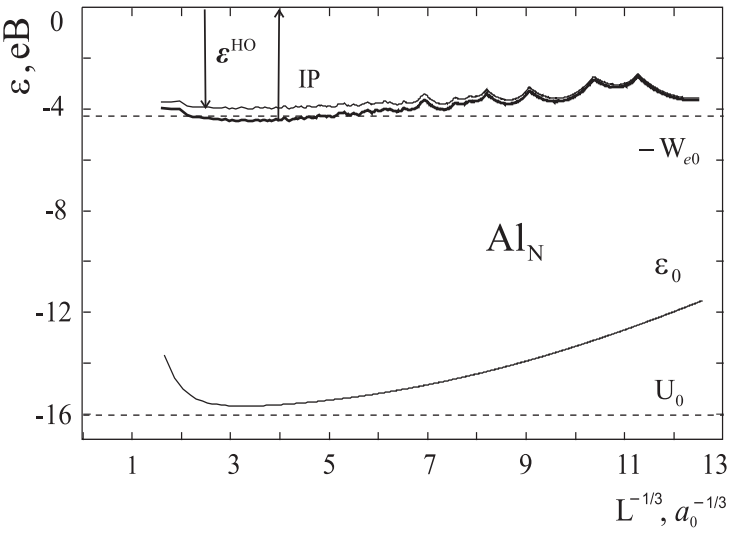


Рис. 3.11. Еволюція розмірної залежності першого потенціалу (3.22) іонізації кластера-диска Al_{1000} при зміні його форми від пластини до нитки

кості хімічних реакцій, значення струму, що протікає через них і т.п. [8]. Наслідком розмірної залежності хімічного потенціалу є також кооперативний ефект, суть якого полягає у взаємній зарядці частинок різних розмірів, якщо середовище, яке розділяє частинки, допускає перехід зарядів з однієї частинки на іншу.

У малих кластерах внаслідок дискретності електронного спектру з визначенням положення хімічного потенціалу виникають проблеми. За аналогією з масивними металами за хімічний потенціал кластера звичайно приймають верхній заповнений енергетичний рівень [4, 118]. Проте, на відміну від масивних металів, в кластерах між верхнім заповненим і нижнім порожнім енергетичними рівнями існує енергетична щілина, яка визначає "напівпровідникові властивості" кластера. Необхідно відзначити, що при нерівноважній формі кластера хімічний потенціал має фізичний сенс лише за умови, що час релаксації його форми набагато більший за інші характерні часи [8].

Кількість електронів у кластері N_e вважаємо заданою. З іншого боку, N_e визначається сумою дираківських дельта-функцій $2\sum_p \delta_{\mathrm{D}}(\varepsilon - \varepsilon_p)$ за всіма заповненими станами з урахуванням дворазового спінового виродження. Тоді хімічний потенціал електронів квантово-

розмірної частинки μ_e можна знайти з умови нормування:

$$\sum_{p=1}^{\infty} f(\varepsilon_p - \mu_e) = N_e, \tag{3.49}$$

де до суми входять всі *одночастинкові стани*; N_e – повна кількість термалізованих (з урахуванням надлишкових або недостатніх) електронів провідності в кластері і

$$f(\varepsilon_p - \mu_e) = \{1 + \exp[(\varepsilon_p - \mu_e)/k_{\mathrm{B}}T]\}^{-1}. \tag{3.50}$$

Хімічний потенціал кластерів знаходимо, визначаючи енергетичний спектр і чисельно розв'язуючи рівняння (3.49). На рис. 3.3, 3.4 показано положення рівня μ_e для кластерів Au_N. Розрахований рівень хімічного потенціалу при $T \to 0$ виявляється розташованим посередині між верхнім зайнятим і нижнім незайнятим станами:

$$\mu_e = (\varepsilon^{\mathrm{HO}} + \varepsilon^{\mathrm{LU}})/2.$$

Отже, для кластерів з магічним числом атомів ($\varepsilon^{\mathrm{LU}} \neq \varepsilon^{\mathrm{HO}}$) рівень μ_e не співпадає з реальним рівнем і розташовується в забороненому проміжку між термами. Енергія Фермі кластера, що складається з немагічної кількості атомів, співпадає з верхнім зайнятим енергетичним рівнем, тобто $\varepsilon^{\mathrm{LU}} = \varepsilon^{\mathrm{HO}} = \mu_e$.

Розмірна залежність $\mu_e(N)$ сферичних кластерів Au_N показана на рис. 3.12. Збільшення температури призводить до "розмиття" цієї характеристики, причому зі збільшенням розміру кластера розмиття збільшується, оскільки енергетичні рівні кластера стають більш щільно упаковані, і електрони починають переходити із заповнених рівнів на порожні при нижчих температурах. На вставці рисунка показана розмірна залежність $\mathrm{IP}(N)$ при $T = 800$ К. Видно, що вплив температури призводить до зменшення значення потенціалу іонізації IP, що також підтверджується розрахунками. Необхідно відзначити, що при виконанні більш точних розрахунків слід враховувати, що із зростанням температури кластер починає деформуватися.

З рисунків 3.13 видно, що при різних N поведінка температурної залежності енергії Фермі значно відрізняється. Схожий характер залежностей $\mu_e(N, T)$ отримано методом Кона-Шема для сферичних

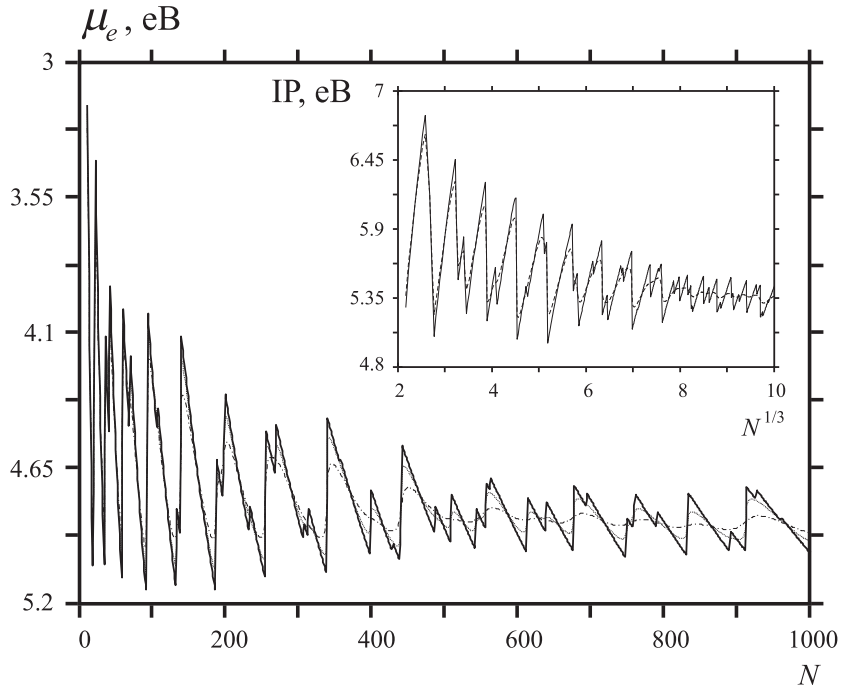


Рис. 3.12. Розмірна залежність хімічного потенціалу сферичних кластерів Au_N при різних температурах: $T = 0$ К – суцільна лінія; $T = 300$ К – штрихова; $T = 800$ К – штрихпунктирна лінія ($\mu_e < 0$). На вставці показана залежність $\mathrm{IP}(N) > 0$ при температурі $T = 0$ К (суцільна лінія) і $T = 800$ К (штрихова лінія)

кластерів Na_N [124]. Для кластера Na_{18} рівень хімічного потенціалу зростає практично лінійно, тоді як для Na_{40} він, навпаки, спадає. В кластері Na_{196} температурний градієнт хімічного потенціалу змінює свій знак. Така несхожа поведінка для кластерів різного розміру пояснюється різною систематикою рівнів. Зростання температури сприяє переходу електронів із заповнених рівнів на найближчі порожні, при цьому μ_e змінює положення. Відмінності від розрахунків пояснюються використанням нами прямокутного потенціалу.

Можна зробити висновок, що температурна залежність хімічного потенціалу "притягується" до енергетичного рівня з меншим l. Наші результати узагальнюють цей висновок на випадок кластерів довільної форми: температурна залежність хімічного потенціалу зсувається до рівня з меншим числом заповнення.

В кластерах циліндричної форми енергетичні рівні розташовані

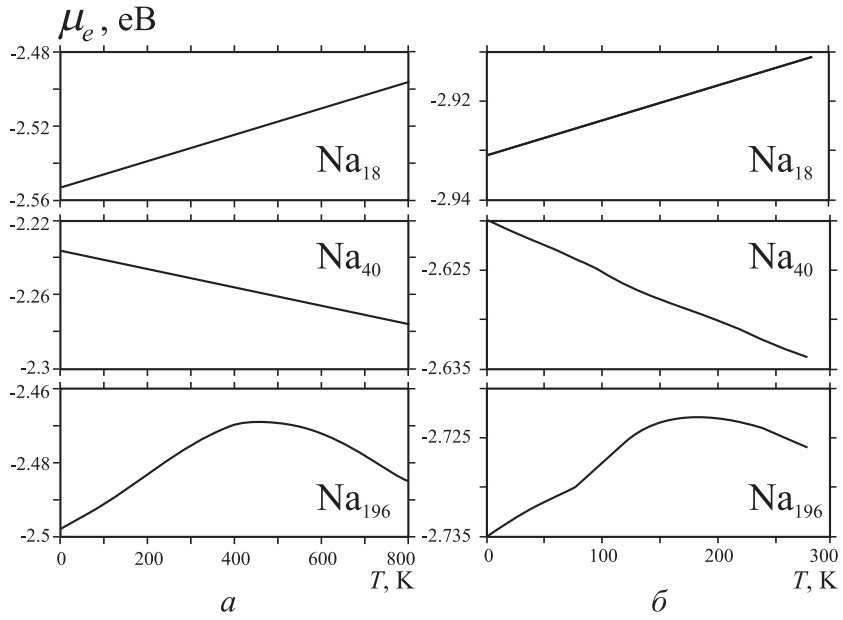


Рис. 3.13. Температурні залежності хімічного потенціалу сферичних кластерів Na: *а* – розраховані за 3.49; *б* – самоузгоджений розрахунок в моделі "желе" [124]

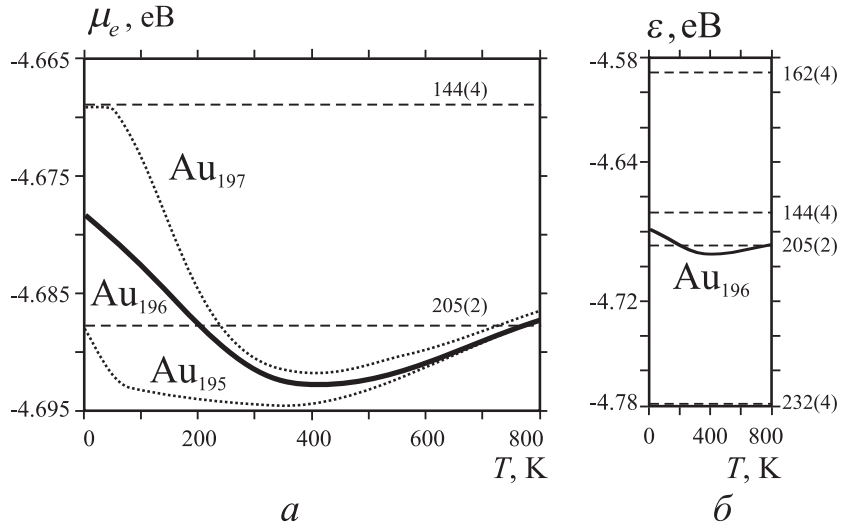


Рис. 3.14. *а* – Температурні залежності хімічного потенціалу циліндричних кластерів Au; *б* – частина енергетичного спектру циліндричного кластера Au_{196} поблизу хімічного потенціалу

більш щільно, ніж у сферичних кластерах, що робить характер температурної залежності хімічного потенціалу ще більш складним.

Якщо два рівні виявляються близько розташованими один до одного, то хімічний потенціал перетинає реальний енергетичний рівень (рис. 3.14). В кластерах Al_N енергетичні рівні розташовуються на більших відстанях один від одного, ніж в кластерах Na і Au, тому температурна залежність алюмінієвих кластерів виявляється майже лінійною. Незважаючи на складний характер температурної залежності хімічного потенціалу кластерів, абсолютна зміна його положення виявляється незначною, і зі зростанням розміру кластера величина температурних змін швидко зменшується.

Розділ 4

ЗАРЯДОВІ І РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В КЛАСТЕРНИХ СИСТЕМАХ

Розділ присвячено дослідженню властивостей ізольованих заряджених металевих кластерів та їх поведінки в композитах і плазмі. Досліджується потенціал іонізації та енергія прилипання таких кластерів. Будується аналітична теорія розмірнозалежної кулонівської нестійкості позитивно і негативно заряджених металевих кластерів. Модель дозволяє з'ясувати фізичні причини нестійкості і пояснити критичні розміри гранично заряджених кластерів деяких технологічно важливих металів. Розвинута теорія, на відміну від існуючих, бере до уваги не лише квантування енергетичного спектру, але й тип частинок (іон або електрон), які розряджають кластер. Наведені кількісні оцінки ефекту електрострикції малих металевих частинок в діелектричному середовищі, який виникає внаслідок їхньої взаємозарядки через вирівнювання хімічних потенціалів електронів.

4.1 Кулонівський вибух заряджених кластерів

4.1.1 Електростатичний підхід

Мас-спектрометричні дослідження процесів зарядки в кластерних пучках яскраво демонструють розмірний ефект кулонівської нестійкості заряджених металевих кластерів з певною кількістю атомів [21, 22, 112].

Коротко зупинимось на експерименті, в якому досліджувалось явище кулонівського вибуху заряджених кластерів Pb_N. У цьому експерименті при вильоті з 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 іонізувались і втрачали електрони. Потім струмінь іонізованої пари потрапляв у мас-аналізатор. Вимірювалася залежність інтенсивності сигналу від часу (рис. 4.1). По суті, вимірювалася залежність кількості заряджених кластерів від їх розмірів (маси). З рис. 4.1 витікає, що існує критичний розмір кластера (критичне число атомів, яке він може містити), починаючи з якого двозарядні кластери

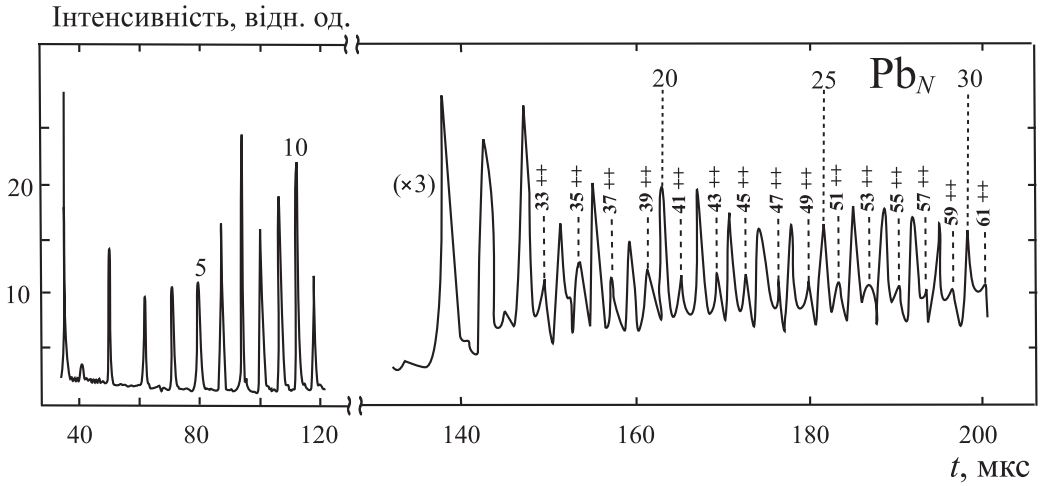


Рис. 4.1. Типовий мас-спектр кластерів Pb. Над піками проставлена кількість атомів в одно- і двозарядних кластерах Pb_N

стають стійкими і проявляють себе в мас-аналізаторі. Це є прямим свідченням існування критичного надлишкового заряду, який може містити частинка.

Неослабний інтерес до кулонівської нестійкості кластерів підтверджується великою кількістю публікацій з даної проблематики [21, 22]. Активно досліджується ізотропна й анізотропна релеєвська нестійкості, динаміка кулонівського вибуху кластерів, у тому числі й під дією сильного лазерного випромінювання та з урахуванням самостискання.

Вперше критерій стійкості зарядженої сферичної краплі був сформульований Релеєм. Нестійкість виникає при такому значенні надлишкового заряду Q, при якому сфера деформується в 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, τ – поверхневий натяг.

Критичний заряд визначається з умови $X = 1$, де X – відношення електростатичної енергії до подвоєної поверхневої енергії краплі (див. §2.2). Цей критерій ($X = 1$) вперше був підтверджений експериментально для мікронних частинок етиленгліколю (CH_2OH-CH_2OH).

Результат Релея для краплі у вакуумі виражається формулою [102]

$$Q_{\mathrm{R}} = \pm\sqrt{16\pi R^3 \tau}. \tag{4.1}$$

Тип частинок, що визначає знак заряду в критерії Релея, невизначений, а металева крапля металу може містити надлишкову кількість або електронів $\Delta N^e_{\mathrm{R}} = |Q_{\mathrm{R}}|/e$, або іонів $\Delta N^i_{\mathrm{R}} = |Q_{\mathrm{R}}|/Ze$, Z – валентність, e – елементарний позитивний заряд.

Визначення критичного заряду кластерів за допомогою самоузгоджених схем розрахунку пов'язано із складнощами під час обчислень. Для визначення критичного заряду кластерів скористаємося аналітичними виразами, отриманими в попередньому розділі.

4.1.2 Негативно і позитивно заряджені кластери. Квазікласичне наближення

Розглянемо нейтральний кластер, що містить $N_e/Z = N_i = N$ – атомів. Ще раз перепишемо енергію кластера, зарядженого $|\Delta N_e|$ електронами (3.18)

$$E_{N_e+\Delta N_e} = E_{N_e} + \mu_e \Delta N_e + \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2C}. \tag{4.2}$$

Кластер буде утримувати ΔN_e "зайвих" електронів у тому випадку, коли його стану з числом електронів $N_e + \Delta N_e$ буде відповідати менша потенціальна енергія, ніж стану з $N_e + \Delta N_e - 1$ електронами. Позначимо як *критичну* кількість електронів ΔN_e^*, для яких реакція

$$M_{N_i}^{(\Delta N_e^*)-} \rightleftarrows M_{N_i}^{(\Delta N_e^*-1)-} + e^-$$

стає зворотною,

$$\Delta E(\Delta N_e^*) = E_{N_e+\Delta N_e^*-1} - E_{N_e+\Delta N_e^*} \equiv \mathrm{IP}^* \to 0, \tag{4.3}$$

тобто потенціал іонізації $\mathrm{IP}^* > 0$ 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 нуля

$$\mathrm{EA}^* = E_{N_e+\Delta N_e^*} - E_{N_e+\Delta N_e^*+1} < 0, \tag{4.4}$$

причому співвідношення (3.20) має місце і в даному випадку, тобто

$$\mathrm{IP}^* - \mathrm{EA}^* = \frac{e^2}{C}. \tag{4.5}$$

З виразів (4.3) і (4.4) отримуємо потенціал іонізації

$$\mathrm{IP}(\Delta N_e) = -\mu_e - \frac{e^2}{2C}(2\Delta N_e - 1) \tag{4.6}$$

і енергію прилипання

$$\mathrm{EA}(\Delta N_e) = -\mu_e - \frac{e^2}{2C}(2\Delta N_e + 1) \tag{4.7}$$

кластера, зарядженого ΔN_e електронами. У випадку $\Delta N_e = 1$ і 2 ці вирази представляють перший і другий потенціал іонізації та енергію прилипання, відповідно.

Якщо $\Delta N_e > \Delta N_e^*$, частинка перезаряджена. Від вільних станів надлишкові електрони відокремлені бар'єром і можуть перебувати у зв'язаному стані деякий час. Час життя кожного з них буде визначатись конкретними умовами в нерівноважній системі.

Слід ще раз підкреслити, що ми розглядаємо не дуже великі надлишкові заряди (3.1). При виконанні цієї умови або $|\Delta N_e| \ll N_e$ перебудова енергетичного спектру, зумовлена зарядом $-e\Delta N_e$, зводиться, в першу чергу, до його електростатичної самодії [107].

Використовуючи (4.3) і (4.2), для критичного надлишкового електронного заряду отримаємо:

$$\Delta N_e^* = \frac{W_{e0}C - \mu_{e1}}{e^2} + \frac{1}{2}, \tag{4.8}$$

де $W_{e0} = -\mu_{e0}$ – робота виходу електрона з плоскої поверхні, $\mu_e = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R$, μ_{e1}/R – перша поправка на кривизну поверхні хімічного потенціалу виродженої електронної рідини у випадку сфери радіусом $R = N^{1/3}r_0$, r_0 – середня відстань між іонами.

Зміну знаку енергії прилипання електронів можна інтерпретувати як *кулонівську "блокаду"* для наступних надлишкових електронів. Фотоелектрон–спектрометричні дослідження відокремлених кластерів чітко продемонстрували *кулонівські "сходинки"* при послідовній іонізації Al^-_{2000} до Al^{2+}_{2000}, а також Al^-_{32000} до Al^{5+}_{32000}.

Слід зазначити, що критичний заряд навіть для частинок, які утримують більше тисячі 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 $|\Delta N_e|$ повинно бути кратним Z.

Енергію зарядженого кластера $E_{N_i+\Delta N_i}$ можна пов'язати з повною енергією нейтрального кластера:

$$E_{N_i+\Delta N_i} = E_{N_i} + \mu_i \Delta N_i + \frac{(+eZ\Delta N_i)^2}{2C}. \tag{4.9}$$

Як і в (4.2), основна залежність від R дається членом, який описує розштовхування надлишкового заряду $+eZ\Delta N_i$. Насправді іони малорухливі, а розштовхування позитивного заряду імітується перерозподілом рухомої електронної підсистеми.

Зміна енергії, пов'язана з відривом одного з іонів, складає

$$\Delta E(\Delta N_i) = E_{N_i+\Delta N_i-1} - E_{N_i+\Delta N_i} = -\mu_i - \frac{e^2Z^2}{2C}(2\Delta N_i - 1). \tag{4.10}$$

Кластер с зарядом $+eZ\Delta N_i$ буде стабільним, якщо $\Delta E(\Delta N_i) > 0$. Назвемо *критичною* кількість іонів ΔN_i^*, для яких реакція

$$M_{N_i+\Delta N_i^*}^{Z(\Delta N_i^*)+} \rightleftarrows M_{N_i+\Delta N_i^*-1}^{Z(\Delta N_i^*-1)+} + M_1^{Z+}$$

стає оборотною. В цьому випадку для критичного заряду маємо:

$$\Delta N_i^* = \frac{W_{i0}C - \mu_{i1}}{(Ze)^2} + \frac{1}{2}, \tag{4.11}$$

де $W_{i0} = -\mu_{i0}$ – робота виходу іона з плоскої поверхні. Для сфери радіусом $R = (N_i + \Delta N_i)^{1/3} r_0$, використовуючи правило сум [113], можна записати

$$\mu_{i1} = \frac{2\sigma_0}{\bar{n}} - \mu_{e1}, \tag{4.12}$$

де σ_0 – питома поверхнева енергія, $\bar{n}$ – концентрація електронів. Для досліджуваних металів $\mu_{e1} \simeq 1{,}9$ еВ$\times a_0$ [113].

Роботу виходу іона за допомогою *циклу Борна* (рис. 4.2) можна виразити через потенціал іонізації окремого атома $\mathrm{IP}(\zeta)$, енергію когезії $\varepsilon_{\mathrm{coh}0}$ і роботу виходу електрона W_{e0}:

$$W_{i0} = \varepsilon_{\mathrm{coh}0} + \sum_{\zeta} \mathrm{IP}(\zeta) - \zeta W_{e0}, \tag{4.13}$$

де ζ – ступінь іонізації атома, $\zeta \leq Z$.

Якщо $\Delta N_i > \Delta N_i^*$, кластер позбавляється зайвого іону, переходячи в стан з меншою енергією. При такому підході крапля розглядається як двокомпонентна електрон–іонна система з відповідними

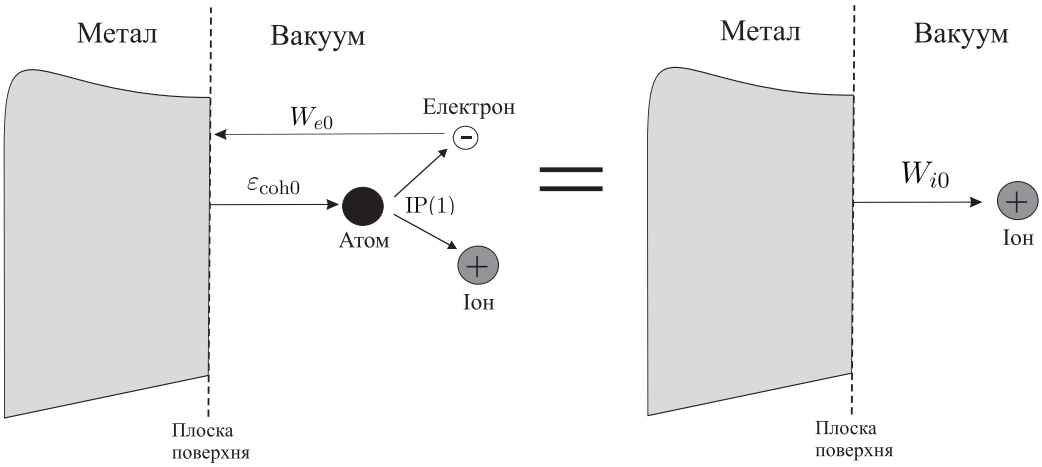


Рис. 4.2. Енергетична схема циклу Борна. Щоб знайти роботу виходу іона W_{i0}, треба виділити у вакуум нейтральний атом з металу (затрачується енергія роботи виходу атома $\varepsilon_{\text{coh}0}$), потім атом іонізується (затрачується енергія іонізації $\text{IP}(1)$). Тепер ми маємо у вакуумі електрон й іон. Потім електрон переносимо у метал (виділяється енергія, яка дорівнює роботі виходу електрона $-W_{e0}$). У вакуумі залишається тільки іон

хімічними потенціалами. У випадку свинцю: $\varepsilon_{\text{coh}0} = 1{,}5$, $W_{e0} = 4{,}0$, $\text{IP}(1) = 7{,}4$ еВ, звідки маємо $W_{i0} = 4{,}9$ еВ. Для $R = 12\,a_0$ критичний заряд виявляється рівним $+2{,}7e$, що непогано узгоджується як з результатами експериментальних вимірювань, так і з складними самоузгодженими розрахунками.

При застосуванні даного підходу припускається, що форма кластера під час його зарядки залишається незмінною. Вирази (4.8) для ΔN_e^* і (4.11) для ΔN_i^* *враховують і розрізняють* емісію (прилипання) електрона або іона. Це зумовлено необхідністю витрат енергії на внесення частинки даного типу в кластер і "перерозподілу" її заряду по поверхні. Даний механізм вибуху зарядженого атомного кластера можна розглядати як альтернативу релеєвському. Оцінки показують, що $\Delta N_R > \Delta N_i^* > \Delta N_e^*$, тобто при зарядці кластерів повинна переважно реалізовуватися не релеєвська нестійкість, а одночастинкова емісія.

4.1.3 Розрахунки критичних розмірів заряджених квантових кластерів

За допомогою мас–спектрометричних досліджень встановлені гранично мінімальні числа атомів N, для яких ще можливе існування 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, дана задача зворотна розглянутій вище. При заданому ΔN_e^* потрібно знайти відповідне критичне значення R^* (або N^*).

Для подальших обчислень були використані емпіричні дані: W_{e0} = 4,23 (5,15); 4,23; 2,75; 4,01 еВ, r_0 = 3,01; 3,02; 3,99; 2,3 a_0; τ = 1134, 780, 191, 465 ерг/см^2 відповідно для Au, Ag, Na і Pb. Для спрощення розрахунків передбачалася рівність питомої поверхневої енергії і енергії поверхневого натягу, значення яких можуть суттєво відрізнятися. Формула Релея (3) дає значення кількості атомів, що входять у критичний кластер, приблизно в 4–5 разів менші, ніж отримані експериментально: $N \approx 9$ і 6 для Au_N^{3-} і Ag_N^{2-}, відповідно. Застосування нашої моделі до даної задачі з урахуванням дискретності електронного спектру полягає у розв'язанні рівняння

$$\mathrm{IP}^*(\Delta N_e^*, N^*) = -\varepsilon^{\mathrm{HO}}(\Delta N_e^*, N^*) - \frac{e^2}{2C_{\mathrm{eff}}(N^*)}(2\Delta N_e^* - 1) = 0. \qquad (4.14)$$

При трактуванні експериментів із зарядки кластерів замість C ми використовували ефективну ємність $C_{\mathrm{eff}} = R + \delta$. Уведення в розрахунки малої величини δ зумовлено збільшенням радіусу електронної зарядової хмари. Вперше δ була введена при розрахунку поляризовності в [106] і потенціалу іонізації [114]. За результатами обчислень в рамках моделі стабільного желе координат площин зображення для різних кристалографічних поверхонь [112] можна побудувати усереднену залежність $\delta(r_0) = 1,617 + 0,199(r_0/Z^{1/3} - 2,07)$ $[a_0]$.

Необхідно відзначити, що уведення δ в (4.14) не є строгим. Формально ця процедура відповідає врахуванню хартрієвської частини δ/R^2 наступної розмірної поправки розкладання енергії по $1/R$. Однак розв'язок (4.14) є чутливим до цієї величини.

Вираз (4.3) з вказаною модифікацією для $\mathrm{IP}(\Delta N_e < 0)$ добре підходить для опису послідовних актів фотоіонізації великих кластерів

Al_N в широкому діапазоні N = (2000, 32000). Уведення $C_{\text{eff}} = R + \delta$ лише дещо ослабляє монотонні компоненти розмірних залежностей $\text{IP}(N)$.

На рис. 4.3 і 4.4 показані розмірні залежності $\text{IP}^*(\Delta N_e^*, N)$, розраховані за (4.14) і (4.8). Їх перетин з горизонтальною віссю вказує на значення N^*, які потрібно було знайти. Як видно з цих рисунків, квазікласична залежність (4.8) і врахування квантування рівнів в (4.14) дають краще узгодження з експериментом, ніж формула Релея. Причому форма кластера, в якій розраховується електронний спектр, істотного впливу на величину N^* не має. Відмітимо, що для Au_N^{3-} використовувалося значення W_{e0} = 5,15 еВ, рекомендоване в [96]. Для Au_N^{2-} кластери стабільні з $N > 20$. Однак при використанні іншого значення W_{e0} = 4,3 еВ [92], розв'язок (4.14) дає Au_{27}^{2-} і Au_{110}^{3-}. На особливості енергетики кластерів золота було звернуто увагу ще в ранніх роботах (див. [22].)

Тепер застосуємо нашу схему обчислень до позитивно зарядже-

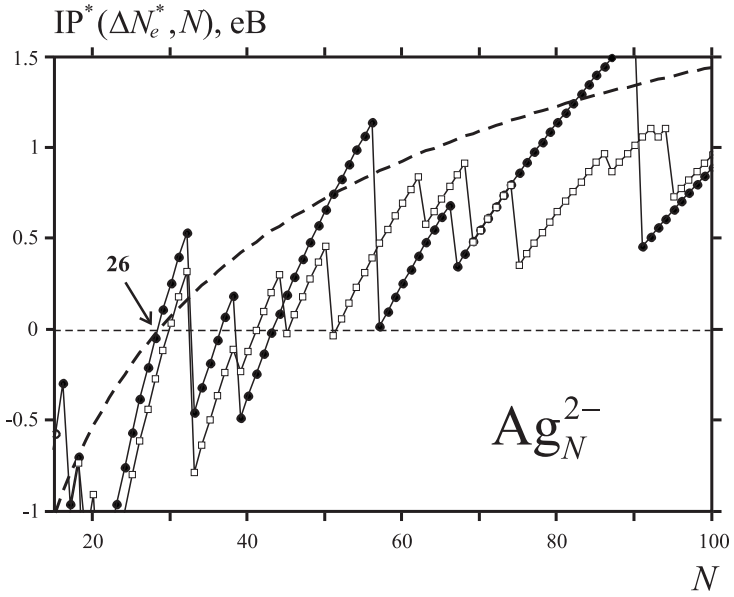


Рис. 4.3. Розмірна залежність другого потенціалу іонізації (4.14) кластерів Ag_N^{2-}: □ – енергетичний спектр, розрахований для кластерів-кубів; • - спектр сферичних кластерів. Квазікласична залежність IP (4.3) позначена штриховою лінією. Стрілкою показані експериментальні критичні значення N^*

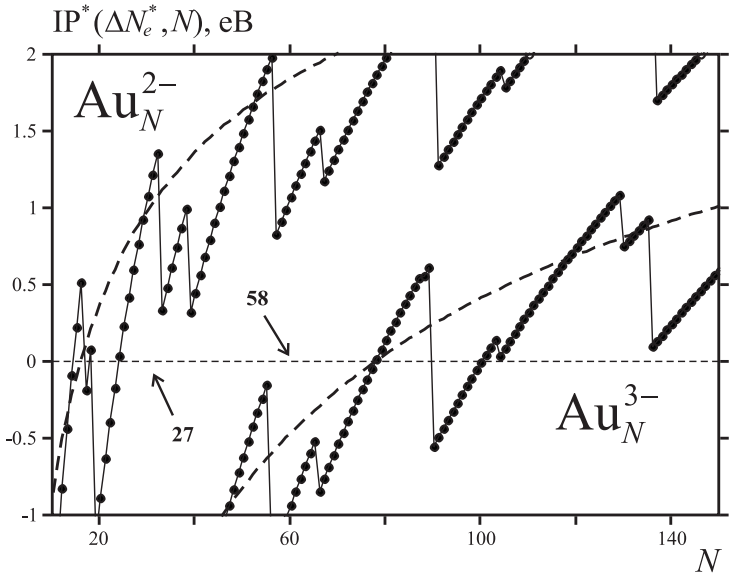


Рис. 4.4. Розмірні залежності другого і третього потенціалу іонізації (4.14) сферичних кластерів Au_N^{2-} і Au_N^{3-}, відповідно. Інші позначення відповідають попередньому рисунку

них кластерів Na_N^{n+} і Pb_N^{m+}. В експериментах встановлені числа N = 27, 64, 123, 208, 321, 448 при $n = 2 \dots 7$ для натрієвих і N = 30, 45, 60–72 при m =2, 3, 4 для свинцевих кластерів, відповідно. В нашій схемі $N \equiv N_i + \Delta N_i^*$ і $n \equiv \Delta N_i^*$. Для розрахунку критичних розмірів кластерів використаємо формули (4.11) – (4.13), в яких зроблено заміну $W_{e0} \to -\varepsilon^{\rm HO}$, виключаючи μ_{e1}. Для Na $\varepsilon_{\rm coh0}$ = 1,13 еВ, IP(1) = 5,14 еВ, відповідно.

На рис. 4.5 представлені результати розрахунків критичних розмірів кластерів Na_N^{n+} і Pb_N^{n+}. Аналогічні розрахунки, виконані для деяких інших металів, наведені в таблиці 4.1. Для малих кластерів можливим є розвиток подій за схемою Релея, в якій $|Q_{\rm R}| \propto N^{1/2}$. Нестійкість у квазікласичному наближенні призводить до $eZ\Delta N_i^* \propto N^{1/3}$.

Розраховані величини N^* критичних кластерів дещо відрізняються від значень, які спостерігались в експерименті. Відмінність розрахункової і експериментальної залежностей $\Delta N_i^*(N)$ можна пояснити, припустивши, що заряджені кластери деформуються у сфероїди, змінюючи тим самим розмірність електронного газу. При цьому спектр змінюється не так істотно, як доданок, пов'язаний із за-

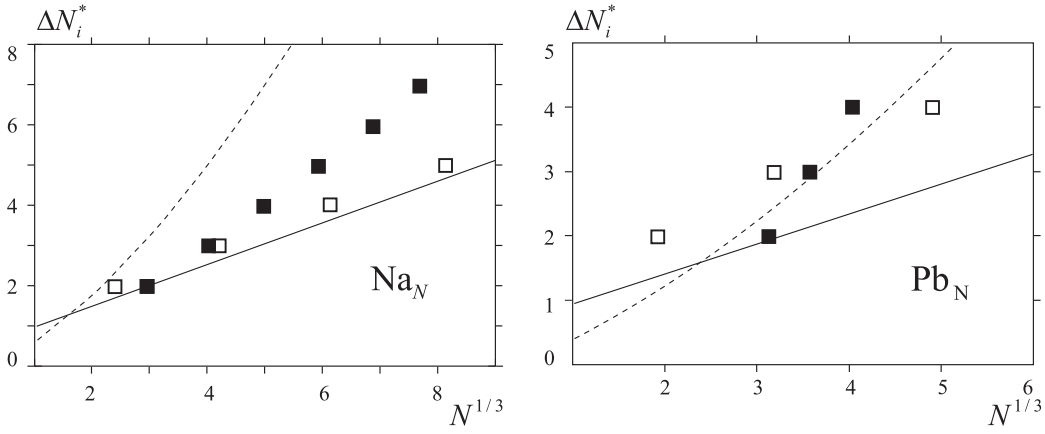


Рис. 4.5. Результати розрахунків для гранично позитивно заряджених кластерів Na_N і Pb_N. Суцільна лінія – квазікласична залежність (4.11), пунктир – результат Релея, □ – розрахунок з урахуванням квантування спектру, ■ – експеримент

Табл. 4.1. Критичний заряд гранично позитивно заряджених кластерів Na, K, Cs і Pb. Експериментальні дані у порівнянні з теоретичними розрахунками

	n	2	3	4	5
Na	розрахунок [112]	13	74	237	564
	розрахунок [125]	26	68	129	209
	експеримент [126]	27±1	63±1	123±2	206±4
K	розрахунок [112]	23	58	110	176
	розрахунок [125]	26	68	129	209
	експеримент [127]	20±1	55±1	110±5	
Cs	розрахунок [112]	22	57	105	168
	розрахунок [125]	26	68	129	209
	експеримент [127]	19±1	49±1	94±1	155±2
Pb	розрахунок [112]	7	30	117	182
	розрахунок [128]	31	130	325	500
	експеримент [129]	30±1	45±1	60–72	

рядкою, завдяки зростанню ємності. Як приклад, на рис. 4.6 представлені розраховані енергетичні залежності для кластерів Na_{64}^{3+} різної форми – "паралелепіпедів" з квадратним поперечним перети-

ном. Перетином вертикальної штрихової лінії з віссю абсцис вказана геометрія кластера, енергетичні характеристики якого відповідають критерію нестійкості (4.11). Як видно з рисунка, можливими є два шляхи реалізації нестійкості: утворення тонкої пластинки (сплющений сфероїд) і нитки (витягнутий сфероїд). Другий варіант представляється більш фізичним.

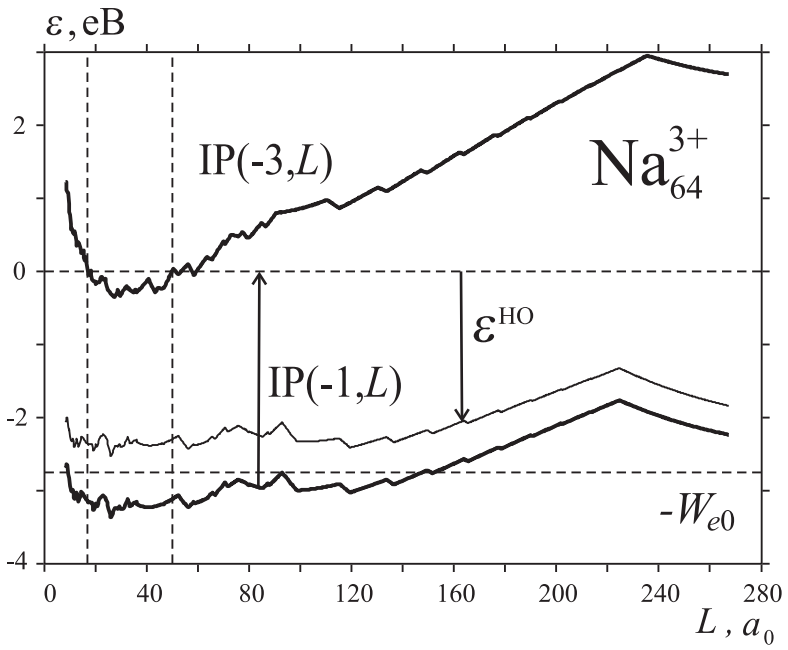


Рис. 4.6. "Еволюція" розмірної залежності енергетичних характеристик кластера-паралелепіпеда Na_{64}^{3+}. Товстими лініями позначені залежності $\mathrm{IP}(\Delta N_e^*, L)$

При розтягненні кластера змінюються також його механічні характеристики і енергія когезії. На це вказують експерименти з деформації точкових контактів: зі зменшенням розмірності міцність контактів значно збільшується навіть за кімнатних температур [176]. Ці фактори можуть виступати як пояснення відмінності розрахункової і 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 ± 1.

4.2 Взаємозарядка і електрострикція кластерів у нанокомпозитах

Підвищена увага, яку привертають останнім часом композиційні матеріали з нанокристалічною структурою, зумовлена зацікавленістю сучасних технологій в широкому спектрі нових властивостей, які демонструють кристали при зменшенні їх розмірів до нанометрових масштабів. При цьому параметри нанокомпозитів визначаються як внутрішніми властивостями наночастинок, так і ефективними взаємодіями між ними. В цьому пункті досліджується можливість аномалії в електрострикції металевих частинок внаслідок їх взаємної зарядки, яка виникає при вирівнюванні хімічних потенціалів електронів.

Якщо в середовище з діелектричною проникністю ϵ і кінцевою провідністю помістити ансамбль металевих частинок, то в системі протікають 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) за рахунок звичайних контактних явищ на межі розділу метал-діелектрик. Оцінки цього ефекту свідчать про те, що частинка виявляється зарядженою, а число надлишкових електронів дорівнює

$$\Delta N_e = \frac{\varphi_0}{e^2/\epsilon R},$$

де φ_0 – потенціальна енергія електрона в діелектрику поблизу контакту з металом. По-друге, в системі має місце розмірний ефект перерозподілу зарядів між малими металевими частинками різного розміру. В даному розділі нас цікавить тільки другий ефект. При цьому мінімум повної енергії системи досягається завдяки переходу електронів з частинок з більшим хімічним потенціалом μ_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 відбувається зарядка і, як наслідок, електрострикція металевих частинок. При значеннях концентрації наночастинок менших, ніж поріг перколяції (частина заповнення металом об'єму матриці), вирівнювання хімічних потенціалів може відбува-

тися або за рахунок тунелювання електронів між наночастинками через діелектричний або напівпровідниковий прошарок, або через обмін електронами між наночастинками в результаті стрибкоподібної провідності. Ці процеси залежать від концентрації наночастинок, діелектричної проникності матриці, роботи виходу електронів з наночастинок в матрицю, а також від температури. Стрибковий транспорт електронів в метал-діелектричних композитах вивчався в роботах [8].

Розглянемо систему з двох малих металевих кластерів сферичної форми [131] при достатньо низьких температурах, коли вирівнювання хімічних потенціалів електронів кластерів відбувається лише за рахунок тунельного переходу електронів. Робота виходу іонів завжди більша за роботу виходу електронів. В результаті один кластер набуває заряд $(-e\Delta N_e)$, а інший – $(+e\Delta N_e)$, що призводить до електрострикції.

Про можливість аномалій в електрострикції малих металевих частинок повідомлялося ще в [130], проте при цьому було зроблено ряд невиправданих припущень.

Розглянемо два нескінченно віддалених один від одного кластера з радіусами R_1 і R_2 з хімічними потенціалами електронів $\mu_1(R_1,\epsilon)$ і $\mu_2(R_2,\epsilon)$. Позначимо через R_{0i} радіуси *нейтральних* кластерів з номерами $i=1,2$. Зміна енергії системи з двох кластерів, зумовлена не лише їх зарядкою, але і наступною електрострикцією ($R_i = R_{0i} + \Delta R_i$), відповідно до (3.18) може бути записана як

$$\Delta E = \phi\Delta N_e + \frac{(e\Delta N_e)^2}{2\epsilon}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) + 6\pi\sum_{i=1,2} B_i R_{0i}(\Delta R_i)^2, \qquad (4.15)$$

де уведена величина $\phi = \mu_2(R_2,\epsilon) - \mu_1(R_1,\epsilon) < 0$. Перший доданок в (4.15) завжди негативний, останній доданок є сумарною енергією деформації обох кластерів; B_i - модулі пружності металів.

Виразимо кількість електронів, що перетікають, через ϕ і взаємну ємність C_{12}. Тоді сума перших двох доданків в (4.15) буде дорівнювати $(-C_{12}\phi^2/2e^2)$. Тепер, враховуючи явну залежність усіх членів в (4.15) від R_i, з умови абсолютного мінімуму ΔE

$$\frac{\partial\Delta E}{\partial R_1} = 0, \quad \frac{\partial\Delta E}{\partial R_2} = 0 \qquad (4.16)$$

можна визначити відносні деформації $x_i = \Delta R_i/R_{0i}$ кластерів. Оскільки заряд на частинці залежить від її енергії, а енергія, в 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 і того ж металу, $\mu_{01}(\epsilon) = \mu_{02}(\epsilon) = \mu(\epsilon)$, $\mu_i = \mu_{0i} + \mu_{1i}/R_i$. Тоді розв'язок системи рівнянь (4.16) можна отримати аналітично і звести до простого вигляду:

$$x_1 = \epsilon\mu\frac{R_{01} - R_{02}}{24\pi B R^5} = -x_2. \tag{4.17}$$

Знак в (4.17) залежить від того, який з початкових радіусів є більшим: R_{01} чи R_{02}.

Цей вираз добре демонструє можливість *аномалії в електрострикції*: при взаємній зарядці кластерів системі енергетично вигідно, щоб одна з частинок стискалася, а інша – розтягувалася. Область застосування формули (4.17) обмежена значеннями $|\Delta N_e| \geqslant 1$.

Обговоримо вплив навколишнього діелектричного середовища на роботу виходу електронів з частинки. Виходячи з непрямих експериментальних вимірювань [99], робота виходу має тенденцію зменшуватися з ростом ϵ. В [132] представлені результати розрахунків роботи виходу електронів для циліндричних нанодротів лужних металів, занурених у діелектрик. За цими результатами при збільшенні ϵ від 1 до 4 робота виходу зменшується на 20%. Фактично це зменшення пов'язане лише зі зміною величини електростатичного дипольного бар'єру (див. вираз (3.4)), внесок якого в роботу виходу системи метал-вакуум складає до 30% [132]. Звідси витікає, що ця величина і є верхньою межею зміни роботи виходу, тобто залежність $\mu_{0i}(\epsilon)$ може бути важливою [133]. Але для простих оцінок ми її не будемо враховувати.

В розрахунках використані значення: $-\mu_{e0}$ = 1,81; 2,75; 4,25 еВ; B =1,61; 6,34; 73,41 ГПа для Cs, Na і Al, відповідно. Для всіх металів використаємо значення μ_1 =1,9 еВ $\times a_0$. Розмірним квантуванням рівнів знехтуємо. Розглянемо декілька систем.

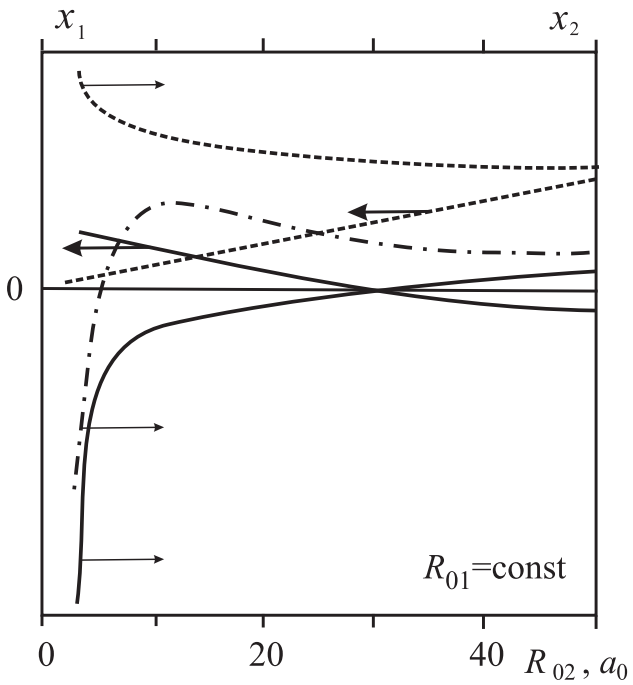


Рис. 4.7. Якісні залежності $x_k(R_{02})$. Суцільні лінії – залежність для кластерів Na ($\epsilon = 10$, $R_{01} = 30\ a_0 \Rightarrow x_1(3) \simeq 8 \times 10^{-6}$, $x_1(50) \simeq -1,1 \times 10^{-6}$, $x_2(3) \simeq -5 \times 10^{-2}$, $x_2(50) \simeq 2 \times 10^{-7}$). Штрихові лінії – $x_i(R_{02})$ для кластерів Na і Cs ($\epsilon = 10$, $R_{01} = 50\ a_0$ (Na)$\Rightarrow x_1(3) \simeq 2 \times 10^{-6}$, $x_1(50) \simeq 2 \times 10^{-5}$, $x_2(3) \simeq 2 \times 10^{-2}$, $x_2(50) \simeq 3 \times 10^{-5}$). Штрихпунктирна лінія – $x_2(R_{02})$ в тій же системі, але при $\epsilon = 1$

На рис. 4.7 наведені 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 з кластерів розглядався обмін електронами між даним кластером $R_{01} = \text{const}$ і сферичною металевою кулькою з радіусом із набору $R_{02} = 3,4 \ldots 50\ a_0$. В 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 показують, що натрієвий кластер може зазнавати як сильне стискання (до 16%), так і сильне розтягання (до 30%), будучи при цьому перезарядженим. Проте перезарядженому стану частинки відповідає кінцевий час життя, і якщо іонна підсистема встигає релаксувати, то електрострикція може мати й інші особливості. На рисунку 4.7 представлені також розрахункові залежності $x_i(R_{02})$ для систем Na і Cs. Як видно з цього рисунка,

при $\epsilon = 10$ стискання частинки Cs відсутнє, воно спостерігається при $\epsilon \leqslant 5$. В останньому випадку "електростатична" інтерпретація не може бути застосована, оскільки $|\Delta N_e(R_{02})| \leqslant 1$. Розрахунок, виконаний для системи з трьох кульок Na, наведений на рис. 4.8.

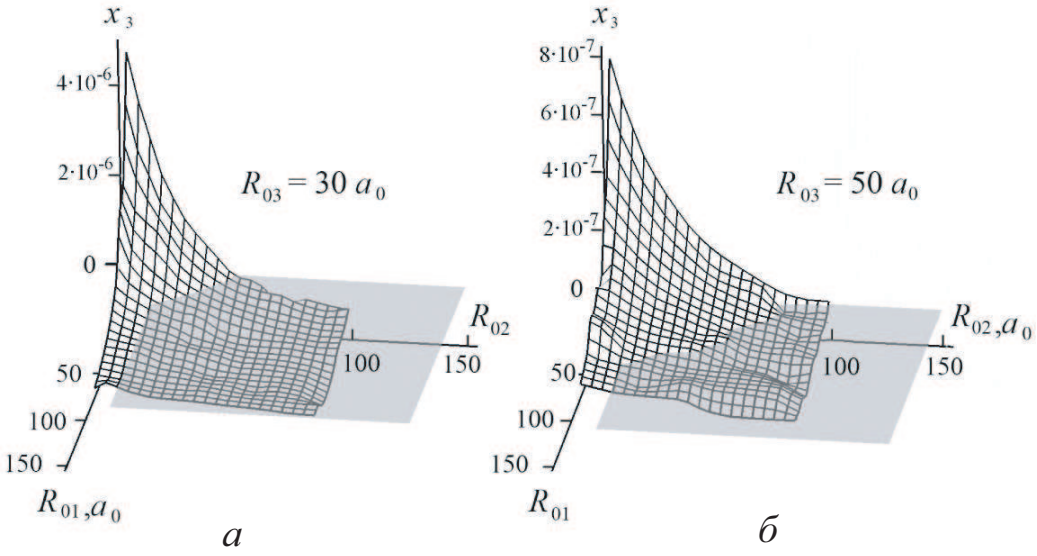


Рис. 4.8. Залежності $x_3(R_{01}, R_{02})$ для сфер Na при різних значеннях R_{03} ($\epsilon = 10$)

Відзначимо, що взаємозарядка буде мати місце не лише для наночастинок різних металів і різного розміру, але і в тому випадку, коли частинки однакового об'єму мають різну форму. Як було показано, при зміні форми частинки робота виходу електронів з неї може змінюватися на декілька десятків відсотків (див. рис. 3.9 і 3.11).

Пружні модулі багатьох металів (полікристалів), як показано Белом [134], *квантуються*. Очевидно, що цей ефект повинен спостерігатись і для полікристалічних наночастинок. Якщо ж для монокристалів характерна мала густина дефектів, то при відповідних гідростатичних деформаціях в цих монокристалах можливий топологічний перехід 2 ½ роду. Відомо, що такі переходи мають місце в масивних некубічних кристалах In, Tl, Re. При одновісних деформаціях електронно-топологічний перехід Ліфшиця можливий для кристалів будь-якої симетрії [135]. Одновісні деформації в зарядже-

них металевих частинках можуть виникати при відхиленні форми частинки від сферичної. Для Na і Al критичні значення $x^* \simeq 0,2-0,6$ і $x^* \simeq 0,006-0,012$ у випадках розтягування і стискання вздовж визначених кристалографічних напрямків. При $x = x^*$ в енергетичному спектрі електронів виникає щілина, і величини пружних модулів і хімічних потенціалів стрибкоподібно зростають. Для простих металів цей стрибок може бути $\sim \varepsilon_{\mathrm{F}}$. Отже, електронно–топологічний перехід може підвищувати поріг кулонівського вибуху нанокристалів, тим самим ускладнюючи його.

4.3 Упорядкований нанокомпозит: 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 [136, 137].

В композитах, що складаються з феромагнітних частинок з малим значенням параметра *магнітної жорсткості* $Q = 2K/\mu_0 M_s^2 < 1$ (K – константа анізотропії, μ_0 – магнітна стала, M_s – намагніченість насичення), основну роль відіграє магнітостатична компонента енергії W_{m} [138, 139, 140]. Для матеріалів з $Q \gg 1$ аналогічну роль виконує енергія кристалографічної анізотропії W_{a}. Систематичні дослідження впливу W_{a} на властивості магнітожорстких нанокомпозитів проводилися неодноразово [141, 142]. Урахування енергії магнітостатичних полів при вивченні властивостей композитів з магнітом'яких матеріалів, як правило, або повністю ігнорується, або проводиться в простих моделях з однорідним розподілом намагніченості. Такі наближення пов'язані з більшими труднощами самоузгоджених обчислень.

Точний розрахунок магнітостатичної енергії в рамках тривимірного самоузгодженого розподілу намагніченості став можливим у зв'язку з розвитком обчислювальної техніки великої продуктивно-

сті. Так, виконані в [140] мікромагнітні розрахунки властивостей наномагнетиків з пермалою були повністю підтверджені в цій же роботі прямими спостереженнями структури магнітних областей на магнітному силовому мікроскопі. Дослідження магнітних характеристик упорядкованих масивів наночастинок залежно від розмірів і форми наведені також в [141, 142].

В роботі [143] розраховані магнітні властивості масиву частинок з параметром магнітної твердості $Q = 0$ типу пермалою ($Fe_{20}Ni_{80}$). 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 нанокомпозиту. 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. 4.9). Для нумерації частинок уводиться 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

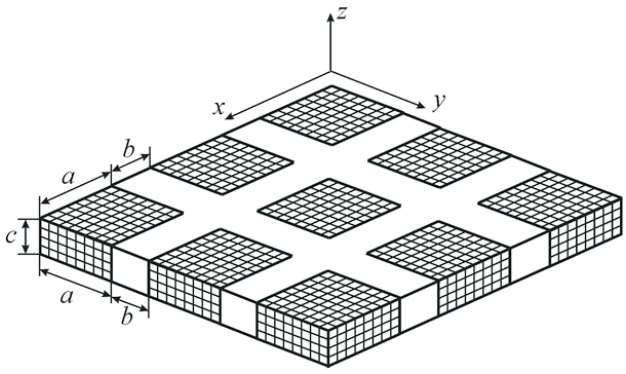


Рис. 4.9. Якісна схема композиту

лише до значного ускладнення обчислювального алгоритму. Тому використовуються кінцеворізнісні комірки у формі паралелепіпеда. У цьому зв'язку тетрагональна форма гранул найбільше відповідає кінцеворізнісній схемі.

4.3.1 Функціонал енергії. Рівняння Ландау-Ліфшиця

На відміну від попередніх робіт, явний вид розподілу спонтанної намагніченості в об'ємі кожної із частинок нанокомпозиту в [143] не постулюється. Передбачається тільки, що тривимірний розподіл намагніченості в кожній i-ій частинці визначається як

$$\mathbf{M}^{(i)} = M_s(\cos\theta_i \sin\varphi_i \cdot \mathbf{e}_x + \sin\theta_i \sin\varphi_i \cdot \mathbf{e}_y + \cos\varphi_i \cdot \mathbf{e}_z), \tag{4.18}$$

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 $\mathbf{M}$ і віссю z. Зовнішнє магнітне поле $\mathbf{H}^{\mathrm{e}}$ орієнтувалося в площині xy розглянутої системи під різними кутами β до осі x. Рівноважний розподіл векторів намагніченості в кожній із взаємодіючих частинок при різних значеннях і напрямках зовнішнього магнітного поля $\mathbf{H}^{\mathrm{e}}$, а також величина сумарного магнітного моменту $\langle\mathbf{M}\rangle = \sum_i \mathbf{M}^{(i)}\cos\beta$ в напрямку $\mathbf{H}^{\mathrm{e}}$ можуть бути знайдені в рамках теорії мікромагнетизму мінімізацією функціоналу повної вільної енергії системи ($\delta W[\mathbf{M}^{(i)}] \to 0$) за направляючими косинусами намагніченості в кожній із частинок, за умови $\delta^2 W[\mathbf{M}^{(i)}] > 0$. Функціонал повної енергії

$$W = \sum_i W^{(i)} = \sum_i (W_{\mathrm{ex}}^{(i)} + W_{\mathrm{m}}^{(i)} + W_{\mathrm{H}}^{(i)} + W_{\mathrm{coupl}}^{(i)}), \tag{4.19}$$

є сумою (за всіма частинками композиту) енергії обмінної взаємодії W_{ex} магнітних моментів атомів усередині частинок, енергії магнітостатичної взаємодії W_{m}, енергії зовнішнього поля W_{H}, а також енергії непрямої обмінної взаємодії між найближчими сусідніми частинками W_{coupl}. У рамках даної моделі вільна енергія кожної із частинок записується у вигляді:

$$W^{(i)} = \int\limits_{V_i} \Big[\frac{A}{M_s^2}(\nabla\mathbf{M}^{(i)})^2 - \frac{\mu_0}{2}\mathbf{M}^{(i)}\mathbf{H}^{\mathrm{d}} - \mu_0\mathbf{M}^{(i)}(\mathbf{H}^{\mathrm{s}} + \mathbf{H}^{\mathrm{e}})\Big] dV_i + \int\limits_{S_i} \sum_k \varepsilon_{\mathrm{coupl}}^{(i,k)} dS_i. \tag{4.20}$$

В (4.20) 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:

$$\varepsilon_{\text{coupl}}^{(i,k)} = C_{\text{bl}}\Big(1 - \frac{\mathbf{M}^{(i)} \cdot \mathbf{M}^{(k)}}{M_s^2}\Big) + C_{\text{bq}}\Big(1 - \frac{\mathbf{M}^{(i)} \cdot \mathbf{M}^{(k)}}{M_s^2}\Big)^2, \tag{4.21}$$

де $\mathbf{M}^{(i)}$ і $\mathbf{M}^{(k)}$ вектори намагніченості на поверхнях, які взаємодіють, C_{bl} і C_{bq} білінійна та біквадратична константи обмінного зв'язку. Обмежимося першим доданком в (4.21).

Величина й знак константи C_{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 $Fe_{20}Ni_{80}$), то для немагнітних матриць приймають $C_{\text{bl}} = A/b$ [138], де A – константа ізотропної обмінної взаємодії, яка має розмірність Дж/м. Для відстаней $b > l_{\text{eff}}$ прямий обмін між магнітними моментами відсутній ($C_{\text{bl}} = 0$). Однак, якщо в об'ємі матриці присутні магнітні іони домішки (внаслідок дифузії), то вони можуть брати участь в процесі обміну між спінами на поверхні частинок, тобто маємо випадок непрямого обміну. Тому ми вводимо додатковий феноменологічний параметр η у формулу для C_{bl} (тобто тепер $C_{\text{bl}} = \eta A/b$) і використовуємо її для обчислення енергії обмінної взаємодії між поверхнями частинок. Якщо концентрація домішок велика, то $\eta \to 1$ (сильна взаємодія), якщо низька, то $\eta \to 0$ (слаба взаємодія).

В (4.20) власне поле розмагнічування

$$\mathbf{H}^{\text{d}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{4\pi}\nabla \int\limits_{V_i} \mathbf{M}^{(i)}(\mathbf{r}_i')\nabla' \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i'|} d\mathbf{r}_i', \tag{4.22}$$

частинки з намагніченістю $\mathbf{M}^{(i)}$, а також поле розсіювання

$$\mathbf{H}^{\mathrm{s}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{4\pi}\sum_{k=1,k\neq i}^{N^2-1}\nabla\int\limits_{V_i}\mathbf{M}^{(k)}(\mathbf{r}'_k)\nabla'\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}'_k|}d\mathbf{r}'_k, \tag{4.23}$$

створюване всіма N^2-1 частинками в точках $\mathbf{r}_i$, визначаються з рівнянь магнітостатики зі звичайними граничними умовами. В (4.22) і (4.23) $\mathbf{r}'$ – радіус-вектор джерел поля, а $\mathbf{r}$ – радіус-вектор точок його спостереження.

Відомо, що мінімізація функціоналу повної енергії (4.19) зводиться до розв'язання динамічного рівняння Ландау-Ліфшиця

$$\frac{\partial\mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma\mu_0\mathbf{M}\times\mathbf{H}_{\mathrm{eff}} + \frac{\alpha}{M_s}\mathbf{M}\times\frac{\partial\mathbf{M}}{\partial t}, \tag{4.24}$$

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); γ – гіромагнітне відношення, α – коефіцієнт загасання. Рівняння (4.24) описує загасаючу прецесію векторів намагніченості біля напрямку "ефективного" поля $\mathbf{H}_{\mathrm{eff}}$, що визначається варіаційною похідною від об'ємної густини енергії по намагніченості

$$\mathbf{H}_{\mathrm{eff}} = -\frac{1}{\mu_0}\frac{\delta w}{\delta\mathbf{M}}$$

і може бути представлене у вигляді суперпозиції ефективних полів кожної із взаємодій

$$\mathbf{H}_{\mathrm{eff}} = -\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}\nabla^2\mathbf{M} + \mathbf{H}^{\mathrm{d}} + \mathbf{H}^{\mathrm{s}} + \mathbf{H}^{\mathrm{e}} + \mathbf{H}^{\mathrm{coupl}}. \tag{4.25}$$

Для чисельного розв'язання (4.24) використовувалась ітераційна процедура із просторовою та часовою дискретизацією методом кінцевих різниць. При цьому кожна із частинок у межах розрахункової області розбивалася по осях координат кінцево-різнісною сіткою на комірки-кубики з ребром 2,5 нм. В комірках фіксувалися орієнтації векторів намагніченості $\mathbf{M}$, а потім обчислювалися значення напруженості ефективного поля $\mathbf{H}_{\mathrm{eff}}$. Для прискорення розрахунку ефективного магнітостатичного поля використана методика швидкого Фур'є-перетворення [15,17,19]. 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 $\mathbf{H}^{\mathrm{e}}$ закінчувався, коли сумарний обертаючий момент, що діє на намагніченість у кожній розрахунковій комірці, ставав досить малим, тобто при виконанні умови $\max\{\mathbf{M}(\mathbf{r}) \times \mathbf{H}_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r})/M_s^2\} \leq 10^{-6}$.

4.3.2 Розрахунок магнітних характеристик

Чисельні дослідження рівноважного розподілу спонтанної намагніченості проведені в системі, яка складається з 100 частинок ($N = 10$) сплаву $Fe_{20}Ni_{80}$ ($A = 13 \times 10^{-12}$ Дж/м, $M_s = 860 \times 10^3$ А/м). Частинки мають фіксований об'єм $20 \times 20 \times 10$ нм^3 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 η непрямої обмінної взаємодії між сусідніми частинками. Тому ми використовували зна-

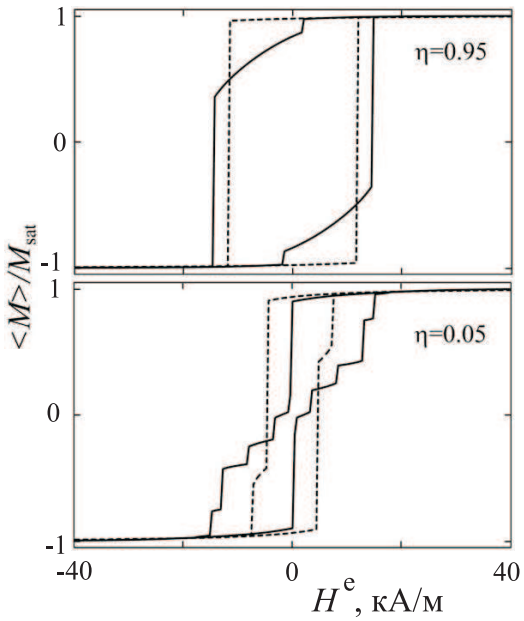


Рис. 4.10. Петлі магнітного гістерезиса композиту для $b = 10$ нм; напрямок зовнішнього поля $\mathbf{H}^{\mathrm{e}}$ вздовж осі x становить кути $\beta = 0$ (суцільні лінії) і $\beta = 45°$ (пунктирні лінії)

чення $\eta = 0,05$ 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 $\mathbf{M}_\mathrm{s}$ зумовлена переважним впливом енергії $W_\mathrm{ex}^{(i)}$ 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 $\mathbf{H}^\mathrm{m} = \mathbf{H}^\mathrm{d} + \mathbf{H}^\mathrm{s}$, що має плоский розподіл) типу “легка площина” і співпадаючого з нею напрямком зовнішнього магнітного поля $\mathbf{H}^\mathrm{e}$. Тому розподіл намагніченості в композиті фактично визначається рівноважними значеннями полярних кутів $\theta_i(\mathbf{H}_\mathrm{eff})$ = 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 $W_\mathrm{m}^{(i)} \to \min$ призведе до появи сильних неоднорідностей $\theta_i(\mathbf{r}_i,\, \mathbf{H}_\mathrm{eff})$ у розподілі векторів спонтанної намагніченості в частинках. Для комплексного аналізу поводження магнітної системи замість розподілу $\mathbf{M}^{(i)}$ зручно скористатися безрозмірною (зведеною) величиною $\langle\mathbf{M}\rangle/\mathbf{M}_\mathrm{sat}$ проекції середньої намагніченості на напрямок поля $\mathbf{H}^\mathrm{e}$, яка може бути безпосередньо обмірювана в ході експерименту.

$\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla$

АНІМАЦІЯ: (Bag-film) *Процес перемагнічування суцільної плівки з пермалою (ліворуч) і нанокомпозиту – частинки пермалою в діелектричній матриці (праворуч) в постійному магнітному полі з $H = 160$ кА/м. Площа плівки 100×100 нм^2. Композит складається із 100 частинок. Перемагнічування плівки проходить за 800 пікосекунд, а композиту – за набагато менший час.*





△△△△△△△

На рис. 4.10 представлені розраховані криві магнітного гістерезиса нанокомпозиту з $b = 10$ нм для випадків сильного і слабого непрямого обміну, відповідно, при різних напрямках зовнішнього поля. Як видно з рисунку, 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 непрямий обмін між сусідніми наночастинками досить сильний, у них спостерігається *феромагнітне 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 антиферомагнітного порядку в сусідніх наночастинках ($\Delta\theta_{ij}$ може досягати 180°). Значення основних параметрів кривих перемагнічування (гістерезисних петель): коерцитивної сили H_c і втрат енергії на статичний гістерезис (площа петлі) P_h для розглянутого нанокомпозиту залежно від параметрів η, β і b наведені на рис. 4.11.

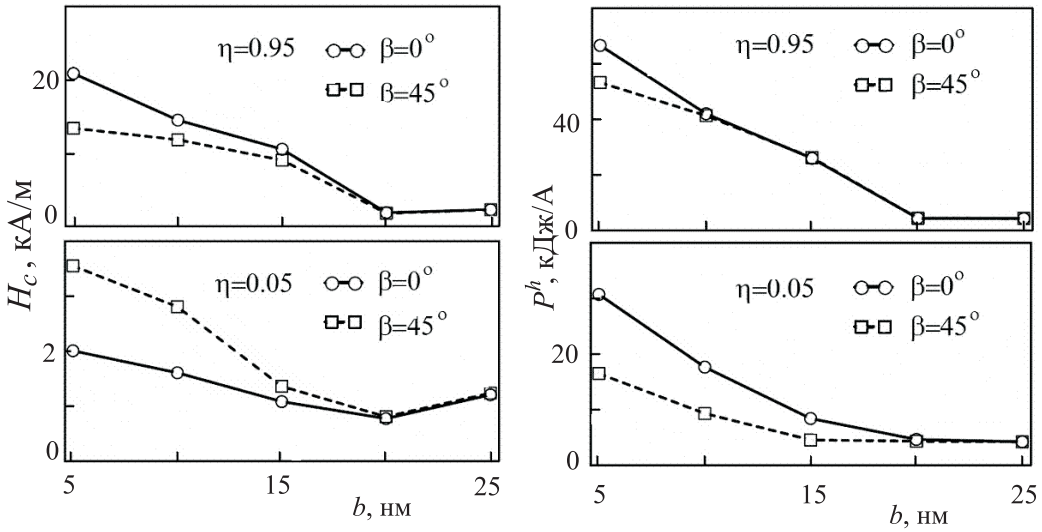


Рис. 4.11. Ліворуч – залежності коерцитивної сили H_c від розмірів проміжків b між частинками. Праворуч – залежності втрат енергії на статичний гістерезис P_h від розмірів проміжків b між частинками. Суцільні лінії – $\beta = 0$, пунктир – $\beta = 45°$

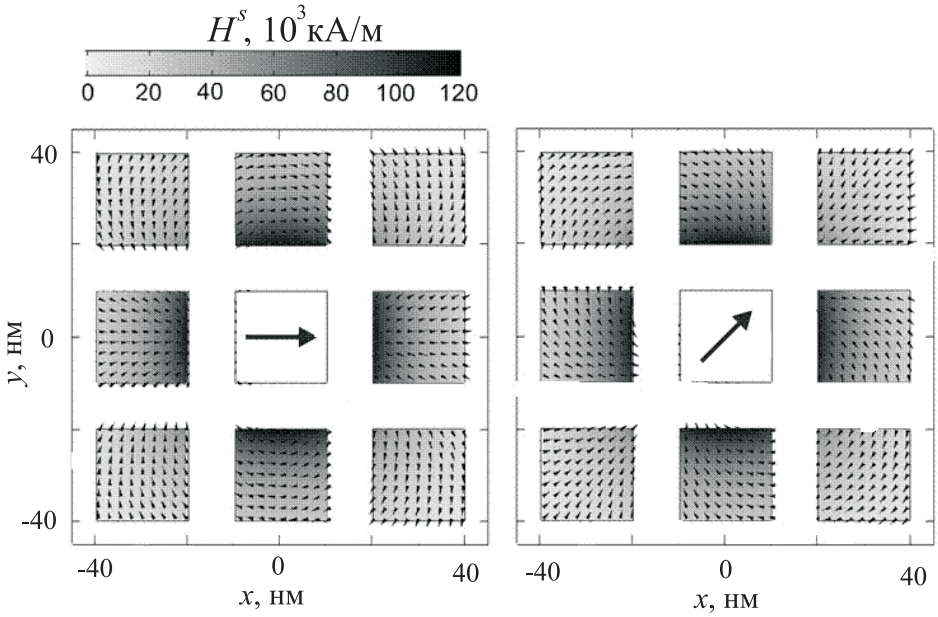


Рис. 4.12. Просторовий розподіл поля розсіювання $\mathbf{H}^s$, яке створюється однорідно намагніченою під кутом $\beta = 0$ – (*а*), $\beta = 45°$ – (*б*) центральною частинкою у місцях розташування сусідніх частинок для випадку $b = 10$ нм [143]

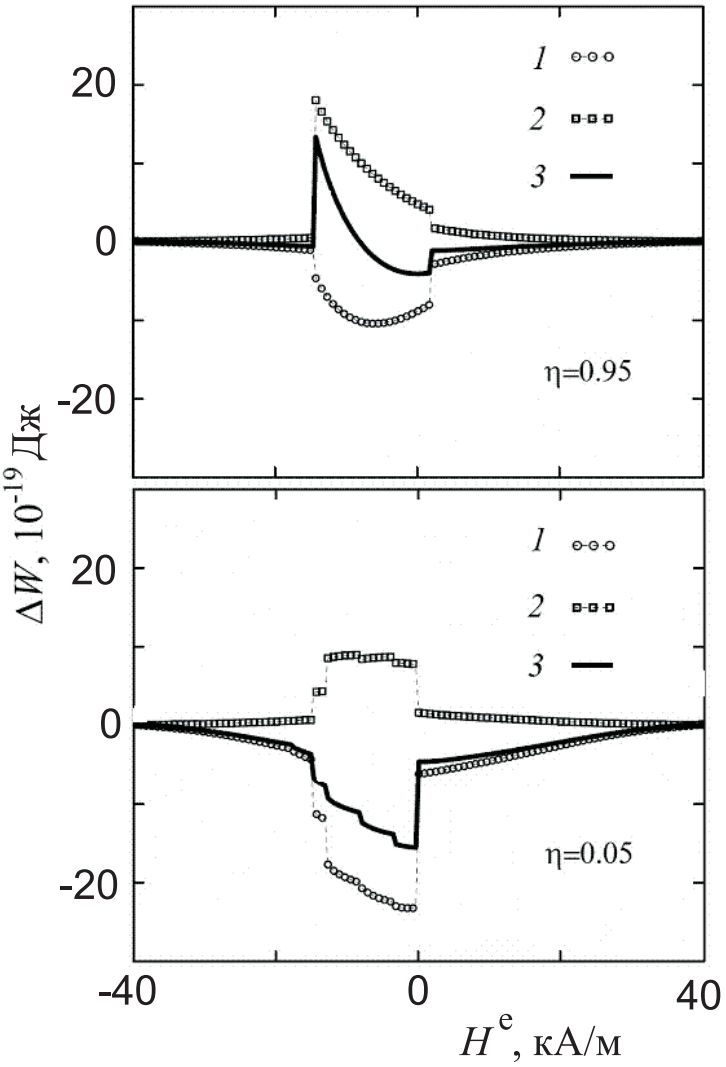


Рис. 4.13. Зміна енергії обміну ΔW_{coupl} (крива 1), магнітостатичної енергії ΔW_{s} (крива 2) та їх суми (крива 3) у процесі перемагнічування композиту з $b = 10$ нм і $\eta = 0,95; 0,05$ [143]. Зовнішнє поле направлене під кутом $\beta = 0$

При фіксованих значеннях η і β має місце зменшення залишкової намагніченості композиту M_{r} зі збільшенням відстані b між наночастинками. Це зумовлено зменшенням відносного об‘єму феромагнітної фази і, отже, сумарного магнітного моменту системи. Коерцитивна сила H_{c} і втрати енергії P_{h} (рис. 4.11) 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. 4.13). Аналіз показує, що зміни орієнтації векторів спонтанної намагніченості в наночастинках під дією зовнішнього поля визначаються, переважно, енергіями непрямого обміну і полів розсіювання.

Коротко обговоримо залежність магнітних властивостей системи від орієнтації зовнішнього поля стосовно осі x (залежність від кута β). 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. 4.12).

Отже, мікромагнітне моделювання процесів перемагнічування композитів (феромагнетик у полімерній матриці) показало істотну залежність магнітних властивостей від ступеню дисперсності наночастинок у матриці. Встановлено, що в матрицях з параметром $\eta \to 1$ магнітні властивості нанокомпозитів визначаються конкуренцією непрямої обмінної та магнітостатичної взаємодій між частинками, а при $\eta \to 0$ – виняткова магнітостатичною взаємодією. Отже, простим варіюванням величини діелектричного зазору між частинками можна ефективно керувати магнітними властивостями нанокомпозитів.

Помітимо, що вимірювання кривих магнітного гістерезису нанокомпозитів і їхнє порівняння з результатами обчислень дозволяє визначити константу білінійного зв’язку, вирішуючи зворотну задачу.

4.4 Самоорганізація кластерної плазми пари металів

В плазмі, що складається з електронів, атомів та іонів, реалізуються різні міжчастинкові взаємодії. Якщо плазма повністю іонізована, її стан визначається кулонівськими взаємодіями, специфіка яких полягає в їх дальнодії. При невеликій густині низькотемпературна частково іонізована плазма може розглядатися як суміш ідеальних газів електронів, іонів і атомів. З ростом густини середня відстань між частинками зменшується й енергія їхньої взаємодії зростає. Коли середня енергія взаємодії між частинками стає близькою до середньої кінетичної енергії їх теплового руху, властивості плазми помітно змінюються [16, 21]. В слабоіонізованій густій плазмі концентрація електронів невелика, і відхилення від ідеальності зумовлені, в першу чергу, 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 слабоіонізованою. Основною причиною неідеальності в цьому випадку є сильна взаємодія між зарядженими і нейтральними частинками. Ця взаємодія сприяє утворенню в плазмі флуктуацій - важких заряджених комплексів-кластерів. Плазма пари металів може розглядатися як суміш газів електронів і кластерів різного заряду і розміру. Наявність кластерів у плазмі може істотно впливати на такі її властивості, як електропровідність і термо-ерс.

Точний опис багатоатомних кластерів на даному рівні розвитку теорії є складною задачею. Один з можливих підходів базується на тому, що кластер уявляється як маленька рідка крапелька. У такій моделі потрібно знання лише основних термодинамічних характеристик рідкої краплі. У цьому розділі сформульовані в загальному вигляді рівняння іонізаційної рівноваги плазми, яка містить заряджені і нейтральні кластери. Далі використовується температурна залежність роботи виходу для розрахунку рівноважного складу та електропровідності кластерної плазми пари натрію, калію, рубідію і цезію на лінії насичення.

Пари лужних металів викликають до себе інтерес 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 через важливе технічне застосування. В експериментальній області події розвивалися досить драматично. В експерименті були виявлені аномальні залежності електропровідності від тиску і температури, і несподівано великі її абсолютні значення. Так формули Саха і Лоренця 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 при дослідженні пари цезію при порівняно невисоких температурах містився натяк на вплив паразитних струмів у вимірювальній комірці. Експеримент був повторно виконаний з модернізованою коміркою, і сумніви підтвердилися. Попередні дані зменшилися на два порядки, проте електропровідність залишалась, як і раніше, високою. І лише врахування впливу кластерів на ступінь іонізації плазми в рамках різних моделей дозволило 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 перебільшує концентрацію негативних. Електронейтральність плазми забезпечується відповідним збільшенням концентрації електронів, що призводить до росту провідності плазми. Розходження в моделях виникають при спробах з'ясувати основні характеристики кластерів.

Експериментальне вивчення властивостей *плазми з конденсованою дисперсною фазою* (КДФ) вимагає розвитку діагностики обох фаз. Теорія, у свою чергу, повинна 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 важливу роль відіграють прояви індивідуальних властивостей частинок, які містяться в плазмі або краплі. Ефекти, пов'язані з кривизною поверхні малих частинок і залежно-

стями поверхневих властивостей від температури, можуть визначати вигідність утворення в плазмі кластерних компонентів і їхню здатність до зарядки. Результати, викладені в попередніх главах, дозволяють перейти до розгляду властивостей густої плазми.

Нижче наведені загальні рівняння іонізаційної рівноваги низькотемпературної плазми з конденсованою дисперсною фазою. Показано, що в рамках *крапельної моделі кластерів* виявлені аномалії провідності пари цезію можуть бути пояснені лише за наявності залежності роботи виходу електронів від температури. Розраховано склад насиченої пари лужних металів у широкому діапазоні температур.

4.4.1 Іонізаційна рівновага в кластерній плазмі

У плазмі, що складається з іонізованого газу і конденсованої дисперсної фази (кластерів), електронну концентрацію визначають два процеси. Перший полягає в іонізації атомів газу і рекомбінації, другий пов'язаний з термоемісією і прилипанням електронів до кластерів. Наявність кластерів у плазмі може призвести або до збільшення числа електронів, якщо частинки заряджаються позитивно, або до зменшення, якщо заряд негативний. В такій кластерній плазмі число електронів визначається тільки емісійними властивостями частинок. Розглянемо іонізаційну рівновагу в багатокомпонентній суміші ідеальних газів електронів і кластерів, що складаються з g атомів і мають заряд Ze.

Термодинамічний потенціал Φ такої суміші дорівнює сумі потенціалів окремих складових [146]:

$$\Phi = \sum_{g,Z} \Phi_g^Z + \Phi_e, \tag{4.26}$$

$$N \equiv \sum_{g,Z} N_g^Z + N_e = \frac{PV}{k_\mathrm{B}T}. \tag{4.27}$$

У (4.26), (4.27) N, P_g^Z, P_e – повне число частинок в об'ємі V і парціальні тиски відповідних компонентів, P – повний тиск. Рівноважні концентрації визначаються з умови глобального мінімуму

$$\left(\frac{\delta\Phi}{\delta N_g^Z}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\delta\Phi}{\delta N_e}\right)_{P,T} = 0. \tag{4.28}$$

Розглянемо, наприклад, реакцію "іонізації" кластера

$$A_g^Z \rightleftarrows A_g^{Z+1} + e. \tag{4.29}$$

У цьому випадку відмінні від нуля лише наступні похідні

$$\frac{\delta N_g^{Z+1}}{\delta N_g^Z} = \frac{\delta N_e}{\delta N_g^Z} = -1. \tag{4.30}$$

Це дає

$$\frac{N_g^Z}{N_g^{Z+1} N_e} = \exp\left[-(f_g^Z - f_g^{Z+1} - f_e)/k_\mathrm{B}T\right]. \tag{4.31}$$

Тут індивідуальний відлік енергій здійснюється від рівнів основного стану *кожного компонента*. Величина W' – робота виходу електрона з металу в *пари*. Перемножуючи вирази (4.31) з різними Z, можна отримати зв'язок між числом заряджених і нейтральних кластерів

$$\prod_{k=0}^{Z-1} \frac{N_g^k}{N_g^{k+1} N_e} = \frac{N_g^0}{N_g^Z (N_e)^Z} = \exp\left[-(f_g^0 - f_g^Z - Z f_e)/k_\mathrm{B}T\right]. \tag{4.32}$$

Розглянемо тепер іншу реакцію – конденсацію атомів, яка призводить до росту кластерів

$$A_{g-1}^Z + A_1^0 \rightleftarrows A_g^Z. \tag{4.33}$$

У цьому випадку відмінні від нуля лише

$$\frac{\delta N_{g-1}^Z}{\delta N_g^Z} = \frac{\delta N_1^0}{\delta N_g^Z} = -1. \tag{4.34}$$

що дає

$$\frac{N_g^Z}{N_{g-1}^Z N_1^0} = \exp\left[-(f_g^Z - f_{g-1}^Z - f_1^0)/k_\mathrm{B}T\right]. \tag{4.35}$$

За аналогією з виразом (4.32) для нейтральних комплексів отримаємо:

$$N_g^0 = (N_1^0)^g \exp\left[-(f_g^0 - g f_1^0)/k_\mathrm{B}T\right]. \tag{4.36}$$

Врахуємо, що хімічний потенціал атомів газу (пари) μ_v визначається виразом [146]

$$\mu_\mathrm{v} \equiv \mu_1^0 = k_B T \ln\left(n_1^0 \lambda_1^3\right) = f_1^0 + k_\mathrm{B}T \ln n_1^0, \tag{4.37}$$

де λ_1 – теплова довжина хвилі атома, а n_1^0 – концентрація атомів. Це дозволяє переписати (4.36) у вигляді

$$N_g^0 = \exp\left[-(f_g^0 - g\mu_{\text{v}})/k_{\text{B}}T\right]. \tag{4.38}$$

Для простоти 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:

$$f_g^Z = f_g^0 + ZW' + \frac{(Ze)^2}{2\epsilon R} = f_g^0 + ZW' + \frac{\beta\,(Ze)^2}{2\epsilon g^{1/3}}, \tag{4.39}$$

$$\beta = \left(\frac{4\pi n_{\text{L}}}{3}\right)^{1/3},$$

де n_{L} – концентрація атомів у рідині, ϵ – діелектрична проникність пари, відлік енергії прийнятий від $(-W')$, W' – робота виходу електронів з рідкого металу в насичену пару при заданій температурі.

Рівняння (4.38) 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, у даний час 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, показали, що зона металевої провідності з блохівськими хвилями утворюється вже уздовж ланцюжка, який містить десять атомів літію. Отже, можна припустити, що властивості іонного кластера з числом атомів у кілька десятків будуть близькі до металевого.

В теорії нуклеації також вважається, що крапельки, які містять більше десятка частинок, є макроскопічними. Такі крапельки розглядаються при описі гетерогенної нуклеації в пересиченій парі при

$P > P_{\mathrm{s}}$ (P_{s} – тиск насичення). У рідкому гелії *крижинки Аткінса*, що містять 40 атомів гелію, також виявляють себе в різних експериментальних ситуаціях як цілком макроскопічні [144].

4.4.2 Розрахунок провідності кластерної суміші

Для розрахунків іонізаційної рівноваги використовувалися результати для роботи виходу, отримані в попередніх розділах для рідких металів. На жаль, у даний час експериментальні і теоретичні дані про роботу виходу електронів у парі на всьому температурному інтервалі від температури плавлення (melting) T_{m} до критичної (critical) температури T_{c} відсутні. Тому з огляду на те, що W' повинна перетворюватися в нуль при $T = T_{\mathrm{c}}$ (як і у випадку поверхневого натягу при зближенні густини фаз), в наступних розрахунках ми скористаємось залежністю

$$W'(T) = W(T_{\mathrm{m}}) \left(\frac{T_{\mathrm{c}} - T}{T_{\mathrm{c}} - T_{\mathrm{m}}} \right)^{j} \tag{4.40}$$

зі значеннями $j = 1$ і $1/2$. При такій інтерполяції враховується також і реальний вплив ефектів, що не були розглянуті в попередніх параграфах, які стають суттєвими при температурах, близьких до T_{c}. Вони зумовлені неідеальністю плазми пари, в якій знаходяться комплекси.

При розрахунку складу плазми пари металів [16, 145], крім рівняння електронейтральності необхідно залучати рівняння стану

$$P = k_{\mathrm{B}} T \sum_{g,Z} n_g^Z, \tag{4.41}$$

$$\rho = M_0 \sum_{g,Z} g n_g^Z, \tag{4.42}$$

де ρ – густина пари, M_0 – маса атома. Для визначення рівноважних концентрацій компонентів плазми розв'язувалась система рівнянь (4.41) і (4.42). Фактично n_1^0 визначалась з експерименту, а потім обчислювалося n_e. При $T < 1400$ K внесок кластерів у густину і тиск відносно невеликий.

Для невеликих кластерів стає істотною залежність поверхневого натягу від радіуса комплексу. На рис. 4.14 наведені результати обчислень величини $g^*(T)$ для Cs, рівної числу атомів в "оптимальній"

крапельці. Фактично $g^*(T)$ визначається положенням максимуму n_g^Z при фіксованих T і Z. Врахування поправок до γ на кривизну поверхні краплі збільшує g^*.

Концентрація електронів розрахована для насиченої пари Na, K, Rb, Cs. У рівняннях (4.41), (4.42) 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 (4.40), лежить значно вище "експериментальних" значень, оцінених за даними з електропровідності. Від поправок на кривизну до γ_0 значення n_e залежать слабо, але її використання поліпшує застосовність моделі, зсуваючи максимум розподілу кластерів за розмірами у бік великих значень.

Застосовність крапель моделі визначається, переважно, значеннями $g^*(T)$ і півшириною розподілу $n_g^Z(T)$. На рис. 4.14б для цезію наведені нормовані розподіли комплексів за числом атомів в них. З ростом 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}

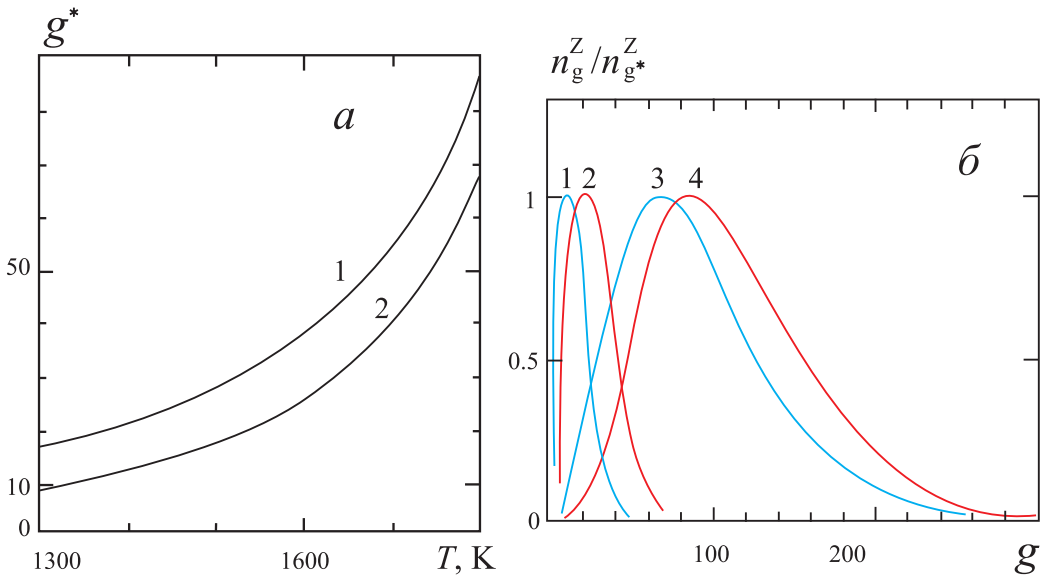


Рис. 4.14. Ліворуч – залежність $g^*(T)$ для Cs на лінії насичення (з урахуванням поправки на кривизну до поверхневої енергії: $1 - Z = \pm 1$; $2 - Z = 0$. Праворуч – нормовані розподіли n_g^Z для Cs при $T = 1400$ K $(1, 2)$, 1800 K $(3, 4)$:$1 - Z = 0$, $2 - Z = \pm 1$, $3 - Z = 0$, $4 - Z = \pm 1$ [145]

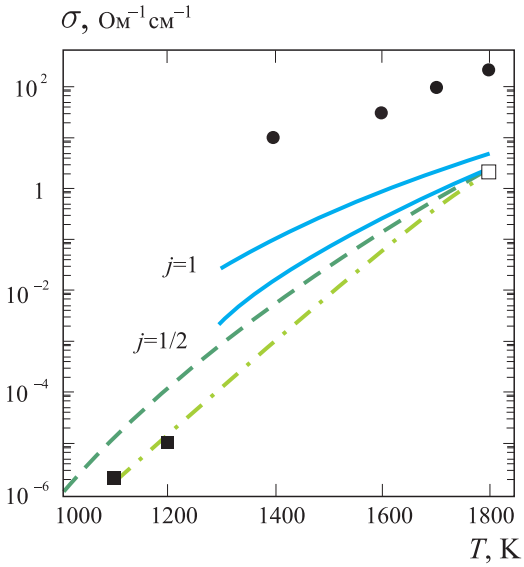


Рис. 4.15. Електропровідність насиченої пари цезію при значеннях $j = 1$, $1/2$ у (4.40) – суцільні лінії [145]. Експериментальні значення: (•), (■), (□). Штрихова лінія – розрахунок Лікальтера, штрихпунктирна – Жуховицького [16, 21]

лежить 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 повинна бути меншою за концентрацію атомів у докритичній області параметрів плазми. Обчислення показують, що, принаймні, до $T = 1400$ К внесок кластерів у тиск і густину плазми малий, але при $T = 1800$ К більша частина атомів в одиниці об'єму укладена в кластерах. Тому з ростом температури плазма стає кластерною.

Для порівняння з експериментами була розрахована електропровідність σ плазми пари цезію [21] уздовж лінії насичення (див. рис. 4.15) за формулою:

$$\sigma = \frac{4n_e}{3\pi^{1/2}T^{5/2}} \int\limits_0^\infty dE\, E^{3/2} \left[v_g + \frac{v_i}{\gamma_E(Z)} \right]^{-1} \exp\left(-E/T\right), \qquad (4.43)$$

де $v_g = \sum_g q_g (2E)^{1/2} n_g^0$ і $v_i = 2^{1/2}\pi E^{-3/2} \sum_{g,Z} n_g^Z \ln\left(T l_{\rm D}\right)$ – частоти зіткнення електронів з нейтральними і зарядженими частинками, відповідно, $T l_{\rm D}^{-2} = 4\pi \sum_{g,Z} Z^2 n_g^Z$, $l_{\rm D}$ – дебаєвська довжина екрану-

вання [16]. Фактор Спіцера-Херма γ_E бере до уваги міжелектронні зіткнення $\gamma_E(1)$ =0,582.

Цей вираз справедливий при виконанні наступних умов:

1) Газ атомів повинен бути достатньо розрідженим, щоб було справедливим наближення парних зіткнень, $n_1^0 q^{3/2} \ll 1$.

2) Температура має бути достатньо значною (теплова довжина хвилі електрона λ_e мала), щоб можна було знехтувати інтерференцією електронів при послідовних актах розсіювання, $n_1^0 q \lambda_e \ll 1$.

3) Потенціальна енергія міжелектронної взаємодії повинна бути мала, тобто електрони вважаються незалежними один від одного, $e^2 n_e^{1/3}/k_{\rm B}T \ll 1$.

4) Плазма повинна бути невиродженою, $\hbar^2 n_e^{2/3}/m_e k_{\rm B} T \ll 1$.

5) Кореляцією між розсіювачами можна знехтувати.

Уведемо середні значення перерізу та частоти зіткнення:

$$q_g(T)^{-1} = T^{-1} \int\limits_0^\infty dE\, q_g(E)^{-1} \exp\left(-E/T\right), \tag{4.44}$$

$$v_g = \frac{3}{4}\sqrt{2\pi T} \sum_g q_g(T) n_g^0.$$

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$^{-1}\times$см$^{-1}$] розраховувалась за формулою Лоренця (рис. 4.15)

$$\sigma = \frac{2^{2/3}}{3\pi^{1/2} T^{1/2} q_1(T)} \frac{n_e}{n_1^0}, \tag{4.45}$$

де q_1 вимірюється у см^2, а T – в К.

Величина $q_1(T)$ слабо залежить від температури [16], тому у розрахунках для Cs приймалось $q_1 = 1,08 \times 10^3\ a_0^2$.

На рис. 4.15 наведені експериментальні дані і розрахункова залежність $\sigma(T)$ для Cs. Розрахункові дані лежать трохи вище ніж більш точні експериментальні значення. У дослідженому інтервалі

температур ступінь іонізації малий 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 (4.40) може бути іншим, раніше зроблені обчислення зі значеннями $j = 1/2$ у температурній залежності роботи виходу (4.40). Для порівняння на рис. 4.15 наведені розрахункові залежності $\sigma(T)$, виконані в різних роботах. Спостерігається задовільне узгодження обчислень.

4.5 Електрони і позитрони в діелектричних кластерах

Одна з тестових задач кластерної фізики – вивчення структури зарядженої крапельки атомів інертного газу і енергії зв'язку електрона в ній. Але для вирішення цієї задачі 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 [144, 148]. У слабо поляризовних рідинах і густих газах спостерігається автолокалізація частинок. Локалізовані стани термодинамічно вигідні, якщо при 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 при підвищенні густини середовища, або при зниженні його температури. Через розходження в характері взаємодії частинок з атомами середовища вони можуть локалізуватись або в пухирцях або на кластерах речовини.

Взаємодія електронів з атомами, що мають велику поляризовність, носить 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 внаслідок відсутності обміну завжди носить характер притягання. Позитронні кластери експериментально виявлені в густих газоподібних гелії та аргоні на лінії насичення.

В кластерах, що містять велике число атомів, "інжектовані" 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.

Добре відомо, що теплові електрони або позитрони, інжектовані в сильно поляризовані неполярні рідини, мають високу рухливість, тобто є "майже вільними". Звичайно це рідини, атоми або молекули яких мають поляризовності $\alpha > 10\ a_0^3$. При цьому внаслідок поляризації основний рівень енергії в такій системі знижується. Вводиться поняття про "дно зони провідності" $V_0 < 0$. Положення дна зони провідності і рухливості електронів визначено в багатьох речовинах в залежності від густини ρ. При переході 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 $\rho \approx 1,2{\times}10^{22}$ см$^{-3}$. Опис обох явищ пов'язується з проходженням через нуль довжини розсіювання електрона на атомі (молекулі) рідини. Величина L (довжина розсіювання) є мірою взаємодії з середовищем повільної квантової частинки, енергія якої дуже близька до дна зони провідності.

Експериментальна інформація про m_{eff} носить 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_{eff}, то в спектрі є потрібна інформація. Вона отримана для електронів у твердих інертних газах і, частково, для рідин у потрійних точках. Величини в них $m_{\text{eff}}/m \approx 0{,}3$ – $0{,}6$. 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.

4.5.1 Енергія основного стану, ефективна маса електронів і позитронів в рідинах

Основний рівень енергії інжектованої зарядженої частинки в середовищі може лежати вище або нижче її вакуумного рівня. Положення дна "зони провідності" визначається характером взаємодії частинки з середовищем, тобто її розсіюванням.

Хвильові функції стану квантової частинки, розташованої поблизу дна зони провідності (йому відповідає $k = 0$), записуються у вигляді функцій Блоха

$$\Psi_k(r) = u_k(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{kr}}, \tag{4.46}$$

де $u_{\mathrm{k}}(\mathbf{r})$ – періодична комірчаста частина. В кожній комірці функція $u_0(\mathbf{r}) \equiv u_{\mathrm{WS}}(\mathbf{r})$ збігається з функцією основного стану частинки в комірці.

Від енергії E_0, що визначає дно зони провідності, відраховується енергія майже вільної частинки. В першому наближенні

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar k^2}{2m_{\mathrm{eff}}}, \tag{4.47}$$

де вводиться ефективна маса m_{eff}. В літературі прийнято позначати E_0 як V_0. Енергія спорідненості частинки до середовища (або енергія прилипання EA) дорівнює $-V_0$.

З вимірювань екситонних спектрів у твердих і рідких Ar і Xe для електронів випливає, що $m_{\mathrm{eff}}/m < 1$. В наближенні $\rho \to 0$ очевидно, що $m_{\mathrm{eff}}/m \to 1$. Однак в діапазоні $0 < \rho < \rho_{\mathrm{tr}}$ (ρ_{tr} – концентрація атомів у потрійній точці) є характеристична густина ρ^*, для якої довжина розсіювання електрона близька до нуля, що вказує на своєрідну "прозорість" середовища для електронів. Очевидно, при цій густині і m_{eff}/m також наближається до 1.

Деякі розрахункові залежності нормованої ефективної маси електрона і позитрона m_{eff}/m від густини середовища наведені на рис. 4.17.

Прямі обчислення підтверджують наявність особливостей для електронів. У ксеноні величина m_{eff}/m проходить через 1 при густині, трохи меншій за ρ^*.

Як аргументувалося в [149, 150, 151], зведена ефективна маса m_{eff}/m може як перевищувати 1, так і бути меншою за неї. Якщо у

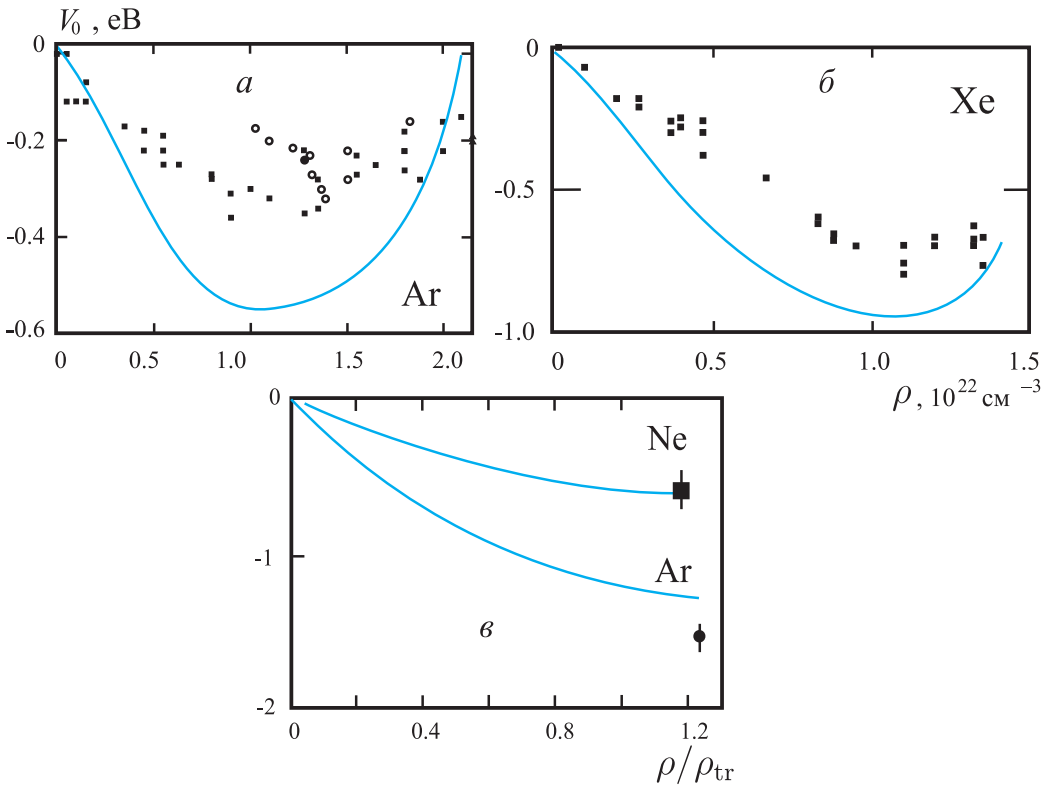


Рис. 4.16. Залежність енергії дна "зони провідності" $V_0(\rho)$ від концентрації атомів середовища [149, 150, 151]: *а* – електрона в Ar, точки - експериментальні дані; *б* – електрона в Xe; *в* – для позитрона в Ne і Ar

взаємодії частинки з середовищем переважає притягання, $m_{\text{eff}}/m \gg 1$. У протилежному випадку $m_{\text{eff}}/m < 1$. Дійсно, ефективна маса позитрона в рідкому натрії дорівнює (1,9 ± 0,4) m, а обчислена для твердого алюмінію дорівнює 1,1 m. Результати обчислень m_{eff}/m для позитрона в Ne і Ar наведені на рис. 4.17*б*.

Відповідно до наведеного вище m_{eff}/m в неоні і аргоні перевищують 1. У газі вони мають правильну газову межу, хоча, звичайно, використаний метод розрахунку справедливий лише в густому середовищі, в якому флуктуації густини ще не сильно збурюють комірчасту структуру. При малих ρ розрахунок є інтерполяційним.

Ефективна маса електрона в аргоні проходить при зміні густини через 1 приблизно там, де його довжина розсіювання змінює знак. У твердому аргоні вона близька вимірюваній. У рідинах благородних газів для позитрона вимірювання m_{eff} відсутні. Однак ми можемо оцінити m_{eff} за вимірюваною енергією зв'язку атома позитронія в рідкому Ar, $E_{\text{b}} = 2{,}5$ еВ. За аналогією з атомом водню енергія зв'язку атома позитронія дорівнює

$$E_{\text{b}} = \frac{\text{Ry}}{\epsilon^2}\frac{m^*}{m}, \quad m^* = \frac{m_{\text{eff}} m_{\text{eff}}^-}{m_{\text{eff}} + m_{\text{eff}}^-} \tag{4.48}$$

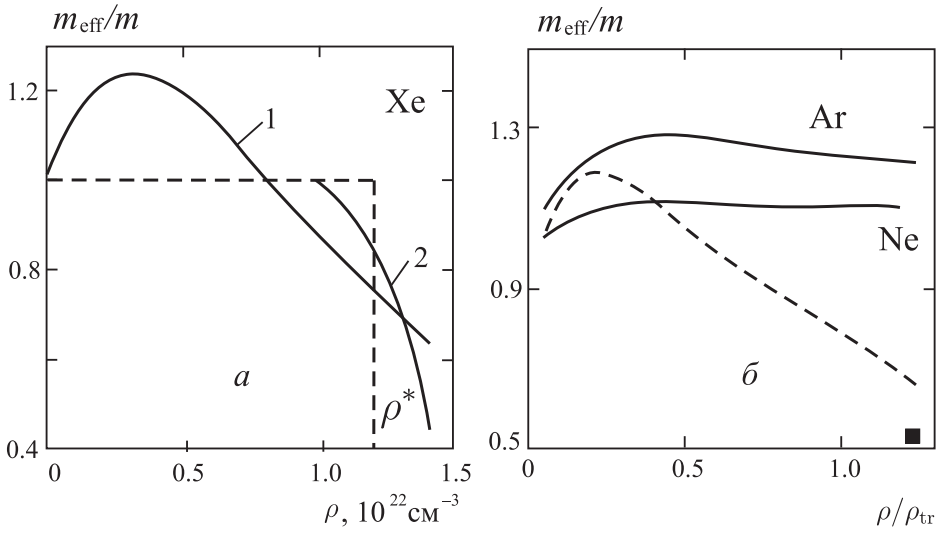


Рис. 4.17. Розрахунок приведеної ефективної маси [149, 150, 151]: *а* – електрона в Xe (крива 1), залежність, отримана з вимірювань (крива 2); *б* – позитрони в Ne і Ar (суцільні лінії) і електрона в Ar (штрихова лінія), ■ – експеримент для електрона в Ar

де m^* – приведена ефективна маса атома позитронія, m_{eff} і m_{eff}^- – ефективні маси позитрона й електрона у середовищі з діелектричною сталою ϵ. У твердому аргоні $\epsilon^{-2} = 0{,}36$. Використовуючи експериментальну величину $m_{\text{eff}}^- = 0{,}53$ і обчислене значення $m_{\text{eff}} = 1{,}3$, отримаємо $E_{\text{b}} = 1{,}85$ еВ (проти 2,5 еВ).

4.5.2 Нейтральні кластери благородних газів

Кластери і тонкі плівки благородних газів є порівняно простими об'єктами теоретичних досліджень. Короткодіючий характер міжатомної взаємодії дозволяє 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 приділяється велика увага, є визначення енергії зв'язку електрона в діелектричних кластерах.

У гелії, поляризовність атомів якого мала, інжектовані електрони захоплюються тільки пухирцями. Порівняно недавно електронні пухирці були виявлені навіть у мікрокрапельках гелію. Взаємодія ж позитрона з атомом внаслідок відсутності обмінної взаємодії завжди носить характер притягання. Позитронні кластери експериментально виявлені в усіх густих інертних газах.

Атоми благородних газів (Ar, Kr, Xe) не здатні захоплювати електрони, оскільки мають заповнені електронні оболонки. З іншого боку, вони здатні мати велику поляризовність, що сприяє зростанню ролі притягувальної поляризаційної взаємодії з ростом кластера від димера до масивного конденсату, у якому, як добре відомо (див. попередню главу), енергія зв'язку надлишкового електрона чи позитрона приймає позитивні значення. Енергія прилипання визначається конкуренцією кінетичної енергії частинки і поляризаційної енергії кластера. Внаслідок цього логічно ввести поняття *"критичного" розміру кластера*, для якого енергія зв'язку зарядженої частинки близька до нуля. Мас-спектрометричні вимірювання Хаберланда [147] дозволили знайти кластери ксенону, які містять усього біля десятка атомів, заряджених одним електроном. Вони мають значний час життя і названі "критичними" кластерами. Така назва, як уже сказано, пов'язується з надзвичайно малою енергією зв'язку

в них електрона.

Якщо розміри кластера мають атомарний масштаб, енергію зв'язку прийнято визначати чисельними методами. В протилежному випадку великих кластерів енергія зв'язку визначається енергією основного стану в протяжній конденсованій речовині з урахуванням перших розмірних поправок, зумовлених кривизною поверхні.

При локалізації електрона або позитрона вільна енергія ΔF системи, що складається з рідини (чи пари) і електрона/позитрона, зменшується на величину, рівну енергії зв'язку частинки $E_{\rm b}$ у флуктуації, і зростає на величину ΔF_N, рівну роботі, яку необхідно затратити на створення даної флуктуації (кластера чи пухирця):

$$\Delta F = -E_{\rm b} + \Delta F_N, \tag{4.49}$$

У загальному випадку знаходження мінімуму вільної енергії є непростою задачею. Це пов'язано з тим, що енергія зв'язку (binding energy) частинки в флуктуоні $E_{\rm b}$ повинна визначатися з розв'язку рівняння Шредінгера з потенціалом, що залежить від розподілу густини атомів. У той же час ця залежність визначається з умови мінімуму ΔF, що, у свою чергу, визначається величиною $E_{\rm b}$. З іншого боку, самоузгоджений розв'язок також ускладнюється, оскільки аналітичний розв'язок рівняння Шредінгера для довільного потенціалу відсутній. Тому звичайно використовуються прості моделі або наближені методи.

Для діелектричних кластерів радіусом R енергія зв'язку частинки $E_{\rm b}$, за визначенням, дорівнює роботі з переносу точкового заряду з центра кластера на нескінченність. Звичайно обговорюється наступний вираз:

$$E_{\rm b} = E_{\rm b}^0 - \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_{\rm eff}R^2}, \tag{4.50}$$

де $E_{\rm b}^0$ – "класична" енергія зв'язку з урахуванням *поправки Борна*:

$$E_{\rm b}^0 = -V_0 - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}\frac{e^2}{2R}, \tag{4.51}$$

$V_0 < 0$ – енергія основного стану електрона в діелектрику (Ar, Kr, Xe) із проникністю ε, $R = N^{1/3}\bar{r}$ – радіус діелектричної кульки, що складається з N атомів, $\bar{r}$ – середня відстань між атомами однорідної густини $\bar{\rho} = (4\pi\bar{r}^3/3)^{-1}$. Не викликає сумніву, що останнім

доданком у (4.50) є кінетична енергія частинки. Однак уведення ефективної маси є некоректною процедурою, оскільки в цьому випадку останній член у правій частині (4.50) повинен виглядати як $\hbar^2 k^2/2m_{\text{eff}}$, а поточне хвильове число k квазівільної частинки визначається не розміром системи, а тепловим збудженням. Більш того, густина атомів у зарядженому кластері залежить від його розміру, а енергетичний спектр локалізованої частинки дуже чуттєвий до густини атомів. З позицій теорії розсіювання легкої частинки в середовищі ця асимптотика видозмінюється.

Результат теорії [151]:

$$E_{\text{b}} = E_{\text{b}}^0 - \frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2}(1 - \xi C_1) + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \tag{4.52}$$

де $\xi = L/R$, L – довжина розсіювання частинки у середовищі, $C_1 = 2,71$.

Наприкінці помітимо, що обидва вирази (4.50) і (4.52) випливають з теорії Бардіна для великих систем. Незважаючи на це, обидва дають різну розмірну залежність енергії зв'язку. Застосування (4.52) обмежено випадком великого кластера, коли і довжина вільного пробігу частинки в рідині (а це десятки ангстрем), і довжина хвилі електрона близькі до радіуса кластера. Використання ж (4.50) припускає використання ефективної маси, яка може бути коректно обчислена і введена в теорію, тільки якщо довжина вільного пробігу набагато менша за радіус кластера.

На рис. 4.18 представлені розмірні залежності енергій зв'язку, розраховані за (4.50) і (4.52) для кластерів Ar, заряджених позитроном, і кластерів Xe і Kr, заряджених електроном. Принципова різниця між станом електрона і позитрона в даному середовищі полягає у величині ефективної маси і знаку довжини розсіювання. Вираз (4.52) передбачає менші значення критичних розмірів електронних кластерів Xe_{N}^-, тому і має безсумнівну перевагу перед (4.50).

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 знаходи-

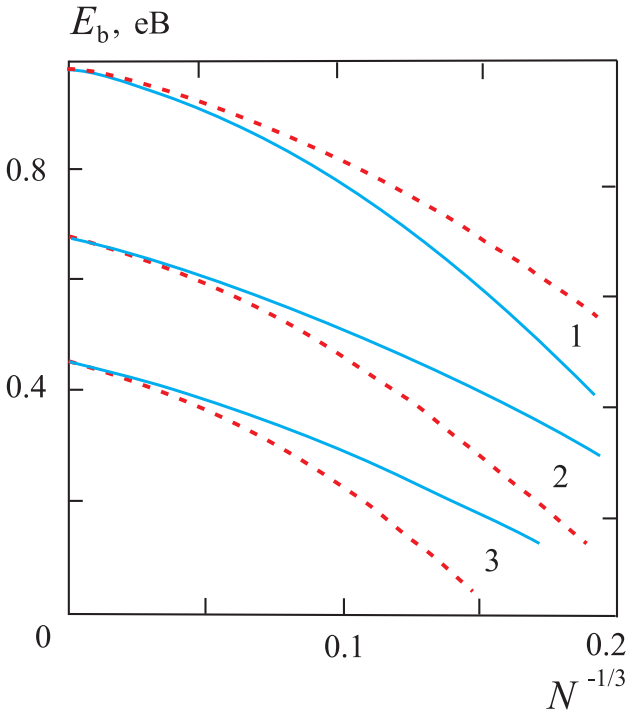


Рис. 4.18. Енергія зв'язку $E_b(N)$, обчислена за (4.50) і (4.52) (пунктир і суцільна лінії, відповідно) для: (1) – Ar_N^+, (2) – Xe_N^-, (3) – Kr_N^- [152]

ться в зв'язаному стані. Ми 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 тиску Лапласа) і для критичного кластера ($E_\mathrm{b} \to 0$ і $P_q \to 0$). Це дозволяє в аналітичній формі врахувати вплив самостискання кластера на енергію зв'язаної квантової частинки. У цих двох випадках можна знехтувати залежністю ΔF від E_b у (4.49) і знаходити мінімум ΔF при заданому R незалежно від наявності зарядженої частинки.

Слід зазначити, що, наприклад, стискання кластера веде до підвищення/зниження дна зони "провідності" V_0 електрона/позитрона і до росту його кінетичної енергії внаслідок зменшення радіуса. Положення дна зони сильно залежить від густини атомів (див. рис. 4.16).

Обговоримо вплив локалізованої квантової частинки на щільність атомів кластера. Внутрішній (intrinsic) тиск у кластері можна представити у вигляді суми

$$P_\mathrm{intr} = \frac{2\tau(R)}{R} + P_q[\Psi(r), \rho(r)]. \tag{4.53}$$

Стабільність кластера в моделі суцільного середовища задається умовою $P_\mathrm{intr} > 0$. Тиск P_q, зумовлений надлишковою квантовою частинкою, визначається похідною енергії частинки по об'єму кластера $dE/d\mathcal{V}_\mathrm{cl}$, де $E = -E_\mathrm{b}$ визначається рівнянням (4.52), $\mathcal{V}_\mathrm{cl} = 4\pi R^3/3$. Для великих кластерів $\int_0^R dr 4\pi r^2 |\Psi(r)|^2 \to 1$, і компонента внутрішнього тиску P_q може бути записана так:

$$P_\mathrm{q} \to \Big\{ -\frac{e^2}{8\pi R^4}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} - \frac{\hbar^2\pi}{4mR^5}(1 - \xi C_1) \Big\}. \tag{4.54}$$

Перший доданок у (4.54) відповідає нормальній електрострикції, а другий – квантовому тиску локалізованої частинки. Отже, маємо аналог рівняння Томпсона [153]. Тиск P_q призводить до додаткової адитивної зміни атомної густини на $\Delta\rho_\mathrm{q} = \rho_0 P_\mathrm{q}/B_0^+$, B_0^+ – об'ємний модуль стискання. Зі зменшенням розміру кластера частинка "виштовхується" із кластера і локалізується в поверхневому стані. У цьому випадку другий член у (4.54) змінює знак, оскільки частинка здійснює тиск ззовні 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, і тиск P_{q} взагалі зникає.

4.5.3 Критичні розміри заряджених кластерів

Розглянемо основний стан квантової частинки, локалізованої в малому кластері. У цьому випадку формула (4.52) незастосовна, і енергію зв'язку слід шукати з розв'язку рівняння Шредінгера, переписаного для радіальної хвильової функції (див. (3.41)):

$$\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} - \frac{2m}{\hbar^2}[E_{\mathrm{b}} + V(r)]\chi(r) = 0, \tag{4.55}$$

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, і частинка основний час проводить 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 число атомів у кластері і добиваючись рішення $E_{\mathrm{b}} = 0$ у рівнянні (4.55), 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 (4.55) з відповідними граничними умовами. На порівняно великих відстанях від поверхні кластера $r/R \to \infty$ потенціал є чисто поляризаційним. Для зручності розв'язання рівняння (4.55) приймаємо $V_{\mathrm{p}}(r) = 0$, 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 логари-

фмічної похідної

$$\frac{d}{dr}\ln\chi(r) = -\sqrt{\frac{2mE_{\rm b}}{\hbar^2}}.$$

Тепер легко обчислюється енергія першого зв'язаного стану і хвильова функція. Перебираючи значення N, від якого залежить $V(r)$, досягаємо найменшого значення $E_{\rm b} > 0$. Йому відповідає критичне число N^*. Результати обчислень представлені на рис. 4.19.

Чисельний розв'язок рівняння (4.55) підтверджує оцінку впливу спонтанної деформації для електронних кластерів. У цьому випадку значення N^* відрізняються на 25 – 30%. Отже, для обраних значень ρ_0 і температур T стабільними є кластери $Xe^-_{N>5}$, $Kr^-_{N>9}$, $Ar^-_{N>24}$, $Ar^+_{N>5}$, $Ne^+_{N>20}$, $He^+_{N>20}$. Помітимо, що ці значення недооцінені, тому що вони не враховують можливість теплового збудження частинки.

Подібні результати даного дослідження можуть бути використані у позитронній діагностиці ультрадисперсних середовищ і, можливо, в нанотехнологіях.

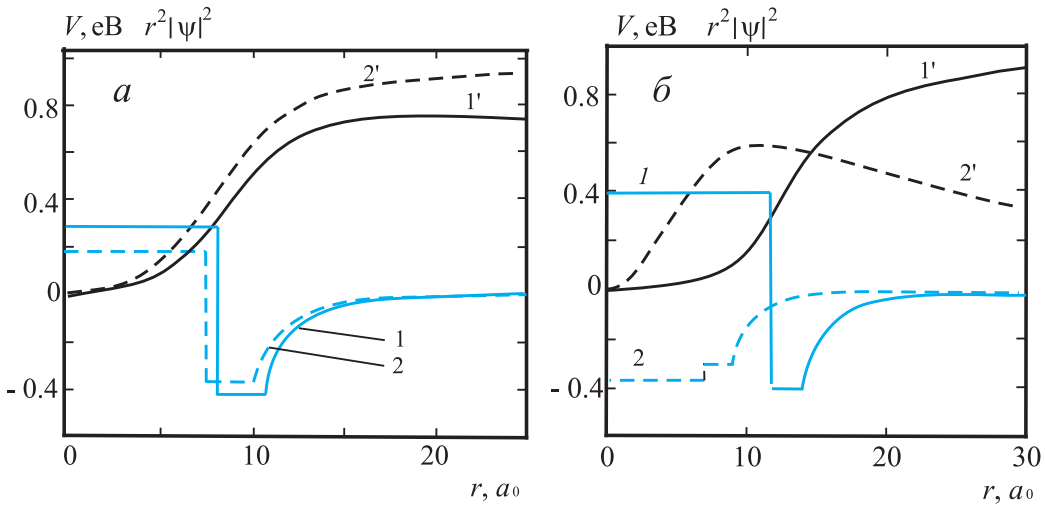


Рис. 4.19. Псевдопотенціал $V(r)$ (криві 1, 2) і радіальний розподіл концентрації локалізованої частинки $|\chi(r)|^2 = r^2|\Psi(r)|^2$ (довільні одиниці, криві $1'$, $2'$) для: *а* – критичного пружного Xe^-_5 (1, $1'$), критичного твердого Xe^-_4 (2, $2'$); *b* – критичного пружного Ar^-_{24} (1, $1'$), критичного пружного Ar^+_5 (2, $2'$) [152]

Основні питання до розділу:

1) У чому полягає проблема визначення потенціалу іонізації металевих кластерів? Дати опис експериментів де Хіра.
2) Заряджені кластери. За яких умов можна провести функціональний розклад енергії кластера по варіаціям електронної густини?
3) У чому полягає явище кулонівського вибуху? Версії. Нові результати по критичному заряду кластерів порівняно з формулою Релея.
4) Енергія зв'язку електронів і позитронів у діелектричних кластерах. У чому полягає суть експерименту Хаберланда? Критичні розміри заряджених кластерів.
5) Що таке електрострикція? Яка причина аномальної електрострикції, що призводить до стискання заряджених металевих частинок.
6) Огляд. Делікатні явища деформації: експериментальне спостереження Бела квантування закону Гука, електронно-топологічний перехід Ліфшиця.
7) Дати приклади самоорганізації в низькорозмірних системах. Огляд експериментів з провідності кластерної плазми насиченої пари металу.
8) В чому полягає суть теорії і розрахунку іонізаційної рівноваги в кластерній плазмі насиченої пари металу.
9) Сформулюйте наближення для розрахунку провідності кластерної суміші – аналога композиту.
10) Як впливає ступінь упорядкування на магнітні властивості нанокомпозиту?

Практична частина

Розрахунок критичного заряду металевого кластера. Завдання

Реферат. Використовуючи ресурси Internet, підготувати реферат на тему (див. Таблицю 4.2) обсягом 10 – 20 сторінок. Вибрати одне чи два явища, описаних у рефераті і докладно описати їх і розповісти. Варіант завдання співпадає з номером у списку групи.

Основна частина

1. Розрахунки проводити у атомній системі одиниць. Необхідні дані наведені у Таблиці 4.3.

Табл. 4.2. Назви рефератів по варіантам.

Варіант	Назва реферату
1,11,20	одноелектронні прилади на молекулах та їх вольт-амперні характеристики
2,12,21	одноелектронні прилади на кластерах та їх вольт-амперні характеристики
3,13,22	одноелектронні прилади на нанотрубках та їх вольт-амперні характеристики
4,14,23	фізико-хімічні властивості фулеренів та використання цих об‘єктів
5,15,24	фізико-хімічні властивості нанотрубок та використання цих об‘єктів
6,16,25	елементи квантової інформатики
7,14	елементи логіки у квантовій схемотехніці
8,17	методи, фізичні принципи та їх застосування у нанотехнології, скануючої тунельної та силової мікроскопії
9,18	методи вирощування і властивості квантових точок, гетероструктур і надґраток
10,19	квантовий ефект Холла

Табл. 4.3. Експериментальні значення фізичних величин для металів з плоскою поверхнею: τ – поверхневий натяг, W_{e0} – робота виходу електрону з металу, ε_{coh0} – енергія когезії (випаровування атома), $\mathrm{IP}(1)$ – потенціал іонізації атома металу.

Варіант	Метал	τ, ерг/см^2	W_{e0}[еВ]	ε_{coh0}[еВ]	$\mathrm{IP}(1)$[еВ]
1,8,15,22	Cs	79	2,142	0,78	3,89
2,9,16,23	Na	191	2,75	1,1	5,14
3,10,17,24	Al	1160	4,28	3,32	5,98
4,11,18,24	Cu	1351	4,40	3,40	7,73
5,12,19,25	Ni	1810	4,50	4,20	7,63
6,13,20,26	Au	1134	4,30	3,77	9,23
7,14,21,27	Ti	1081	4,2	4,3	6,83

2. Провести порівняльний аналіз значень потенціальної енергії $U(p)$ за формулами (2.4) і (2.5) для 11 точок у інтервалі значень

$$p = 0, \frac{10}{1000}, \frac{20}{1000}, \ldots, \frac{100}{1000}.$$

3. На одному графіку для кластера радіусом $R = 20a_0$ збудувати залежності $F(p) = U(p) - U(0)$ (2.5) для тих же значень p і $Q > Q_{\mathrm{R}}$ (3). Наприклад $Q = 1,1Q_{\mathrm{R}}$; $1,2Q_{\mathrm{R}}$; $1,3Q_{\mathrm{R}}$. Зробити теж саме для $Q < Q_{\mathrm{R}}$. Наприклад $Q = 0,9Q_{\mathrm{R}}$; $0,8Q_{\mathrm{R}}$; $0,7Q_{\mathrm{R}}$. Порівняти розрахунки при $Q > Q_{\mathrm{R}}$ і $Q < Q_{\mathrm{R}}$.

4. Зробити теж саме для $R = 40, 60a_0$. Як зміниться характер залежностей при різних R?

5. Цікавим може бути розподіл відношень енергії вихідного сферичного кластера до енергії одного із новоутворених у результаті розриву кластерів, для спрощення можна розглянути розрив на дві нові краплі. Показати, що при розпаді зарядженої краплі на дві однакові потенціальна енергія вихідної краплі у $2^{2/3}$ рази відрізняється від енергії однієї з двох менших крапель.

6. На одному графіку для кластерів радіусами $R = 10 - 50a_0$ збудувати залежності критичного заряду по Релею $Q_{\mathrm{R}}(R)$, а також

по (4.8) або (4.11). Студенти, у яких варіанти № 1 – 10 розраховують ***негативно*** заряджені кластери. Студенти, у яких варіанти № 10 – 25 розраховують ***позитивно*** заряджені кластери. Зробити висновок по пункту: який канал кулонівського вибуху (розпаду) кластера при заданому R є найбільш ймовірний?

7. Зробити загальні висновки даного дослідження.

Програма розрахунків (“Rayleigh.mcd”) додається.

Розрахунок критичного заряду кластерів

Сталі:
$W := 2.21 \cdot 3.675 \cdot 10^{-2}$, $W = 0.081$ - робота виходу електронів
$\sigma := 98 \cdot 6.42 \cdot 10^{-7}$, $\sigma = 6.292 \cdot 10^{-5}$ - поверхнева енергія
Радіуси:

$$Rk := 20, 40..60$$

Розрахунок критичного заряду для заданих радіусів за двома формулами:

$$qk\,(Rk) := \sqrt{16 \cdot \pi \cdot Rk^3 \cdot \sigma}$$

qk(Rk) =

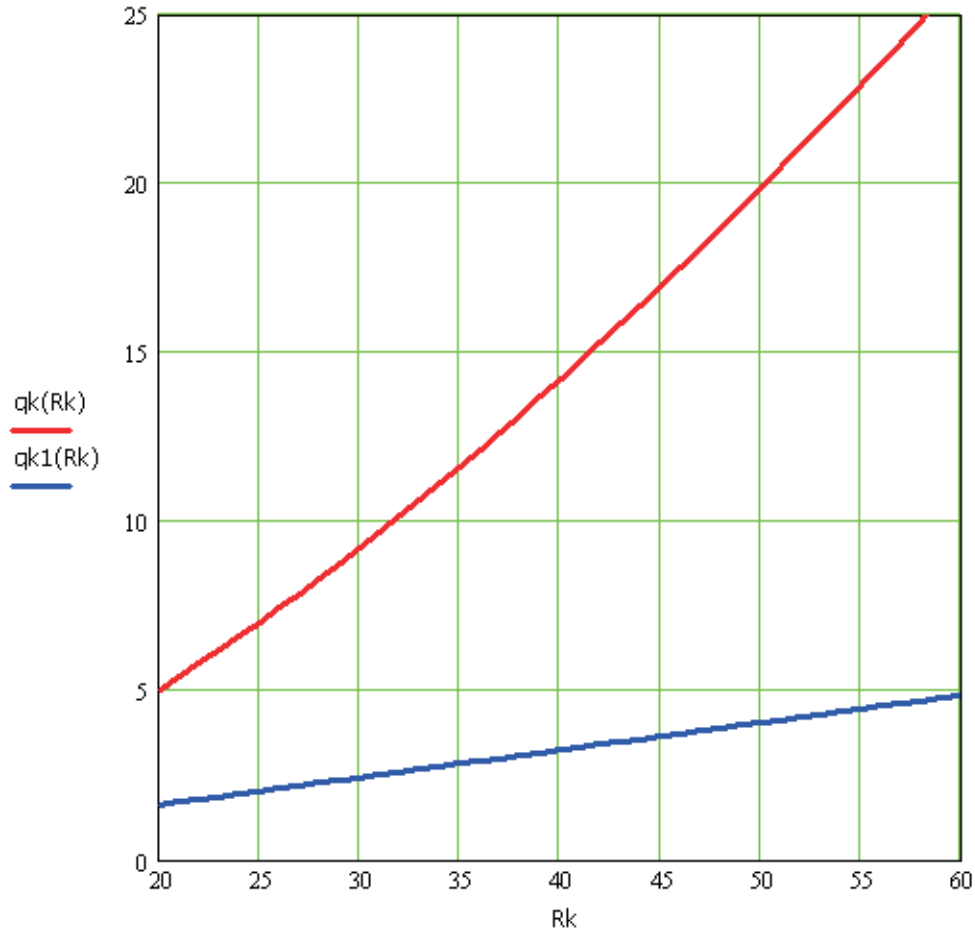
5.03
14.227
26.136

$$qk1\,(Rk) := W \cdot Rk$$

qk1(Rk) =

1.624
3.249
4.873

Інтервал зміни радіусів: $Rk := 20, 21..60$. Будуємо графік залежності критичного заряду від радіусу...



Інтервал зміни ексцентриситету кластера для побудови графіків потенціальної енергії:

$ex := 0.01, 0.02..0.2$

Радіус кластера:

$Rk := 20$

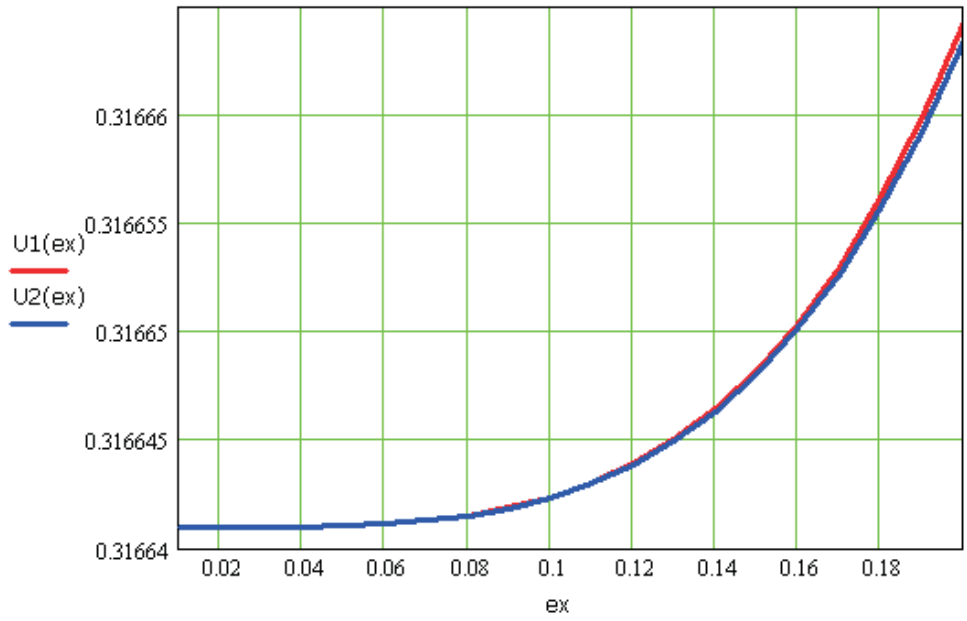
Заряд кластера, що менший за критичний для заданого радіусу:

$q := 0.125$

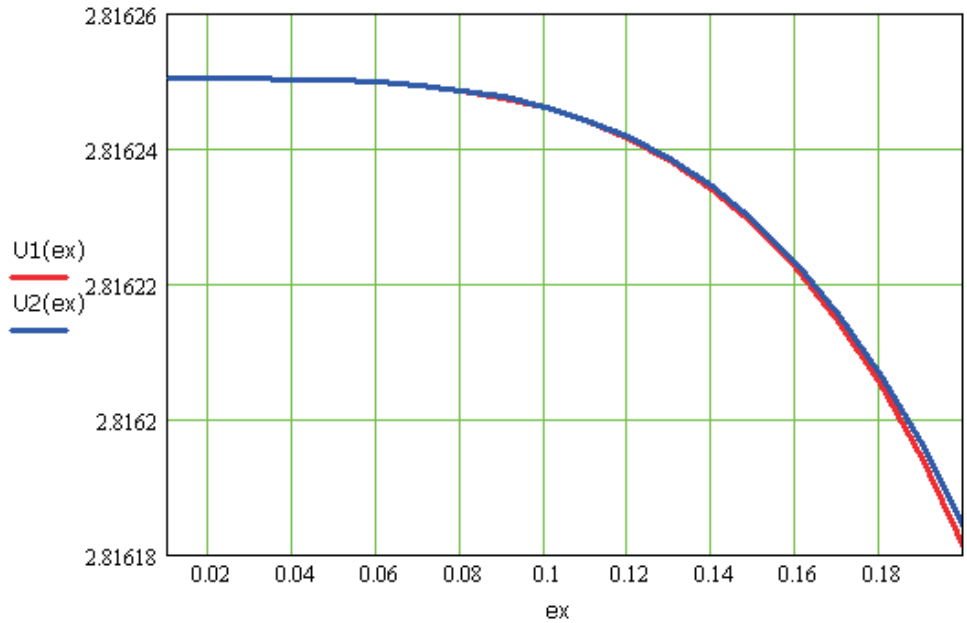
Потенціальна енергія:

$$U1(ex) := \frac{q^2}{4 \cdot Rk \cdot ex} \cdot \sqrt[3]{1 - ex^2} \cdot ln\left(\frac{1 + ex}{1 - ex}\right) + 2 \cdot \pi \cdot Rk^2 \cdot \sigma \cdot \left(\sqrt[3]{1 - ex^2} + \frac{asin(ex)}{ex \cdot \sqrt[6]{1 - ex^2}}\right)$$

$$U2(ex) := \frac{q^2}{2 \cdot Rk} + 4 \cdot \pi \cdot Rk^2 \cdot \sigma + \frac{ex^4}{45} \cdot \left(8 \cdot \pi \cdot Rk^2 \cdot \sigma - \frac{q^2}{2 \cdot Rk}\right)$$

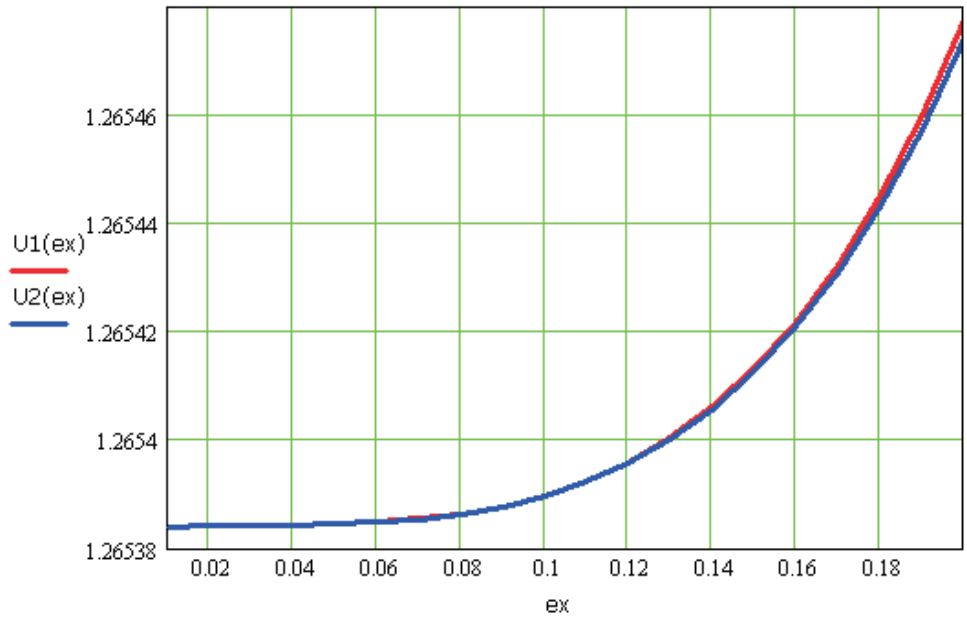


Заряд кластера, що більший за критичний для заданого радіусу:
$q := 10$

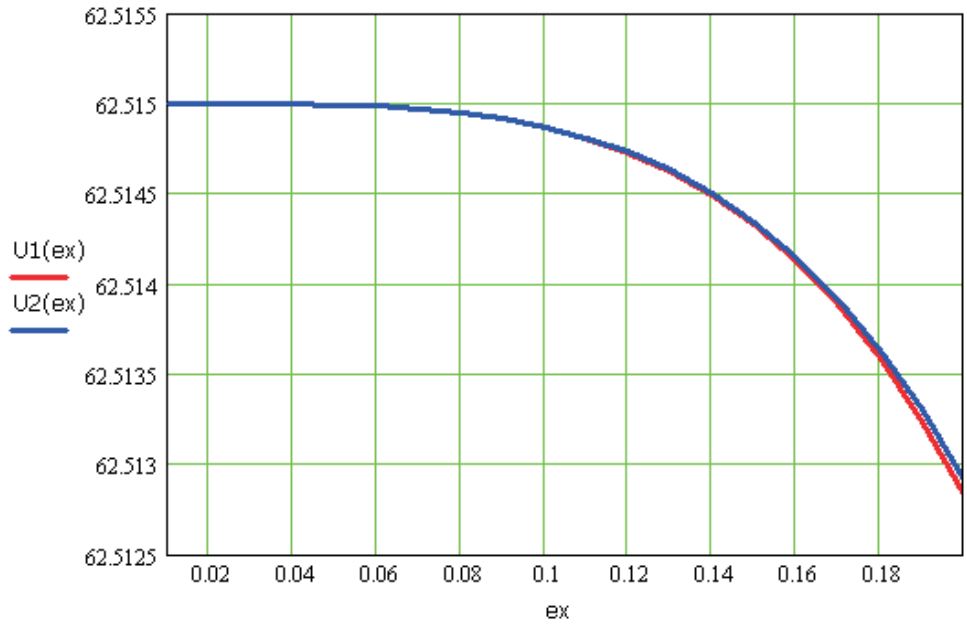


Радіус кластера:
$Rk := 40$

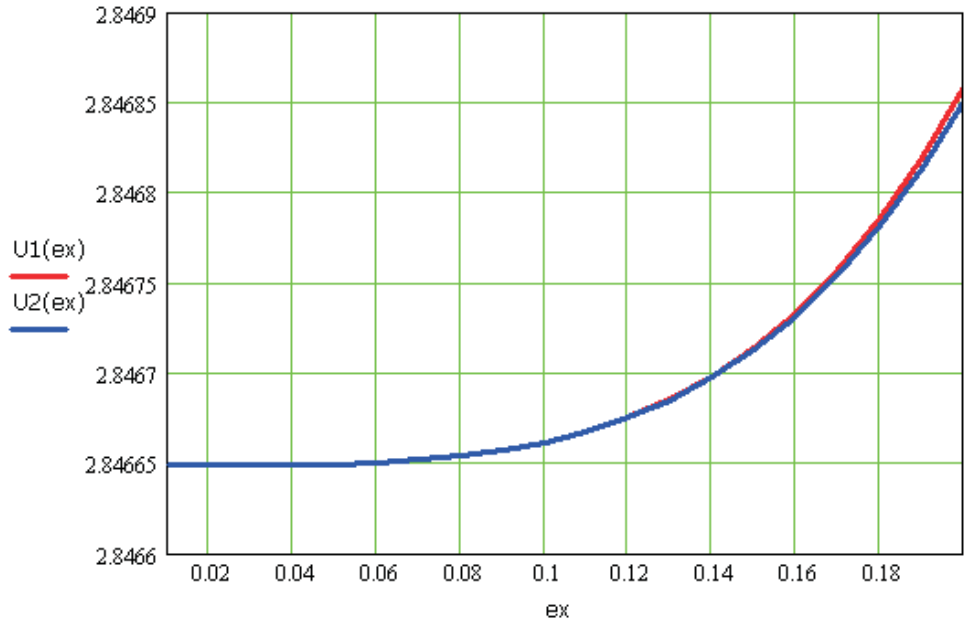
Заряд кластера, що менший за критичний для заданого радіусу:
$q := 0.175$



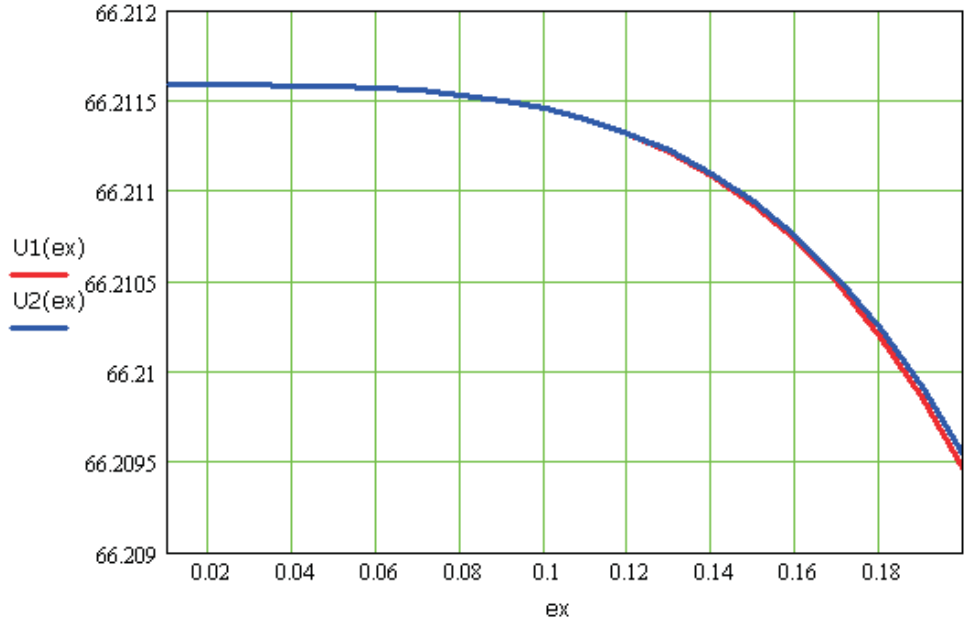
Заряд кластера, що більший за критичний для заданого радіусу:
$q := 70$



Радіус кластера:
$Rk := 60$
Заряд кластера, що менший за критичний для заданого радіусу:
$q := 0.218$



Заряд кластера, що більший за критичний для заданого радіусу:
$q := 87.2$



Питання до практичної частини:

1. Опишіть експериментальні методи досліджень кластерних пучків.
2. Дайте принциповий опис: мас-спектрометра, мас-аналізатора, явища фотоіонізації.
3. Запишіть реакцію електронної іонізації, випаровування атома і поясніть їх.
4. Дайте визначення потенціалу іонізації та поверхневого натягу. Накресліть енергетичну діаграму для електронів у кластері.
5. Наведіть експериментальну залежність потенціалу іонізації кластерів різного розміру і прокоментуйте її.
6. Прокоментуйте експерименти з дослідження кулонівського вибуху багаторазово заряджених металевих кластерів.
7. У чому суть релеєвської моделі нестійкості зарядженої краплі?

8. Як формулюється критерій нестійкості за Релеєм?
9. У чому полягають розмірні залежності хімічного потенціалу електронів, енергії когезії (роботи виходу атомів)?
10. Виведіть вираз для критичного заряду металевого кластера у квазікласичному наближенні.
11. Покажіть відмінність результатів двох моделей нестійкості.
12. Наведіть принципові результати експериментів з дослідження стану плівок за допомогою скануючого тунельного мікроскопу.
13. У чому полягає зміст магічних висот острівців?
14. Які принципові допущення приймаються при розв'язанні рівняння Шредінгера для електронів провідності у плівці та острівцях різноманітної форми?
15. За яким принципом проводиться розділення змінних у рівнянні Шредінгера?
16. У яких випадках в енергетичному спектрі електронів виникають підзони?
17. Як Ви розумієте енергію Фермі виродженого електронного газу і причини її розмірної залежності?

Розділ 5

Одноелектронні прилади

Цікавим об'єктом фізики низькорозмірних систем є металеві гранули (кластери), зв'язані слабкими тунельними взаємодіями[1]. Тунельним струмом між двома масивними електродами–берегами можна керувати, якщо між ними помістити гранулу – кластер (рис.5.1). У цьому випадку ймовірність тунелювання електронів між берегами значно більша, ніж за його відсутності [11, 20], оскільки тунелювання йде не безпосередньо між електродами, а через кластер. Струм у цьому випадку зумовлений перескоками окремих електронів. В результаті переходу електрона на гранулу, за той період часу, поки він знаходиться 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 сходи") [11, 118]. Принцип утворення сходинок схематично показаний на енергетичних схемах рис. 5.1.

[1]Основні відомості з тунельних явищ у твердих тілах можна знайти в книзі [154] (див. також [20])

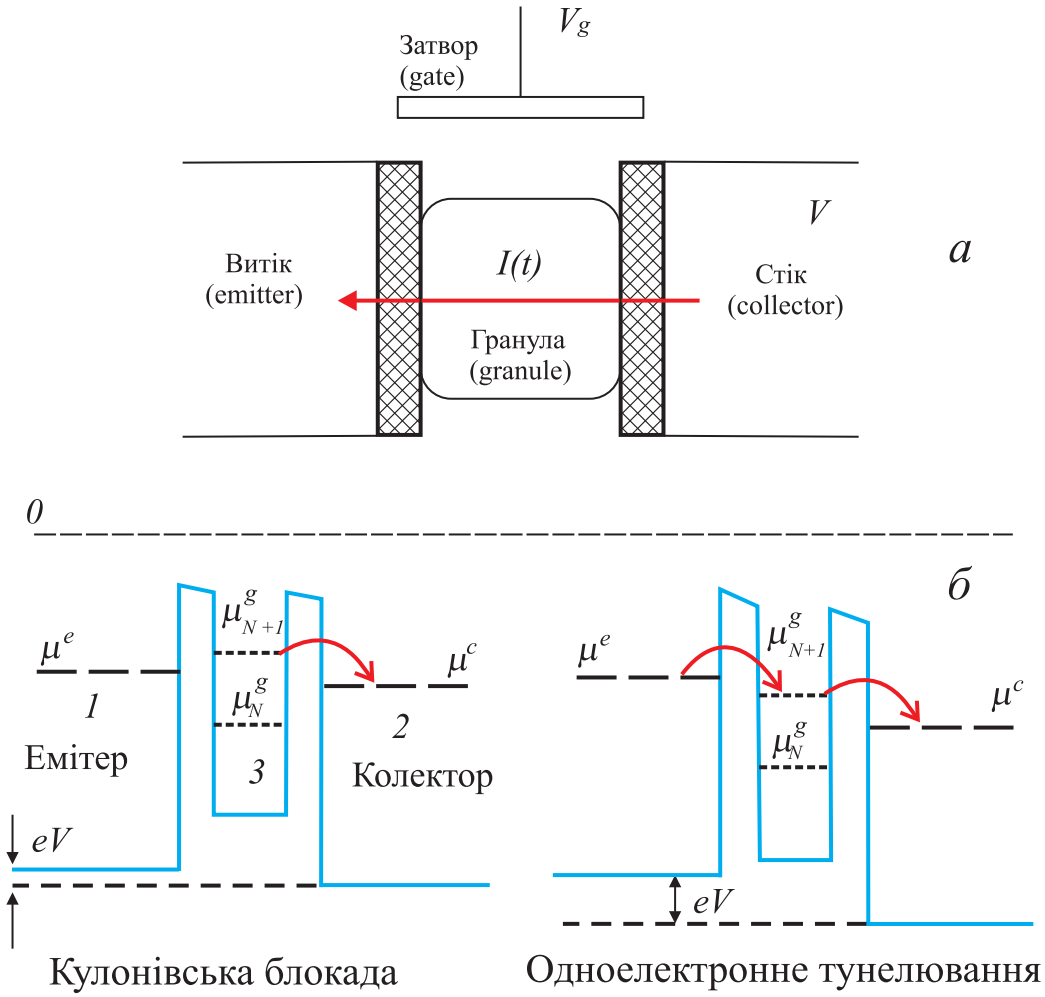


Рис. 5.1. *а* – гранула (кластер), зв'язана двома тунельними переходами з масивними електродами [11]; *б* – ліворуч – тунелювання електрона на острівець призводить до блокади переміщення інших електронів (перехід замкнений). Праворуч – при підвищенні зовнішньої напруги (між емітером і колектором) блокада знімається. Суцільні лінії – профіль потенціальної енергії. Угорі пунктиром позначено відлік енергії

Для ясності і розуміння даних явищ розглянемо кілька простих прикладів і проведемо основні оцінки.



Енергетика зарядки окремого кластера Видалимо обидва електроди 1 і 2 на рис. 5.1. Тепер розглянемо ізольовану гранулу–острівець (електрод 3), на якій уже знаходиться N "зайвих" електронів, переміщених з нескінченності [2]. Хімічний потенціал електронів нейтральної гранули дорівнює $\mu_3 < 0$, а відповідна робота виходу електронів $W_3 = -\mu_3$. Вільна енергія зарядженого кластера дорівнює:

$$F_N = F_0 + \mu_3 N + \frac{(-eN)^2}{2C},$$

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 (третій доданок). При додаванні чи видаленні одного електрона ця енергія зміниться на

$$\Delta F = F_{\mathrm{N}\pm1} - F_{\mathrm{N}} =$$
$$= \mu_3(N \pm 1) + \frac{e^2(N \pm 1)^2}{2C} - \mu_3 N - \frac{e^2 N^2}{2C} = \pm\mu_3 + \frac{e^2(\pm N + 1/2)}{C}. \quad (5.1)$$

[2] Енергія електронів у нескінченності прийнята рівною нулю (відлік енергії).

Якщо електрони переносяться не з нескінченності, а з електрода 1, ємність якого дорівнює нескінченності [3], то вираз (5.1) зміниться:

$$\Delta F = F_{N\pm1} - F_N = \mp\mu_1 \pm \mu_3 + \frac{e^2(\pm N + 1/2)}{C}. \qquad (5.2)$$

Але величина N у цій формулі не може бути довільною. Це визначається конкуренцією суми перших двох доданків з останнім доданком у (5.2) (вони різного знаку). При визначеному $N = N^*$ величина ΔF стає негативною, тобто $N^* + 1$ - ий електрон не може "прилипнути" до гранули, оскільки його ємність "переповнена". Цікаво відзначити, що критичний заряд навіть для гранул, що містять більше тисячі атомів, не перевищує декількох одиниць електронного заряду [112].

Цей ефект для триелектродної структури блокує протікання струму (рис.5.1)[4]. Підвищуючи різницю потенціалів V між крайніми електродами, можна домогтися зняття блокади з гранули після протікання першого електрона, потім іншого і т.д., тому вольт–амперна характеристика такої структури є чергою сходинок. Для ясності розглянемо самий простий випадок.

[3] Хімічний потенціал електронів $\mu_1 < 0$ на електроді–джерелі 1 підтримується постійним, і тепер відлік енергії варто змінити з 0 на μ_1.

[4] Нагадаємо, що недавно кулонівські сходи спостерігалися експериментально на залежності потенціалу іонізації відокремлених кластерів Al_{2000} Al_{32000} від ступеню іонізації.

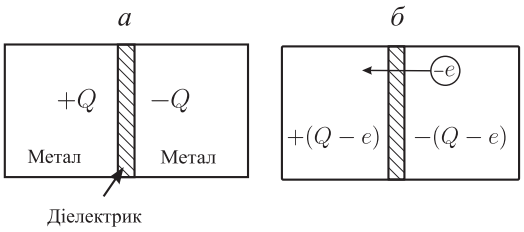


Рис. 5.2. Одноелектронне тунелювання через невеликий тунельний контакт

5.1 Найпростіші одноелектронні прилади

5.1.1 Демонстрація тунельного переходу

Розглянемо вузький тунельний перехід, показаний на рис. 5.2. Припустимо, є тунельний контакт між двома масивними металевими електродами (виготовленими з одного металу, $\mu_1 = \mu_2$), відділених один від одного тонким ізолятором (це може бути власний окис металу). Отже, маємо конденсатор. Тунельний перехід може бути охарактеризований тунельним опором R_t і ємністю C. Припустимо, що конденсатор заряджений електричним зарядом Q, як показано на рис. 5.2*a*. 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:

$$\Delta F = \frac{(Q-e)^2}{2C} - \frac{Q^2}{2C} = E_\mathrm{C}\left(1 - \frac{Q}{e/2}\right), \tag{5.3}$$

де $E_\mathrm{C} \equiv e^2/2C$ – характеристична одноелектронна зарядова 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 меншою енергією. У противному випадку тунелювання енергетично невигідне. Цю умову можна записати як $Q > e/2$, використовуючи рівняння (5.3). Далі ми розглянемо ланцюг, показаний на рис. 5.3, у якому струм через структуру і резистор зумовлений ідеальним генератором напруги. Його опір

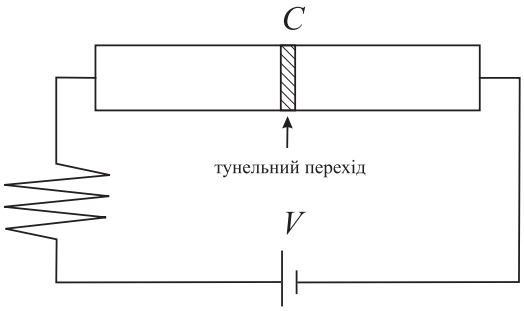


Рис. 5.3. Кулонівська блокада у ланцюзі

будемо вважати набагато меншим, ніж опір тунельного переходу, але досить великим, щоб не дозволити конденсатору швидко перезаряджатися після тунелювання електрона. Якщо зовнішня напруга менша, ніж $|e/2C|$, струм протікати не буде. При більшій напрузі середній струм визначається омічною ВАХ з опором $R_{\rm t}$, зсунутою по напрузі на $e/2C$. Цей зсув у ВАХ називається кулонівською "щілиною", а явище блокування струму нижче значення $V = |e/2C|$ носить яскраву назву "кулонівська блокада".

Спостереження одноелектронних зарядових ефектів можливе при таких кінцевих температурах, які задовольняють нерівності $e^2/2C \gg k_{\rm B}T$. У противному випадку всі ці ефекти будуть непомітні на тлі теплових флуктуацій. Наприклад, для тунельного контакту, утвореного оксидною плівкою площею $S \approx 0,1 \times 0,1$ мкм^2, товщиною $d \approx$ 0,1 нм із діелектричною сталою $\varepsilon \approx 10$, використовуючи вираз для ємності $C = \varepsilon\varepsilon_0/d \approx 10^{-15}$ Ф, отримаємо оцінку одноелектронної зарядової енергії $E_{\rm C} \approx 10^{-4}$ еВ, що відповідає температурі, приблизно рівній 1 К. Також є інша вимога для спостереження кулонівської блокади: опір тунельного переходу повинен бути набагато більшим, ніж квант опору $R_{\rm Q}$, щоб уникнути впливу квантових флуктуацій заряду.

5.1.2 Одноелектронний "ящик"

Рис. 5.4*а* демонструє найпростіший прилад – "одноелектронний ящик". Прилад складається тільки з одного маленького острівця, відділеного від великого електрода ("електронне джерело") тунельним бар'єром. Зовнішнє електричне поле може бути прикладене до острівця за допомогою іншого електроду ("електрод затвору"), відділеного від острівця товстим шаром ізолятора, який захищає острівець від тунелювання з електрода затвору. Зміна хімічного потенціалу електронів острівця визначається умовами електронного тунелювання. Елементарна електростатика дає вираз для вільної енергії Гіббса системи у вигляді:

$$\Delta F = \frac{(eN - Q_{\rm e})^2}{2C_\Sigma} + (W_1 - W_3)N, \tag{5.4}$$

де $Q = -e$ – заряд на острівці (N - число надлишкових електронів), C_0 – ємність системи острівець - електрод затвору, C_Σ повна ємність

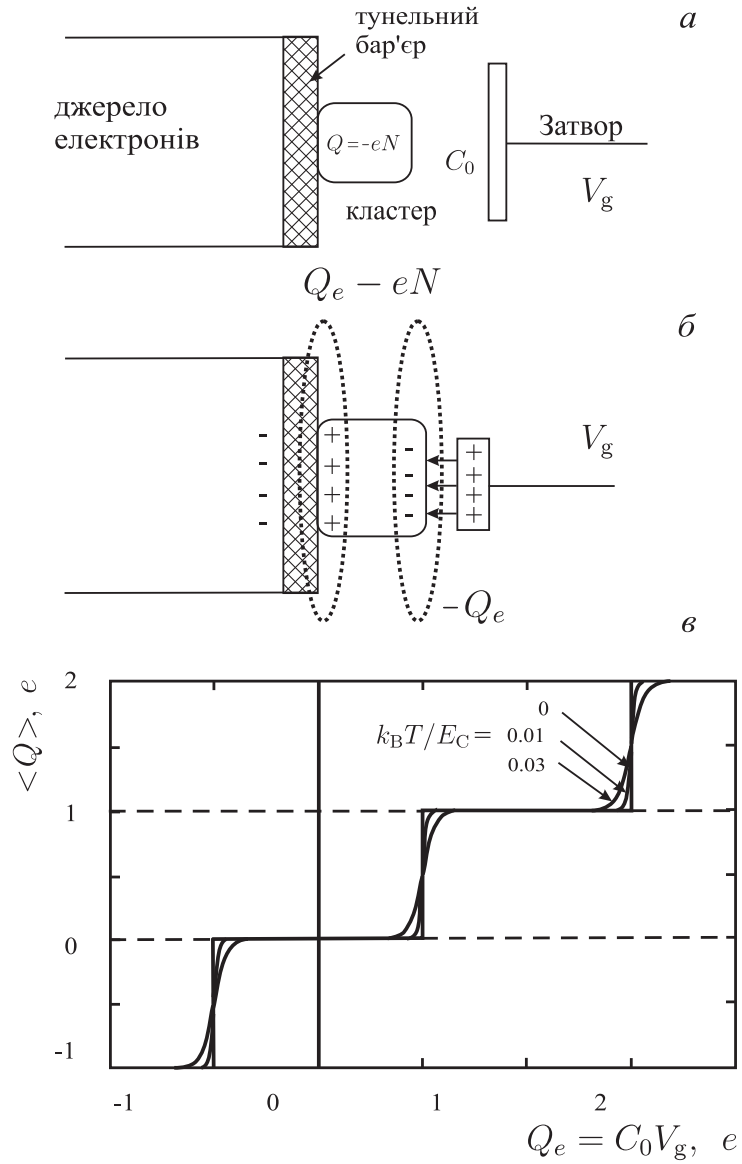


Рис. 5.4. Одноелектронний "ящик" [11]: *а* – схема конструкції, *б* – демонстрація утворення "зовнішнього заряду" $Q_{\rm e} = C_0 V_{\rm g}$ поляризаційного походження, *в* – "кулонівські сходи", тобто східчаста залежність середнього заряду $Q = -e$ від напруги затвору $V_{\rm g}$ для декількох значень зведеної температури

острівця (включаючи C_0), W_1 і W_3 – робота виходу електронів із джерела і гранули, а параметр Q_e визначається як

$$Q_\mathrm{e} = V_\mathrm{g} C_0, \tag{5.5}$$

і умовно називається "зовнішнім зарядом". Фізичний зміст цього визначення стає очевидним для випадку, коли електричне поле між електродом затвору й острівцем добре локалізоване (див. рис. 5.4*б*). Тоді $(-Q_\mathrm{e})$ є тільки поляризаційним зарядом острівця, який встановлює енергетичний баланс тунельного переходу.

Відповідно до (5.5), величина Q_e може мінятися безперервно, тобто дорівнювати дробовій частині елементарного заряду e (на відміну від цього дискретний повний заряд на острівці дорівнює $-eN$). Елементарні обчислення з використанням (5.4) показують, що Q є східчастою функцією Q_e (тобто залежить від напруги затвору) (див. рис. 5.4(с)) з фіксованою відстанню між сусідніми сходинками:

$$\Delta Q_\mathrm{e} = e, \quad \Delta V_\mathrm{g} = e/C_0 = const. \tag{5.6}$$

Якщо температура збільшується до $k_\mathrm{B}T \sim E_\mathrm{C}$, ці "кулонівські сходи" будуть згладжуватись термічними флуктуаціями.

Фізика кулонівських сходів є дуже простою: збільшення напруги затвору V_g притягує усе більше і більше електронів на острівець. Дискретність електронного переходу через низькопроникні бар'єри неминуче робить це збільшення східчастим.

Звернемо увагу на дві головні перешкоди у разі використання одноелектронного ящика, як компонента електронного ланцюга:

1) він не має внутрішньої пам'яті: число N електронів у ящику є однозначною функцією прикладеної напруги V_g, тому ця структура не може бути використана для збереження пам'яті;

2) ящик не може пропускати постійний струм, тому необхідний надчуттєвий електрометр для вимірювання його зарядового стану.

Коли розмір кластера стає порівняним з довжиною хвиль де Бройля електронів, локалізованих усередині кластера, квантування їх енергії (дискретність рівнів) стає істотним ефектом. У цьому випадку характеристичною енергією зарядових ефектів буде ΔF

(див. (5.2)), де μ_3 потрібно замінити на енергію верхнього зайнятого стану в кластері або нижнього вільного стану. Останнє зауваження відноситься до того, вибуває електрон з кластеру, чи прибуває на кластер.

"Класична" теорія одноелектронних приладів використовує кілька основних припущень.

1) Квантуванням енергетичного спектра електронів у кластері нехтують (спектр вважається неперервним). Строго говорячи, це припущення є точним, тільки якщо $|\mu_3 - \mu_1| \ll k_{\mathrm{B}}T$, але часто адекватний опис спостережень виходить і при $|\mu_3 - \mu_1| \ll E_{\mathrm{C}}$.

2) Час τ_{t} електронного тунелювання через бар'єр передбачається нехтовно малим порівняно з іншим характерним часом (включаючи інтервали між сусідніми тунельними подіями). Це припущення є точним для тунельних бар'єрів, що представляють практичний інтерес для одноелектронних приладів, де $\tau_{\mathrm{t}} \sim 10^{-15}$ с.

3) Когерентні квантові процеси, що складаються з декількох одночасних тунельних подій, не враховуються. Це припущення є точним, якщо опір R усіх тунельних бар'єрів системи набагато більший, ніж квантова одиниця опору R_Q

$$R \gg R_Q. \tag{5.7}$$

Останнє співвідношення є принципово важливим для одноелектроніки в цілому. Якщо довжина металевого провідника настільки мала, що електрони "пролітають" по ньому, не розсіюючись, як снаряди з гармати (балістичний режим), а його поперечні розміри порівняні з дебройлівською довжиною хвилі електронів, то опір такого провідника квантується і стає кратним $R_Q = 12,9$ кОм. Зменшення опору на R_Q відбувається завжди, коли дно однієї з підзон розмірного квантування у провіднику опускається (наприклад, за рахунок зміни напруги на контролюючому електроді) нижче рівня Фермі в контактах. Величину *кванту опору* R_Q можна визначити, скориставшись принципом невизначеності Гейзенберга $\Delta E \Delta t = \hbar$, де $\Delta E = \widetilde{E}_{\mathrm{C}} = e^2/C$, а $\Delta t = CR_Q$ – час зарядки конденсатора. Слід врахувати "двійку" у законі дисперсії, що з'являється через виродження підзон по проекції спіна електрона. отже $R_Q = \pi\hbar/e^2$.

У феромагнітних провідниках це виродження знімається, так що електрони зі спінами "нагору" і "униз" займають різні енергетичні підзони, і тому квант опору в цьому випадку дорівнює $R_Q = 2\pi\hbar/e^2$.

Головне положення теорії може бути сформульоване в наступному вигляді: тунелювання окремого електрона через бар'єр є завжди випадковою подією, що протікає з певною швидкістю Γ (тобто ймовірністю в одиницю часу), і залежить тільки від зменшення ΔF вільної (електростатичної) енергії системи, як результату цієї тунельної події. Обчислення властивостей навіть декількох одноелектронних систем виконати важко: у багатьох ситуаціях кілька тунельних подій можливі в один і той же час. Для систем з декількома острівками, тобто з обмеженим набором можливих зарядових станів, опис узагальнюється системою "базових" рівнянь

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_j (\Gamma_{j\longrightarrow i} P_j - \Gamma_{i\longrightarrow j} P_i), \tag{5.8}$$

що описують еволюцію в часі ймовірності P_i зарядового стану. Після розв'язку системи рівнянь ймовірності P_i можуть бути використані для обчислення середніх величин і флуктуацій (відхилень від середніх величин).

5.1.3 Оцінки і можливе застосування

Для приладів, у яких всі електроди зроблені з одного металу з розмірами ~ 100 нм (типових для одноелектроніки), ΔF велика за рахунок $E_{\rm C}$ і має порядок величини 1 меВ або 10 К (в температурних одиницях). У цьому випадку, незважаючи на те, що термічні флуктуації блокуються одноелектронними ефектами, одноелектроніка може функціонувати тільки при дуже низьких (гелієвих) температурах $T \geq 1$ К.

З іншого боку, якщо розмір кластера знизити до 10 нм, ΔF буде мати порядок 100 меВ, а одноелектронні ефекти будуть спостерігатись при кімнатних температурах. Однак робота цифрових одноелектронних приладів вимагає величин ΔF навіть більших, ніж декілька еВ, з розмірами приладів менше, ніж 1 нм. У цьому інтервалі розмірів енергія квантування стає порівняною (або навіть більше)

з енергією зарядки E_{C} для більшості матеріалів[5]. Тому маленькі острівці–кластери часто називають квантовими точками. Їхнє використання вимагає залучення не тільки надзвичайно складної нанотехнології (особливо при великому ступені інтеграції приладів у мікросхемі), але також і рішення деяких фундаментальних проблем фізики, включаючи високу чутливість транспортних властивостей до малих варіацій розмірів і форми квантових точок. Ось чому дуже важливий розвиток одноелектронних приладів, здатних до операцій з найбільшими можливими швидкостями (або найменшими величинами $\Delta F/k_{\mathrm{B}}T$).

На рис. 5.5показано роботу одноелектронного ящика. Струм, що протікає через конструкцію, осцилює з частотою

$$f = I/e$$

за умови $R_{\mathrm{s}} \gg R \gg R_{\mathrm{Q}}$.

Принцип одноелектронного ящика може бути покладений у конструкцію одномірного ланцюжка (1D array) острівців, зв'язаних тунельними переходами (рис. 5.6) (див. також рис. 5.7). Головна відмінність цього приладу в тому, що система має внутрішню пам'ять. На рисунку для усього діапазону напруги затвору можливі один або два зарядових стани крайнього острівця.

[5]Енергія квантування проявляється в тому, що навіть якщо усі три електроди на рис. 5.1 зроблені з одного металу, квантування спектра в острівцевому електроді призводить до $\mu_3 \neq \mu_1 = \mu_2$ (див. також вираз (5.2))

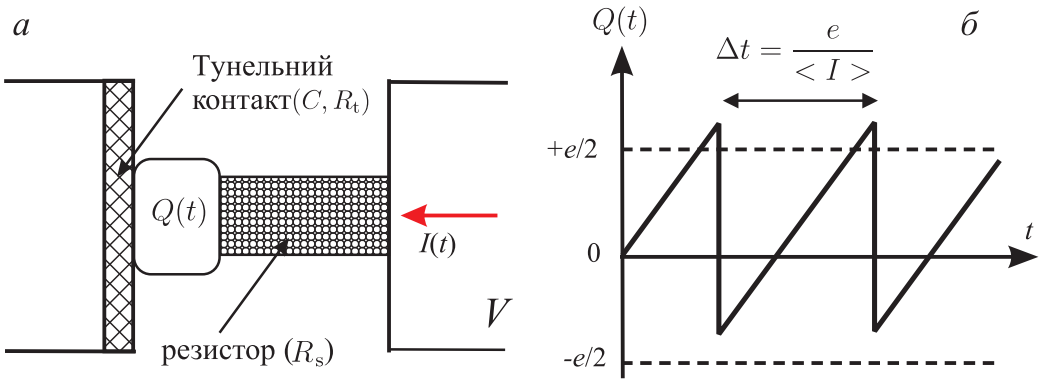


Рис. 5.5. Найпростіший одноелектронний осцилятор [11]

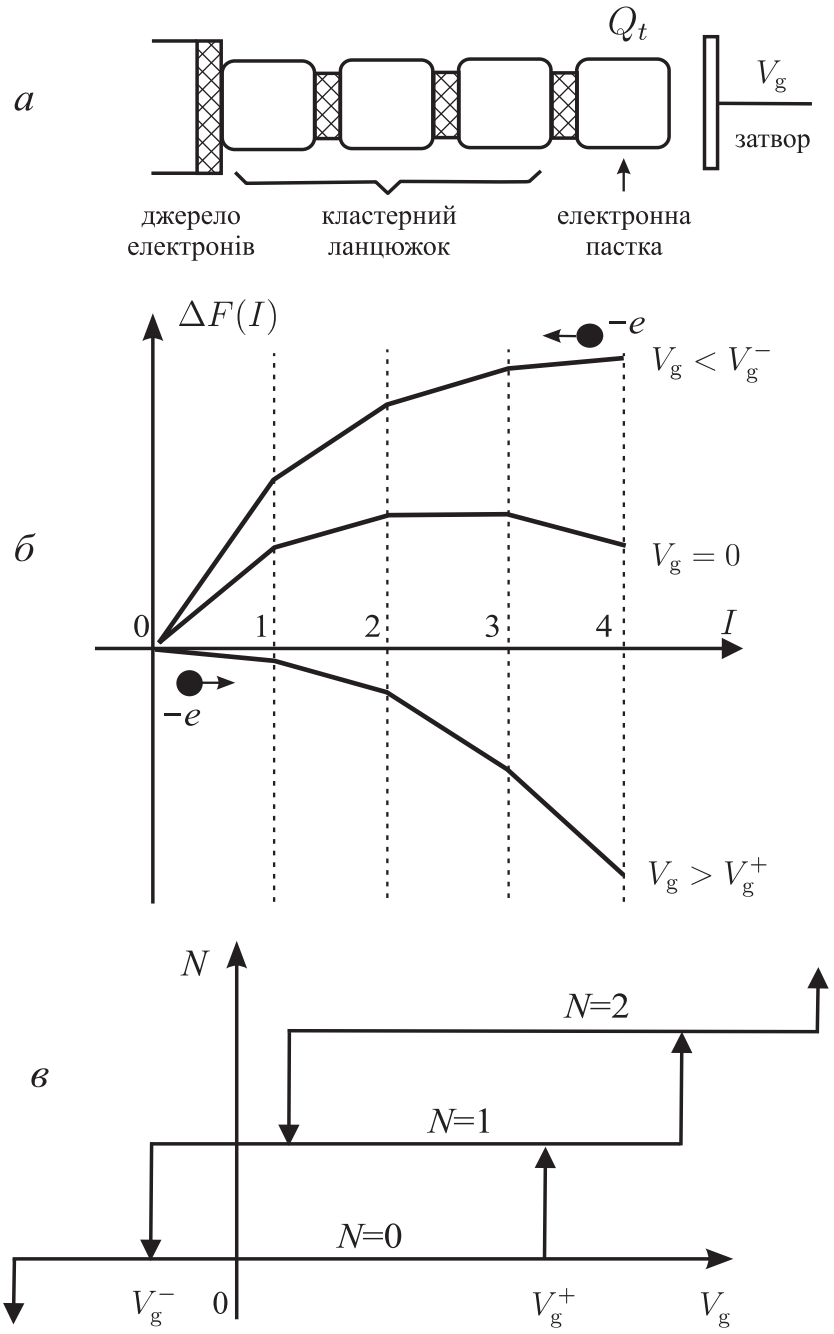


Рис. 5.6. Одноелектронне захоплення: *а* – схема, *б* – електростатична енергія надлишкового електрона як функція його місця розташування на одному з острівців (при трьох різних значеннях напруги затвору), *с* – статична діаграма приладу при $T \to 0$ [11]

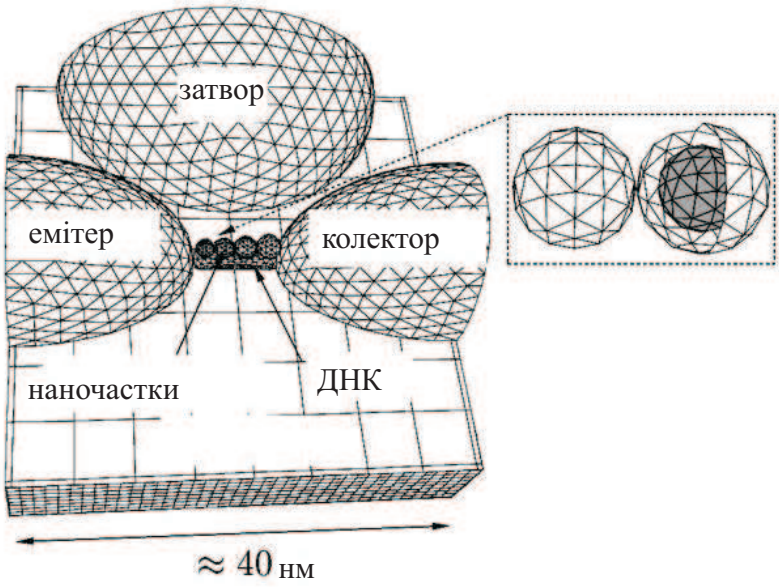


Рис. 5.7. Якісна схема тунельної структури: ланцюжок нанокластерів золота, які упаковані в ДНК, яка, в свою чергу, закріплена між масивними електродами. Підшарок виступає у ролі фононного резервуару [159]

5.2 Одноелектронний транзистор (ОЕТ)

5.2.1 Експериментальні приклади

При гелієвих температурах у [155] вперше безпосередньо спостерігалося корельоване тунелювання окремих електронів у системі з двох переходів, утворених одиничною металевою гранулою субмікронних розмірів, яке супроводжувалось блокадою тунелювання, що виникає через електростатичні ефекти. При цьому кожна сходинка сходів відповідає зміні заряду гранули на $\pm e$, а величина періоду по напрузі дорівнює $\Delta V = \pm e/C_1$, 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 скануючого тунельного мікроскопа. Його голка, мала провідна частинка (карборанова кластерна молекула [156] або невеликий кластер атомів золота

[118]) і підшарок є одноелектронним ланцюгом із двох послідовних тунельних переходів. У [156] вперше отриманий працюючий при кімнатній температурі молекулярний одноелектронний транзистор (ОЕТ) з металевим затвором.

У роботі [118] конструкція з двох тунельних переходів (рис.5.8) являла собою золоту плівку (111) з нанесеним діелектриком товщиною ~ 10 Å, на яку укладалися кластери золота діаметром $\sim 10-30$ Å. Вольфрамова голка тунельного мікроскопа покривалася також плівкою золота товщиною $\sim 10^3$ Å. Тому можна вважати, що начебто всі три електроди виготовлені з Au. Залежність $I(V)$, обчислена для експериментальних значень конструкції з підгінними параметрами $C_{\rm i}, R_{\rm i}$ і Q_0, непогано відтворює обмірювану залежність $I(V)$.

Експериментальні результати якісно узгоджуються з теорією одноелектронного транзистора Ліхарєва із співр. [11]. Незрозумілою залишається роль дискретності електронного спектру на гранулі та визначення електричної ємності у квантовому випадку [163]. Проблема ємності тунельних контактів активно досліджується [157, 158].

Вимога високого опору контактів (близько 100 кОм) в ОЕТ робить

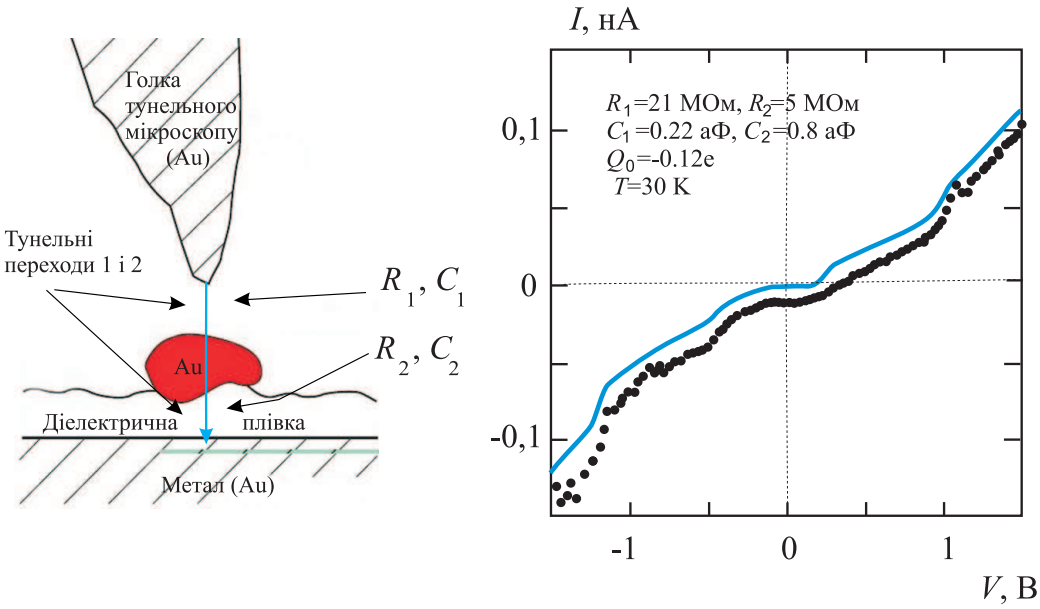


Рис. 5.8. Схема тунельної структури (зліва). Теоретична і експериментальна (точки) ВАХ [118], а також підгінні параметри теорії (справа)

неможливим його використання у швидкодіючих логічних схемах. Це пов'язано з тим, що при врахуванні ємності підвідних провідників час перемикання виявляється занадто великим. З іншого боку, внутрішній час перемикання ОЕТ, зумовлений малою внутрішньою ємністю контактів, може досягати 1 пс. У статті [160] докладно розглянута робота логічних схем на базі одноелектронного параметрона. Базовою коміркою таких схем є система трьох кластерів. Електрон може тунелювати між ними, викликаючи поляризацію комірки. З цих комірок може бути побудований ланцюжок з ємнісним зв'язком, який виконує логічні операції з великою швидкодією. Підкреслюється, що обчислення є майже оборотними, так що енергетичні витрати на 1 біт складають величину, меншу термодинамічної межі $k_{\mathrm{B}}T\ln 2$. Іншим перспективним застосуванням ОЕТ можуть бути нейромережі, метою яких є обробка найскладнішої інформації, наприклад, з розпізнавання образів. Швидкодія для нейронних мереж не настільки актуальна, зате можна досягти значної щільності упакування.

5.2.2 Схемотехнічний розгляд роботи ОЕТ

ОЕТ можна назвати фундаментальним винаходом з використання зарядових ефектів (кулонівської блокади).

У роботі [161] виготовлені три типи ОЕТ з структурою джерело/острівок/стік: Cu/Al/Cu, Al/Cu/Al і Al/Al/Al.

Відповідно до вищенаведеного, електроди ОЕТ слід виготовляти з двох різних металів. Широко застосовується Al завдяки тому, що тонкий діелектричний шар для тунельного бар'єра може бути легко сформований термічним окислюванням Al. У [161] пробували використовувати Cu і Au, але знайдена сполука Au/$\mathrm{Al_x}$/Al не була стійкою, її тунельний опір мінявся мимовільно в межах від декількох хвилин до декількох годин. Також виявилося, що структура Cu/$\mathrm{Al_x}$/Al ще більш нестійка, ніж Al/$\mathrm{Al_x}$/Al (дрейф параметрів продовжувався більше однієї доби). Було вирішено використовувати мідь і зробити Cu/Al/Cu – і Al/Cu/Al – ОЕТи. Для тестових цілей також виготовлялися Al/Al/Al – ОЕТ.

Для виготовлення всіх структур використовувалася фото– і електроннопроменева літографія, плазмове сухе травлення і метод ку-

тового напилення.

Схематичне зображення цієї конструкції дається на рис. 5.9. Один провідник (острівцевий електрод) зв'язаний із двома масивними електродами (джерело і стік) невеликими тунельними конта-

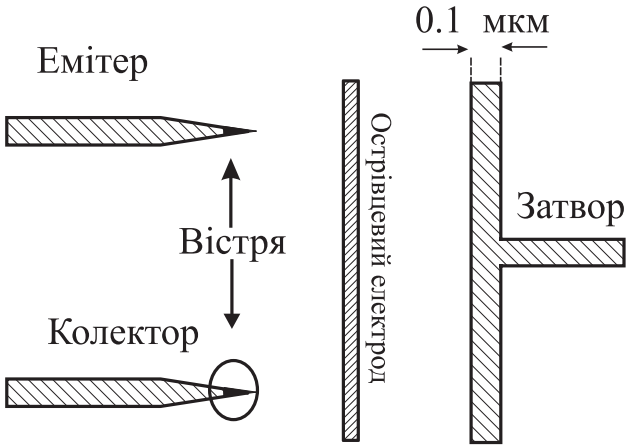


Рис. 5.9. Збірка ОЕТ. Зовнішні електроди (leads) виготовлялися у вигляді "олівців", укладених на підкладинку. Потім кінчики олівців окислювалися для створення ізолюючої плівки. Острівцевий електрод (у вигляді "перемички") переносився й укладався поверх окисного шару на кінцях олівців. Отже, конструювалися начебто два точкових тунельних контакти [161]

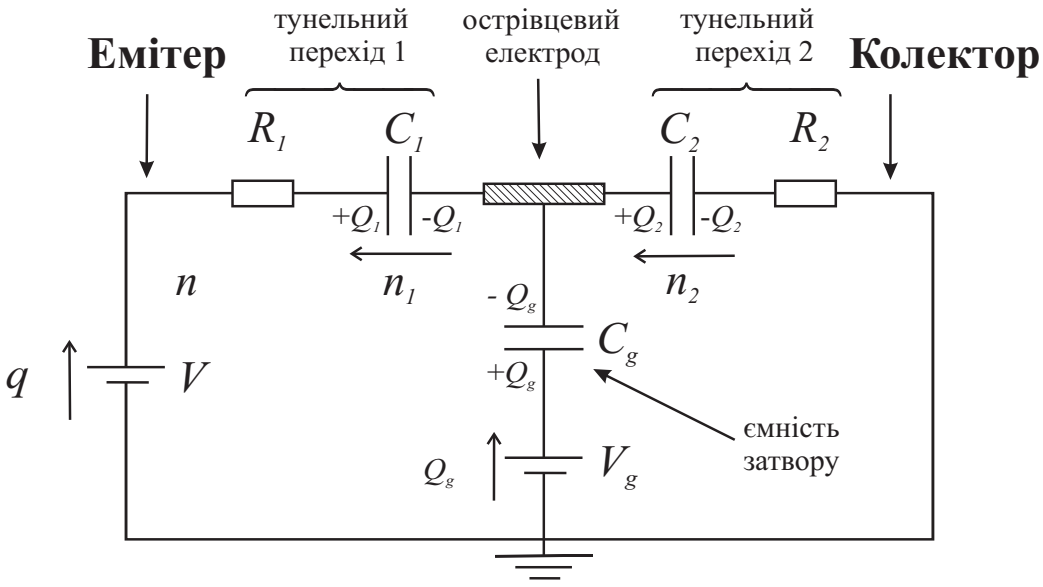


Рис. 5.10. Еквівалентна електрична схема ОЕТ

ктами, а електрод затвору ємнісним способом “з’єднаний” з острівцевим електродом. Напруга затвору на ОЕТ регулює провідність через обидва контакти через зміну електростатичного потенціалу острівцевого електрода. Його еквівалентна схема показана на рис. 5.10: острівцевий електрод з’єднаний за допомогою двох тунельних контактів з генератором напруги V, що і забезпечує протікання струму. Острівцевий електрод, крім того, ємнісно 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 – острів, як C_{g}; відповідні заряди, як Q_1, Q_2 і Q_{g}; число електронів, що проходить через кожен тунельний перехід у напрямку стрілок, як N_1 і N_2, відповідно. Скориставшись законом Кірхгофа для двох електричних контурів, знаходимо

$$\frac{Q_1}{C_1} + \frac{Q_2}{C_2} = V, \tag{5.9}$$

$$\frac{Q_{\mathrm{g}}}{C_{\mathrm{g}}} + \frac{Q_2}{C_2} = V_{\mathrm{g}}. \tag{5.10}$$

Острівцевий електрод ”переносить” заряд

$$-Q_1 + Q_2 - Q_{\mathrm{g}} = -e(N_2 - N_1), \tag{5.11}$$

який змінюється тільки тунелюванням електронів через нього. Повна вільна енергія ОЕТ дорівнює

$$F(N_1, N_2) = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} + \frac{Q_{\mathrm{g}}^2}{2C_{\mathrm{g}}} - qV - Q_{\mathrm{g}}V_{\mathrm{g}}, \tag{5.12}$$

Тут перші три доданки – зарядові енергії, інші два – роботи, виконані генераторами напруги. q – загальний заряд, “перенесений” генератором напруги V через ланцюг,

$$q = Q_1 + eN_1, \tag{5.13}$$

Скориставшись рівняннями (5.9) – (5.12), виключаємо Q_1, Q_2 і Q_{g}, замінюючи їх на N_1, N_2, V і V_{g} у рівнянні (5.12), і отримуємо

$$F(N_1, N_2) = \frac{1}{2C_\Sigma}\left[C_{\mathrm{g}}V_{\mathrm{g}} - e(N_2 - N_1)\right]^2 - eN_1\frac{C_2 + C_{\mathrm{g}}}{C_\Sigma} - e_2\frac{C_1}{C_\Sigma} + \mathrm{const}, \tag{5.14}$$

де зведена ємність

$$C_\Sigma = C_\mathrm{g} + C_1 + C_2, \tag{5.15}$$

а const – доданки, незалежні від N_1 і N_2.

Можливість тунелювання залежить від того, збільшується чи зменшується вільна енергія ОЕТ під час тунелювання. Якщо стан системи з меншою вільною енергією існує, то тунелювання можливе. Умова заборони (кулонівською блокадою) тунелювання в контакті 1 полягає в тому, що при цьому вільна енергія збільшиться. Ця умова може бути записана як

$$\begin{aligned} &F(N_1 \pm 1, N_2) > F(N_1, N_2) \Longrightarrow \\ &\Longrightarrow \frac{1}{C_2 + C_\mathrm{g}} \left(Q_\mathrm{g} - \frac{e}{2} \right) < V < \frac{1}{C_2 + C_\mathrm{g}} \left(Q_\mathrm{g} + \frac{e}{2} \right), \end{aligned} \tag{5.16}$$

де ми уводимо визначення внутрішнього заряду на гранулі як

$$Q_\mathrm{g} \equiv C_\mathrm{g} V_\mathrm{g} + e(N_1 - N_2). \tag{5.17}$$

В такий же спосіб записується умова заборони кулонівською блокадою тунелювання через контакт 2:

$$\begin{aligned} &F(N_1, N_2 \pm 1) > F(N_1, N_2) \Longrightarrow \\ &\Longrightarrow -\frac{1}{C_1} \left(Q_\mathrm{g} + \frac{e}{2} \right) < V < -\frac{1}{C_1} \left(Q_\mathrm{g} - \frac{e}{2} \right). \end{aligned} \tag{5.18}$$

Кулонівська блокада ефективна, коли обидві нерівності (5.16) і (5.18) виконуються. Рис. 5.11 показує кулонівську діаграму блокади (“кулонівський діамант”). Кулонівська блокада відповідає заштрихованій частині “діаманта” (ромба). Тому при параметрах ОЕТ, що відповідають точці A на рис. 5.11, струм протікати не може. Коли ми збільшуємо напругу затвора V_g, значення параметрів зміщуються від т. A до т. B, кулонівська блокада тунельного переходу 2 “прориває\-ться” і один електрон тунелює від стоку до гранули (острівцевого електроду) $(N_2 \longrightarrow N_2 + 1)$. Якщо нерівність $F(N_1, N_2 + 1) > F(N_1 + 1, N_2 + 1)$ виконується, тунелювання через 1 можливе. Отже, струм протікає при напрузі затвора, що відповідає т. B. Величина заряду на електроді затвора, яка необхідна для включення струму, може бути менше заряду електрона $|e|$. Тому

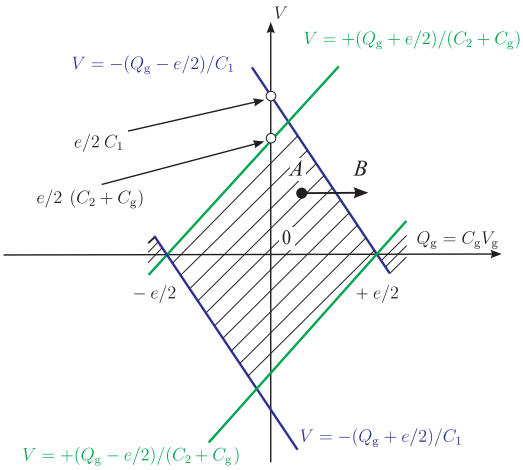


Рис. 5.11. Діаграма ОЕТ "кулонівський діамант"

структура, зображена на рис. 5.10, і називається одноелектронним транзистором (ОЕТ).

Рис. 5.12*а* є "розширенням" рис. 5.11 по горизонтальної осі. При зміні напруги затвора V_g провідність змінюється періодично, як показано на рис. 5.12*в*. Це явище називають кулонівськими осциляціями. В області нульової провідності число електронів N на острівцевому електроді фіксоване. Максимумам провідності (кондактанс) відповідає східчаста зміна N, як показано на рис. 5.12*б*. Отже, східчасте збільшення числа електронів на острові є іншим яскравим проявом кулонівських осциляцій.

5.3 Теорія одноелектронних ефектів в тунельних структурах

5.3.1 Попередній аналіз і постановка задачі

В роботах [117, 118, 119] конструкція з двох тунельних переходів (рис. 5.13) складалася з плівки Au (111) з нанесеним діелектриком $HS(CH_2)_8SH$ товщиною ~ 1 нм і діелектричною сталою $\epsilon \approx 3$, на якій формувалися малі кластери золота, форма яких була близька до сферичної. Вольфрамова голка (малої кривизни поверхні) тунельного мікроскопа покривалася плівкою Au товщиною приблизно 10^2 нм. Отже, можна вважати, що всі три електроди (два з них з

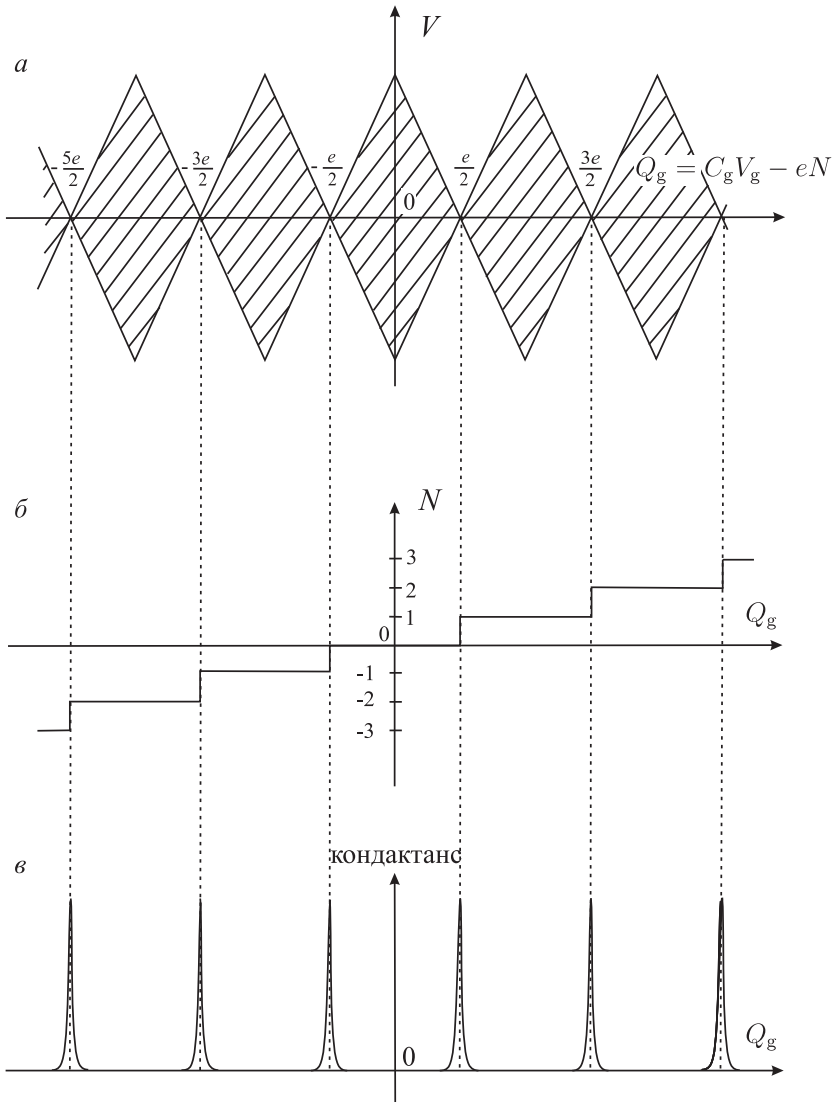


Рис. 5.12. Кулонівські осциляції: *а* – кулонівський діамант: електронне тунелювання блокується в режимі очікування, *б* – число надлишкових електронів на острівцевому електроді, *с* – кондактанс (провідність) ОЕТ.

плоскою поверхнею) виготовлені із золота. За виміряною залежністю $I(V)$, використовуючи схемотехнічний підхід роботи [11] (див. також §5.2.2), в якості параметрів підгонки підібрані ємності, тунельні опори переходів і "залишковий" *(дробовий) заряд* Q_0 гранули.

Подібні вимірювання представлені також в роботах [120, 121]. У [120, 121] об'єктом дослідження виступали острівці 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 наступні характерні особливості:

1) ширина струмової щілини приблизно пропорційна зворотним радіусам диска [120] і сфери [117], що не дозволяє однозначно встановити її класичне або квантове походження (рис. 5.14). З іншого боку, на ВАХ дисків діаметром 2,5 і 3,5 нм крім *струмової щілини* можна чітко розрізнити сходинки квантових сходів (рис. 3 в [120] і рис. 1(*b*) в [121]);

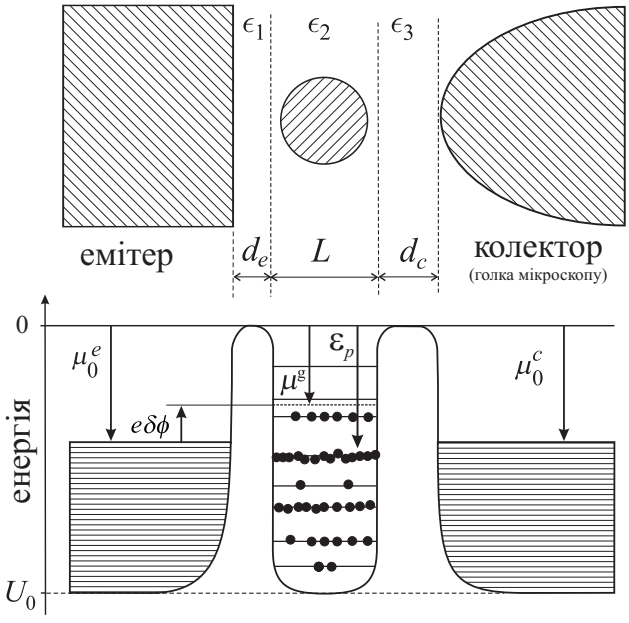


Рис. 5.13. Енергетична діаграма структури $Au/Au_{40}/Au$ до прикладення напруги V [169]

2) ширина щілини для диска діаметром 3,5 нм зі зміною відстані колектор–кластер (зміною фракції напруги) при фіксованій відстані емітер–кластер змінювалась немонотонно [121](рис. 5.15);

3) струмова щілина для диска радіусом 4 нм при збільшенні температури від 5 К до 77 К зменшується приблизно на 30 % (рис. 2 в [120]);

4) для структур на дископодібних кластерах має місце асиметрія струмової щілини по напрузі, тоді як для структур на сферичних кластерах вольт-амперні характеристики практично симетричні.

Побудуємо аналітичну модель експериментів [117, 118, 119, 120, 121] і розрахуємо струмову щілину вольт-амперної характеристики триелектродної структури, центральним електродом якої виступають металеві кластери різних розмірів і форми.

Розглянемо сферичні кластери одновалентного Au в діапазоні радіусів $2R \simeq 1,4$ – 2,8 нм, $R = N^{1/3} r_s$, тобто $N \simeq 100$ – 600 ($r_s = 3,01 a_0$ – середня відстань між електронами, a_0 – борівський радіус). Аналогічно для дисків одноатомної товщини: $2R \simeq 1 \div 8,5$ нм , $N \simeq 14$ – 10^3. Позначимо через $\widetilde{E}_C = e^2/C$ характерну зарядну енергію, де C

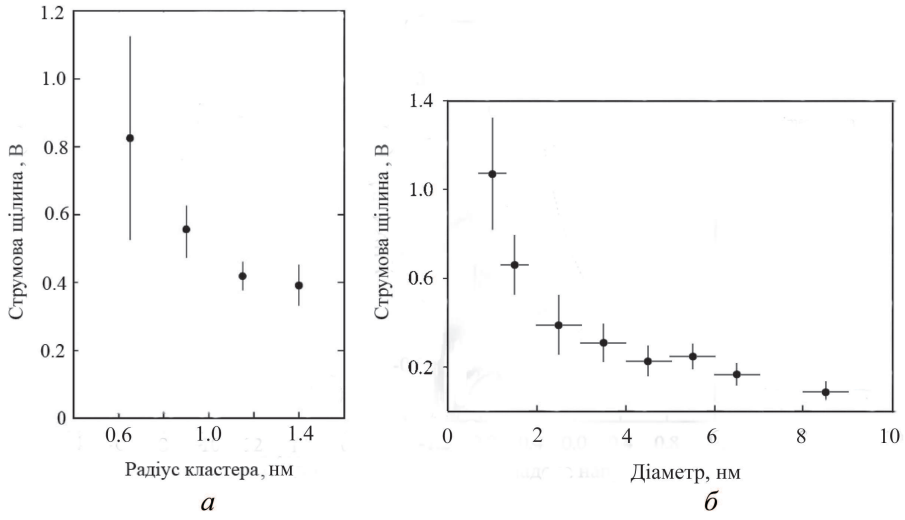


Рис. 5.14. Експериментальні залежності струмової щілини від розміру кластера: *а* – кластери сферичної форми [117]; *б* – кластери дископодібної форми [120]

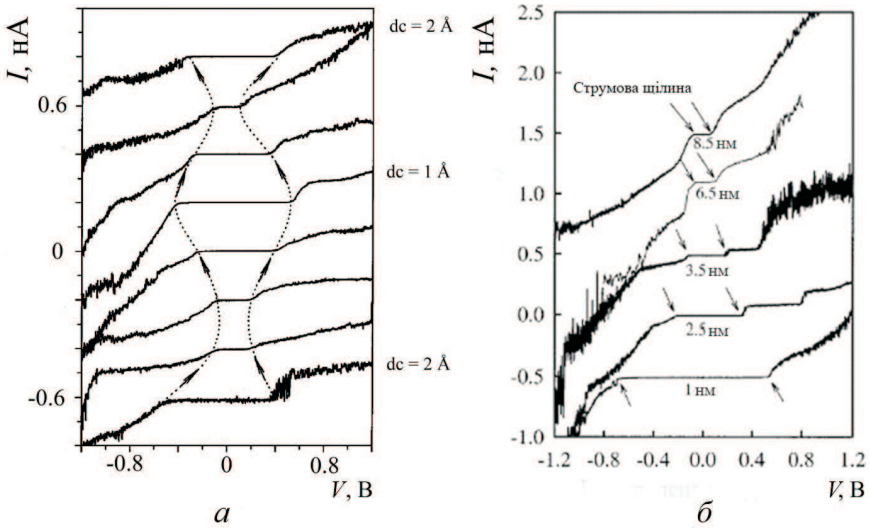


Рис. 5.15. Експериментальні вольт-амперні характеристики структур на дископодібних кластерах золота при різних значеннях відстані кластер-колектор d_{c} [121] (*а*) і різних діаметрах кластера (*б*)

– електрична ємність ізольованої гранули. Для сфер і дисків, відповідно, маємо $\widetilde{E}_C \simeq 1,82 - 1,06$ і $1,60 - 0,21$ еВ. Розглядаються температури системи $T < 30$ К $\simeq 0,003$ еВ. Дискретність спектру поблизу верхнього зайнятого рівня $\Delta\varepsilon_p = \varepsilon^{\mathrm{LU}} - \varepsilon^{\mathrm{HO}}$ при $T = 0$ розраховано в рамках підходу §§ 3.2.2 і 3.2.3 для наведених розмірів кластерів сферичної і циліндричної форми (рис. 5.16).

Отже, експериментам [117, 118, 119, 120] на всьому діапазоні R в області струмової щілини відповідає режим досить помітного квантування рівнів у кластері:

$$\frac{1}{2}\widetilde{E}_C \approx \Delta\varepsilon_p \gg k_{\mathrm{B}}T. \tag{5.19}$$

На ВАХ, отже, співіснують дві структури: квантові сходинки, зумовлені дискретністю електронного спектру, і кулонівські сходинки, зумовлені кулонівською блокадою. Тобто, ВАХ повинна представляти собою суперпозицію *квантових* сходів з кроком $\sim \Delta\varepsilon_p/e$ і *класичних* кулонівських сходів електростатичної природи з кроком $\sim \widetilde{E}_C/e$ по напрузі. Проте вимірювання свідчать, що для молекулярних систем дискретність енергетичних рівнів на ВАХ фактично

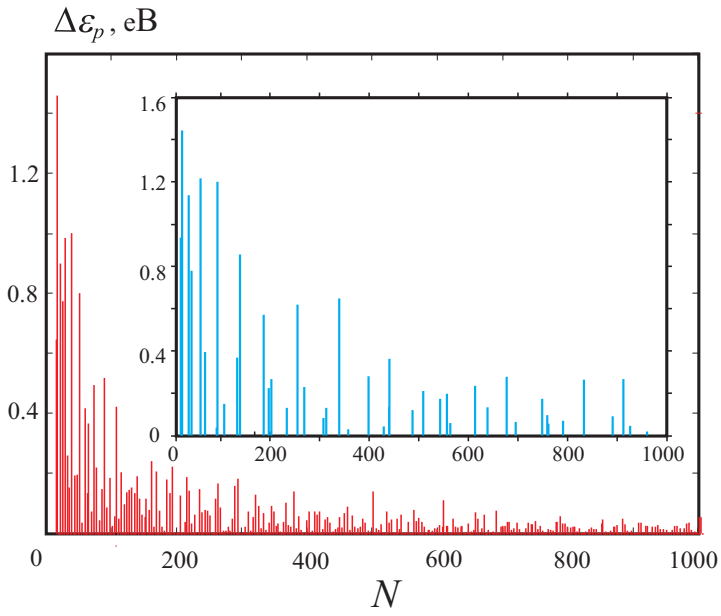


Рис. 5.16. Ілюстрація дискретності спектру (поблизу фермієвського рівня!) електронів в нейтральних кластерах Au_N: дисках одноатомної товщини і сферах (на вставці) [164]

не проявляється. Мало помітні квантові сходи і в експериментах на сферичних частинках [155, 117, 118, 119]. Але з іншого боку, вони спостерігаються в невеликих квантових точках. Крім того, квантові сходи проявляються також в експериментах на квантових кластерах-дисках [120, 121].

Розглянемо задачу у декілька етапів і уведемо деякі позначення.

5.3.2 Тунельна структура до прикладення різниці потенціалів

Лівий і правий електроди (емітер і колектор) є резервуарами електронів з контінуальними енергетичними спектрами, зайнятими відповідно до фермієвської функції розподілу:

$$f(\varepsilon^{\mathrm{e,c}} - \mu_0^{\mathrm{e,c}}) = \{1 + \exp[(\varepsilon^{\mathrm{e,c}} - \mu_0^{\mathrm{e,c}})/k_{\mathrm{B}}T]\}^{-1}, \qquad (5.20)$$

де $\mu_0 > 0$ – хімічний потенціал електронів у напівнескінченному металі, $-\mu_0 \equiv W_{e0}$. Відлік енергій $U_0 < \varepsilon < 0$ здійснювався 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 (3.23).

Хімічний потенціал електронів кластера (гранули) μ^{g} знаходимо з умови нормування (3.49). З огляду на те, що залежність $\mu^{\mathrm{g}}(T)$ є слабкою (див. § 3.5), в подальших розрахунках нею будемо нехтувати.

Між кластером і електродами виникає контактна різниця потенціалів (див. рис. 5.13):

$$\delta\phi = (\mu^{\mathrm{g}} - \mu_0^{\mathrm{e,c}})/e. \tag{5.21}$$

Рівновага досягатиметься шляхом зарядки кластера, оскільки його ємність має кінцеве значення.

Якщо $|\mu^{\mathrm{g}}| < \mu_0^{\mathrm{e,c}}$, кластер заряджається позитивно зарядом $Q^0_{\mathrm{eff}} = -e(N' - N_0) > 0$, де N' визначається розв'язком рівняння (3.49) з заміною $\mu^{\mathrm{g}} \to -W_{e0}$ і спектром ε_p, отриманим для ізольованого кластера, зміщеним на $-e\delta\phi$ відповідно до теореми Купменса. Отже, в термодинамічній межі отримаємо, що

$$Q^0_{\mathrm{eff}} = C\,\delta\phi. \tag{5.22}$$

Цей вираз відрізняється від визначення Q_0 в ортодоксальній теорії (див. вираз (29 b) в [162]). Існування заряду Q^0_{eff} пов'язано з прозорістю тунельних бар'єрів ще до прикладання зовнішньої напруги. У квазікласичному наближенні $\mu^{\mathrm{g}}(R) - \mu_0/R = \mu_{e1}$, маємо $Q^0_{\mathrm{eff}} \simeq +0,07e$ для всіх металів. У квантовому випадку при $T = 0$ слід зробити заміну: $\mu^{\mathrm{g}} \to \varepsilon^{\mathrm{HO}}$.

В протилежному випадку, коли $|\mu^{\mathrm{g}}| > |\mu_0^{\mathrm{e,c}}|$ (наприклад для структури Pb/Au$_N$/Pb), кластер заряджається негативно, і потрібно зробити заміну $\mu^{\mathrm{g}} \to \varepsilon^{\mathrm{LU}}$. Можливість існування дробового заряду пояснюється тим, що в структурах з проникними бар'єрами хвильові функції електронів не є добре локалізованими, і електрони не можуть розглядатися як класичні частинки, тому фракція електрона (і його заряду) може бути знайдена в іншому електроді [11, 165]. Схожа ситуація виникає при зарядці кластерів, які знаходяться на поверхні об'ємних матеріалів (режим хемосорбції) [39].

Значення $Q^0_{\mathrm{eff}} \approx +0,5\,e$ краще всіх інших відповідає експерименту, описаному в [155] (рис. 2(в) в [155]), де вимірювалася ВАХ структури, сформованої з двох крайніх електродів (сплав Pb) і гранули

In радіусу $R = 100$ нм, розділених окисними плівками. Цікаво оцінити Q^0_{eff} за (5.64). Оскільки робота виходу сплаву невідома, використовуючи, відповідно, 4 і 3,8 еВ для Pb і In, отримуємо величину $Q^0_{\text{eff}} \approx +13,6\,e$, яка суттєво відрізняється від отриманої в [155]. Однак, якщо прийняти величину $Q^0_{\text{eff}} \approx +0,5\,e$ як вірну, можна вирішити зворотну задачу і знайти роботу виходу сплаву свинцю, який було використано в експерименті: 3,8012 еВ (замість 4 еВ для Pb).

Можливість проходження дробового заряду при тунелюванні обговорювалася в огляді [165]. При обговоренні взаємної зарядки малих металевих частинок в огляді [8] ця ситуація, навпаки, взагалі не розглядалася, хоча її можливість і витікає з умови мінімуму повної енергії системи для гранул в нанокомпозитах. В перколяційних системах передбачається солітонне походження заряду Q_0 на кожній гранулі. Ця проблема може мати відношення до дробового квантування (дробової статистики), коли розділ квантових чисел заряду і спіну електрона є важливим [166].

5.3.3 Структура під напругою

Розглянемо центральний електрод-гранулу в зовнішньому електричному полі. Між емітером і колектором прикладена напруга V. В наближенні слабого електричного поля припустимо, що під його дією іонна підсистема гранули не деформується, а деформується тільки електронна хмара, сформована валентними і надлишковими електронами. Повна енергія кластера в цьому випадку може бути записана як

$$E\left[n_e(\mathbf{r})\right] = E^0\left[n_e(\mathbf{r})\right] + E_{\text{ext}}\left[n_e(\mathbf{r})\right], \tag{5.23}$$

де $E^0\left[n_e(\mathbf{r})\right]$ представляє собою звичайний енергетичний функціонал (наприклад, у вигляді (3.2)), де фігурує електронна концентрація, яку представимо у вигляді

$$n_e(\mathbf{r}) = n_e^0(\mathbf{r}) + \delta n_1(\mathbf{r}) + \delta n_2(\mathbf{r}), \tag{5.24}$$

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, а $\delta n_2(\mathbf{r})$ – збурення концентрації електронів, яке пов'язане з поляризацією нейтральної гранули. Для

$\delta n_1(\mathbf{r})$ умова нормування записується у вигляді (3.7). Для $\delta n_2(\mathbf{r})$ ця умова прийме наступний вигляд:

$$\int d^3r\, \delta n_2(\mathbf{r}) = 0. \tag{5.25}$$

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 (5.23) визначається електростатичною взаємодією позитивних і негативних зарядів із зовнішнім полем

$$E_{\text{ext}}\left[n_e(\mathbf{r})\right] = e\int d^3r\left[n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})\right](\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}), \tag{5.26}$$

де $\mathbf{E} = |\mathbf{E}|\,\widehat{\mathbf{z}}$ – напруженість зовнішнього електричного поля; $\widehat{\mathbf{z}}$ – одиничний вектор осі $\mathbf{z}$, направленої від колектора до емітера.

Розкладемо повну енергію кластера в функціональний ряд Тейлора до другого порядку малості δn_1 і δn_2:

$$E\left[n_e(\mathbf{r})\right] = E\left[n_e(\mathbf{r})\right]\Big|_{n_e=n_e^0} + \sum_j \int \left.\frac{\delta E}{\delta n_e(\mathbf{r})}\right|_{n_e=n_e^0} \cdot\, \delta n_j\, d^3r + \\ + \frac{1}{2}\sum_{j,k}\iint \left.\frac{\delta^2 E}{\delta n_j(\mathbf{r})\delta n_k(\mathbf{r}')}\right|_{n_e=n_e^0} \cdot\, \delta n_j(\mathbf{r})\,\delta n_k(\mathbf{r}')\, d^3r\, d^3r' + \ldots \tag{5.27}$$

Тут кожен з індексів j і k приймає значення 1 і 2 у відповідності з визначенням (5.24). Нульовий член розкладання в (5.27) $E[n_e^0(\mathbf{r})] \equiv E_{N_e}$ – повна енергія кластера, який містить N_e валентних електронів до зарядки ($\Delta N_e = 0$) і за відсутності зовнішнього поля ($\mathbf{E} = 0$). З урахуванням (5.23) і (5.26) похідна приймає вигляд

$$\frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu^{\text{g}} + e(\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}). \tag{5.28}$$

Подальше інтегрування буде виконуватися в сферичних координатах, за центр координат приймемо центр гранули.

При розкладанні доданок першого порядку малості

$$\int \left.\frac{\delta E^0}{\delta n_e(\mathbf{r})}\right|_{n_e=n_e^0} \cdot\, \delta n_2\, d^3r$$

обнулюється в силу умови нормування (5.25), оскільки $\delta E/\delta n_e = \mu^{\text{g}} = \text{const}$. Враховуючи (5.28) і нехтуючи членами більш високого

порядку малості (див. оцінку 3.13)), вираз (5.27) перепишемо як

$$E\left[n_e(\mathbf{r})\right] = E_{N_e} + \int \mu^g \delta n_1 \, d^3r - e\int \delta n_1 \varphi(z)\, d^3r + e\int (\mathbf{E}\cdot\mathbf{r})\delta n_2 \, d^3r + \\ + \frac{1}{4}\iint \frac{\delta n_1(\mathbf{r})\delta n_2(\mathbf{r}') + \delta n_2(\mathbf{r})\delta n_1(\mathbf{r}')}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d^3r\, d^3r' + \\ + \frac{1}{4}\iint \frac{\delta n_1(\mathbf{r})\delta n_1(\mathbf{r}') + \delta n_2(\mathbf{r})\delta n_2(\mathbf{r}')}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d^3r\, d^3r' + \ldots \quad (5.29)$$

В якості $\delta n_1(r)$ скористаємося функцією вигляду (3.11). Функцію $\delta n_2(r)$, використовуючи наближення лінійного відгуку, представимо у вигляді [109]:

$$\delta n_2(r,\vartheta) = Y(r)|\mathbf{E}|\cos\vartheta, \quad (5.30)$$

де $Y(r)$ – деяка сферично симетрична функція, яка визначається з умови нормування (5.25) і глобального мінімуму функціоналу, $\delta E[n(\mathbf{r})] \to 0$; кут $\vartheta = \widehat{\mathbf{Er}}$. Класичний електронний розподіл $Y_{\rm cl}(r) = 3\delta_{\rm D}(r-R)/4\pi$ описується діраківською функцією $\delta_{\rm D}(r-R)$ і означає абсолютне екранування зовнішнього поля в сфері. Зведена густина заряду при цьому зосереджується в нескінченно тонкому шарі.

При такому формулюванні другий доданок в (5.29), як було показано в § 3.1, після інтегрування зводиться до $\mu^g \Delta N_e$.

Розглянемо наступний доданок в (5.29):

$$-e\int \delta n_1(r)\varphi(z)\, d^3r,$$

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, обнулюється, в результаті чого маємо $-e\Delta N_e \eta V$, де η – фракція напруги. Розглянемо окремо електростатичну задачу для структури, де між гранулою і емітером знаходиться шар діелектрика товщиною d_e з діелектричною проникністю ϵ (рис. 5.13).

Зв'язок між фракцією напруги і відстанню кластер-колектор. Нехай до структури (рис. 5.13) прикладається напруга V:

$$V_1 + V_2 + V_3 = V, \quad (5.31)$$

де V_1, V_2, V_3 - падіння напруги на відрізках d_e, L і d_c, відповідно. Із умови неперервності маємо:

$$\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2, \quad \epsilon_2 E_2 = \epsilon_3 E_3. \tag{5.32}$$

Вважаючи електричне поле однорідним, рівняння (5.31) можна переписати як

$$E_1 d_e + E_2 L + E_3 d_c = V. \tag{5.33}$$

Розв'язуючи систему рівнянь (5.32) і (5.33), 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 дорівнює

$$\eta^+ V = V_1 + E_2 \frac{L}{2} = E_1 d_e + E_2 \frac{L}{2} = E_1 d_e + E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2} = E_1 \left(d_e + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2} \right). \tag{5.34}$$

Звідси отримуємо вираз для фракції напруги (5.66).

Аналогічно для зворотної гілки ВАХ ($V < 0$):

$$\eta^- V = V_3 + E_2 \frac{L}{2} = E_3 d_c + E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2} = \\ = E_2 \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} d_c + E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2} = E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{\epsilon_2}{\varepsilon_3} d_c + E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2}.$$

Звідки знаходимо вираз для фракції напруги на зворотній гілці:

$$\eta^- = \frac{\epsilon_2 \epsilon_3 (\epsilon_1 d_c / \epsilon_3 + \epsilon_1 L / 2\epsilon_2)}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e}.$$

Отже, для фракції напруги маємо:

$$\eta = \frac{\epsilon_2 \epsilon_3 (d_\mathrm{e} + \epsilon_1 L / 2\epsilon_2)}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_\mathrm{c} + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_\mathrm{e}} \equiv \eta^+, \tag{5.35}$$

де $L \equiv 2R$, H для сфери радіусу R і диска товщиною H, відповідно, $\epsilon_1 \equiv \epsilon$, $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 1$. Величина ηV є потенціалом в точці $d_e + L/2$ у випадку відсутності кластера. За формулою (5.66), використовуючи значення відстаней колектор-кластер $d_\mathrm{c} = 1,5 \ldots 2,5 \mathring{\mathrm{A}}$ з [120] і

діапазон розмірів кластерів, отримуємо $\eta^+ \lesssim 0,55$ і $\eta^+ \lesssim 0,65$ в досліджуваних експериментальних ситуаціях з кластерами-сферами і дисками, відповідно.

Четвертий інтеграл в (5.29) для функцій (3.11) і (5.30) інтегруванням за кутами зводиться до нуля. Перший доданок у п'ятому інтегралі обчислювався при визначенні потенціалу іонізації (§3.1), а останній доданок в цьому інтегралі, як і $e\int(\mathbf{E}\cdot\mathbf{r})\delta n_2\, d^3r$, обчислювався в [109] при визначенні поляризовності кластера. Електронна поляризовність α визначає дипольний момент кластера $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$ і його поляризаційну енергію $-\alpha|\mathbf{E}|^2/2$. Це дає

$$\alpha = -\frac{e}{|\mathbf{E}|}\int d^3r\,\delta n_2(r,\vartheta) r\cos\vartheta = -e\frac{4\pi}{3}\int_0^\infty dr\, r^3 Y(r) \equiv R_{\text{eff}}^3 \approx R^3.$$

Остаточно у квазікласичному наближенні вираз для енергії зарядженої гранули в зовнішньому електричному полі набуває вигляду:

$$E(\Delta N_e, V) = E_{N_e} + \mu^{\text{g}}\,\Delta N_e - e\Delta N_e\,\eta V + (\Delta N_e)^2\frac{\widetilde{E}_C}{2} - \frac{\alpha|\mathbf{E}|^2}{2}. \qquad (5.36)$$

Останнім доданком в цьому виразі далі нехтуємо, враховуючи його слабку залежність від ΔN_e:

$$\alpha \approx R^3 = (N_e + \Delta N_e)^3 r_s^3 = N_e^3\left(1 + \frac{3\Delta N_e}{N_e}\right) r_s^3 = R_0^3\left(1 + \frac{3\Delta N_e}{N_e}\right).$$

Бачимо, що відкидаючи останній доданок в (5.36), ми тим самим нехтуємо членами порядку $\Delta N_e/N_e$, що відповідає припущенням, зробленим раніше в § 3.1.

5.3.4 Кулонівська нестійкість кластера в електричному полі

Розглянемо питання про гранично можливі надлишкові заряди кластера досліджуваної структури за наявності зовнішньої напруги. Для зручності в подальшому будемо використовувати позначення $n \equiv \Delta N_e$.

Слід відзначити, що навіть зникаюче мале зовнішнє електричне поле призводить до нестабільності кластера через можливість

тунелювання електронів у вакуум. Будемо вважати, що час релаксації кластера в метастабільний стан набагато менший, ніж проміжки між актами тунелювання. Виникаюче в результаті зарядки внутрішнє електричне поле може призводити до кулонівської нестабільності (і навіть до кулонівського вибуху). Для відокремлених кластерів за відсутності поля ця задача розглянута в розділі § 4.1. Узагальнюючи ці результати, для максимального електронного або іонного надлишкового заряду у квазікласичному наближенні отримаємо вираз

$$\mp \left\{ \Big(-\mu^{\rm g}_{\rm el(ion)} + |e\eta V| \Big) \frac{R}{e} + \frac{e}{2} \right\}. \tag{5.37}$$

Для позитивної гілки ($V > 0$) вольт-амперної характеристики в межах (0...2)В мають місце наступні варіанти:

а) $G_1 \gg G_2$ – випадок, коли провідність першого переходу G_1 (емітер - кластер) більша за провідність другого G_1 (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:

$$n_{\max} \simeq -\mu^{\rm g}_{\rm el} \frac{R}{e^2} + \frac{1}{2},$$

де $\mu^{\rm g}_{\rm el} = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R \equiv \mu^{\rm g}$ і $n_{\max} \simeq +(2,5 - 6,5)$ для всього діапазону значень R, що розглядаються ;

б) випадок $G_1 \ll G_2$, $\eta \approx 1$. Переходи електронів між кластером і колектором відбуваються частіше, ніж між кластером і емітером, тому на кластері спостерігається нестача електронів. Кількість недостатніх електронів знаходимо через роботу виходу іонів:

$$n_{\min} = (\mu^{\rm g}_{\rm ion} - |e\eta V|)\frac{R}{e^2} - \frac{1}{2} \approx -(4 - 11).$$

Аналогічно для негативної гілки ($V < 0$) вольт-амперної характеристики в межах $(-2 \dots 0)$В:

а) випадок $G_1 \gg G_2$, $\eta \ll 1$. На кластері спостерігається нестача електронів:

$$n_{\min} \simeq \mu^{\rm g}_{\rm ion} \frac{R}{e^2} - \frac{1}{2} = -(3,8 - 10,6);$$

б) випадок $G_1 \ll G_2$, $\eta \approx 1$, відповідає надлишку електронів:

$$n_{\max} = \left(-\mu_{\rm el}^{\rm g} + |e\eta V|\right)\frac{R}{e^2} + \frac{1}{2} \approx +(3-8).$$

При обчисленні струму *цілі* числа $n_{\max}$ і $n_{\min}$ обмежують суму в (5.84). Врахування квантування рівнів може змінити ці числа не більше, ніж на ± 1, відповідно до першої нерівності в (5.88).

Ефективна частота зіткнень збуджених (нетермалізованих) електронів у кластері визначається як

$$\tau_\varepsilon^{-1} = \tau^{-1} + \upsilon_{\rm F} R^{-1}, \quad \upsilon_{\rm F} = \left(\hbar/m_e r_s\right)\left(9\pi/4\right)^{1/3}, \tag{5.38}$$

де τ – час релаксації в металі, зумовлений електрон-електронними зіткненнями ($\tau = 6,23 \times 10^{-14}$ с для Au при $T = 75$ К [87]), $\upsilon_{\rm F}$ – швидкість фермієвських електронів у металі. Оцінка в [167] дає переважне розсіяння електронів на стінках ями і $\tau_\varepsilon \simeq R/\upsilon_{\rm F}$, що призводить до $\tau_\varepsilon \Delta\varepsilon \simeq (0,52 - 0,17)\,\hbar$, тобто до уширення рівнів. Тільки умова низької температури (нерівність в (5.88)), коли розподіл електронів близький до сходинки, дає можливість прояву дискретності спектру при *резонансному* протіканні струму. Термалізація "нових високоенергетичних" електронів у кластері відбувається набагато швидше, ніж акти тунелювання, вони поповнюють число електронів провідності кластера, міняючи їх розподіл і, відповідно, хімічний потенціал. Цей стан є стартовим для подальшого акту тунелювання.

5.3.5 Основні енергетичні і кінетичні співвідношення

Встановимо зв'язок між енергією електрона в кластері, яка фігуруватиме в процесах перенесення, і енергією того ж електрона в одному з електродів. За початковий стан системи виберемо стан, в якому на кластері знаходяться n надлишкових електронів. Будемо вважати, що при тунелюванні *повна* енергія всіх трьох електродів E не змінюється. Використовуючи (5.36) для переходу δN електронів з емітера на гранулу ($\delta N = 1$), маємо:

$$\delta E = (-\delta N)\overrightarrow{\varepsilon^{\rm e}} + (+\delta N)\varepsilon_p + \frac{(-e)^2}{2C}\left[(n+\delta N)^2 - n^2\right] - e\delta N\eta^+ V = 0. \tag{5.39}$$

Цей вираз записано виходячи з того, що δN електронів з рівня $\overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}}$ в емітері (електрична ємність якого дорівнює нескінченності) переходять на рівень ε_p в гранулі з ємністю C, на якій вже знаходиться n електронів. Стрілками зверху позначаються енергії відповідних переходів (рис. 5.13).

Для *прямої гілки ВАХ* з урахуванням контактної різниці потенціалів (5.63), керуючись правилом (5.39) і виразом (5.36), маємо:

$$\overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}} = \varepsilon_p' + \widetilde{E}_C(n + 1/2) - e\eta^+ V, \tag{5.40}$$

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_{eff}^0. Тому будемо трактувати n як число, зумовлене прикладеною напругою.

Якщо ж електрон переходить з гранули в емітер, то в результаті іонізації n-го надлишкового електрона гранули і прилипання його до емітера, маємо

$$\overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}} = \varepsilon_p' + \widetilde{E}_C(n - 1/2) - e\eta^+ V. \tag{5.41}$$

Аналогічно для переходів гранула–колектор і колектор–гранула:

$$\overrightarrow{\overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}}} = \varepsilon_p' + \widetilde{E}_C(n \mp 1/2) + e(1 - \eta^+)V, \tag{5.42}$$

де верхні/нижні знаки зліва узгоджуються із знаками справа, відповідно. Незалежно від величини n, мають місце співвідношення

$$\overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}} - \overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}} = \widetilde{E}_C = \overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}} - \overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}},$$

які підтверджують наявність циклів іонізації і прилипання, за аналогією зі співвідношенням $\mathrm{IP} - \mathrm{EA} = \widetilde{E}_C$ для кластерів (3.20). Вирази (5.67) – (5.69) відображають “золоте правило” переходів.

Тунелювання окремого електрона через бар’єр завжди є випадковою подією, яка протікає з певною швидкістю - Γ – ймовірністю в одиницю часу. Тунельні швидкості переходів з рівнів на емітері/колекторі в стан на гранулі визначаються *тунельними матричними елементами*

$$\Gamma(\varepsilon^{\mathrm{e,c}}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m |T_{mp}(\varepsilon^{\mathrm{e,c}})|^2,$$

які залежать від геометрії переходів, напруги V і її фракції η. Їх розрахунок в загальному випадку є далеко нетривіальною задачею [165]. Вважатимемо, що $\Gamma^{\mathrm{e,c}}$ малі, а температура є не надто низькою, тобто

$$k_{\mathrm{B}}T > \hbar(\Gamma^{\mathrm{e}} + \Gamma^{\mathrm{c}}) \ll \min\{\Delta\varepsilon_p,\ \widetilde{E}_C\}. \tag{5.43}$$

Якщо умови (5.43) виконуються, динаміку тунелювання можна описати керуючим рівнянням.

За аналогією з теорією [162], уведемо парціальні швидкості тунелювання (з електродів) на гранулу:

$$\overrightarrow{w^{\mathrm{e}}_n} = 2\sum_p \Gamma(\overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}})\, f(\overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}} - \mu^{\mathrm{e}}_V)\,[1 - f(\overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}} - \overrightarrow{\mu^{\mathrm{e}}_C})], \tag{5.44}$$

$$\overleftarrow{w^{\mathrm{c}}_n} = 2\sum_p \Gamma(\overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}})\, f(\overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}} - \mu^{\mathrm{c}}_V)\,[1 - f(\overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}} - \overleftarrow{\mu^{\mathrm{c}}_C})] \tag{5.45}$$

і з гранули на електроди:

$$\overleftarrow{w^{\mathrm{e}}_n} = 2\sum_p \Gamma(\overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}})\,[1 - f(\overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}} - \mu^{\mathrm{e}}_V)]\, f(\overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}} - \overleftarrow{\mu^{\mathrm{e}}_C}), \tag{5.46}$$

$$\overrightarrow{w^{\mathrm{c}}_n} = 2\sum_p \Gamma(\overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}})\,[1 - f(\overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}} - \mu^{\mathrm{c}}_V)]\, f(\overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}} - \overrightarrow{\mu^{\mathrm{c}}_C}), \tag{5.47}$$

де множник 2 зумовлений спіновим виродженням рівнів в електродах. З урахуванням прикладеної напруги і зарядки для гранули спектри (5.67) – (5.69) автоматично зсуваються в розподілах (5.59) і (5.62) для колектора і для гранули. Відповідно зсуваються і хімічні потенціали:

$$-\mu^{\mathrm{e}}_V \equiv W^{\mathrm{e}}_0, \quad \overleftrightarrow{\mu^{\mathrm{e}}_C} = \mu^{\mathrm{g}} - e\delta\phi + \widetilde{E}_C(n \mp 1/2) - e\eta^{+}V,$$

$$\overleftrightarrow{\mu^{\mathrm{c}}_C} = \mu^{\mathrm{g}} - e\delta\phi + \widetilde{E}_C(n \pm 1/2) + e(1-\eta^{+})V, \quad \mu^{\mathrm{c}}_V = \mu^{\mathrm{c}}_0 - eV.$$

В першому наближенні теорії збурень (при малих V) μ^{g} буде визначатися не тільки формальним зсувом глибини ями, але й у відповідності з числом електронів провідності в даному стані ($N = N_0 + n_{\mathrm{q}}$, $n_{\mathrm{q}} = n + [Q^0_{\mathrm{eff}}/e]$, [...] – 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 (зарядка кластера) не знімають виродження рівнів. В цьому випадку при $T = 0$ ймовірності (5.71) – (5.74) будуть ненульовими для

$$\overrightarrow{\mu^{\mathrm{e}}_C} \le \overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}} \le \mu^{\mathrm{e}}_V \le \overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{e}}} \le \overleftarrow{\mu^{\mathrm{e}}_C}, \quad \overleftarrow{\mu^{\mathrm{c}}_C} \le \overleftarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}} \le \mu^{\mathrm{c}}_V \le \overrightarrow{\varepsilon^{\mathrm{c}}} \le \overrightarrow{\mu^{\mathrm{c}}_C}.$$

Позначимо повні швидкості переходу електронів на гранулу і назад на електроди як

$$w^{\mathrm{in}}_n = \overrightarrow{w^{\mathrm{e}}_n} + \overleftarrow{w^{\mathrm{c}}_n}, \quad w^{\mathrm{out}}_n = \overleftarrow{w^{\mathrm{e}}_n} + \overrightarrow{w^{\mathrm{c}}_n}.$$

Уведемо ймовірність P_n знаходження n надлишкових електронів на острівці. Вона визначається з розв'язку рівняння Паулі для матриці густини [168] або *керуючого рівняння* (master equation) [162]

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = w^{\mathrm{out}}_{n+1} P_{n+1} + w^{\mathrm{in}}_{n-1} P_{n-1} - \left(w^{\mathrm{in}}_n + w^{\mathrm{out}}_n\right) P_n \equiv \frac{1}{-e}\left(\overrightarrow{I^{\mathrm{e}}_{n+1}} + \overleftarrow{I^{\mathrm{c}}_{n+1}}\right) P_{n+1} + \frac{1}{-e}\left(\overleftarrow{I^{\mathrm{e}}_{n-1}} + \overrightarrow{I^{\mathrm{c}}_{n-1}}\right) P_{n-1} - \frac{1}{-e}\left(\overrightarrow{I^{\mathrm{e}}_n} + \overleftarrow{I^{\mathrm{e}}_n} - \overrightarrow{I^{\mathrm{c}}_n} - \overleftarrow{I^{\mathrm{c}}_n}\right) P_n, \quad (5.48)$$

де $\overrightarrow{I^{\mathrm{e}}}$ і $\overleftarrow{I^{\mathrm{c}}}$ – електричні струми через обидва тунельні переходи на гранулу і $\overleftarrow{I^{\mathrm{e}}}$, $\overrightarrow{I^{\mathrm{c}}}$ – 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 указує, що відповідні переходи зменшують ймовірність знайти n електронів (оскільки вони це n або збільшують, або зменшують). Умова стаціонарності $\partial P_n/\partial t = 0$ призводить до рекурентного співвідношення

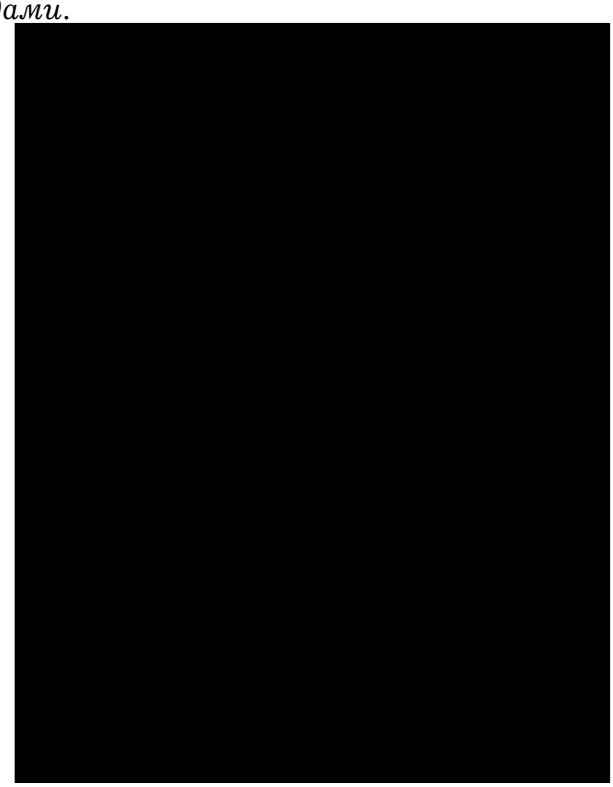
$$P_{n+1} = P_n \frac{w^{\mathrm{in}}_n}{w^{\mathrm{out}}_{n+1}}. \quad (5.49)$$

Постійний струм, який протікає через квантову гранулу (з обмеженням на її нестійкість (5.37)), визначається як [169]

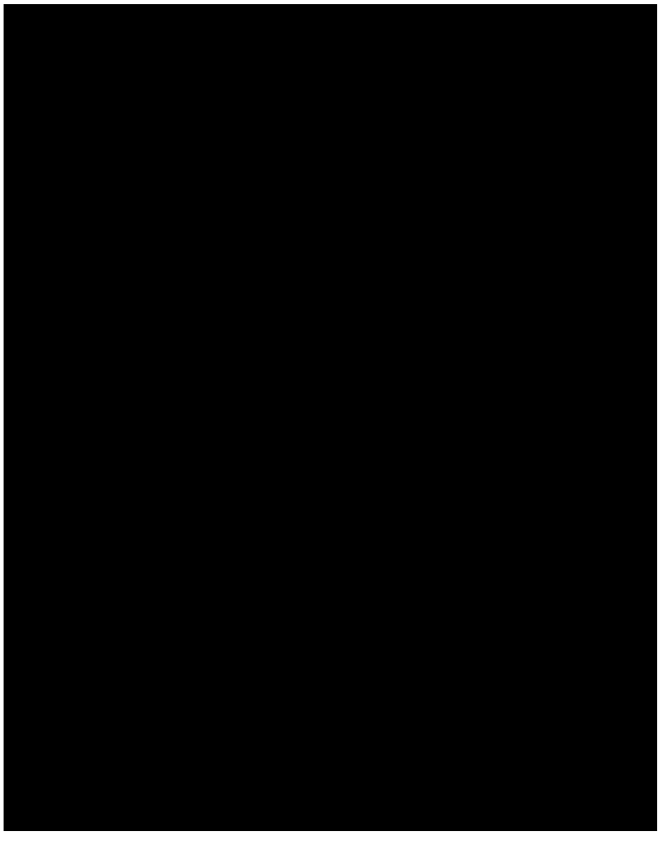
$$I = -e \sum_{n_{\min}<0}^{n_{\max}>0} P_n \left(\overrightarrow{w^{\mathrm{e}}_n} - \overleftarrow{w^{\mathrm{e}}_n}\right) = -e \sum_{n_{\min}<0}^{n_{\max}>0} P_n \left(\overrightarrow{w^{\mathrm{c}}_n} - \overleftarrow{w^{\mathrm{c}}_n}\right). \quad (5.50)$$

$\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla$

АНІМАЦІЯ: (SET-frac) *Наочна демонстрація зсуву ВАХ ОЕТ в залежності від місцеположення гранули між двома масивними електродами.*



АНІМАЦІЯ: (SET-shape)) *Наочна демонстрація залежності струмової щілини ВАХ ОЕТ в залежності від форми (електричної ємності) гранули.*



△△△△△△△

Розглянемо екзотичний випадок “сильного квантування” електронного спектру в гранулі [162]:

$$\Delta\varepsilon \gg \widetilde{E}_C. \tag{5.51}$$

Такий режим гіпотетично досягається сильним збільшенням електричної ємності кластера (форму кластера необхідно змінити на голко- або дископодібну) за умови збереження його об’єму (див. § 3.3) і експерименти з плоскими кластерами Au [120] і нанодротами CdSe кінцевої довжини [170]). При цьому залишковий заряд Q^0_{eff} у (5.64), що забезпечує контактну різницю потенціалів внаслідок пропорційності ємності, може бути дуже великим. В цьому режимі за наявності напруги на фоні Q^0_{eff} додаткові електрони, що поступають в гранулу, не впливають на енергетику кластера. В реальних ситуаціях нерівність $\Delta\varepsilon_p \gg \widetilde{E}_C$ не досягається навіть для ланцюжка атомів (§ 3.3). Проте розгляд такого режиму є корисним з методичної точки зору для аналізу струмової щілини на ВАХ.

Якщо рівність (5.51) має місце, тоді в (5.67) – (5.69) членами $\sim \widetilde{E}_C$ можна знехтувати і стрілки для одночастинкових енергій ставити немає необхідності:

$$\varepsilon^{\text{e}} = \varepsilon'_p - e\eta^+ V, \quad \varepsilon^{\text{c}} = \varepsilon'_p + e(1-\eta^+)V.$$

В цьому випадку при низьких температурах $k_{\text{B}}T \ll \{\Delta\varepsilon_p,\ \widetilde{E}_C\}$ теоретична вольт-амперна характеристика є квантовими сходами.

Як припущення, вважатимемо тунельні швидкості фіксованими при енергії Фермі електронів в емітері, що справедливо для малих напруг у структурі. Використовуючи вирази (5.67) – (5.69) і (5.62), знайдемо різниці

$$\overrightarrow{w^{\text{e}}_n} - \overleftarrow{w^{\text{e}}_n} = \Gamma^{\text{e}} \left[2\sum_p f(\varepsilon^{\text{e}} - \mu^{\text{e}}_0) - N \right], \tag{5.52}$$

$$\overrightarrow{w^{\text{c}}_n} - \overleftarrow{w^{\text{c}}_n} = \Gamma^{\text{c}} \left[N - 2\sum_p f(\varepsilon^{\text{c}} - \mu^{\text{c}}_V) \right], \tag{5.53}$$

де $N = N_e + n_{\text{q}}$. Підставимо ці вирази в (5.84), використовуючи нормування

$$\sum_n P_n = 1, \tag{5.54}$$

маємо

$$\frac{2}{\Gamma^{\rm e}+\Gamma^{\rm c}}\sum_n P_n \sum_p \left[\Gamma^{\rm e} f(\varepsilon^{\rm e}-\mu_0^{\rm e})+\Gamma^{\rm c} f(\varepsilon^{\rm c}-\mu_V^{\rm c})\right] = \sum_n P_n\, N = N_e + \langle n_{\rm q}\rangle. \tag{5.55}$$

Замінюючи N в (5.52) на $N_e + \langle n_{\rm q}\rangle$, а потім повертаючись до (5.84), отримаємо:

$$I = I_0 \sum_p \left[f(\varepsilon^{\rm e}-\mu_0^{\rm e}) - f(\varepsilon^{\rm c}-\mu_V^{\rm c})\right], \tag{5.56}$$

де $I_0 = 2e\Gamma^{\rm e}\Gamma^{\rm c}/(\Gamma^{\rm e}+\Gamma^{\rm c})$. При $T \longrightarrow 0$ вираз (5.56) зручно представити в вигляді "комбінації" сходинкових функцій:

$$I/I_0 \longrightarrow \sum_p \left[\theta(\xi_p-\mu_0) - \theta(\zeta_p-\mu_V^{\rm c})\right], \tag{5.57}$$

де $\theta(x) = \{1,\ x<0;\ 0,\ x>0\}$ і введені нові позначення $\xi_p \equiv \varepsilon'_p - e\eta^+ V$ і $\zeta_p = \varepsilon'_p + e(1-\eta^+)V$ для перенормованих спектрів в емітері і колекторі.

У загальному випадку для обчислення ВАХ (5.84) необхідно знати ймовірності P_n. Їх статистичне визначення є складним завданням. В експериментальних ситуаціях розмір кластерів, їх форма, а також місцезнаходження відносно зовнішніх електродів відоме лише приблизно, тому виконання складних розрахунків в цих випадках є недоцільним. Для знаходження P_n можна використовувати аналітичну процедуру і рекурентні співвідношення, з яких знаходимо відношення $P_{n\neq 0}/P_0$.

Нагадаємо, що попередні вирази записані для прямої гілки напруги на ВАХ. Зворотну гілку можна отримати, встановивши на лівому електроді $V = 0$ (тепер це колектор), а на правому – $V > 0$ (тепер це емітер). Відповідні вирази в тому ж порядку, що і (5.67) – (5.69) тепер виглядають так:

$$\overleftarrow{\varepsilon^{\rm c}} = \varepsilon'_p + \widetilde{E}_C(n+1/2) - e(1-\eta^-)V,$$

$$\overrightarrow{\varepsilon^{\rm c}} = \varepsilon'_p + \widetilde{E}_C(n-1/2) - e(1-\eta^-)V,$$

$$\overleftarrow{\varepsilon^{\rm e}} = \varepsilon'_p + \widetilde{E}_C(n-1/2) + e\eta^- V,$$

$$\overrightarrow{\varepsilon^{\rm e}} = \varepsilon'_p + \widetilde{E}_c(n+1/2) + e\eta^- V.$$

Використовуючи також

$$-\mu_V^{\rm c} \equiv W_0^{\rm c}, \quad \overleftrightarrow{\mu_C^{\rm c}} = \mu^{\rm g} - e\delta\phi + \widetilde{E}_C(n\pm 1/2) - e(1-\eta^-)V,$$

$$\overleftrightarrow{\mu_C^{\rm e}} = \mu^{\rm g} - e\delta\phi + \widetilde{E}_C(n \mp 1/2) + e\eta^- V, \quad \mu_V^{\rm e} = \mu_0^{\rm e} - eV$$

і $I \to -I$, одержану залежність $I(V)$ при $V > 0$ необхідно дзеркально відобразити відносно $V = 0$ на область $V < 0$. Наприклад, при такій побудові величина I_0 в (5.57) буде різною на прямій і зворотній гілках, оскільки відношення тунельних швидкостей $\beta = \Gamma^{\rm e}/\Gamma^{\rm c}$ буде іншим. Зміниться і вираз (5.66), оскільки емітер і колектор "помінялися місцями":

$$\eta^- = \frac{\epsilon_2\epsilon_3(\epsilon_1 d_{\rm c}/\epsilon_3 + \epsilon_1 L/2\epsilon_2)}{\epsilon_1\epsilon_2 d_{\rm c} + \epsilon_1\epsilon_3 L + \epsilon_2\epsilon_3 d_{\rm e}} = \eta^- = 1 - \eta^+.$$

5.3.6 Розрахунок ВАХ структури на металевій квантовій точці

Для досліджуваної системи $\mathrm{Au/Au}_N\mathrm{/Au}$ має місце нерівність $|\mu^{\rm g}| < |\mu_0|$, тому ще до прикладення поля кластер заряджується позитивним зарядом $Q^0_{\rm eff}$. На рис. 5.17 наведена розмірна залежність заряду $Q^0_{\rm eff}(N)$ (5.64) для досліджуваних кластерів Au. Для сферичних кластерів на всьому інтервалі розмірів виконується нерівність $Q^0_{\rm eff} < e$. Для дископодібних кластерів внаслідок їх постійної (одноатомної) товщини і змінного радіусу $Q^0_{\rm eff}$ може приймати значення, більші за e. Значення, які лежать на середині стрибків залежностей $Q^0_{\rm eff}(N)$ відповідають магічним кластерам. Величина $Q^0_{\rm eff}$ фактично близька до критичного заряду (§ 4.1.2), тому додаткова зарядка кластера у порівнянні з $Q^0_{\rm eff}$ може призвести до кулонівської блокади або "вибуху" кластера. Крім того, внаслідок зарядки може мати місце електрострикція центральної гранули, яка розглядалася в § 4.3.

З попереднього аналізу можна зробити висновок, що при підвищенні різниці потенціалів на прямій гілці струмової щілини ВАХ відбувається:

1) повернення електронного заряду на кластер, отже він "у середньому" залишається нейтральним у випадку, якщо гранула знаходиться поблизу емітера, тобто $\eta^+ \ll 1$ або $G_1 \gg G_2$;

2) подальше витікання електронного заряду з кластера у випадку, якщо гранула знаходиться поблизу колектора, тобто при реалізації режиму $\eta^+ \leq 1$ і $G_1 \ll G_2$.

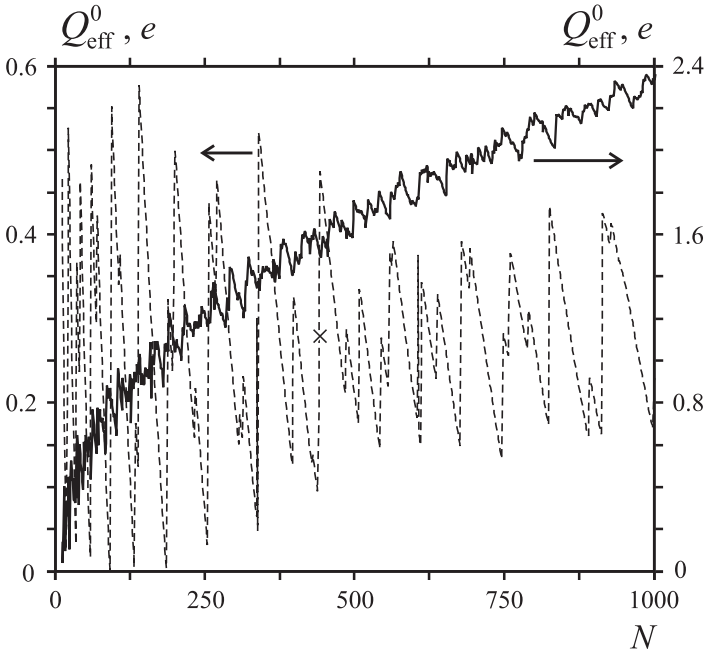


Рис. 5.17. Розмірна залежність "залишкового" заряду Q^0_{eff} (5.64) для кластерів різної форми: сфери (штрихова лінія); диска (суцільна лінія). Як приклад відмічені (×) Q^0_{eff} структури на сферичній магічній гранулі Au_{439} [169]

Межі струмової щілини визначаються таким максимальним (граничним) значенням $|V|$, при якому струм ще дорівнює нулю. Якщо $\widetilde{E}_C \ll \Delta\varepsilon_p$, то розмір струмової щілини повинен слабо залежати від кулонівської блокади і визначатися розв'язком (5.57). Доданки в (5.57) є конкуруючими. Особливо ця конкуренція помітна для магічних кластерів, оскільки для них значення хімічного потенціалу не співпадає з реальним енергетичним рівнем.

Задаючи η^+ (або, що є тим самим, відстань d_c), значення $\beta = \Gamma^e/\Gamma^c$, і використовуючи рекурентні співвідношення (5.80) для будь-якої кластерної структури за загальною формулою (5.84), можна обчислити зведений струм $\widetilde{I} \equiv I/(eP_0\Gamma^e)$. Порогові напруги в наших розрахунках окремо не обчислюються, а отримуються автоматично.

На рис. 5.18 представлена розрахована ВАХ структури на сферичному кластері ($Au/Au_{N=40}/Au$). Для зручності аналізу приводяться також залежності ймовірностей $\widetilde{P}_n(V) \equiv P_n/P_0$ і $\Delta\omega_n = \overrightarrow{w^{\text{e}}_n} - \overleftarrow{w^{\text{e}}_n}$

від напруги. Кластер Au_{40} є магічним, значення його μ^{g} лежить у забороненому проміжку між енергетичними рівнями ε^{HO} і ε^{LU}. Тому при нульовий напрузі після вирівнювання хімічних потенціалів кластера і електродів верхній зайнятий рівень ε^{HO} при $T = 0$ лежить нижче хімічного потенціалу електродів. На даному інтервалі напруг ненульовими виявляються лише ймовірності $\widetilde{P}_0$, $\widetilde{P}_{-1}$, $\widetilde{P}_{+1}$.

Перший стрибок струму на зворотній гілці вольт-амперної характеристики 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 зміною потоку $\overrightarrow{w_n^c}(V)$. При напрузі $V = V_{0-}$ також стрибкоподібно змінює своє значення залежність $\widetilde{P}_{-1}(V)$, проте оскільки $\Delta\omega_{-1}(V_{0-}) = 0$, зміна ймовірності $\widetilde{P}_{-1}(V)$ в цій точці на струм не впливає. Наступний стрибок струму при напрузі $V = V_{1-}$ зумовлений зміною ймовірності $\widetilde{P}_{+1}$.

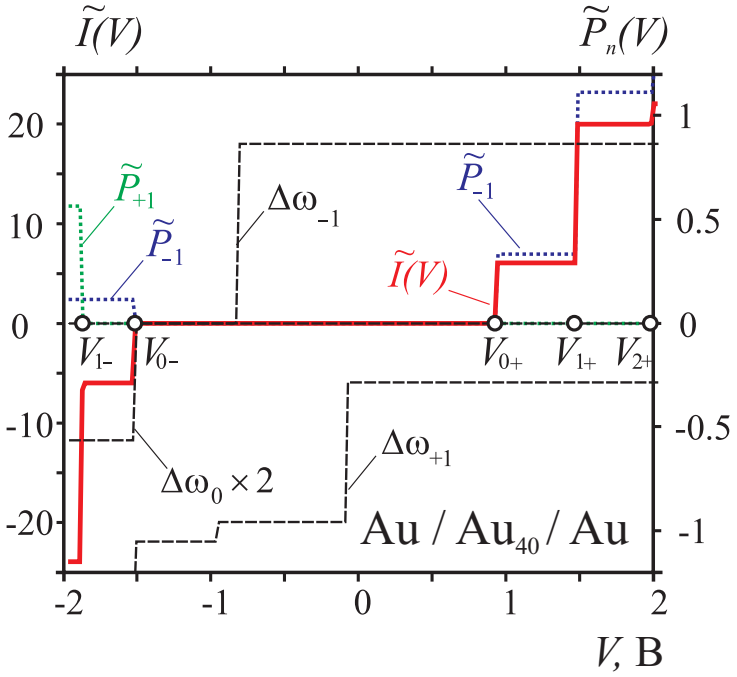


Рис. 5.18. Розрахункові залежності струму $\widetilde{I}(V)$ (суцільні лінії) і його різних компонент в (5.84) для структур на сферичних кластерах $Au/Au_{40}/Au$. Значення $\Delta\omega_n(V)$ наведені в одиницях Γ^{e}; $\beta = 1$; $\eta^{+} = 0,1$; $T = 30$ К [169]

На прямій гілці ВАХ перший стрибок виникає при пороговій напрузі V_{0+} і визначається лише $\widetilde{P}_{-1}(V)$. В інтервалі напруг $0...V_{0+}$ всі компоненти $\widetilde{P}_{-1}(V)$ (5.80) окрім потоку $\overrightarrow{w_n^c}$ залишаються незмінними. Залежність $\overrightarrow{w_n^c}(V)$ стрибкоподібно змінюється в точці V_{0+} і, отже, визначає вигляд залежності $\widetilde{P}_{-1}(V)$.

Для зручності, у відповідності з (5.84), уведемо позначення $\sum_n \widetilde{I}_n(V)$, тоді з рис. 5.19 видно, що за межами струмової щілини вплив $|n| > 1$ на стрибки струму стає більш помітним зі збільшенням розміру кластера. В залежності від n зарядка призводить до зсуву енергетичного спектру або вгору, або вниз за шкалою енергій відповідно до (5.67) – (5.69). При цьому в процесі перенесення заряду електронів задіяні різні частини спектру, розташовані або нижче, або вище рівня в зовнішньому електроді, на який тунелює електрон.

Прийнято вважати, що на прямій гілці ВАХ в області струмової щілини завжди домінує ймовірність P_{+1}, тоді як в наших розрахун-

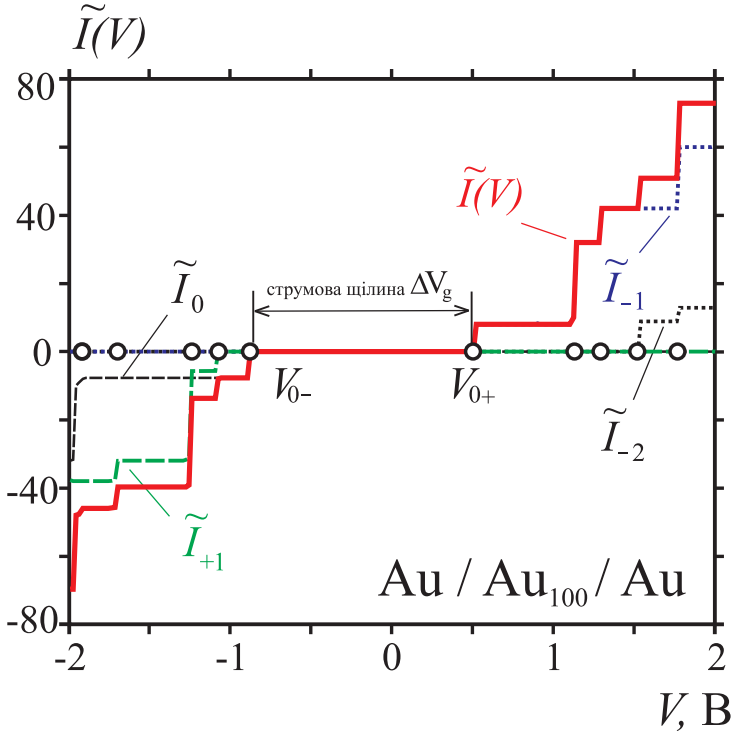


Рис. 5.19. Розраховані залежності струму $\widetilde{I}(V)$ і його різних компонент $\widetilde{I}_n(V)$ в (5.84) для структур на сферичних кластерах Au/Au$_{100}$/Au. $\beta = 1$; $\eta^+ = 0,1$; $T = 30$K [169]

ках незалежно від розміру кластерів при $V = V_{0\pm}$ стрибки струму визначаються значеннями $n = 0,\ -1$. Ймовірність P_{-1} переважає над ймовірністю 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 $\overrightarrow{w}_0^{\rm c}(V)$:

$$\overrightarrow{w_0^{\rm c}} = 2\sum_p \Gamma(\overrightarrow{\varepsilon^{\rm c}})\,[1 - f(\overrightarrow{\varepsilon^{\rm c}} - \mu_V^{\rm c})]\,f(\overrightarrow{\varepsilon^{\rm c}} - \overrightarrow{\mu_C^{\rm c}}).$$

При $T \to 0$ першим стрибкоподібно змінює своє значення вираз, взятий в квадратні дужки. Напруга, при якій ця функція змінює своє значення, може бути знайдена з рівності $\overrightarrow{\varepsilon^{\rm c}} = \mu_V^{\rm c}$:

$$\varepsilon_p - e\delta\phi - \widetilde{E}_c/2 + e(1-\eta^{\pm})V = \mu_0^{\rm c} - eV.$$

Враховуючи, що тунелювання відбувається з верхнього зайнятого рівня, і вводячи позначення $\Delta\varepsilon = \varepsilon^{\rm HO} - \mu^{\rm g} \geq 0$, можна отримати вираз для величини струмової щілини $\Delta V_{\rm g} = V_{0+} + |V_{0-}|$. В аналітичному вигляді це можна зробити при умові $\Delta\varepsilon_{\rm F} \gg k_{\rm B}T$, де $\Delta\varepsilon_{\rm F}$–відстань між рівнями поблизу фермієвського:

$$\Delta V_g = \Big(\frac{1}{2e}\tilde{E}_{\rm C} + \frac{1}{e}\Delta\varepsilon\Big)\Big[\frac{1}{2-\eta^+} + \frac{1}{2-\eta^-}\Big]. \qquad (5.58)$$

Для великих кластерів $\Delta V_{\rm g} \to 0$ при $N \to \infty$. Для немагічних кластерів величина $\Delta\varepsilon = 0$.

Дослідимо проблему асиметрії плато ВАХ одноелектронних транзисторів. Аналіз отриманих результатів виконаємо за виразом (5.84).

Розраховані вольт-амперні характеристики $\mathrm{Au/Au_{100}/Au}$ – структури при різних значеннях параметра η^+ і сталому $\beta \equiv \Gamma^e/\Gamma^c$ наведені на рис. 5.20. З ростом η^+ залежність $\widetilde{I}(V)$ зсувається вправо. При цьому ширина щілини дещо зменшується. При $\eta^+ = 0,5$ для всіх кластерів струмова щілина симетрична відносно $V = 0$. Експериментам зі сферичними кластерами [117, 118, 119] відповідає $\eta^+ \simeq 0,5$, тому на виміряних кривих асиметрія практично не спостерігається. Для структур на дископодібних кластерах [120, 121] фракція напруги відмінна від 0,5, тому асиметрія більш виражена.

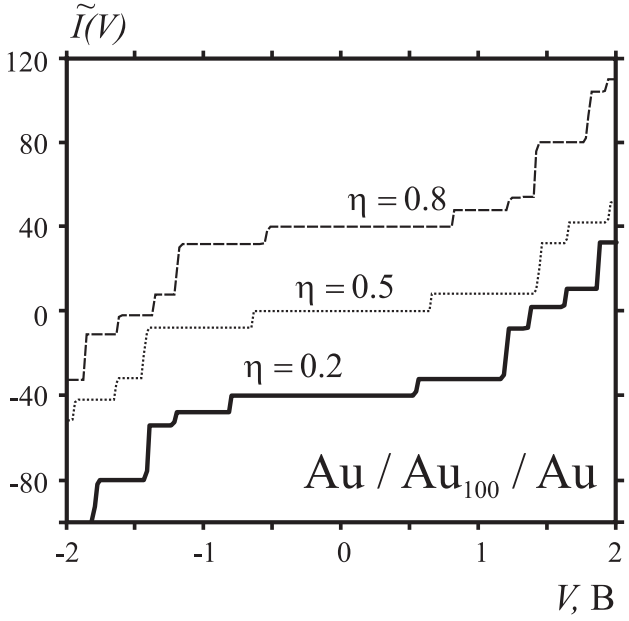


Рис. 5.20. Розрахункова залежність $\widetilde{I}(V)$ при $T = 30$ К для структур на сферичних кластерах Au/Au_{100}/Au при $\beta = 1$ і $\eta = 0,2;\ 0,5;\ 0,8$. Для наочності криві дещо зсунуті по вертикалі [169]

Вольт-амперні характеристики структури Au/Au_{600}/Au при різних значеннях параметра β і сталому η^+ ($d_c = 2$Å) показані на рис. 5.21. З цих двох рисунків витікає, що в даній моделі амплітуди стрибків струму практично не залежать від η^+, але сильно залежать від величини параметра β, який, в свою чергу, не впливає на порогові напруги, при яких спостерігаються стрибки струму.

Вплив температури на вольт-амперні характеристики показаний на рис. 5.22. Зі збільшенням температури характеристики згладжуються, що пов'язано з розмиттям функцій розподілу електронів кластера і зовнішніх електродів. Врахування цього розмиття, однак, не дозволяє пояснити сильну температурну залежність струмової щілини, яка спостерігалася в експериментах [121, 120]. Вона пояснюються перегрівом електронів в кластері [164].

На рис. 5.23 представлені залежності $\Delta V_g(V)$ для сферичних і дископодібних кластерів при різних значенням N і сталих η^+ і β, які розраховані за (5.84). Найбільші величини ΔV_g відповідають магічним числам, для яких $\Delta\varepsilon \neq 0$. Суцільними лініями позначені струмові щілини, розраховані за (5.56) в режимі "сильного кван-

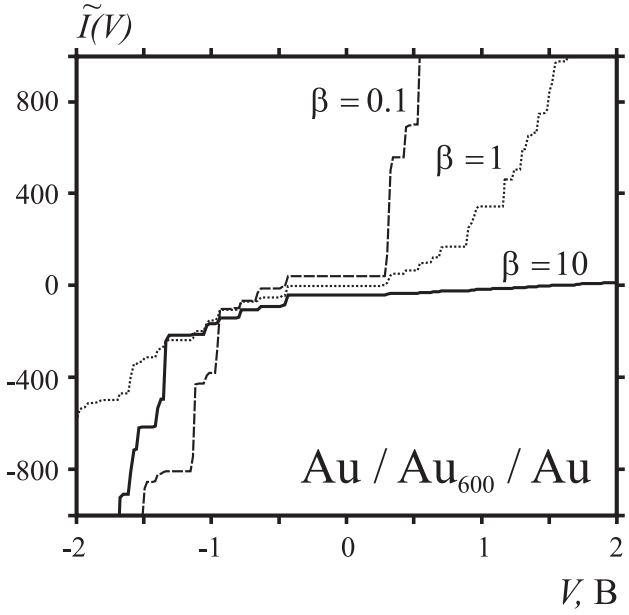


Рис. 5.21. Розрахункова залежність $\widetilde{I}(V)$ при $T = 30$ К для структур на сферичних кластерах Au/Au$_{600}$/Au при $\eta^{+} = 0,2$ і $\beta = 0,1;\ 1;\ 10$. Як і на попередньому графіку, криві дещо зсунуті по вертикалі [169]

тування" електронного спектру гранули. В цьому випадку розмір струмової щілини немагічних кластерів дорівнює нулю. Це зумовлено неспівпаданням фермієвського рівня в емітері з дискретним рівнем в гранулі. Для магічних кластерів струмова щілина визначається різницею між хімічним потенціалом і верхнім зайнятим рівнем $\varepsilon^{\mathrm{HO}}$. Порівняння двох залежностей показує, що зарядка призводить до збільшення величини струмової щілини. Відзначимо також, що на відміну від експериментальних даних (рис. 5.14), по мірі збільшення розміру кластера струмова щілина повинна змінюватися немонотонно у відповідності з заповненням енергетичних рівнів.

На рис. 5.24 показана залежність струмової щілини від відстані гранула-колектор d_{c} структури на магічному дископодібному кластері Au$_{178}$ ($R \approx 3,5$ нм), розрахована за (5.84) і (5.56). Розрахунки демонструють немонотонну залежність $\Delta V_{\mathrm{g}}(d_{\mathrm{c}})$. Нагадаємо, що в експериментах [120, 121] величина щілини спочатку зменшується від 0,8 до 0,4 В, а потім зростає до 0,7 В при циклічній зміні $d_{\mathrm{c}} \approx 0,25 \to 0,1 \to 0,25$ нм. Така суттєва відмінність від експерименту може бути пояснена розмиттям енергетичних рівнів, посилен-

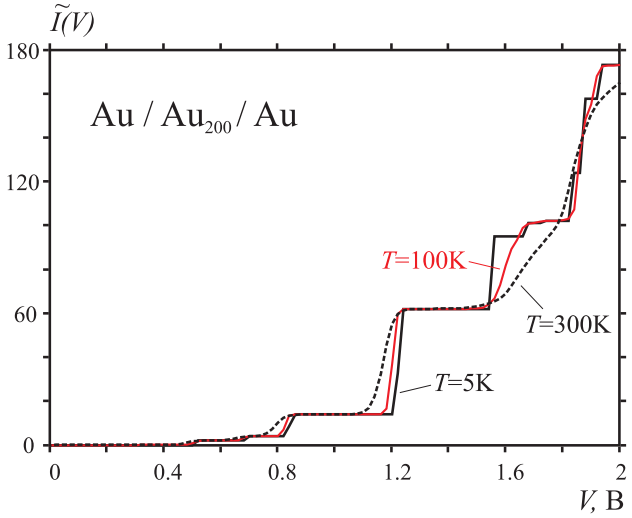


Рис. 5.22. Розрахункова залежність $\widetilde{I}(V)$ для структур на сферичних кластерах Au/Au$_{200}$/Au при різних значення температури T =5, 100, 300K; $\eta^{+} = 0,5$, $\beta = 1$ [169]

ням нелінійностей у сильному електричному полі, залежністю від енергії швидкостей тунелювання. При високих швидкостях тунелювання ємність перестає бути класичною і може сильно зростати (при цьому зменшується $\widetilde{E}_C$, крім того не виключена ситуація, коли $GR_{\mathrm{Q}} \sim 1$) [157, 158], проявляючи немонотонну залежність від Γ^{c}. Це означає, що в реальності ми маємо справу з проміжними випадком між "граничними" обчисленнями за (5.84) і (5.56) на рис. 5.24.

Обговоримо інші особливості тунельної конструкції, які роблять даний розгляд неоднозначним. Не зважаючи на те, що емітер і колектор зроблені з одного матеріалу, хімічні потенціали електронів в цих електродах не дорівнюють один одному: емітер представляє собою товсту плівку Au (111), а колектор – полікристал Au, роботи виходу яких відрізняються [59]. Робота виходу низькорозмірних структур (в тому числі і кластерів), очевидно, підпорядковується нерівності $W < W_0$. Крім того, на роботу виходу електронів з емітера вливає той факт, що емітер покривався шаром діелектрика. Оцінимо цей внесок.

Виходячи з непрямих експериментальних вимірювань [99], робота виходу зменшується з ростом ϵ. В [133] виконані обчислення роботи виходу W_d електронів для поверхонь металів, занурених у

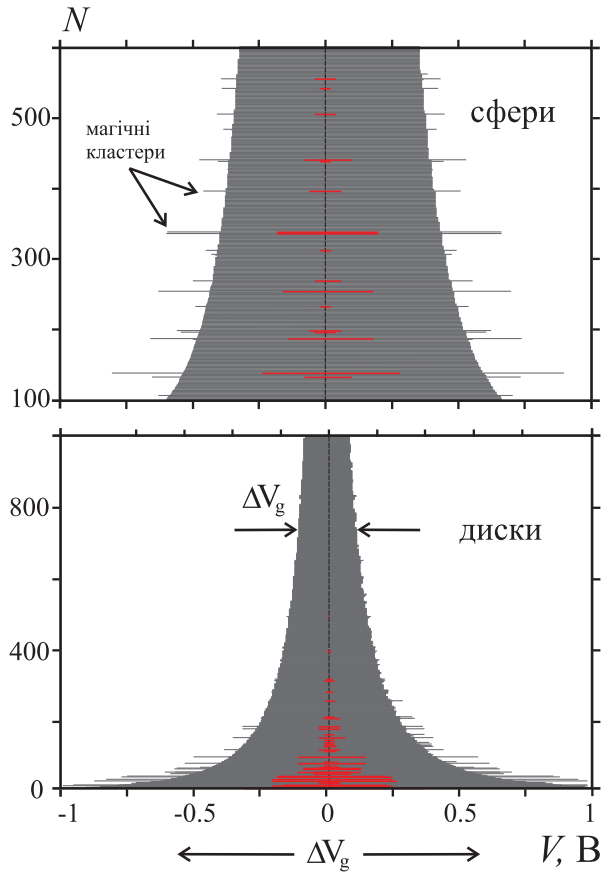


Рис. 5.23. Розрахована за (5.84) розмірна залежність струмової щілини при $\beta = 10$ і $\eta^+ = 0,6$ для транзисторів на сферах і дисках. В центрі суцільними лініями виділений розрахунок за (5.56) у випадку “сильного квантування” [169]

діелектрик: W_d зменшується приблизно на 20% при збільшенні ϵ від 1 до 4. Внаслідок того, що $W_d < W_0$, принципово, можливе досягнення зворотної нерівності $|\mu^g| > W_d$, що призводить до зарядки кластера 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 золота [110].

Наприкінці слід зауважити, що про отримання сферичних кластерів золота на поверхні діелектрика повідомлялося неодноразово, тоді як дископодібні Au нанокластери моноатомної товщини на ша-

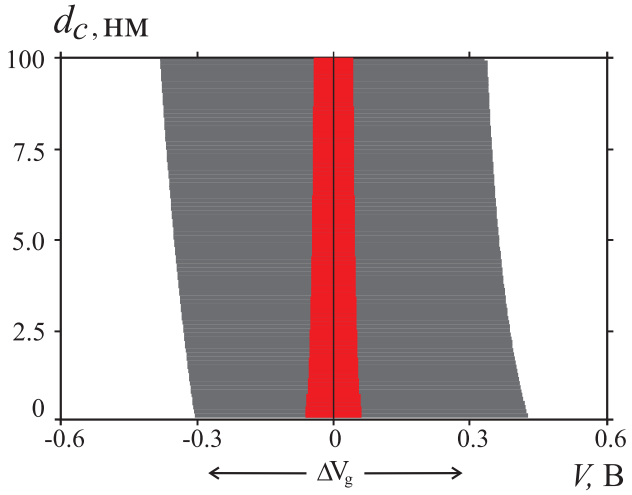


Рис. 5.24. Розрахована за (5.84) і (5.56) залежність струмової щілини від d_c при $\beta = 10$ для транзисторів на дисках Au_{178} [169]

рі органічного діелектрика спостерігалися тільки в експериментах [120, 121]. Незважаючи на це, розроблена теоретична модель може бути застосована до фізично достовірних структур на базі сферичних кластерів золота [117, 118, 119] і циліндричних нанодротів [170].

Практична частина

Розрахунок тунельного струму ОЕТ

Розглянемо ***два експериментальних приклади*** ОЕТ, реалізованих на практиці:

ОЕТ–I. В роботі [118] конструкція з двох тунельних переходів (зображена на рис. 5.25) являла собою плівку Au(111) з нанесеним шаром діелектрика, на якій формувалися сферичні кластери золота. Вольфрамова голка тунельного мікроскопа також покривалася товстою плівкою золота. Тому можна вважати, що всі три електроди виготовлені з Au. Між електродами подавалась напруга і вимірювалась ВАХ такої структури. Необхідно відзначити, що цю структуру можна назвати транзистором лише умовно, адже вона не містить затвору тому більш точно називати її *одноелектронним діодом*.

ОЕТ–II. Одноелектронний транзистор до складу якого входить затвор реалізовувався в роботі [161]. Розглядалися структури наступного типу: емітер/острівець/колектор: Cu/Al/Cu, Al/Cu/Al і Al/Al/Al.

Відповідно до вищенаведеного, електроди ОЕТ доцільно виготовляти з двох різних металів. Широко застосовується Al, тому що тонкий діелектричний шар для тунельного бар'єра може бути легко сформований термічним окислюванням Al.

Схематичне зображення цієї конструкції приводиться на рис. 5.26. Острівцевий електрод зв'язаний із двома масивними електродами (емітер і колектор) невеликими тунельними контактами, а електрод затвора "з'єднаний" з острівцевим електродом ємнісним способом. Напруга затвору на ОЕТ регулює провідність через обидва контакти, змінюючи електростатичний потенціал острівцевого електрода. Еквівалентна схема такої конструкції показана на рис. **??**: острівцевий електрод зв'язаний за допомогою двох тунельних контактів з генератором напруги V, що і забезпечує протікання струму. Острівцевий електрод ємнісно зв'язаний з електродом затвора, через який подається напруга V_g.

Тунельна структура до прикладення різниці потенціалів. Квантовий підхід. Лівий і правий електроди (емітер і колектор) є ре-

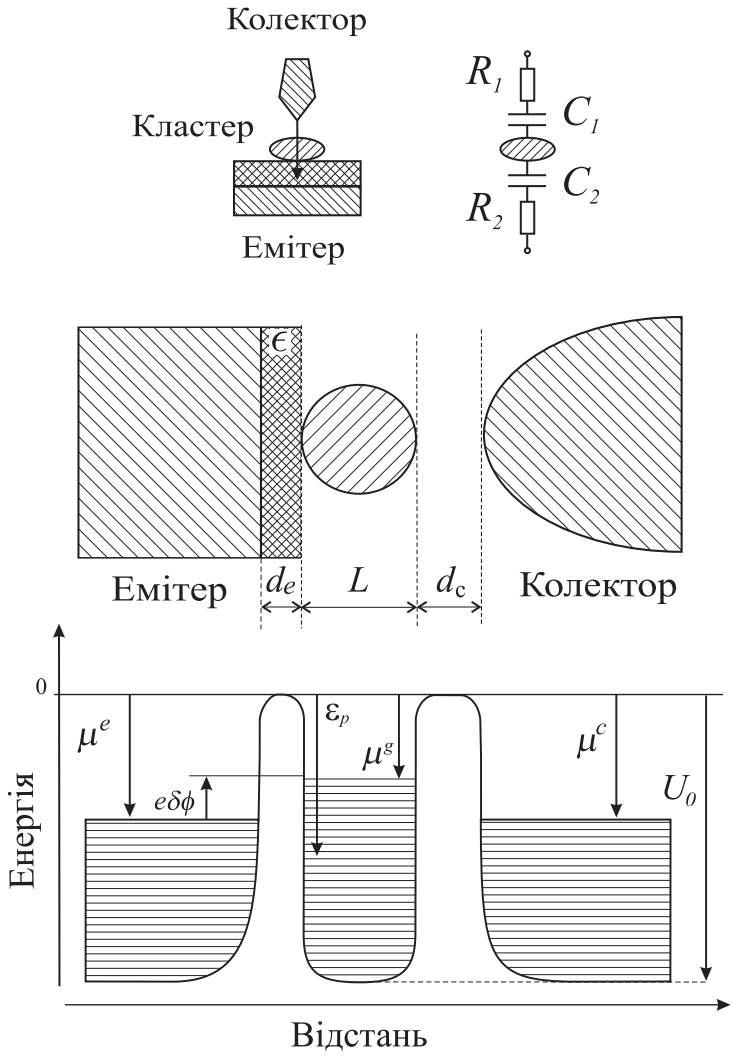


Рис. 5.25. Схема **ОЕТ–I** на металевому сферичному кластері. Знизу показана енергетична діаграма конструкції

зервуарами електронів з неперервними енергетичними спектрами, зайнятими відповідно до фермієвської функції розподілу:

$$f(\varepsilon^{e,c}) = \{1 + \exp[\beta(\varepsilon^{e,c} - \mu_0^{e,c})]\}^{-1}, \tag{5.59}$$

де $(-\mu_0^{e,c}) = W_0^{e,c} > 0$ – робота виходу електронів з емітера або колектора (нижній індекс "0"означає напівнескінченний метал). У **практичній частині** $\beta \equiv 1/k_{\rm B}T$. В усіх випадках енергії електронів $\varepsilon < 0$ відраховуються від вакуумного рівня, тобто від потенційної енергії електрона вдалині від усієї триелектродної структури, де поле

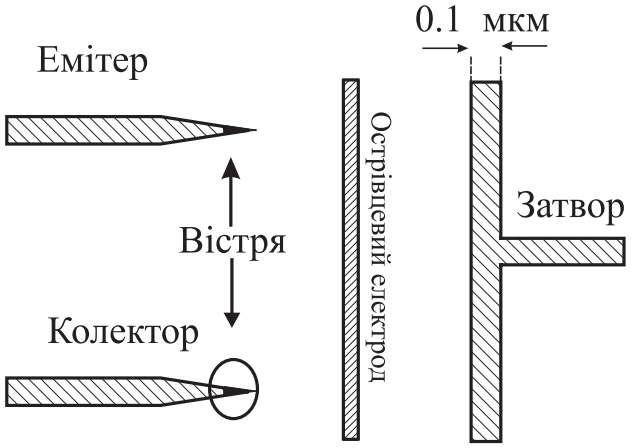


Рис. 5.26. Схема **ОЕТ-II**. Зовнішні електроди виготовлялися у вигляді -"олівців", що лежали на підкладинці. Потім кінчики олівців окислялися для створення ізолюючої плівки. Острівцевий електрод (у вигляді "перемички") переносився й укладався поверх окисного шару на кінцях олівців. Тим самим конструювалися два точкових тунельних контакти

відсутнє.

Хімічний потенціал електронів острівця μ^g, якщо він квазімакроскопічний, можна прирівняти до хімічного потенціалу електронів напівскінченного металу, з атомів якого складається острівець, тобто $\mu^g = \mu_0 < 0$. Але якщо розміри частинки менші, тобто якщо вона складається з тисячі і менше атомів, проявляються розмірні ефекти і

$$\mu^g = \mu_0 + \frac{\mu_1}{R}, \tag{5.60}$$

де μ_1/R – розмірна поправка до хімічного потенціалу, а R – радіус цієї сферичної гранули,

$$\mu_1 = 1,9\,\text{еВ} \times a_0 \tag{5.61}$$

для всіх металів. Електрони в острівці підпорядковуються розподілу по енергіям

$$f(\varepsilon_p) = \{1 + \exp[\beta(\varepsilon_p - \mu^g)]\}^{-1}. \tag{5.62}$$

Усі рівні енергії ε_p нумеруються в порядку зростання.

Між острівцем і електродами виникає контактна різниця потенціалів

$$\delta\phi = (\mu^g - \mu_0^e)/e. \tag{5.63}$$

Рівновага буде досягатися шляхом електричної зарядки кластера, якщо його електрична ємність є кінцевою. Одержимо

$$Q_0 = C_\Sigma \delta\phi. \tag{5.64}$$

де C_Σ – сумарна ємність всіх контактів. Оцінимо Q_0 для сферичного острівця, що знаходиться далеко від електродів. Тоді C_Σ трансформується в його власну ємність $C_{\text{self}} = 4\pi\varepsilon_0 R$ ($\varepsilon_0 = 8,82 \cdot 10^{-12}$Ф/м), а взаємні ємності дорівнюють 0. Використовуючи (5.60), маємо $Q_0 \simeq +0,07\, e$, якщо усі три електрода зроблено з одного і того ж металу. Дробність заряду пояснюється тим, що в структурах із проникними бар'єрами хвильові функції електронів не зовсім локалізовані, і електрони не можуть трактуватися як класичні частинки, тому фракція електрона (і його заряду) може бути виявлена в іншому електроді.

Для початку розглянемо ***пряму гілку*** ВАХ ОЕТ.

Основні енергетичні і кінетичні співвідношення. Встановимо зв'язок між енергією електронів у острівці, яка буде фігурувати в процесах переносу, і енергією в одному з електродів. За початковий стан системи виберемо той, при якому на острівці присутні n надлишкових електронів. Будемо вважати, що при тунелюванні *повна* енергія всіх трьох електродів $\tilde{E}$ не змінюється. Для переходу δn електронів з емітера на острівець ($\delta n = 1$) маємо:

$$\Delta\tilde{E} = \overrightarrow{\varepsilon^e}(-\delta n) + \varepsilon_p(+\delta n) + \frac{(-e)^2}{2C_\Sigma}[(n+\delta n)^2 - n^2] - e\delta n\,\eta V = 0. \tag{5.65}$$

Величина ηV є тим потенціалом, який створюють зовнішні електроди при прямому включенні (пряма гілка ВАХ) на острівці, η – фракція напруги.

Вираз (5.65) є результатом закону збереження енергії усієї трьохелектродної структури: робота при іонізації електрона з рівня $\overrightarrow{\varepsilon^e}$ на емітері (електрична ємність якого дорівнює нескінченості) дорівнює енергії прилипання цього електрона на рівень ε_p в острівці ємністю C_Σ, на якому вже знаходяться n надлишкових електронів. Стрілкою зверху позначаються енергії, що знаходяться в результаті відповідних переходів згідно рис. 1.

Розглянемо острівцевий електрод в зовнішньому електричному полі. Між емітером і колектором прикладена напруга V. Вирішуючи

електростатичну задачу для структури (**ОЕТ–I**), коли між гранулою і емітером знаходиться шар діелектрика товщиною $d_{\rm e}$ з постійною ϵ, так що $d_{\rm e} + L + d_{\rm c} = d$ – відстань між емітером і колектором, для фракції напруги маємо

$$\eta = \frac{d_{\rm e} + \epsilon L/2}{\epsilon(d_{\rm c} + L) + d_{\rm e}}, \tag{5.66}$$

де $L \equiv 2R$ для сфери радіуса R. Величина ηV є потенціалом в точці $d_{\rm e} + L/2$ у випадку відсутності кластера.

Для прямої гілки ВАХ з урахуванням контактної різниці потенціалів, користуючись правилом (5.65) і формулою (5.63), маємо:

$$\overrightarrow{\varepsilon^e} = \varepsilon_p + U_1. \tag{5.67}$$

При цьому ще до прикладення поля гранула заряджена зарядом Q_0. Ми припускаємо, що $n = n(V)$ і $n = 0$ при $V = 0$, тому будемо трактувати n як число, обумовлене прикладеною напругою.
ОЕТ–I $\Rightarrow U_1 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n + 1/2) - e\eta V$, $\widetilde{E}_{\rm C} = e^2/C_{\rm self}$, для транзисторів цієї конструкції прийнято, що $C_\Sigma \to C_{\rm self}$, де $C_{\rm self} = 4\pi\varepsilon_0 R$, η визначається з (5.66).
ОЕТ–II $\Rightarrow U_1 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n + 1/2) - e\left(\eta V + \frac{C_g}{C_\Sigma} V_g\right)$, $\widetilde{E}_C = e^2/C_\Sigma$, $C_1 = C_2 \equiv C$, $C_g \ll C \Rightarrow C_\Sigma \simeq 2C$, $\eta = C_1/C_\Sigma$.

Якщо ж електрон переходить із гранули в емітер, то в результаті іонізації n-го надлишкового електрона острівця і прилипання цього електрона до емітера, маємо

$$\overleftarrow{\varepsilon^e} = \varepsilon_p + U_2. \tag{5.68}$$

ОЕТ–I $\Rightarrow U_2 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n - 1/2) - e\eta V$.
ОЕТ–II $\Rightarrow U_2 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n - 1/2) - e\left(\eta V + \frac{C_g}{C_\Sigma} V_g\right)$.

Для переходів острівець–колектор:

$$\overrightarrow{\varepsilon^c} = \varepsilon_p + U_3. \tag{5.69}$$

ОЕТ–I $\Rightarrow U_3 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n - 1/2) + e(1 - \eta)V$.
ОЕТ–II $\Rightarrow U_3 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n - 1/2) + e\left((1 - \eta)V + \frac{C_g}{C_\Sigma} V_g\right)$.

Для переходів колектор–острівець:

$$\overleftarrow{\varepsilon^c} = \varepsilon_p + U_4. \tag{5.70}$$

ОЕТ–I $\Rightarrow U_4 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n+1/2) + e(1-\eta)V.$
ОЕТ–II $\Rightarrow U_4 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n+1/2) + e\left((1-\eta)V + \frac{C_g}{C_\Sigma}V_g\right).$

Тунелювання окремого електрона через бар'єр із стану $\varepsilon^{e,c}$ на емітері/колекторі в стан ε_p на острівці (і навпаки) є завжди випадковою подією, що протікає з визначеною швидкістю Γ – ймовірністю в одиницю часу.

Уведемо парціальні сумарні потоки електронів при тунелюванні (з електродів) на острівець:

$$\overrightarrow{w_n^e} = 2\sum_p \Gamma(\overrightarrow{\varepsilon^e})\, f(\overrightarrow{\varepsilon^e} - \mu_V^e)\,[1 - f(\overrightarrow{\varepsilon^e} - \overrightarrow{\mu_C^e})], \tag{5.71}$$

$$\overleftarrow{w_n^c} = 2\sum_p \Gamma(\overleftarrow{\varepsilon^c})\, f(\overleftarrow{\varepsilon^c} - \mu_V^c)\,[1 - f(\overleftarrow{\varepsilon^c} - \overleftarrow{\mu_C^c})] \tag{5.72}$$

і с гранули на електроди:

$$\overleftarrow{w_n^e} = 2\sum_p \Gamma(\overleftarrow{\varepsilon^e})\,[1 - f(\overleftarrow{\varepsilon^e} - \mu_V^e)]\, f(\overleftarrow{\varepsilon^e} - \overleftarrow{\mu_C^e}), \tag{5.73}$$

$$\overrightarrow{w_n^c} = 2\sum_p \Gamma(\overrightarrow{\varepsilon^c})\,[1 - f(\overrightarrow{\varepsilon^c} - \mu_V^c)]\, f(\overrightarrow{\varepsilon^c} - \overrightarrow{\mu_C^c}), \tag{5.74}$$

де множник 2 обумовлений спіновим виродженням рівнів в електродах. З урахуванням прикладеної напруги спектри (див. (5.67) – (5.70)) автоматично зсуваються в (5.59) і в (5.62): на $-eV$ для колектора і на $-e\eta V$ для гранули; f і $(1-f)$- ймовірності того, що стан зайнятий або вільний. Відповідно зсуваються і хімічні потенціали:

$$\mu_V^e \equiv \mu_0^e = -W_0^e, \quad \mu_V^c = \mu_0^c - eV = -W_0^c - eV.$$
$$\overrightarrow{\mu_{\rm C}^e} = \mu^g + U_1, \quad \overleftarrow{\mu_{\rm C}^e} = \mu^g + U_2.$$
$$\overrightarrow{\mu_{\rm C}^c} = \mu^g + U_3, \quad \overleftarrow{\mu_{\rm C}^c} = \mu^g + U_4.$$

Нагадаємо, що U_1, U_2, U_3, U_4 є ***функціями*** n і V.

У першому наближенні теорії збурень (при малих $|V| \ll |\mu^g|$) хімічний потенціал буде визначатися не тільки формальним зсувом глибини ями, але і числом електронів провідності в даному стані ($n_0 + n$, $n_0 = Q_0/e$). Використання хімічних потенціалів справедливо лише в квазірівноважному (метастабільному) стані, тобто в проміжках між актами тунелювання, коли час релаксації гранули набагато менший цих проміжків.

Нагадаємо, що ми розглядаємо металеві системи, в яких спектр електронів є квазінеперервним. Це означає, що підсумовування по індексу можна замінити інтегруванням, помножуючи вираз на густину станів електронів у острівці, тобто

$$2\sum_p \cdots = \int\limits_{U_0+U_i}^{\infty} d\varepsilon_p\, \rho \cdots , \quad \rho = 2^{1/2} m^{3/2} \pi^{-2} \hbar^{-3} \sqrt{\varepsilon_p - U_0 - U_i},$$

де ε_p – позначає спектр в порядку ***зростання*** енергії. Перехід від підсумовування до інтегрування, враховує, що спектр стартує від дна потенційної ями глибиною $U_0 + U_i$. Нижній індекс p опускаємо. $U_0 + U_i$ – це положення дна потенційної ями, відповідної електронам провідності концентрації $\bar{n}$ в зарядженому металевому острівці під електричною напругою. Для нейтрального острівця у відсутності електричного поля

$$-U_0 = \frac{\hbar^2 k_{\mathrm{F}}^2}{2m} - \mu^g, \quad k_{\mathrm{F}} = (3\pi^2 \bar{n})^{1/3},$$

$\bar{n} = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$, r_s – середня відстань між електронами у металі (таблична величина).

Покажемо, як тепер проводити розрахунки. Нехтуючи енергетичною залежністю тунельних швидкостей Γ, одержимо (див. рис. 5.27):

$$\overrightarrow{w_n^e} = \Gamma^e \int\limits_{U_0+U_1}^{\infty} \frac{\rho(\varepsilon - U_0 - U_1)}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu_0^e)}} \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \overrightarrow{\mu_C^e})}}\right] d\varepsilon \simeq$$

$$\simeq \frac{2^{1/2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \Gamma^e \int\limits_{\overrightarrow{\mu_C^e} - 5k_{\mathrm{B}}T}^{\mu_0^e + 5k_{\mathrm{B}}T} \frac{\sqrt{\varepsilon - U_0 - U_1}}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu_0^e)}} \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \overrightarrow{\mu_C^e})}}\right] d\varepsilon. \quad (5.75)$$

Аналогічно

$$\overleftarrow{w_n^c} = \Gamma^c \int\limits_{U_0+U_4}^{\infty} \frac{\rho(\varepsilon - U_0 - U_4)}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu_V^c)}} \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \overleftarrow{\mu_C^c})}}\right] d\varepsilon \simeq$$

$$\simeq \frac{2^{1/2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \Gamma^c \int\limits_{\overleftarrow{\mu_C^c} + 5k_{\mathrm{B}}T}^{\mu_V^c - 5k_{\mathrm{B}}T} \frac{\sqrt{\varepsilon - U_0 - U_4}}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu_V^c)}} \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \overleftarrow{\mu_C^c})}}\right] d\varepsilon, \quad (5.76)$$

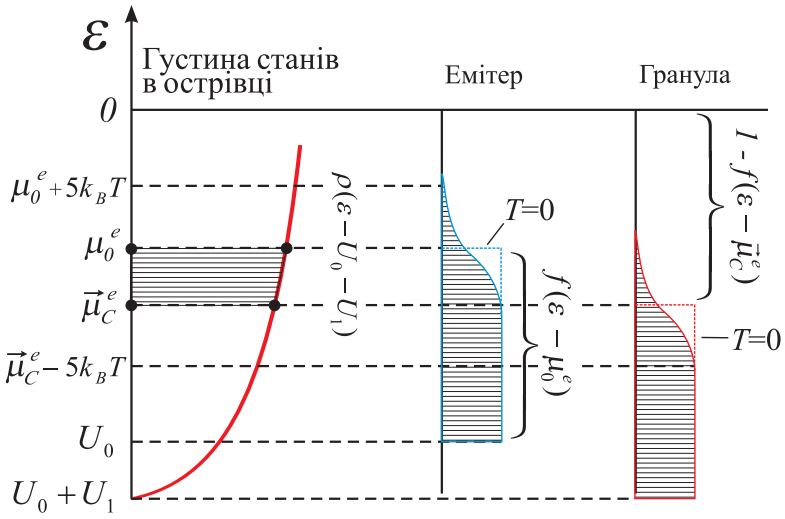


Рис. 5.27. Енергетична діаграма, що демонструє визначення потоку $\overrightarrow{w_n^e}$. При $T = 0$ потік є ненульовим лише в діапазоні енергій $\overrightarrow{\mu_C^e} < \varepsilon < \mu_0^e$. Внаслідок температурного розмиття функцій розподілу цей діапазон розширюється

$$\overleftarrow{w_n^e} \simeq \frac{2^{1/2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\Gamma^e \int\limits_{\mu_0^e - 5k_BT}^{\overleftarrow{\mu_C^e} + 5k_BT} \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu_0^e)}}\right] \frac{\sqrt{\varepsilon - U_0 - U_2}}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \overleftarrow{\mu_C^e})}}\, d\varepsilon, \quad (5.77)$$

$$\overrightarrow{w_n^c} \simeq \frac{2^{1/2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\Gamma^c \int\limits_{\mu_V^c - 5k_BT}^{\overrightarrow{\mu_C^c} + 5k_BT} \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu_V^c)}}\right] \frac{\sqrt{\varepsilon_p - U_0 - U_3}}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \overrightarrow{\mu_C^c})}}\, d\varepsilon. \quad (5.78)$$

Позначимо повні потоки електронів з обох електродів на острівець і назад на електроди:

$$w_n^{\text{in}} = \overrightarrow{w_n^e} + \overleftarrow{w_n^c}, \quad w_n^{\text{out}} = \overleftarrow{w_n^e} + \overrightarrow{w_n^c}.$$

Нагадаємо, що на гранулі в початковому стані знаходиться n надлишкових електронів.

Введемо ймовірність P_n перебування n надлишкових електронів на острівці. Вона знаходиться з рішення керуючого рівняння

(master equation)

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = w_{n+1}^{\text{out}} P_{n+1} + w_{n-1}^{\text{in}} P_{n-1} - (w_n^{\text{in}} + w_n^{\text{out}}) P_n \equiv \frac{1}{-e}\left(\overrightarrow{I_{n+1}^e} + \overleftarrow{I_{n+1}^c}\right) P_{n+1} + \frac{1}{-e}\left(\overleftarrow{I_{n-1}^e} + \overrightarrow{I_{n-1}^c}\right) P_{n-1} - \frac{1}{-e}\left(\overrightarrow{I_n^e} + \overleftarrow{I_n^e} - \overrightarrow{I_n^c} - \overleftarrow{I_n^c}\right) P_n, \quad (5.79)$$

де $\overrightarrow{I^e}$ і $\overleftarrow{I^c}$ – струми через обидва тунельні переходи на острівець і $\overleftarrow{I^e}$, $\overrightarrow{I^c}$ – у зворотному напрямку. Зміна P_n визначається приростом і убуванням густини ймовірності. Доданки зі знаком плюс відповідають зростанню ймовірності знайти на острівці n електронів. Знак мінус показує, що позначені переходи зменшують ймовірність знайти n електронів (тому що вони це n або збільшують або зменшують).

Умова стаціонарності $\partial P_n/\partial t = 0$ приводить до рекурентного співвідношення

$$P_{n+1} = P_n \frac{w_n^{\text{in}}}{w_{n+1}^{\text{out}}}. \quad (5.80)$$

Наприклад, припускаючи $n = 0$, ми знаходимо ймовірність P_{+1}, виразивши її через P_0:

$$P_{+1} = P_0 \frac{w_0^{\text{in}}}{w_{+1}^{\text{out}}}. \quad (5.81)$$

При $n = +1$ ми знаходимо P_{+2}, виразивши через P_{+1}:

$$P_{+2} = P_{+1} \frac{w_{+1}^{\text{in}}}{w_{+2}^{\text{out}}} \quad (5.82)$$

і використовуючи потім (5.81). Аналогічно, припускаючи $n = -1$, знаходимо P_{-1}:

$$P_0 = P_{-1} \frac{w_{-1}^{\text{in}}}{w_0^{\text{out}}} \quad (5.83)$$

і т.д.

Постійний струм, що протікає через квантову гранулу, визначається як

$$I = -e \sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} P_n \left(\overrightarrow{w_n^e} - \overleftarrow{w_n^e}\right) = -e \sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} P_n \left(\overrightarrow{w_n^c} - \overleftarrow{w_n^c}\right). \quad (5.84)$$

В розрахунках достатньо обмежитися $n_{\min} = -3$, $n_{\max} = +3$.

Насправді будемо розраховувати приведений струм (безрозмірну величину) $\widetilde{I} = I/(eP_0\Gamma^e)$:

$$\widetilde{I} = -\frac{1}{P_0\Gamma^e}\Big[P_0\left(\overrightarrow{w_0^e} - \overleftarrow{w_0^e}\right) + \sum_{n\neq 0} P_n\left(\overrightarrow{w_n^e} - \overleftarrow{w_n^e}\right)\Big]. \tag{5.85}$$

Відношення Γ^e/Γ^c для **ОЕТ–II** дорівнює 1, тому що обидва переходи однакові, $C_1 = C_2$, тобто $\eta = 1/2$. Використовуємо значення C_g, взяті з експерименту для кожного варіанта.

В **ОЕТ–I** для простоти також будемо припускати $\Gamma^e = \Gamma^c$.

Нагадаємо, що вирази в даному розділі записані для прямої гілки напруги на ВАХ.

Оскільки **ОЕТ–II** симетрична конструкція, то її пряма і зворотна гілки є дзеркально симетричними відносно $V = 0$.

Зворотну гілку **ОЕТ–I** можна отримати, встановивши на правому електроді $V = 0$ (тепер це емітер), а на лівому електроді $V > 0$ (тепер це колектор). Відповідні вирази в тому же порядку, що і (5.67) – (5.69), тепер мають вигляд:

$$\overrightarrow{\varepsilon^e} = \varepsilon_p + U_5.$$

ОЕТ–I $\Rightarrow U_5 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n+1/2) - e(1-\eta)V$. Значення η використаємо теж що і на попередній гілці ВАХ, тобто вираз (5.66),
ОЕТ–II $\Rightarrow U_5 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n+1/2) - e\left((1-\eta)V + \frac{C_g}{C_\Sigma}V_g\right)$, $\widetilde{E}_{\rm C} = e^2/C_\Sigma$, $C_2 = C_1$.

$$\overleftarrow{\varepsilon^e} = \varepsilon_p + U_6.$$

ОЕТ–I $\Rightarrow U_6 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n-1/2) - e(1-\eta)V$.
ОЕТ–II $\Rightarrow U_6 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n-1/2) - e\left((1-\eta)V + \frac{C_g}{C_\Sigma}V_g\right)$.

Для переходів острівець–колектор:

$$\overrightarrow{\varepsilon^c} = \varepsilon_p + U_7. \tag{5.86}$$

ОЕТ–I $\Rightarrow U_7 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n-1/2) + e\eta V$.
ОЕТ–II $\Rightarrow U_7 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n-1/2) + e\left(\eta V + \frac{C_g}{C_\Sigma}V_g\right)$.

Для переходів колектор–острівець:

$$\overleftarrow{\varepsilon^c} = \varepsilon_p + U_8. \tag{5.87}$$

ОЕТ–I $\Rightarrow U_8 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n+1/2) + e\eta V$.
ОЕТ–II $\Rightarrow U_8 = -e\delta\phi + \widetilde{E}_{\rm C}(n+1/2) + e\left(\eta V + \frac{C_g}{C_\Sigma}V_g\right)$.

Використовуючи також

$$\mu^c_V \equiv \mu^c_0 - eV, \quad \mu^e_V = \mu^e_0,$$

$$\overleftarrow{\mu^c_{\rm C}} = \mu^g + U_8, \quad \overrightarrow{\mu^c_{\rm C}} = \mu^g + U_7,$$

$$\overleftarrow{\mu^e_{\rm C}} = \mu^g + U_6, \quad \overrightarrow{\mu^e_{\rm C}} = \mu^g + U_5,$$

цю отриману залежність $I(V)$ при $V > 0$ необхідно дзеркально відобразити відносно $V = 0$ на область $V < 0$.

Завдання і контрольні питання

ОЕТ–I. Острівцями є сферичні кластери Au з діапазоном радіусів $R \simeq 7...14$ Å, $R = N^{1/3}Z^{1/3}r_s \Rightarrow N \simeq 100...600$ – число атомів, з якого складається кластер, ($r_s = 3,01\ a_0$, a_0 – радіус Бора – атомна одиниця довжини). Одержимо $\widetilde{E}_{\rm C} \simeq 1,82...1,06$ еВ. Температура системи

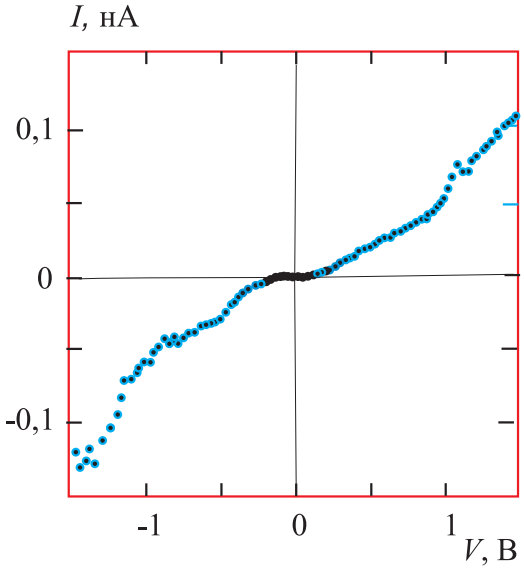


Рис. 5.28. Типова експериментальна ВАХ **ОЕТ–I** [118]

така, що експериментам [118] (рис. 5.28) для всього діапазону R відповідає режим

$$\widetilde{E}_{\mathrm{C}} \gg k_{\mathrm{B}}T. \tag{5.88}$$

ОЕТ–II. Експериментальні дані для транзисторів цієї конструкції узяті з роботи [161] і приведені в табл. 5.1.

Відповісти на запитання:

1. Що таке тунельний ефект?
2. Що таке тунельний контакт?
3. За формулою (5.64) розрахувати надлишковий заряд і число надлишкових електронів на острівці у вашому варіанті. Для цього скористатися деякими з виразів (5.59)-(5.64). Прокоментувати знак заряду.
4. Накреслити енергетичну діаграму контакту метал-вакуум. Поясніть фізичний зміст хімічного потенціалу електронів і роботи виходу.
5. Використовуючи рис. 5.1, поясніть, що таке кулонівська блокада.

Табл. 5.1. Перелік зразків **ОЕТ–II**. Експериментальні значення: $\widetilde{E}_{\mathrm{C}}$ – одноелектронна зарядова енергія, R_t – опір обох тунельних контактів ОЕТ, C_g – ємність між острівцевим електродом і затвором. (аФ = 10^{-18}Ф)

Серія **ОЕТ–II**	Структура	$\widetilde{E}_{\mathrm{C}}$ [меВ]	R_t [МОм]	C_g [аФ]
A	Cu/Al/Cu	0.478	4.5	11.0
B	Al/Cu/Al	0.490	5.0	8.0
C	Al/Al/Al	0.471	3.1	8.4
D	Al/Cu/Al	0.368	5.0	16.0
E	Cu/Al/Cu	0.300	12.0	14.0
F	Al/Al/Al	0.409	3.1	16.0
G	Al/Al/Al	0.546	2.0	22.8

Табл. 5.2. Експериментальні значення фізичних величин для металів з плоскою поверхнею. W_0 – робота виходу, r_s – середня відстань між електронами в металі, Z – валентність.

Метал	Z	$r_s[a_0]$	W_0[eB]
Al	3	2,07	4,28
Au	1	3,01	5,10
Cu	2	2,11	4,65

Табл. 5.3. Варіанти завдань для студентів (збігаються з номером у списку групи). Використати дані табл. 5.1, 5.2.

№	Серія	$R[a_0]$
1, 15	OET-II (A)	-
2, 16	OET-II (B)	-
3, 17	OET-II (C)	-
4, 18	OET-II (D)	-
5, 19	OET-II (E)	-
6, 20	OET-II (F)	-
7, 21	OET-II (G)	-
8, 22	OET-I	50,60,80
9, 23	OET-I	100,110,120
10, 24	OET-I	150,160,190
11, 25	OET-I	200,240,280
12, 26	OET-I	300,350,400
13, 27	OET-I	500,550,600
14, 28	OET-I	600,700,800

6. Як зміниться вираз (5.1), якщо ємність "острівцевого електрода"зробити або дуже великою, або дуже маленькою? Чи пов'язано це з розмірами острівця? Що трапиться у цих випадках з кулонівською блокадою?

7. Для яких контурів та вузлів схеми на рис. 5.10 записані рівняння Кірхгофа?

8. У якої нерівності виражається енергетична "вигідність"або "невигідність"кулонівської блокади?

9. Пояснити зв'язок рис. 5.11 і 5.12.

10. Як зміниться рис. 5.1, якщо змінити полярність зовнішньої напруги на структурі?

11. Пояснити фізичний зміст виразів (5.76) - (5.78), використовуючи рис. 5.27.

12. Пояснити формулу (5.2), використовуючи вираз (5.1) і рис. 5.1.

13. За формулами (5.9) – (5.15) докладно вивести умови кулонівської блокади (5.16) і (5.18). На підставі цих нерівностей пояснити рис. 5.11.

В цьому завданні необхідно дослідити вольт-амперні характеристики одноелектронного транзистора. Тип конструкції ОЕТ–I чи ОЕТ–II обирається в залежності від номеру варіанта (див. табл. 5.3).

Всі розрахунки слід виконувати в атомній системі одиниць, в якій $\hbar = e = m = 4\pi\varepsilon_0 = 1$. При цьому 1 атомна одиниця енергії дорівнює 27,21 еВ.

Вольт-амперні характеристики $\widetilde{I}(\widetilde{V})$ та їх похідні $d\widetilde{I}/d\widetilde{V}$ розраховувати в величинах приведеної напруги, $\widetilde{V} \equiv V/\widetilde{E}_{\mathrm{C}}$. Розрахунки провести в інтервалі напруги $V = -2\widetilde{E}_{\mathrm{C}}...0...2\widetilde{E}_{\mathrm{C}}$, з кроком $0,1\widetilde{E}_{\mathrm{C}}$.

Значення температури визначити із співвідношень

$$\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\widetilde{E}_{\mathrm{C}}} = 0,01;\ 0,05;\ 0,1\,,$$

які демонструють наявність чи відсутність кулонівської блокади (якщо $k_{\mathrm{B}}T \gg \widetilde{E}_{\mathrm{C}}$ кулонівська блокада зникає).

Завдання для варіантів в яких досліджуються **ОЕТ–I**:

1. Обчислити вольт-амперні характеристики $\widetilde{I}(\widetilde{V})$ та їх похідні $d\widetilde{I}/d\widetilde{V}$ для трьох значень температури. Радіус R вибрати мінімальним (табл. 5.3), а $d_{\rm c} = 0,5R$.

2. Побудувати залежності $\widetilde{I}(\widetilde{V})$ і $d\widetilde{I}/d\widetilde{V}$ для трьох радіусів R, значення яких узяти з табл. 5.3; розрахунок проводити при мінімальному значенні температури і $d_{\rm c} = 0,5R$.

3. Побудувати залежності $\widetilde{I}(\widetilde{V})$, $d\widetilde{I}/d\widetilde{V}$ при трьох значеннях $d_{\rm c} = 0,5R;\ 2R;\ 4R$ ($d_{\rm e} = 10$ Å = 19,2 a_0, $\epsilon = 10$). Узяти мінімальні значення температури і радіусу.

Завдання для варіантів в яких досліджуються **ОЕТ–II**:

1. Обчислити вольт-амперні характеристики $\widetilde{I}(\widetilde{V})$ та їх похідні $d\widetilde{I}/d\widetilde{V}$ для трьох значень температури.

2. Побудувати залежності $\widetilde{I}(\widetilde{V})$, $d\widetilde{I}/d\widetilde{V}$ при трьох значеннях $V_g = -5\widetilde{E}_{\rm C};\ 0;\ 5\widetilde{E}_{\rm C}$ і найменшому значенні температури.

По кожному пункту зробити висновки.

Програми розрахунків (“SET-1.mcd” і “SET-2.mcd”) додаються.

Одноелектронний транзистор – 1

Сталі:

$q := 1.6 \cdot 10^{-19}$ - елементарний заряд [Кл]

$kb := 1.38 \cdot 10^{-23}$ - стала Больцмана [Дж/К]

$mu1 := 1.9$ - коефіцієнт розмірної поправки до хім. потенціалу острівця [(еВ) х (а.о. довжини)]

$\mu 1 := \frac{1.9}{27.21}$ - коефіцієнт розмірної поправки до хім. потенціалу острівця [(ат. од.енергії) х (а.е. довжини)]

Задані значення:

$R := 14$ - радіус кластера [а.о. довжини]

$de := 20$ - відстань від емітера до кластера [а.о. довжини]

$dc := 0.5 \cdot R$ - відстань від кластера до колектора [а.о. довжини]

$\mu e := \frac{-5.10}{27.21}$ - хім. потенціал електронів емітера [а.о. енергії] (-5.10 еВ). Емітер і колектор зроблені з одного матеріалу, тому їх хімічні потенціали однакові

$$\mu c := \mu e$$

$\epsilon := 3$ - діелектрична стала плівки, на якій розташовано острівець

$rs := 3.01$ - середня відстань між електронами у металі [а.о. довжини]

Попередній розрахунок:

Знаходимо зарядову енергію острівця Ес [а.о. енергії] . Для цього спочатку знайдемо ємність острівця С [також у атомних одиницях]

$$C := R$$

$$Ec := \frac{1}{R}$$

$$kT := 0.01 \cdot Ec$$

$\frac{kT}{Ec} = 0.01$ - відношення теплової енергії до енергії зарядки

Враховуючи розмірну поправку μ_1, знаходимо хім. потенціал mg острівця [у ат. од. енергії]

$$\mu g := \mu e + \frac{\mu 1}{R}$$

Знаходимо контактну різницю потенціалів, яка виникає між острівцем і зовнішніми електродами [ат. од. енергії]

$$\phi := \mu g - \mu e$$

$$\phi = 4.988 \cdot 10^{-3}$$

Розраховуємо концентрацію електронів у гранулі [(ат. од. довжини)-3]

$$nn := \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot (rs)^3}$$

Знаходимо глибину потенційної ями U0 для електронів провідності у острівці [ат. од. енергії]

$$kf := \left(3 \cdot \pi^2 \cdot nn\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$U0 := \mu g - \frac{kf^2}{2}$$

Частина зовнішньої різниці потенціалів - фракція зовнішньої напруги

$$\eta := \frac{de + \epsilon \cdot R}{\epsilon \cdot (dc + 2 \cdot R) + de}$$

$$\eta = 0.496$$

Розрахунок прямої гілки ВАХ

$$U1(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) - \eta \cdot V$$

$$U2(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n - \frac{1}{2}\right) - \eta \cdot V$$

$$U3(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n - \frac{1}{2}\right) + (1 - \eta) \cdot V$$

$$U4(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) + (1 - \eta) \cdot V$$

expT (x) $:= \begin{cases} 10^{304} & if\, x \geq 304 \\ \exp(x) & otherwise \end{cases}$

Задаємо сумарний потік електроні, які перетікають з емітера на острівець:

$$\omega_right_e\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\cdot\int_{\mu g+U1(n)-5\cdot kT}^{\mu e+5\cdot kT}\frac{\sqrt{\xi-U0-U1\,(n)}}{1+expT\left(\frac{(\xi-\mu e)}{kT}\right)}\cdot\left(1-\frac{1}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu g+U1(n)))}{kT}\right)}\right)d\xi$$

Задаємо сумарний потік електроні, які перетікають з острівця на емітера:

$$\omega_left_e\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\cdot\int_{\mu e-5\cdot kT}^{\mu g+U2(n)+5\cdot kT}\left(1-\frac{1}{1+expT\left(\frac{(\xi-\mu e)}{kT}\right)}\right)\cdot\frac{\sqrt{\xi-U0-U2\,(n)}}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu g+U2(n)))}{kT}\right)}d\xi$$

Задаємо сумарний потік електроні, які перетікають з острівця на колектор:

$$\omega_right_c\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\cdot\int_{\mu c-V-5\cdot kT}^{\mu g+U3(n)+5\cdot kT}\left(1-\frac{1}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu c-V))}{kT}\right)}\right)\cdot\frac{\sqrt{\xi-U0-U3\,(n)}}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu g+U3(n)))}{kT}\right)}d\xi$$

Задаємо сумарний потік електроні, які перетікають з колектора на острівець:

$$\omega_left_c\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\cdot\int_{\mu g+U4(n)-5\cdot kT}^{\mu c-V+5\cdot kT}\frac{\sqrt{\xi-U0-U4\,(n)}}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu c-V))}{kT}\right)}\cdot\left(1-\frac{1}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu g+U4(n)))}{kT}\right)}\right)d\xi$$

Сумарний потік електронів, які перетікають на острівець з емітера та колектора:

$$\omega_in\,(n) := \omega_right_e\,(n) + \omega_left_c\,(n)$$

Сумарний потік електронів, які перетікають з острівця на емітер та колектор:

$$\omega_out\,(n) := \omega_left_e\,(n) + \omega_right_c\,(n)$$

Ймовірність виявити на гранулі n надлишкових електронів:

$$P1\,(V) := \frac{\omega_in\,(0)}{\omega_out\,(1)}$$

$$Pminus1\,(V) := \frac{\omega_out\,(0)}{\omega_in\,(-1)}$$

$$P2\,(V) := \frac{\omega_in\,(0) \cdot \omega_in\,(1)}{\omega_out\,(1) \cdot \omega_out\,(2)}$$

$$Pminus2\,(V) := \frac{\omega_out\,(0) \cdot \omega_out\,(-1)}{\omega_in\,(-1) \cdot \omega_in\,(-2)}$$

$$P3\,(V) := \frac{\omega_in\,(0) \cdot \omega_in\,(1) \cdot \omega_in\,(2)}{\omega_out\,(1) \cdot \omega_out\,(2) \cdot \omega_out\,(3)}$$

$$Pminus3\,(V) := \frac{\omega_out\,(0) \cdot \omega_out\,(-1) \cdot \omega_out\,(-2)}{\omega_in\,(-1) \cdot \omega_in\,(-2) \cdot \omega_in\,(-3)}$$

Пряма гілка постійного струму, який протікає через острівець:

$$\begin{aligned} I_forward\,(V) := {} & Pminus3\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(-3) - \omega_left_e\,(-3)) + \\ & + Pminus2\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(-2) - \omega_left_e\,(-2)) + \\ & + Pminus1\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(-1) - \omega_left_e\,(-1)) + \\ & + 1 \cdot (\omega_right_e\,(0) - \omega_left_e\,(0)) + \\ & + P1\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(1) - \omega_left_e\,(1)) + \\ & + P2\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(2) - \omega_left_e\,(2)) + \\ & + P3\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(3) - \omega_left_e\,(3)) \end{aligned}$$

Розрахунок зворотної гілки ВАХ

$$U5\,(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) - (1 - \eta) \cdot V$$

$$U6\,(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n - \frac{1}{2}\right) - (1 - \eta) \cdot V$$

$$U7\,(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n - \frac{1}{2}\right) + \eta \cdot V$$

$$U8\,(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) + \eta \cdot V$$

$$\omega_right_e\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \int_{\mu g + U5(n) - 5 \cdot kT}^{\mu e + 5 \cdot kT} \frac{\sqrt{\xi - U0 - U5\,(n)}}{1 + expT\left(\frac{(\xi - \mu e)}{kT}\right)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu g + U5(n)))}{kT}\right)}\right) d\xi$$

$$\omega_left_e\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\cdot\int_{\mu e-5\cdot kT}^{\mu g+U6(n)+5\cdot kT}\left(1-\frac{1}{1+expT\left(\frac{(\xi-\mu e)}{kT}\right)}\right)\cdot\frac{\sqrt{\xi-U0-U6\,(n)}}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu g+U6(n)))}{kT}\right)}d\xi$$

$$\omega_right_c\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\cdot\int_{\mu c-V-5\cdot kT}^{\mu g+U7(n)+5\cdot kT}\left(1-\frac{1}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu c-V))}{kT}\right)}\right)\cdot\frac{\sqrt{\xi-U0-U7\,(n)}}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu g+U7(n)))}{kT}\right)}d\xi$$

$$\omega_left_c\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\cdot\int_{\mu g+U8(n)-5\cdot kT}^{\mu c-V+5\cdot kT}\frac{\sqrt{\xi-U0-U8\,(n)}}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu c-V))}{kT}\right)}\cdot\left(1-\frac{1}{1+expT\left(\frac{(\xi-(\mu g+U8(n)))}{kT}\right)}\right)d\xi$$

Сумарний потік електронів, які перетікають на острівець:

$$\omega_in\,(n) := \omega_right_e\,(n) + \omega_left_c\,(n)$$

... з острівця:

$$\omega_out\,(n) := \omega_left_e\,(n) + \omega_right_c\,(n)$$

Ймовірність....:

$$P1\,(V) := \frac{\omega_in\,(0)}{\omega_out\,(1)}$$

$$Pminus1\,(V) := \frac{\omega_out\,(0)}{\omega_in\,(-1)}$$

$$P2\,(V) := \frac{\omega_in\,(0)\cdot\omega_in\,(1)}{\omega_out\,(1)\cdot\omega_out\,(2)}$$

$$Pminus2\,(V) := \frac{\omega_out\,(0)\cdot\omega_out\,(-1)}{\omega_in\,(-1)\cdot\omega_in\,(-2)}$$

$$P3\,(V) := \frac{\omega_in\,(0)\cdot\omega_in\,(1)\cdot\omega_in\,(2)}{\omega_out\,(1)\cdot\omega_out\,(2)\cdot\omega_out\,(3)}$$

$$Pminus3\,(V) := \frac{\omega_out\,(0)\cdot\omega_out\,(-1)\cdot\omega_out\,(-2)}{\omega_in\,(-1)\cdot\omega_in\,(-2)\cdot\omega_in\,(-3)}$$

Зворотна гілка .....:

$$I_reverse(V) := Pminus3(V) \cdot (\omega_right_e(-3) - \omega_left_e(-3)) +$$
$$+Pminus2(V) \cdot (\omega_right_e(-2) - \omega_left_e(-2)) +$$
$$+Pminus1(V) \cdot (\omega_right_e(-1) - \omega_left_e(-1)) +$$
$$+1 \cdot (\omega_right_e(0) - \omega_left_e(0)) +$$
$$+P1(V) \cdot (\omega_right_e(1) - \omega_left_e(1)) +$$
$$+P2(V) \cdot (\omega_right_e(2) - \omega_left_e(2)) +$$
$$+P3(V) \cdot (\omega_right_e(3) - \omega_left_e(3))$$

$$I(V) := \begin{cases} |I_forward(V) & if V \geq 0 \\ |-I_reverse(|V|) & if V < 0 \end{cases}$$

$$V := -2 \cdot Ec, -1.99 \cdot Ec..2 \cdot Ec$$

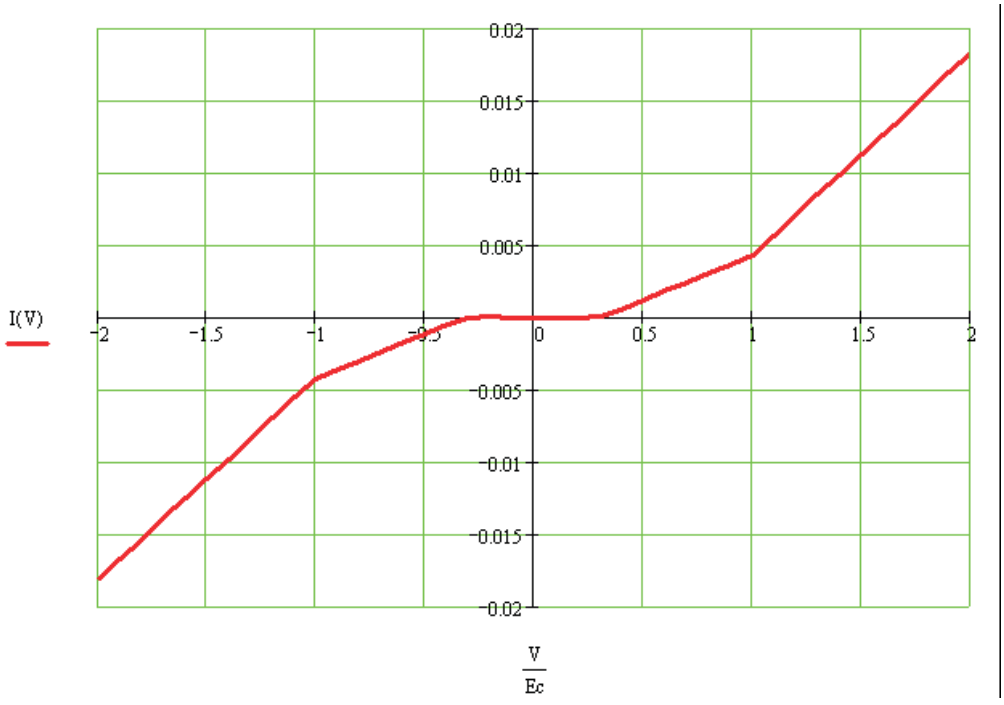


Рис. 5.29. MathCard-SET-1(1)

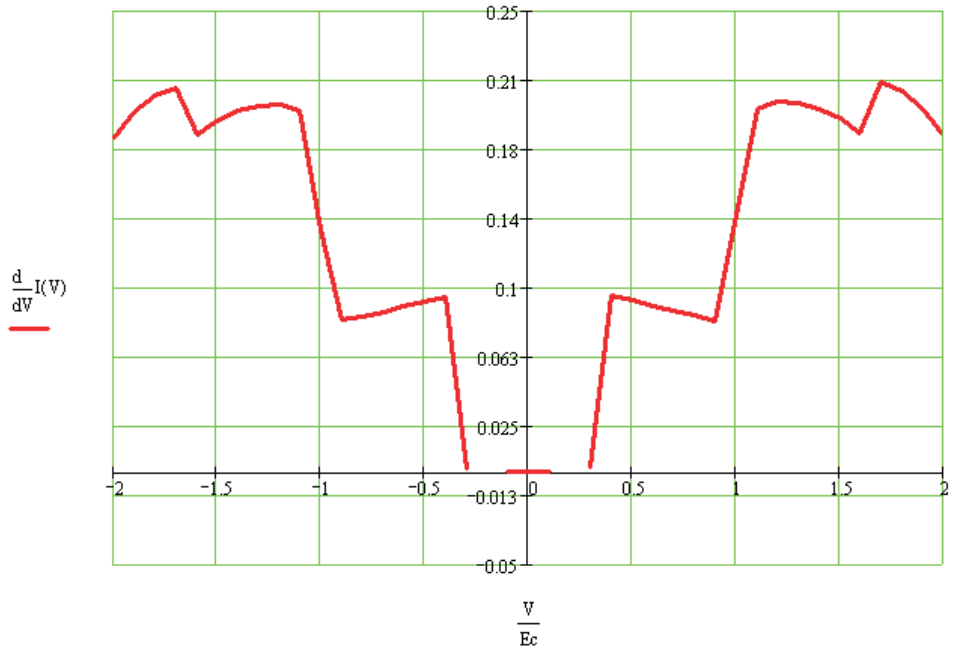


Рис. 5.30. MathCard-SET-1(2)

Фракція напруги на прямій ВАХ

$$\eta 1 := \frac{de + \epsilon \cdot R}{\epsilon \cdot (dc + 2 \cdot R) + de}$$

$$\eta 1 = 0.496$$

$$\eta 2 := 1 - \eta 1$$

... на зворотній ВАХ

Відношення величини щілини струму ВАХ до енергії зарядки Ec

$$deltaV1 := \frac{.5}{(2 - \eta 1)} + \frac{.5}{(2 - \eta 2)}$$

$$deltaV1 = 0.667$$

Одноелектронний транзистор - 2 (Cu/Al/Cu)

Сталі:

$q := 1.6 \cdot 10^{-19}$ - елементарний заряд [Кл]
$kb := 1.38 \cdot 10^{-23}$ - стала Больцмана [Дж/К]
Задані значення:
$Ec := \frac{0.478 \cdot 10^{-3}}{27.21}$ - зарядова енергія острівця [а.о. енергії]
$Ec = 1.757 \cdot 10^{-5}$
$C := \frac{q^2}{Ec \cdot q \cdot 27.21}$ - сумарна ємність усіх контактів [Ф]
$Cg := 11 \cdot 10^{-18}$ - ємність переходу острівець-гранула [Ф]
$Vg := -5 \cdot Ec$ - напруга, яка подається на затвор [а.о. напруги]
$\alpha := 1$ - відношення тунельних швидкостей Ge / Gc
$\mu e := \frac{-4.65}{27.21}$ - хім. потенціал електронів емітера [а.о. енергії] (виготовлений з Cu)
$\mu c := \mu e$ -хім. потенціал електронів колектора [а.о. енергії]. Емітер і колектор зроблено з одного матеріалу (Cu), тому їх хім. потенціали електронів однакові
$\mu g := \frac{-4.28}{27.21}$ - хім. потенціал електронів острівця [а.о.](зроблено з Al)
$\eta := 0.5$ - фракція напруги
$rs := 2.07$ - середня відстань між електронами у металі [а.о. довжини]
$kT := .05 \cdot Ec$ - теплова енергія [а.о.]
$kT = 8.784 \cdot 10^{-7}$

Попередній розрахунок:
Знаходимо контактну різницю потенціалів [а.о.]

$$\phi := \mu g - \mu e$$

$$\phi = 0.014$$

Розраховуємо концентрацію електронів у гранулі [(ат. од. довжини)-3]

$$nn := \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot (rs)^3}$$

$$nn = 0.027$$

Знаходимо глибину потенційної ями U0 для електронів провідності у острівці [ат. од. енергії]

$$kf := \left(3 \cdot \pi^2 \cdot nn\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$kf = 0.927$$

$$U0 := \mu g - \frac{kf^2}{2}$$

Розрахунок прямої гілки ВАХ

$$U1\,(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) - \left(\eta \cdot V + \frac{Cg}{C} \cdot Vg\right)$$

$$U2\,(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n - \frac{1}{2}\right) - \left(\eta \cdot V + \frac{Cg}{C} \cdot Vg\right)$$

$$U3\,(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n - \frac{1}{2}\right) + \left(\eta \cdot V + \frac{Cg}{C} \cdot Vg\right)$$

$$U4\,(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) + \left(\eta \cdot V + \frac{Cg}{C} \cdot Vg\right)$$

$$expT\,(x) := \begin{vmatrix} 10^{304} & if x \geq 304 \\ \exp\,(x) & otherwise \end{vmatrix}$$

Задаємо сумарний потік електроні, які перетікають з емітера на острівець:

$$\omega_right_e\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \int_{\mu g + U1(n) - 5 \cdot kT}^{\mu e + 5 \cdot kT} \frac{\sqrt{\xi - U0 - U1\,(n)}}{1 + expT\left(\frac{(\xi - \mu e)}{kT}\right)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu g + U1(n)))}{kT}\right)}\right) d\xi$$

Задаємо сумарний потік електроні, які перетікають з острівця на емітера:

$$\omega_left_e\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \int_{\mu e - 5 \cdot kT}^{\mu g + U2(n) + 5 \cdot kT} \left(1 - \frac{1}{1 + expT\left(\frac{(\xi - \mu e)}{kT}\right)}\right) \cdot \frac{\sqrt{\xi - U0 - U2\,(n)}}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu g + U2(n)))}{kT}\right)} d\xi$$

Задаємо сумарний потік електроні, які перетікають з острівця на колектор:

$$\omega_right_c\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \int_{\mu c - V - 5 \cdot kT}^{\mu g + U3(n) + 5 \cdot kT} \left(1 - \frac{1}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu c - V))}{kT}\right)}\right) \cdot \frac{\sqrt{\xi - U0 - U3\,(n)}}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu g + U3(n)))}{kT}\right)} d\xi$$

Задаємо сумарний потік електроні, які перетікають з колектора на острівець:

$$\omega_left_c\,(n) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \int_{\mu g + U4(n) - 5 \cdot kT}^{\mu c - V + 5 \cdot kT} \frac{\sqrt{\xi - U0 - U4\,(n)}}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu c - V))}{kT}\right)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu g + U4(n)))}{kT}\right)}\right) d\xi$$

Сумарний потік електронів, які перетікають на острівець з емітера та колектора:

$$\omega_in\,(n) := \omega_right_e\,(n) + \omega_left_c\,(n)$$

Сумарний потік електронів, які перетікають з острівця на емітер та колектор:

$$\omega_out\,(n) := \omega_left_e\,(n) + \omega_right_c\,(n)$$

Ймовірність виявити на гранулі n надлишкових електронів:

$$P1\,(V) := \frac{\omega_in\,(0)}{\omega_out\,(1)}$$

$$Pminus1\,(V) := \frac{\omega_out\,(0)}{\omega_in\,(-1)}$$

$$P2\,(V) := \frac{\omega_in\,(0) \cdot \omega_in\,(1)}{\omega_out\,(1) \cdot \omega_out\,(2)}$$

$$Pminus2\,(V) := \frac{\omega_out\,(0) \cdot \omega_out\,(-1)}{\omega_in\,(-1) \cdot \omega_in\,(-2)}$$

$$P3\,(V) := \frac{\omega_in\,(0) \cdot \omega_in\,(1) \cdot \omega_in\,(2)}{\omega_out\,(1) \cdot \omega_out\,(2) \cdot \omega_out\,(3)}$$

$$Pminus3\,(V) := \frac{\omega_out\,(0) \cdot \omega_out\,(-1) \cdot \omega_out\,(-2)}{\omega_in\,(-1) \cdot \omega_in\,(-2) \cdot \omega_in\,(-3)}$$

Пряма гілка постійного струму, який протікає через острівець:

$$\begin{aligned} I_forward\,(V) := {} & Pminus3\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(-3) - \omega_left_e\,(-3)) + \\ & + Pminus2\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(-2) - \omega_left_e\,(-2)) + \\ & + Pminus1\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(-1) - \omega_left_e\,(-1)) + \\ & + 1 \cdot (\omega_right_e\,(0) - \omega_left_e\,(0)) + \\ & + P1\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(1) - \omega_left_e\,(1)) + \\ & + P2\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(2) - \omega_left_e\,(2)) + \\ & + P3\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(3) - \omega_left_e\,(3)) \end{aligned}$$

Розрахунок зворотної гілки ВАХ

$$U5\,(n) := -\phi + Ec \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) - \left((1 - \eta) \cdot V + \frac{Cg}{C} \cdot Vg\right)$$

$$U6\left(n\right) := -\phi + Ec \cdot \left(n - \frac{1}{2}\right) - \left(\left(1-\eta\right) \cdot V + \frac{Cg}{C} \cdot Vg\right)$$

$$U7\left(n\right) := -\phi + Ec \cdot \left(n - \frac{1}{2}\right) + \left(\eta \cdot V + \frac{Cg}{C} \cdot Vg\right)$$

$$U8\left(n\right) := -\phi + Ec \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) + \left(\eta \cdot V + \frac{Cg}{C} \cdot Vg\right)$$

$$\omega 1e\left(n\right) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \int_{\mu g + U5(n) - 5 \cdot kT}^{\mu e + 5 \cdot kT} \frac{\sqrt{\xi - U0 - U5\left(n\right)}}{1 + expT\left(\frac{(\xi - \mu e)}{kT}\right)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu g + U5(n)))}{kT}\right)}\right) d\xi$$

$$\omega 2e\left(n\right) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \int_{\mu e - 5 \cdot kT}^{\mu g + U6(n) + 5 \cdot kT} \left(1 - \frac{1}{1 + expT\left(\frac{(\xi - \mu e)}{kT}\right)}\right) \cdot \frac{\sqrt{\xi - U0 - U6\left(n\right)}}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu g + U6(n)))}{kT}\right)} d\xi$$

$$\omega 1c\left(n\right) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \int_{\mu c - V - 5 \cdot kT}^{\mu g + U7(n) + 5 \cdot kT} \left(1 - \frac{1}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu c - V))}{kT}\right)}\right) \cdot \frac{\sqrt{\xi - U0 - U7\left(n\right)}}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu g + U7(n)))}{kT}\right)} d\xi$$

$$\omega 2c\left(n\right) := \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \int_{\mu g + U8(n) - 5 \cdot kT}^{\mu c - V + 5 \cdot kT} \frac{\sqrt{\xi - U0 - U8\left(n\right)}}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu e - V))}{kT}\right)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + expT\left(\frac{(\xi - (\mu g + U8(n)))}{kT}\right)}\right) d\xi$$

Сумарний потік електронів, які перетікають на острівець:

$$\omega_in\left(n\right) := \omega_right_e\left(n\right) + \omega_left_c\left(n\right)$$

... з острівця:

$$\omega_out\left(n\right) := \omega_left_e\left(n\right) + \omega_right_c\left(n\right)$$

Ймовірність....:

$$P1\left(V\right) := \frac{\omega_in\left(0\right)}{\omega_out\left(1\right)}$$

$$Pminus1\left(V\right) := \frac{\omega_out\left(0\right)}{\omega_in\left(-1\right)}$$

$$P2\left(V\right) := \frac{\omega_in\left(0\right) \cdot \omega_in\left(1\right)}{\omega_out\left(1\right) \cdot \omega_out\left(2\right)}$$

$$Pminus2\left(V\right) := \frac{\omega_out\left(0\right) \cdot \omega_out\left(-1\right)}{\omega_in\left(-1\right) \cdot \omega_in\left(-2\right)}$$

$$P3\left(V\right) := \frac{\omega_in\left(0\right) \cdot \omega_in\left(1\right) \cdot \omega_in\left(2\right)}{\omega_out\left(1\right) \cdot \omega_out\left(2\right) \cdot \omega_out\left(3\right)}$$

$$Pminus3\,(V) := \frac{\omega_out\,(0) \cdot \omega_out\,(-1) \cdot \omega_out\,(-2)}{\omega_in\,(-1) \cdot \omega_in\,(-2) \cdot \omega_in\,(-3)}$$

Зворотна гілка .....:

$$\begin{aligned} I_reverse\,(V) := Pminus3\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(-3) - \omega_left_e\,(-3)) + \\ +Pminus2\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(-2) - \omega_left_e\,(-2)) + \\ +Pminus1\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(-1) - \omega_left_e\,(-1)) + \\ +1 \cdot (\omega_right_e\,(0) - \omega_left_e\,(0)) + \\ +P1\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(1) - \omega_left_e\,(1)) + \\ +P2\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(2) - \omega_left_e\,(2)) + \\ +P3\,(V) \cdot (\omega_right_e\,(3) - \omega_left_e\,(3)) \end{aligned}$$

$$I\,(V) := \begin{array}{ll} |I_forward\,(V) & if V \geq 0 \\ |-I_reverse\,(|V|) & if V < 0 \end{array}$$

$$V := -2 \cdot Ec, -1.99 \cdot Ec..2 \cdot Ec$$

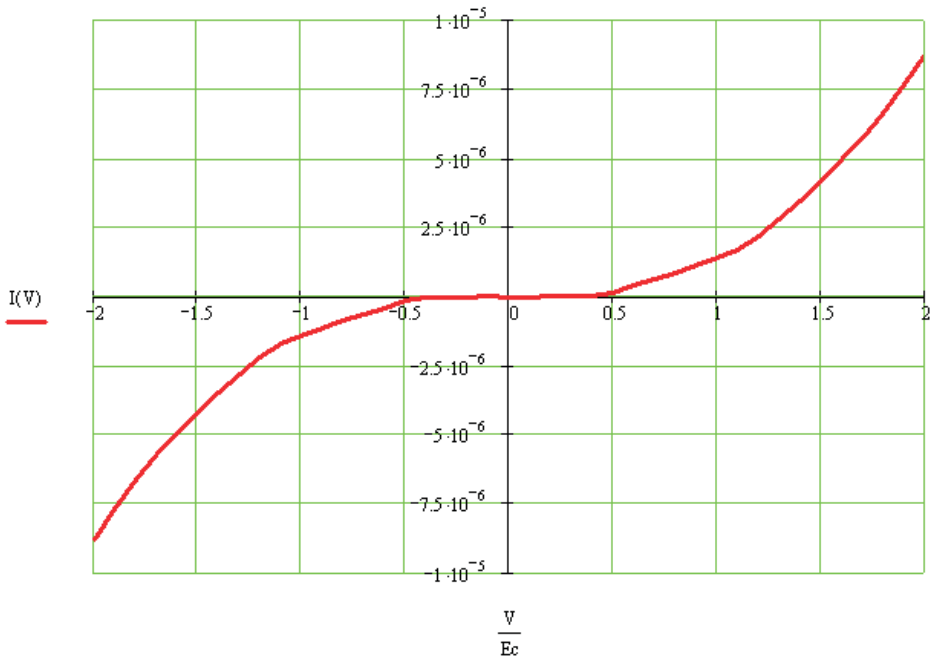


Рис. 5.31. MathCard-SET-2(1)

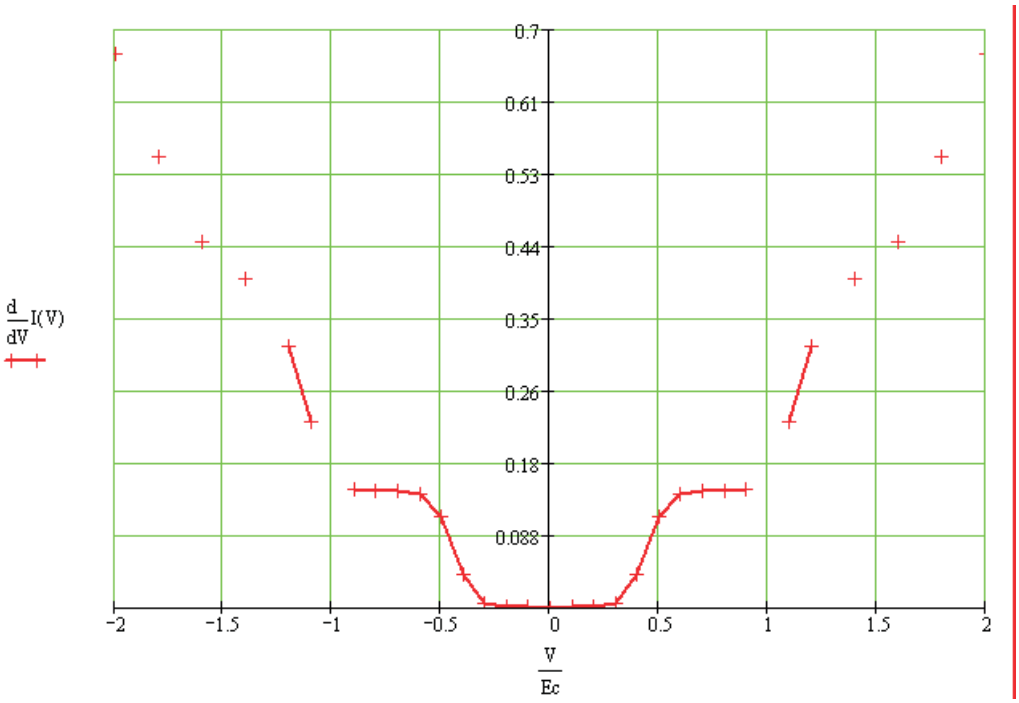


Рис. 5.32. MathCard-SET-2(2)

Розділ 6

Спектроскопія низькорозмірних систем

6.1 Екситони в напівпровідниках

Найпростіше збудження електронної системи напівпровідника виникає при переході електрона з валентної зони у зону провідності. При цьому у валентній зоні залишається дірка. Електрон і дірка притягаються за рахунок кулонівської взаємодії і можуть утворити квазічастинку, схожу на атом водню, чи, точніше, на позитроній, оскільки обидві частинки легкі. Ця квазічастинка, яка складається з електрона і дірки, називається *екситоном Ваньє-Мотта* або *екситон великого радіуса*. Розміри екситона 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 ϵ раз, де ϵ – діелектрична проникність матеріалу.

Атоми або молекули кристала є диполями, які існують або самі по собі, або виникають під дією електричного поля, яке зсуває різнойменні заряди. Диполі намагаються повернутися так, щоб біля позитивної дірки утворилася екрануюча “шуба” з негативних зарядів, а біля негативних електронів – “шуба” з позитивних зарядів. Отже, відбувається ослаблення кулонівської взаємодії між електроном і діркою, які знаходяться на відстані r, сила притягання: $F = e^2/\epsilon r^2$. Для напівпровідників характерні значення $\epsilon > 10$. *Екситоном малого радіуса* (*екситоном Френкеля*) називають зв’я-

заний стан електрона і дірки, які розміщені поблизу одного атома чи молекули [203, 204]. Екситони Френкеля характерні для молекулярних кристалів. Рух екситона Френкеля визначається передачею збудження від одного атома (чи молекули) до іншого. При цьому радіус збудженого стану (радіус екситона Френкеля) приблизно дорівнює розміру атома. Тому екситони Ваньє–Мотта є зв'язаними станами електрона і дірки, які можуть знаходитися на різних вузлах кристалічної ґратки, а екситони Френкеля можна представити як граничний випадок екситонів Ваньє–Мотта, якщо електрон і дірка розміщені на одному вузлі. Екситони Френкеля існують і в біологічних структурах поза кристалічного упорядкування.

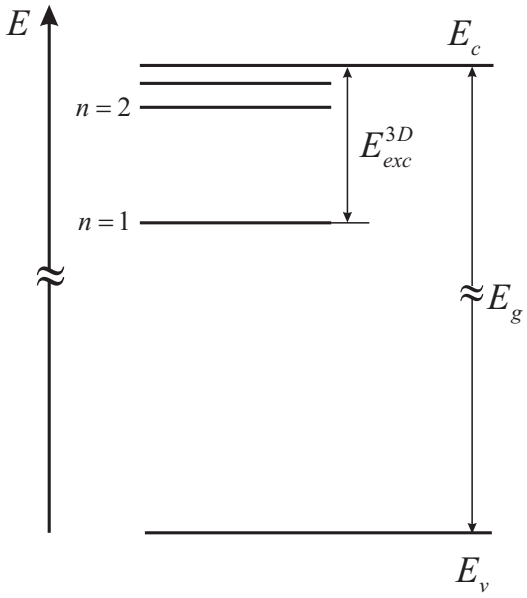


Рис. 6.1. Рівні енергії екситона

Хоча екситон складається з електрона і дірки, його можна вважати елементарною частинкою в тих випадках, коли енергія взаємодії електрона і дірки того ж порядку, що й енергія їхнього руху, а енергія взаємодії між двома екситонами мала порівняно з енергією кожного з 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, зу-

мовлені поглинанням і випромінюванням екситонів. Екситонні рівні енергії розміщені усередині забороненої зони поблизу дна зони провідності (рис. 6.1). Спектри поглинання містять воднеподібну серію ліній. Проте зареєструвати такі спектри, як правило, можна лише в напівпровідниках, які містять мало дефектів і домішок при глибокому охолодженні кристалів до гелієвих температур.

При взаємодії екситонів з фотонами виникають нові квазічастинки і змішані екситон-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 переносу енергії електронного збудження в кристалі, вони зумовлюють особливості оптичних спектрів напівпровідників в області екситонних смуг та ін.

При малих концентраціях екситони поводяться в кристалі подібно газу квазічастинок. Їх взаємодія стає істотною при великих концентраціях. Можливе утворення зв'язаного стану двох екситонів – екситонної молекули (біекситона). Однак, на відміну від молекули водню, енергія дисоціації біекситона значно менша, ніж його енергія зв'язку (ефективні маси електронів і дірок у напівпровідниках одного порядку). При підвищенні 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 в таких напівпровідниках, як Ge і Si, визначається появою нової широкої лінії люмінесценції, зсунутої убік зменшення енергії фотона. Електронно-діркові краплі мають деякі цікаві властивості: високу густину електронів і дірок при малій (середній по об'єму) концентрації, велику рухливість в неоднорідних полях і т.п.

У випадку малих концентрацій екситон, що складається з двох ферміонів (електрона провідності і дірки), можна розглядати як бозон. Це означає, що можлива бозе-ейнштейнівська конденсація екситонів (накопичення їх великої кількості на самому нижньому енергетичному рівні). Бозе-ейнштейнівська конденсація може призвести до існування в кристалі незатухаючих потоків енергії. Проте на відміну від надтекучого рідкого гелію чи надпровідника, надтекучий потік екситонів може існувати не як завгодно довго, а лише протягом часу життя екситонів.

Спектр екситонів аналізують розв'язком рівняння Шредінгера для електрона і дірки, що рухаються у періодичному полі кристала і взаємодіють один з одним за законом Кулона. При цьому можна показати, що екситон рухається як вільна частинка з масою $M = m_e^* + m_h^*$, де m_e^*, m_h^* – ефективні маси електрона, дірки. В той же час 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 електрон-діркової пари).

Енергія зв'язку екситона, тобто енергія, необхідна для того, щоб розірвати екситон на електрон і дірку

$$E_{\text{exc}}^{\text{3D}} = \frac{e^4 m_{e,h}^*}{2\epsilon^2 \hbar^2} \equiv \frac{e^2}{2\epsilon a_{\text{exc}}}, \tag{6.1}$$

де

$$a_{\text{exc}} = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_{e,h}^*} \tag{6.2}$$

– ефективний (чи борівський) радіус екситона, індекс 3D указує на можливість для екситона рухатися у будь-якому напрямку. Як і для атома водню, енергетичний спектр екситона можна представити як

$$E_n^{\text{3D}} = -E_{\text{exc}}^{\text{3D}} \frac{1}{n^2}, \tag{6.3}$$

де n – ціле число, а енергія відраховується від дна зони провідності.

Оскільки у більшості напівпровідників ефективна маса електрона приблизно на порядок менша маси вільного електрона, з (6.1) випливає, що екситони в напівпровідниках - досить розряджені квазічастинки. Для них енергія зв'язку в тисячі разів менша, ніж енергія зв'язку електрона в атомі водню (13,5 еВ). Ефективний радіус екситонів у напівпровідниках у сотні разів перевищує радіус Бора для атому водню. Так для кристала GaAs: $E_{\text{exc}}^{\text{3D}} = 4,2$ меВ, $a_{\text{exc}} = 15$ нм.

Малі значення енергії зв'язку екситонів у напівпровідниках ускладнюють спостереження екситонних переходів при T = 300 К, оскільки середня теплова енергія ~ 30 меВ. Крім того, ефективність поглинання і заломлення світла на частоті екситонного переходу (сила осцилятора екситонного переходу) мала через великі значення ефективного радіуса екситона.

Отже, дві обставини ускладнюють створення напівпровідникових приладів, що могли б працювати на екситонних переходах [22]:

1) мала енергія зв'язку екситонів і розпад екситонів при кімнатній температурі для більшості напівпровідників;

2) внесок екситонних станів в оптичні константи напівпровідників малий через великі значення екситонних радіусів (маленькі сили осциляторів екситонних переходів).

Частково збільшити енергію зв'язку екситонів можна в низькорозмірних структурах, тобто в структурах, лінійні розміри яких порівняні з a_{exc}. При $l < a_{\text{exc}}$ екситон не існує, оскільки невизначений його квазіімпульс. У випадку, якщо обмеження руху відбувається в одному напрямку (у шарі з поперечним розміром $d \ll a_{\text{exc}}$), екситон стає двовимірним і його енергетичний спектр

$$E_n^{\text{2D}} = -E_{\text{exc}}^{\text{3D}} \frac{1}{(n-1/2)^2}. \tag{6.4}$$

Отже, енергія зв'язку 2D екситона при $n = 1$ збільшується у 4 рази, а його ефективний радіус зменшується вдвічі порівняно з тривимірним випадком. У цьому випадку існує такий екситонний стан, у якому електрон і дірка взаємодіють не тільки електростатично, але і за допомогою поляризаційної взаємодії, яка може переважати.

В останні роки в фізиці напівпровідників намітилась різка зміна інтересів на користь гетеросистем зниженої розмірності. До них відносять квантові ями, квантові нитки і квантові точки, а також перехідні стани між ними (рис. 6.2). Змінюючи розмірність і регулюючи величину квантового обмеження, можна радикально змінювати енергетичний спектр системи. Це сприяє не тільки рішенню фундаментальних проблем квантової механіки і фізики напівпровідникових кристалів, але і створенню абсолютно нових напівпровідникових приладів. З'явився навіть термін "зонна інженерія" подібно до "генної інженерії" в біології для позначення штучного створення нових матеріалів із заданою зонною структурою або із заданим спектром електронних енергетичних рівнів.

Низькорозмірні системи стабілізують екситонні стани, роблячи їх стійкими в набагато більш широкому діапазоні температур і зовнішніх електричних полів. Енергія зв'язку і сила осцилятора екситонних станів в низькорозмірних системах істотно зростають, сприяючи практичній реалізації екситонних ефектів навіть при кімна-

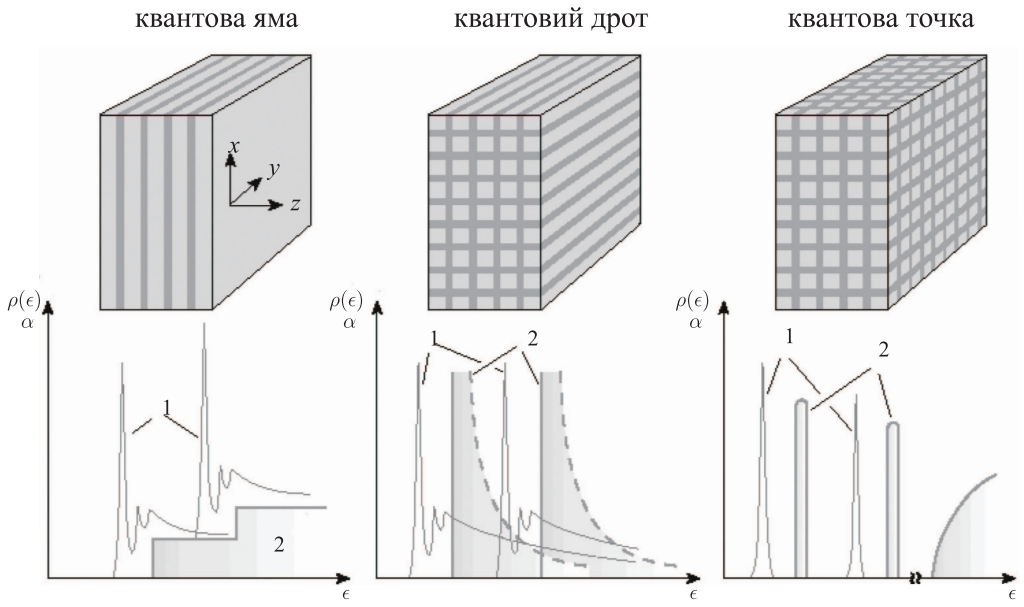


Рис. 6.2. Екситонне поглинання (*1*) і густина електронно-діркових станів (*2*) в низькорозмірних системах

тній температурі. Екситонна спектроскопія з могутнього дослідницького інструмента, що перетворює плавні і маловиразні спектри оптичних переходів між континуумом зонних станів у високочутливі й інформативні вузьколінійчасті спектри, почала перетворюватися й у джерело нових ідей і засобів напівпровідникового приладобудування. З'явилися оптичні модулятори, перемикачі та бістабільні елементи, оптичні транзистори і лазери, принцип дії яких базується на властивостях екситонного газу. Ці прилади відрізняються високою чутливістю до керуючого зовнішнього впливу.

Квантове обмеження реалізується у тих випадках, коли характерна квантова довжина носія заряду, яка визначається довжиною хвилі де Бройля чи розміром хвильової функції квазічастинки, стає рівною або меншою за відповідний розмір об'єкта.

Умову утворення квантової ями можна записати так: $L_z \leq a^*_{e,h}$. У випадку обмеженого руху об'єкта (квантовий провід) у двох напрямках, наприклад z і x, залишається лише один напрямок вільного руху, тоді як два інших квантуються. Умова утворення квантової нитки: $L_{z,x} \leq a^*_{e,h}$. Якщо обмежені всі три напрямки руху, то це квантова точка. На відміну від математичної точки вона може бути

значних розмірів і включати багато тисяч атомів. Умовою утворення квантової точки відповідно буде $L_{z,x,y} \leq a^*_{e,h}$.

Створення і дослідження низькорозмірних систем стало можливим завдяки розробці прецизійних методів виготовлення гетеропереходів. Товщина шарів при вирощуванні квантових ям і надґраток встановлюється з точністю до одного атомного моношару. Потім з них можуть бути виготовлені квантові нитки і точки методами фотолітографії, хімічного чи плазмового гравірування, а також окислюванням, дифузією чи імплантацією іонів певного матеріалу. Проте у випадку 0D структур найбільш ефективними виявилися методи, що базуються на самоорганізації зростаючого шару при відповідно підібраних умовах.

В нульмірних об'єктах густина станів відповідає дельта-функції. Характерно, що із збільшенням номера стану в 2D і 1D структурах хвости попередніх рівнів, перекриваючись, наближають загальну картину до тривимірної. В 0D ситуації суцільний фон густини станів може бути відсутнім аж до самої межі іонізації.

Як і в об'ємному випадку, міжзонне поглинання супроводжується утворенням екситонів. Причому, із зменшенням розмірності повне екранування кулонівської взаємодії принципово стає неможливим, що створює умови для утворення екситонів. Типовий спектр поглинання квантовими ямами однакової ширини, які повторюються багато разів, з відносно широким бар'єром (так звані Multiple Quantum Wells – MQW), є послідовністю екситонних максимумів, зв'язаних енергіями зв'язку $E_n^{\mathrm{3D}} < E_n(L_z) < E_n^{\mathrm{2D}}$ з відповідними сходинками густини станів.

Якщо маса дірки стає меншою за масу електрона зі збільшенням L_z, стає ймовірною ситуація, при якій $a_{\mathrm{exc}} > L_z > a^*_{e,h}$ (радіус екситона завжди більший борівських радіусів електрона і дірки, оскільки зведена маса електрона і дірки завжди менша обох мас окремо). Тоді можливе квантування енергії екситона як цілого, але у виразі для енергії ефективну масу слід замінити на трансляційну масу екситона $M = m^*_e + m^*_h$. Характерна структура власне екситонного квантування спостерігається аж до розмірів $L_z \gg a_{\mathrm{exc}}$, коли ефекти квантування електронів і дірок окремо вже несуттєві.

6.2 Екситони в структурах із квантовими ямами

Квантові ями – це планарні гетероструктури, в яких нанометрових розмірів шар одного напівпровідника розміщений між більш товстими шарами іншого. Наприклад, в гетероструктурі $Al_xGa_{1-x}As$-GaAs, де x – атомна концентрація алюмінію, ширина забороненої зони внутрішнього шару GaAs менша 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).

Енергетичний спектр системи визначає її відгук на зовнішнє електромагнітне збурювання. Так в атомах і молекулах оптичні спектри випромінювання і поглинання складаються з різких ліній, і сукупність цих ліній є характерною лише для даного атома чи молекули.

Один з найпростіших збуджених станів кристала можна представити 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 валентній зоні, також приймаючи участь у перенесенні енергії збудження, переносить позитивний заряд. Електрон і дірка можуть змінювати свої квазіімпульси в залежності від роду взаємодій в системі. Їхнє поводження, наприклад у зовнішньому електричному полі, істотно залежить від взаємодії між електронами й іонами всього кристала. Для опису руху зарядів у кристалі вводять так звані ефективні маси електрона і дірки. Структура валентної зони припускає наявність двох сортів дірок – так званих важких і легких дірок з відповідними ефективними масами m_{HH} і m_{LH}.

Перехід електрона провідності на вакантне місце у валентній зоні (анігіляція електрона і дірки) супроводжується випромінюванням кванта світла з частотою $\omega_n = E_{\mathrm{g}}/\hbar$. Наявність таких збуджених станів, як екситони Ваньє, є причиною появи в оптичних спектрах

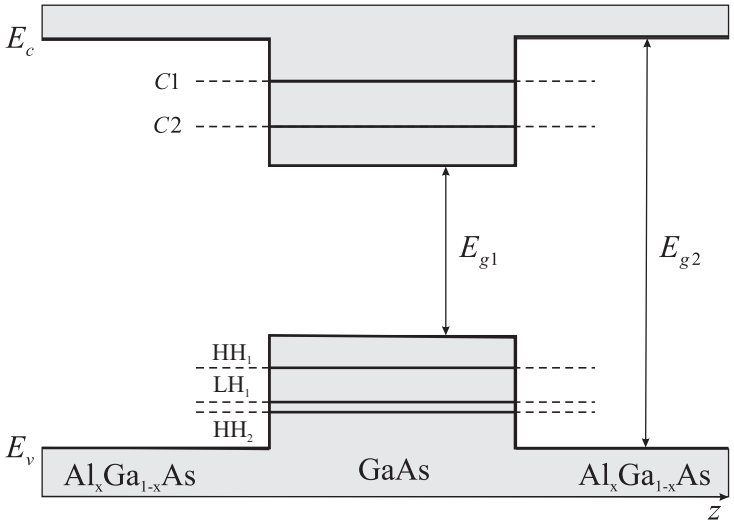


Рис. 6.3. Схема підзон розмірного квантування в гетероструктурах з квантовою ямою

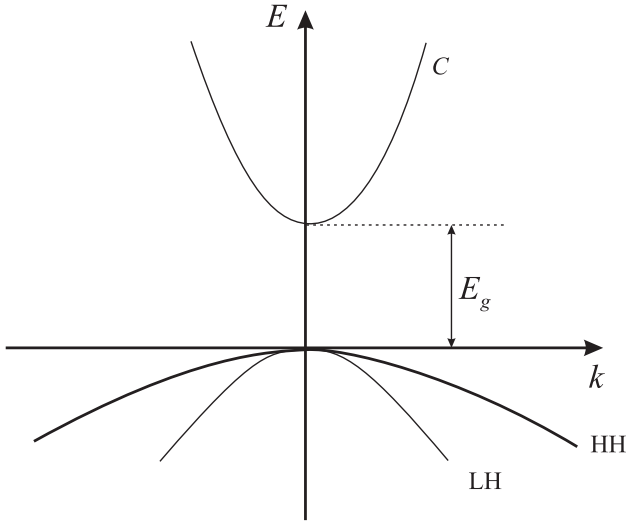


Рис. 6.4. Залежність енергії від хвильового числа: зона провідності (*S*) і валентні зони важких (*HH*) і легких (*LH*) дірок для $k \leq \pi/a$

випромінювання і поглинання напівпровідників досить різких піків при $\omega_n < E_n^{3D}/\hbar$. Зокрема, може проявлятися воднеподібна серія піків при частотах

$$\omega_n = E_n^{3D}/\hbar. \tag{6.5}$$

При $n \to \infty$ ця серія сходиться до $\omega_n = E_g/\hbar$. В реальних напівпровідниках випромінювання і поглинання на частотах ω_n звичайно має

місце 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. Екситонні лінії (6.5) в оптичних спектрах при кімнатній температурі, природно, відсутні. Спостереження таких ліній в наноструктурах ставить насамперед питання про енергію зв'язку екситону в низькорозмірних системах.

Порівняно нескладно отримати точне рішення задачі для 2D екситона Ваньє. Енергетичний спектр 2D екситона має вигляд (6.2). Подальше зниження розмірності системи до одиниці призводить до досить значного результату: серія рівнів (6.2) зберігається, проте з неї випадає нижній рівень, енергія якого наближається до $-\infty$. Це означає, що в 1D системах екситонів Ваньє фактично не існує, причиною цього є дуже швидке зростання величини енергії взаємодії електрона і дірки при $r \to 0$.

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 призводить до неоднорідної поляризації структури. Виявляється, що при $r \ll d$ має місце логарифмічна залежність енергії взаємодії від відстані:

$$U(r) = \frac{2e^2}{\epsilon d} \ln \frac{d}{r} + \text{const}, \tag{6.6}$$

де ϵ – діелектрична проникність матеріалу квантової ями. Отже, на маленьких відстанях взаємодія внаслідок конфайнмента й електричної неоднорідності структури істотно відрізняється від однорідного, що позначається на величині енергії зв'язку 2D-екситона в основному ($n = 1$) стані:

$$E_1 = \frac{e^2}{\epsilon d} \left[\ln \left(\left(\frac{\epsilon}{\epsilon'} \right)^2 \frac{d}{a_{\text{exc}}} \right) + \text{const} \right], \tag{6.7}$$

де ϵ' - діелектрична проникність бар'єрних шарів.

Характерно, що ефективний борівський радіус екситона набагато більший ширини квантової ями: $a_{\text{exc}} \gg d$. При виконанні цієї нерівності логарифм у рівнянні (6.7) приймає великі значення, і

енергія основного стану екситона в квантовій ямі істотно відрізняється від значення з (6.2). При $\epsilon' \ll \epsilon$ може виявитися, що $|E_1| > |E_1^{2D}|$, оскільки тунельне проникнення електрона і дірки в області бар'єрних шарів з маленькою діелектричною проникністю призводить до ефективного збільшення їх кулонівської взаємодії.

Порівнюючи результати, отримані для 3D і 2D екситонів, зі значеннями енергії зв'язку, визначеними з оптичних експериментів у реальних структурах із квантовими ямами, можна переконатися в тому, що поводження екситонів в таких структурах не може бути задовільно описане на базі простих 3D чи 2D моделей. Властивості реального екситона відповідають проміжному стану між властивостями 3D і 2D екситонів. Можна припустити, що ці властивості відповідають екситону, розміщеному в деякому просторі дробової розмірності α, причому $2 < \alpha < 3$. Енергетичний спектр зв'язаних станів має вигляд:

$$E_n^{\alpha 3D} = -\frac{E_n^{3D}}{\left(n - \frac{\alpha-3}{3}\right)^2}. \tag{6.8}$$

На жаль, не існує фізично обґрунтованого способу вибору величини α для конкретної структури з квантовою ямою. Досить вдалим є припущення, що α може бути пов'язане з безрозмірним параметром γ, який визначається відношенням середньої відстані між електроном і діркою уздовж осі z до ефективного боровського радіусу екситона. У 3D просторі $\gamma \to \infty$, а в 2D-просторі - $\gamma \to 0$.

Можна запропонувати простий вираз для дробової розмірності, що відповідає граничним випадкам $\alpha = 3 - \exp(-\gamma)$. Оскільки γ залежить від ширини d квантової ями, то можна побудувати залежність енергії зв'язку екситона від d (рис. 6.5). При $d \to \infty$ 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 $d \to 0$ зменшення енергії зв'язку зумовлене тим, що при зменшенні d електрон і дірка локалізовані, в основному, в областях бар'єрних шарів, тому енергія зв'язку наближається до 3D значення, характерного для матеріалу бар'єрів.

Однак екситонні спектри реальних напівпровідникових наноструктур значно більш складні. Наявність потенціалу, що забезпечує конфайнмент електронів і дірок і розмірне квантування їх енергетичного спектра, призводить до того, що, наприклад, у стру-

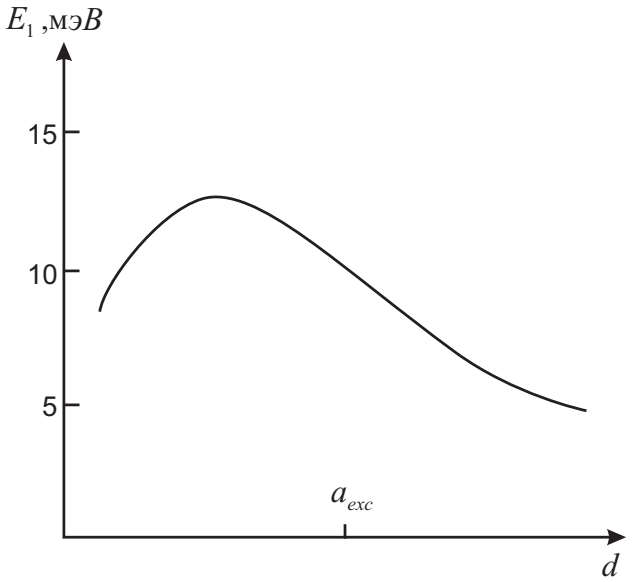


Рис. 6.5. Енергія зв'язку екситона в основному стані як функція ширини квантової ями

ктурі з квантовою ямою кожна з енергетичних зон розпадається на систему 2D підзон.

Імовірно, що у квантовій ямі повинні 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. 6.4). Дійсно, в оптичних спектрах ідеальних наноструктур спостерігається до десятка екситонних серій, кожну з яких можна упевнено віднести до екситонів зазначених типів, незважаючи на те, що підзони легких і важких дірок не є повністю незалежними.

Взаємозв'язок *HH*- і *LH*-підзон, так зване змішування станів важких і легких дірок, що підсилюється зі зростанням квазіімпульсу дірки, призводить до того, що 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 з 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 вза-

ємодії електрона і дірки в цьому випадку призводить до відносного 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. Збудження дірок у таких підзонах може призводити до їхнього взаємного притягання, наслідком якого є утворення зв'язаних станів.

Подібний екситон, на відміну від звичайного електрично нейтрального, має позитивний заряд, рівний за величиною подвоєному елементарному заряду. В оптичних спектрах йому може відповідати серія, яка, однак, сходиться не в фіолетову, а в червону область спектра, тобто в область менших частот. Такий ефект не є особливою властивістю наноструктур: так звана зворотна воднеподібна серія спостерігалася на кристалах йодистого вісмуту і була інтерпретована саме як наслідок виникнення зв'язаних станів двох дірок чи двох електронів.

І експеримент і теорія показують, що максимальне значення енергії зв'язку екситона істотно не перевищує 10 меВ, тому властивість екситонних спектрів наноструктур виявлятися аж до кімнатної температури вимагає відповідного пояснення. Екситон – квазічастинка, однією з найважливіших характеристик якої є час життя. Можливо у помітному зростанні часу його життя в ідеальних наноструктурах слід шукати причину цього ефекту. Збільшення часу життя може бути пов'язано з високим ступенем атомного упорядкування і відносно маленьким вмістом домішок в області квантової ями, а також з придушенням (через квазідвумірний 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 екситона. Рух екситона в межах кожного острівця є вільним, а час його життя обмежується лише взаємодією з тепловими коливаннями. В результаті час вільного пробігу екситона може виявитися більшим за час, необхідний для випромінювання кванта світла $\tau \sim 10^{-8}...10^{-7}$ с.

Острівцевий характер гетеромежі припускає наявність в одній і

тій же 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 розрізнятися. Зокрема, при такій зміні товщини зведена маса пари для однієї з 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, у тому числі визначення їх геометричних розмірів.

6.3 Екситон у надгратках, нитках і точках

Надґраткою (superlattice) називають гетеросистему з численними квантовими ямами, бар'єри яких тунельнопрозорі для електронів (дірок). Як правило, це вимагає товщини бар'єрів в декілька нанометрів. У випадку надґратки транспортування носіїв струму стає можливим як уздовж, так і поперек шарів. Проте зонна структура системи повністю перебудовується і більше не еквівалентна ні структурі рівнів квантової ями, ні структурі вихідних матеріалів ями і бар'єрів.

З'являються нові заборонені і дозволені міні-зони, ширина дозволених міні-зон зростає, а заборонених – падає зі зменшенням ширини бар'єрів і збільшенням енергії і номера рівня n. Цікаво, що густина станів також втрачає простий східчастий характер. 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 положення не обмежується низькоенергетичним краєм кожної міні-зони, він може вибирати й іншу особливу точку зонної структури. Енергія зв'язку екситона в надґратці на краях міні-зон зменшується 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, періодично повторю-

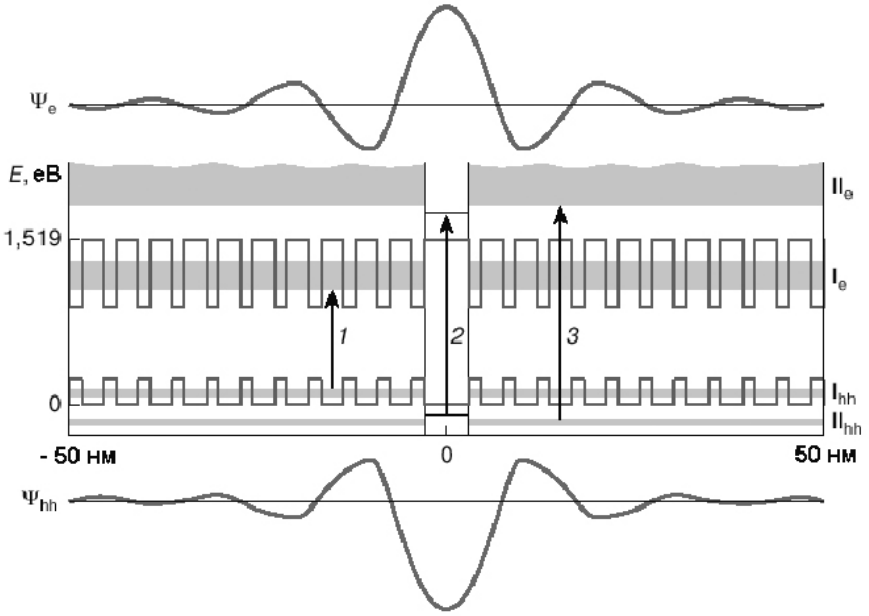


Рис. 6.6. Фрагмент надґратки з періодично повторюваним розширеним бар'єром (у центрі), створеної на базі гетеросистем $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ з дотриманням умови бреггівської локалізації електронних хвильових функцій над бар'єром. Верхня і нижня криві – хвильові функції локалізованих електронів і дірок. Вертикальними стрілками показані оптичні переходи в екситонні стани: *1*, *3* – між краями перших і других міні-зон, відповідно, *2* – переходи між надбар'єрними локалізованими станами електрона і дірки

ваний збій у вигляді розширеного бар'єра може призводити до виникнення домішкового рівня в забороненій міні-зоні, яка може знаходитися на місці колишнього суцільного спектра дозволених станів матеріалу бар'єра.

Ефект може бути істотно підсилений, якщо розміри елементів надґратки підібрані так, щоб задовольнити бреггівським умовам відбиття на відрізках надґратки, які оточують бар'єр. Це призводить до сильної локалізації електронної хвильової функції в надбар'єрній області оточення.

Екситон у квантових нитках подібний до екситона в об'ємному кристалі за наявності сильного магнітного поля. У цьому випадку поперечним розміром (радіусом) нитки є магнітна довжина $\lambda = (e2\pi\hbar/c)^{1/2}$, а всі збуджені стани двічі вироджені внаслідок симетрії.

Першим видом об'єктів, продуктивним при дослідженні квантових точок, виявилися мікрокристали напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ у склоподібній матриці. Мікрокристали практично сферичної форми отримували в результаті кристалізації відповідних компонентів, уведених у силікатне скло при його охолодженні 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 спостерігався спектр люмінесценції щодо маленької ділянки зразка, що включає мінімальну кількість мікрокристалів. Встановлено, що широка лінія, утворена сукупністю мікрокристалів з невеликим розкидом радіусів, при зменшенні розмірів кристалів заміняється 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 екситона, то

$$E_{l,n} = E_{\mathrm{g}} + \frac{\hbar^2}{2m^*_{e,h}a^2}\beta_{l,n}, \tag{6.9}$$

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:

$$E_{0,1} = E_{\mathrm{g}} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*_{e,h}a^2}. \tag{6.10}$$

Врахування кулонівської взаємодії призводить до *червоного* зсуву ліній. Однак екситонні поправки до положень спектральних ліній стають несуттєвими при дуже маленьких радіусах мікрокристалів.

При виконанні другої умови короткохвильовий зсув ліній розмірного квантування стає незначним, і спектр може змінитися тільки внаслідок квантування екситона як цілого, якщо для основного

стану $n = 1$:

$$E_{0,1} = E_{\mathrm{g}} - E_n^{\mathrm{3D}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2}. \tag{6.11}$$

Типовий вигляд спектрів поглинання нанокристалами Cd різних середніх радіусів наведено на рис. 6.7. Видно, що при одній і тій же кількості напівпровідникового компонента в склі край поглинання зсувається більш ніж на 1 еВ при зменшенні радіуса a від 32 до 1,2 нм. За рахунок розмірного квантування колір скляного бруска з мікрокристалами Cd змінюється від цілком прозорого (1,2 нм) до густо-червоного (32 нм).

Уявлення про екситони важливі для всіх міжзонних оптичних процесів, які протікають 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 збільшуються зі зниженням розмірності системи. Підкреслимо, що енергія зв'язку екситонів обернено пропорційна першій степені найменшого розміру системи. Однак виникають проблеми, пов'язані із застосуванням при обчисленні енергії зв'язку статичної діелектричної проникності кристала і навіть ефективної маси.

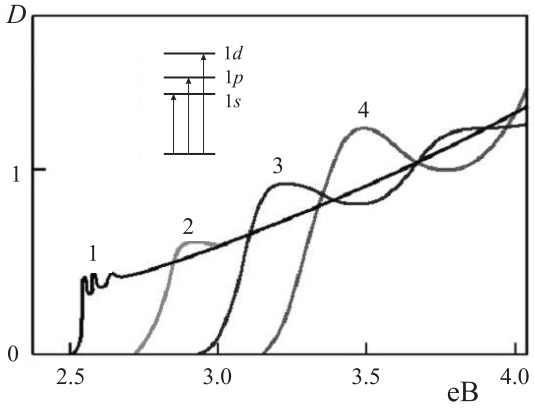


Рис. 6.7. Спектри оптичної густини D зразків, що містять нанокристали Cd різних радіусів: *1* – 32; *2* – 2,3; *3* – 1,5; *4* – 1,2 нм

Відзначимо, що діелектрична проникність – поняття макроскопічне, а ефективна маса є властивістю кристала. Причому досвід експериментального дослідження показує, що ці поняття можна за-

стосовувати починаючи вже з декількох сталих ґратки, тобто при радіусах мікрокристалів в 1 нм. Характерно, що при дуже малих розмірах набирає сили і стає важливим таке відносно слабке явище, як обмінна взаємодія, енергія якої обернено пропорційна кубу розміру мікрокристала. Більш важливими стають також процеси утворення екситонних молекул – біекситонів і т.п.

Мала 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'єру, зумовлені, насамперед, великими значеннями діелектричної проникності напівпровідника. В наноструктурах, що складаються з напівпровідника і діелектрика, можна отримати значне підсилення взаємодії між електроном і діркою усередині напівпровідникового шару чи нитки. Цю обставину можна пояснити за допомогою силових ліній електричного поля (рис. 6.8).

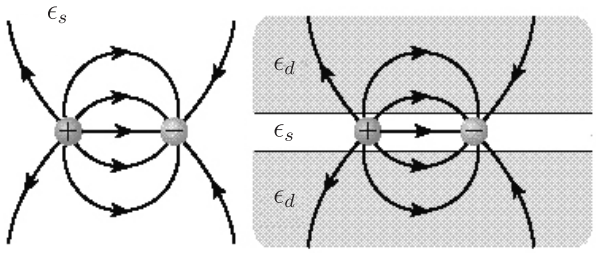


Рис. 6.8. Розподіл силових ліній електричного поля для екситона в квантовій нитці, оточеній діелектриком

Для тонкого напівпровідникового шару чи нитки, оточених діелектриком, більшість силових ліній проходить через діелектрик, діелектрична проникність якого $\epsilon_d \ll \epsilon_s$. У граничному випадку дуже тонких квантових ниток 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 знаходяться в напівпровідниковому 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 екситона зменшується як $(d_s/a_{\rm exc}^{\rm 3D})^{8/3}$. При цьому збільшується ймовірність поглинання і випромінювання на частоті екситонного переходу. Результати вимірювань енергії екситонних переходів у напівпровідникових квантових нитках GaAs, CdSe діаметром 4...6 нм, кристалізованих у прозорих щільноупакованих діелектричних нанотрубках хризотил азбесту, знаходяться в кількісному узгодженні з розрахунковими. У рамках моделі, крім збільшення енергії зв'язку екситонів за рахунок розмірного квантування, враховане діелектричне підсилення екситонів, що виникає за рахунок значної різниці у величинах діелектричної проникності напівпровідника і діелектрика.

Отже, розвинуті нові технологічні методи дали можливість створювати прилади, дія яких визначається фізичними процесами з домінуючою роллю екситонів. Проте на шляху створення наноструктур напівпровідник-діелектрик і приладів на їх основі слід подолати технологічні труднощі з отримання оточених діелектриком тонких напівпровідникових шарів з однорідною товщиною і ниток з маленькою дисперсією поперечних розмірів.

6.4 Інженерія: самоорганізація квантових точок

Використання напівпровідників у різних пристроях ґрунтується на можливості змінювати концентрацію електронів чи дірок легіюванням – уведенням домішкових атомів. У зв'язку з цим необхідна розробка способів контролю фізико-хімічних властивостей напівпровідникових наноструктур. На перший погляд, здійснити це можна за рахунок усе того ж легіювання. Однак наночастинки "опираються" додаванню в них домішок: з одного боку, мають місце процеси "самоочищення" нанокристалів від домішок, а з іншого – якщо домішки і вдається ввести, то навколо них кристалічна структура сильно спотворюється, що призводить до деградації електричних і магнітних характеристик нанокристалів. Показано, що проблеми з нанолегіюванням полягають у фундаментальному розходженні ме-

ханізмів, регулюючих включення домішок в об'ємні матеріали і наночастинки. Якщо в макроскопічних твердих тілах ключову роль відіграють термодинамічні умови (саме вони накладають обмеження на граничну рівноважну концентрацію домішок), то в наноструктурах все визначається кінетикою, і, в першу чергу, - поверхневою кінетикою. Відповідно до розвинутої авторами теорії, підтвердженої ними експериментально, домішка може потрапити усередину нанокристала тільки в тому випадку, коли вона здатна закріпитися на його поверхні протягом часу, достатнього для формування нового поверхневого шару. Тому, на відміну від об'ємних зразків, на перший план виходить не рівноважна термічна дифузія домішкових атомів, а сила їх зчеплення з тими чи іншими гранями зростаючого нанокристала, яка кількісно характеризується величиною енергії зв'язку. Ґрунтуючись на результатах своїх розрахунків і варіюючи відповідну орієнтацію граней (змінюючи хімічний склад розчину), автори виготовили нанокристали CdSe, леговані Mn, чого раніше зробити нікому не вдавалося. Зазначена робота може сприяти створенню нових типів напівпровідникових наноструктур для різних галузей – від сонячних батарей до спінтроніки.

Розглянемо ефект розмірного квантування на прикладі гетероструктури з квантовою ямою, утвореною проникненням тонкого ($L \sim 1...10$ нм) шару твердого розчину $In_xGa_{1-x}As$ у відносно товстий (1 мкм) шар GaAs. Ширина забороненої зони $E_g(x)$ твердого розчину $In_xGa_{1-x}As$ менша за ширину забороненої зони GaAs 1,43 еВ і лінійно зменшується зі зростанням x до значення 0,36 еВ у InAs. На межі цих матеріалів виникає гетероперехід (рис. 6.9*а*), в якому розриви зони провідності і валентної зони утворюють просторово сполучені потенціальні ями для електронів і дірок, відповідно.

Принциповою відмінністю енергетичного спектра квантової точки від спектра квантової ями є те, що він повністю дискретний. При розрахунку спектра розмірного квантування реальних квантових ям і точок $In_xGa_{1-x}As$-GaAs необхідно враховувати кінцеву глибину потенціальної ями, яка визначається розривами зон на гетеромежі і не перевищує 0,7 еВ, і механічну напруженість, що виникає внаслідок різниці сталих ґратки $In_xGa_{1-x}As$ і GaAs, і є причиною важливих змін енергетичного спектра електронів і дірок. На спектр квантової точки впливають розміри і форма потенціальної

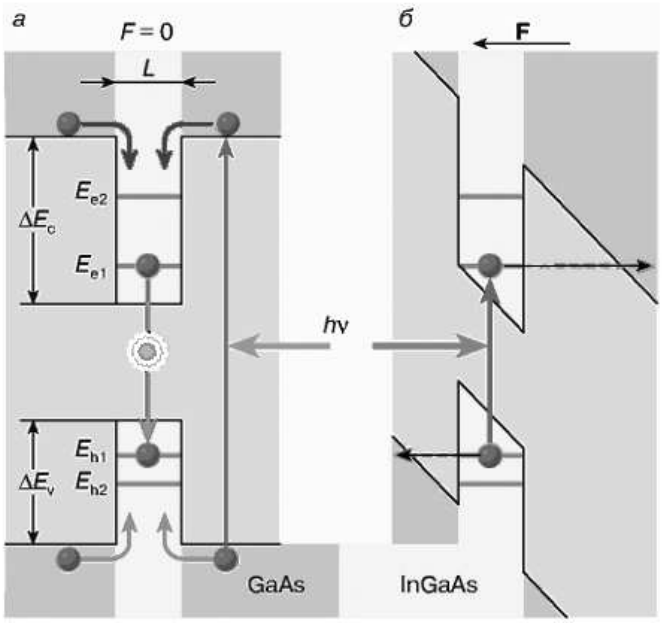


Рис. 6.9. Енергетичні діаграми квантової ями (точки) без поля (*а*) і в електричному полі (*б*), напрямок якого показує стрілка **F**, з ілюстрацією механізмів фотолюмінесценції (*а*) і фотоелектричної чутливості (*б*) гетероструктур

ями, які визначаються розмірами, формою кластерів, розподілом хімічного складу усередині них, а також деякі інші фактори. В реальних квантових ямах і точках звичайно реалізується невелика кількість рівнів енергії.

Вважалося, що через розходження сталих ґратки більш ніж на 0,1% неможливо отримати ідеальний гетероперехід, оскільки в місці з'єднання ґраток утворюються дефекти у вигляді дислокацій невідповідності. Пізніше було з'ясовано, що і при відносно великій невідповідності ґраток можна вирощувати бездислокаційні гетерошари і гетерокластери, якщо їхні розміри не перевищують певних критичних значень, які залежать від ступеня невідповідності. В кристалічній ґратці досить тонких шарів і не дуже великих кластерів виникають механічні напруження, що викликають пружну деформацію, яка забезпечує бездефектне (когерентне) з'єднання двох ґраток. Внаслідок різниці сталих ґраток $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ цих матеріалів стає можливим утворення самоорганізованих квантових

точок.

Існують граничні розміри кластерів, при яких вони виявляють квантові властивості. Мінімальний розмір визначається умовою існування в квантовій точці хоча б одного рівня. Максимальний розмір визначається умовою, щоб дистанція між першим і другим рівнями в квантовій точці була більшою за енергію теплового руху носіїв заряду. Крім того, максимальний розмір кластерів обмежений вимогою відсутності дислокацій. З експериментальних даних відомо, що квантові точки InAs/GaAs пірамідальної форми можуть досягати 50 нм в основі і 10 нм у висоту.

Існує природний процес самоорганізації твердотільних наноструктур. Під самоорганізацією розуміють мимовільне виникнення упорядкованих макроскопічних структур з менш упорядкованого середовища. В основі процесу самоорганізації лежить властивість нерівноважних фізичних систем при наближенні до термодинамічної рівноваги переходити у стан, в якому вільна енергія системи мінімальна.

Припустимо, що на поверхні монокристала з матеріалу А осаджений тонкий однорідний шар матеріалу В. Якщо температура і тривалість витримки системи забезпечують установлення термодинамічної рівноваги, то в шарі В виникне атомна структура і він набуде форми, яка забезпечує мінімальність вільної енергії системи. Найважливішими факторами, які визначають напрямок і кінцевий результат процесу самоорганізації, є: неузгодженість сталих ґратки А і В, яка створює пружні напруження в системі і підвищує її внутрішню енергію; товщина шару; вільні енергії підкладинки, межі розділу і осадженого шару, граней і ребер кристалічних кластерів, які можуть утворитися, і т.п. При певних значеннях параметрів може утворитися однорідний за структурою і товщиною шар матеріалу В, який повторює структуру підкладинки (епітаксійний шар). При інших – може виявитися, що енергетично вигідніше, щоб матеріал В утворив масив напружених тривимірних кластерів певних розмірів і форми, або зібрався в один великий кластер.

Експериментально встановлено, що при осадженні з парової фази спостерігаються три типи початкової стадії нарощування шару:

1) пошарове (двовимірне) нарощування шару. Воно відбувається, якщо матеріал В змочує підкладинку і його стала ґратки мало

відрізняється від сталої ґратки матеріалу A;

2) острівцеве (тривимірне) зростання шару. Воно має місце при поганому змочуванні;

3) проміжний механізм росту (механізм Странського і Крастанова), коли спочатку відбувається пошарове нарощування шару B, а при деякій товщині шару переважає острівцеве зростання. Цей механізм спостерігається при наявності змочування і значній неузгодженості (у кілька відсотків) ґраток A і B.

Останній механізм використовується для отримання квантової точки у системі InGaAs/GaAs. Цим методом отримують однорідні за розмірами, бездефектні, напружені кластери InGaAs у матриці GaAs, які мають властивості квантових точок.

В залежності від способу й умов вирощування квантові точки можуть мати пірамідальну, лінзоподібну й інші форми. На рис. 6.10 показано зафіксоване на атомно-силовому мікроскопі зображення шару квантових точок, отриманого методом газофазної епітаксії. Його аналіз показує, що квантові точки мають розмір в основі 40 нм, висоту 6 нм і поверхневу щільність $5 \cdot 10^9$ см$^{-2}$.

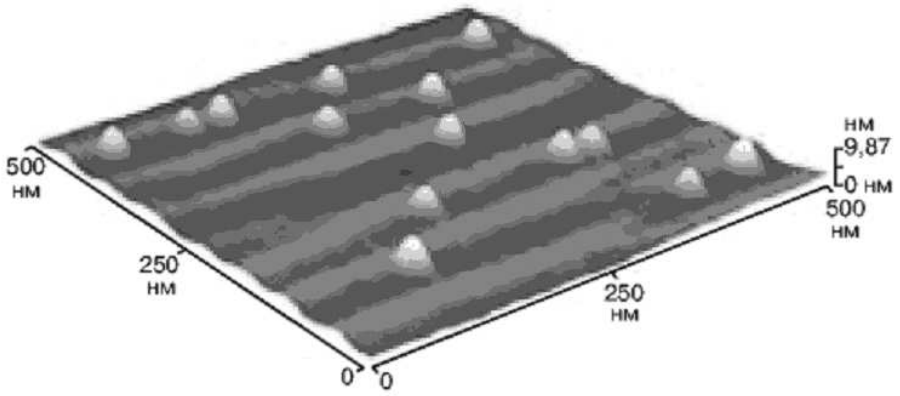


Рис. 6.10. Зображення поверхні шару квантових точок InAs/GaAs, отримане на атомно–силовому мікроскопі. Хвилеподібна поверхня – це сходинки на поверхні кристала GaAs, які утворилися внаслідок зрізу під кутом 3° до грані куба. Кластери InAs (квантові точки) ростуть на схилах сходинок

Енергетичний спектр квантової точки визначають методами фотолюмінесцентної чи фотоелектричної спектроскопії. Якби квантові точки мали однакові розміри, форму і хімічний склад, то їхні спектри випромінювання складалися б з однієї чи декількох вузьких ліній шириною менше 0,1 меВ, як лінії випромінювання в спектрах атомів. Внаслідок відмінності цих параметрів в різних точках спектр фотолюмінесценції характеризується досить широким піком – 50 меВ на половині висоти. За допомогою спеціальних прийомів вдалося отримати спектри від невеликої кількості точок і навіть одиночних точок. Вони дійсно складаються з дуже вузьких ліній.

Фотоелектричні спектри отримують при освітленні зразка монохроматичним випромінюванням у спектральній області поглинання квантових точок. Для виникнення фотоефекту шар квантових точок може бути вбудований в область сильного електричного поля поверхневого бар'єра чи p-n переходу. В електричному полі енергетичні зони нахиляються і потенціальна яма набуває характерного вигляду (рис. 6.9*б*). При цьому робота виходу електронів і дірок з потенціальної ями квантової точки зменшується. У досить сильному полі електрон і дірка можуть пройти крізь тонкий трикутний потенціальний бар'єр за допомогою тунельного ефекту без отримання додаткової енергії. Ззовні ями електрони і дірки направляються електричним полем бар'єра в різні боки, що призводить до появи фотосигналу у вимірювальному ланцюзі, спектральна залежність якого відображає енергетичний спектр гетероструктури.

Дискретну природу енергетичного спектра квантових точок гетероструктури InAs/GaAs видно зі спектрів (рис. 6.11). Енергія основного переходу $E_{e1} - E_{h1} = 0,91$ еВ (довжина хвилі 1,3 мкм). Ширина піка – приблизно 30 меВ, що є непоганим показником однорідності ансамблю точок. На спектрах видно також два переходи в збуджені стани квантової точки і поличку при $\hbar\omega = 1,35$ еВ, що відповідає випадку, коли шар змочується.

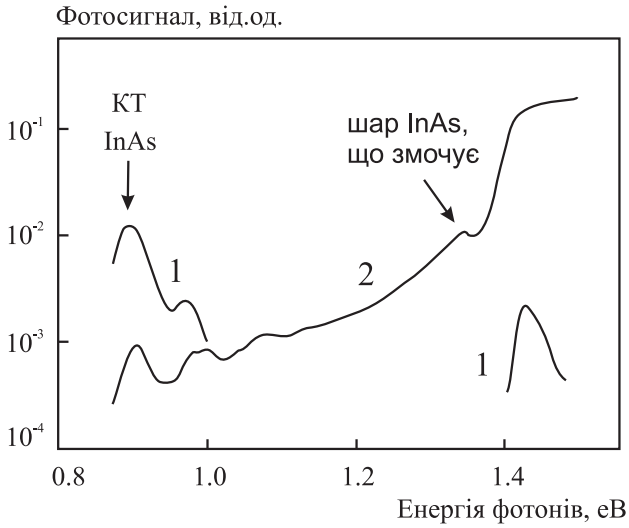


Рис. 6.11. Спектри фотолюмінесценції (*1*) і фотоелектричної чутливості (*2*) гетероструктури з квантовими точками InAs/GaAs. Інтенсивність випромінювання від квантової точки більш ніж у 1000 разів перевищує інтенсивність випромінювання від шару GaAs (пік при енергії фотонів 1,4 еВ, збільшений у 100 разів). На фотоелектричному спектрі, що відображає спектр оптичного поглинання структури, спостерігається зворотне співвідношення між значеннями фоточутливості від квантової точки і GaAs

6.5 Електромагнітне поглинання металевими квантовими точками

Оптичні вимірювання є традиційно одним із прямих способів спостереження властивостей металевих і напівпровідникових частинок малих розмірів. Розмірні залежності характеристик кластерів визначають властивості дисперсних середовищ, а їх дослідження важливе при розробці оптично ефективних покриттів. Наприклад, за допомогою гальмового випромінювання низькоенергетичних електронів на частинках конденсованої дисперсної фази в плазмі і на металевих кластерах можна проводити діагностику середовища.

Вимірювання інфрачервоного поглинання металевими частинками радіуса R = 1...10 нм в області частот $\tilde{\nu}$ = 10...100 см$^{-1}$ виявили аномалію, яка на декілька порядків перевищує оцінку електричного дипольного поглинання. В експериментах вимірювався коефіцієнт поглинання γ спеціально виготовлених діелектричних “пігуло-

к", 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 $\sigma(R,\tilde{\nu})$ – перетин поглинання хвилі частинкою.

З експериментальних даних, отриманих при температурі $T = 4{,}2$ К, за спеціальною методою виділені значення безрозмірного фактора поглинання $K_{\text{eff}} = \sigma(R,\tilde{\nu})/\pi R^2$ (рис. 6.12). Експериментальні залежності $K_{\text{eff}}(\nu)$ пояснюються наявністю "електрооптичного" ефекту, аналогічного ефекту Франца–Келдиша в напівпровідниках при наявності зовнішнього постійного електричного поля. Передбачалось, що роль зовнішнього поля, яке стимулює поглинання електромагнітної хвилі, виконує "власне" електричне поле поверхневого шару. Однак це поле, як відомо з розрахунків методом функціоналу 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 показують, що в поглинанні аномалії нема, 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 присвячена безліч теоретичних досліджень, передбачені розмірні та частотні залежності $\sigma(R,\tilde{\nu})$ виявилися сильно перебільшеними [5]. Це стосується, переважно, спроб виявити квантові ефекти в дипольному поглинанні. Для гелієвих температур квантуванням рівнів у частинках можна знехтувати вже при $R > 1{,}5$ нм (у всякому разі врахування квантування призведе до появи коефіцієнта 5...10, але не до зміни 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. Енергетика таких частинок може бути описана квазікласично. Квазікласичний підхід добре зарекомендував себе при описі фотоемісії з малих частинок срібла і золота, детально дослідженої експериментально.

Розглянемо поглинання інфрачервоного випромінювання малими частинками, розміри яких менші за довжину вільного пробігу еле-

ктронів у масивному металі (при кімнатній температурі для Al – це 30 нм) і набагато менші за довжину електромагнітної хвилі. У цьому випадку поле у масштабі частинки є однорідним, і для оцінок придатна теорія Мі [4, 12]. Перетин поглинання частинки визначається комплексними електричною α_e і магнітною α_m поляризовностями:

$$\sigma = \frac{4\pi w}{c}\Im(\alpha_e + \alpha_m), \tag{6.12}$$

де c – швидкість світла у вакуумі, а знак $\Im$ позначає уявну частину.

Для щільноупакованих сферичних частинок поверхня частинки має, принаймні, "шорсткість" атомного масштабу і дифузійне розсіювання електронів на стінках є фізично прийнятним. Ефективна частота зіткнень електронів у частинці дорівнює

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{v_{\text{F}}}{R}, \tag{6.13}$$

де τ_0 – час релаксації електрона у масивному металі, v_{F} – швидкість електронів на поверхні Фермі.

Оцінки показують, що для досліджуваних розмірів частинок при $T = 295$ K ефективна частота зіткнень визначається в однаковій мірі електрон–фононним розсіюванням в об'ємі і розсіюванням електрона на стінках, а при $T = 4$ K - тільки другим доданком у (6.13).

Вдалині від плазмового резонансу ($w \ll w_{\text{p}}$), використовуючи (6.12) і визначення діелектричної функції

$$\varepsilon = 1 - \frac{w_{\text{p}}^2}{[w^2 + \frac{iw}{\tau_{\text{eff}}}]},$$

маємо

$$K_{\text{eff}} = \frac{12\pi\tilde{\nu}^2 cR}{\sigma_D}\left(1 + \frac{16\pi^2 R^2\sigma_{\text{D}}^2}{90Ac^2}\right), \tag{6.14}$$

де σ_{D} – статична провідність Друде, $w_{\text{p}}^2 = 4\pi\bar{n}e^2/m$, $\bar{n}$ – концентрація електронів, коефіцієнт 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 [21].

Результат для $w\tau_{\text{eff}} \ll 1$ отриманий при розрахунку коефіцієнта поглинання γ згідно *теорії Максвелл–Гарнет* за умови малої концентрації металевих частинок в діелектричній матриці в лінійному за $\eta \ll 1$ наближенні. Другий доданок у (6.14) відповідає магнітному дипольному поглинанню (вихровим струмам) і приблизно дорівнює

$(R/22r_s)^4$. Для Al – частинок при $R > 2$ нм магнітна частка поглинання в (6.14) превалює над електричною.

На рис. 6.12 наведені дані обчислень за формулою (6.14). Можна

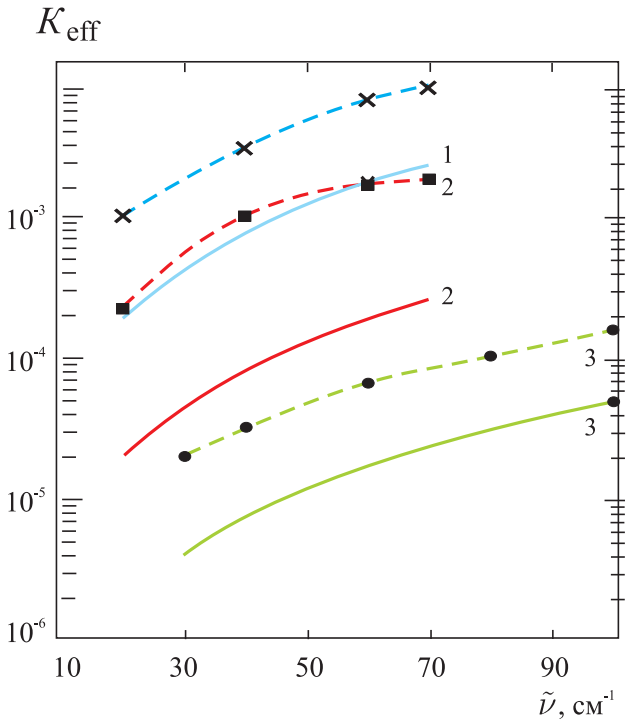


Рис. 6.12. Залежність фактора поглинання для частинок: *1* – золота ($R =$ 70 нм), *2* – срібла ($R = 40$ нм), *3* – алюмінію ($R = 18{,}3$ нм). Суцільні лінії – розрахунок за формулою (6.14) [167], штрихові – експериментальні залежності

відзначити кількісне узгодження розрахункових і експериментальних кривих. Непогано відтворюється частотна залежність $K_{\text{eff}}(\tilde{\nu})$. Спостерігається також слабка температурна залежність K_{eff}, яка відповідає результатам вимірювань. Кількісне розходження може визначатись як несферичністю форми частинок [171] і розмитістю її поверхні, так і наявністю на ній оксидної плівки.

6.6 Енергетика плівок і ниток

Перспективне використання низькорозмірних структур в нанотехнологіях стимулює численні дослідження їх фізичних властивостей.

Недавно вперше були проведені вимірювання 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 [172]. В іншій роботі [173] експериментально також виявлені магічні числа для висот h острівців Pb на поверхні Cu(111). Дослідження найбільш ймовірних висот проведені за допомогою СТМ аж до $h = 23$ моношару. Острівці мали діаметр приблизно 500 Å, тим самим забезпечуючи одномірне квантування спектра в острівцях. Магічні значення $h = 4, 6, 8; 11, 15, 17; 20, 22$ пояснюються не тільки таким квантуванням, але і специфічними особливостями зонної структури Cu(111) [174].

В експериментах, проведених на мікрозвуженнях, сформованих у двовимірних електронних шарах, був виявлений ефект стрибкоподібної зміни кондактанса в залежності від звуження, ширина якого регулювалася напругою на затворі [175, 176]. Цей ефект досліджувався в деталях, включаючи моделювання одномірних металевих, вуглецевих контактів і нанотрубок.

Робота виходу електронів плівки, очевидно, вперше обчислена Шульте. Робота виходу осцилювала поблизу свого середнього значення, яке не залежить від товщини плівки. Наступні детальні обчислення (у тому числі і *ab initio*) не дають однозначної інформації про характер розмірної залежності роботи виходу ізольованих плівок і ниток, а її осциляції виходять нефізично великими [200].

В експерименті (див. рис. 6.13) з дослідження точкового контакту золотих зразків у процесі його “подовження” аж до розриву виявилось, що осциляції його пружних констант виникають одночасно зі стрибкоподібною зміною кондактанса. “Розмірність” контакту повинна мінятися під час розмикання контакту. І якщо в момент утворення контакту його можна представити як пластинку, “вставлену” у 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.

У даному параграфі викладається аналітична теорія [112] розмірнозалежних енергетичних і силових характеристик металевої пластинки. Проста модель дозволяє розрахувати розмірні осциляції роботи виходу і пружної сили. Припущення наявності ідеальної

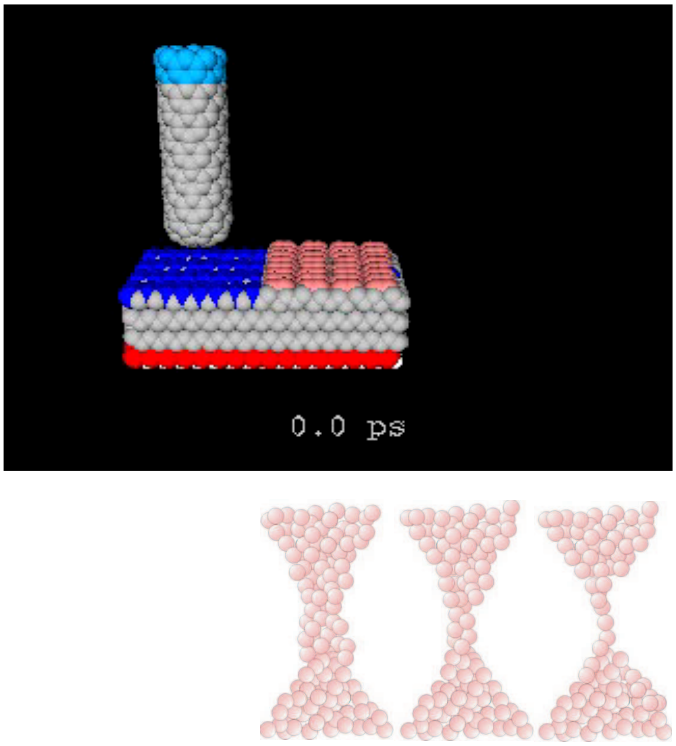
пластичної деформації дає можливість вважати об'єм пластинки при розтягненні постійним, що дозволяє провести порівняння з результатами експерименту. Теплові ефекти не враховуються.

6.6.1 Розмірна залежність роботи виходу

Досліджується тонка металева плівка, товщина якої L_z близько фермієвської довжини хвилі λ_F^0 набагато більша інших розмірів $L_x \gg L_z$, $L_y \gg L_z$, так що дискретність спектра проекцій 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.

▽▽▽▽▽▽▽

АНІМАЦІЯ: (nanocontact) *Молекулярнодинамічне моделювання наноконтакта [30]. Кліпи можна знайти також на сайті [24, 25].* △△△△△△△



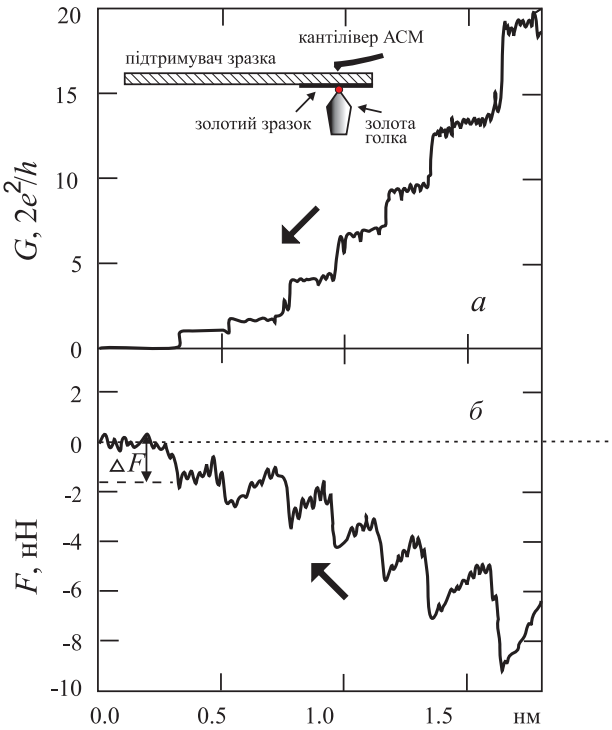


Рис. 6.13. Залежність кондактанса G (*а*) і деформаційної сили F (*б*), що виникають при поступовому розриві "точкового" контакту між золотими електродами. Лівий край горизонтальної осі відповідає розриву контакту [175, 176]

Профіль потенціальної енергії електронів усередині пластини в першому наближенні можна представити у вигляді прямокутної потенціальної ями зі сторонами L_x, L_y, L_z і постійної глибини $U_0 < 0$ (див. § 3.2.1). У результаті розв'язку рівняння Шредінгера для такого потенціалу виходить набір хвильових чисел електрона $k_j = 2\pi j/L_x$, $k_s = 2\pi s/L_y$, $j, s = 0, \pm1, \pm2, \pm3, ...$ і k_i, $i = 1, 2, 3, ...$, що є коренями рівняння

$$k_i L_z = -2\arcsin(k_i/k_0) + \pi i, \tag{6.15}$$

де $\hbar k_0 = \sqrt{2m_e|U_0|}$, m_e – маса електрона.

Набір хвильових чисел визначає значення енергії одноелектронних станів, по яких розподіляються електрони:

$$\varepsilon_p = U_0 + \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(k_j^2 + k_s^2 + k_i^2\right).$$

Відлік ε_p від вакуумного рівня, тому $\varepsilon_p < 0$. Енергія Фермі для зручності відліковується нами від *плоского* дна ями U_0:

$$\varepsilon_{\mathrm{F}} = \varepsilon_{\mathrm{F}}^0 + \frac{\pi\hbar}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_{\mathrm{F}}^0}{2m_e}}\left(1 - \frac{8}{3\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon_{\mathrm{F}}^0}{|U_0|}}\right)\frac{1}{L_z}. \tag{6.16}$$

Вираз в дужках позитивний, тобто в асимптотиці завжди $\varepsilon_{\mathrm{F}} > \varepsilon_{\mathrm{F}}^0 > 0$.

Розмірна робота виходу електронів визначається тривіально:

$$W = -U_0 - \varepsilon_{\mathrm{F}}. \tag{6.17}$$

У даному формулюванні W є енергетичною дистанцією від верхнього зайнятого рівня квазінеперервного спектра до вакуумного рівня електронів. W відрізняється від W_0 (для напівнескінченного металу) і $W < W_0$.

Для визначення силових характеристик необхідно визначити розмірнозалежну кінетичну енергію електронів:

$$K = \frac{3}{5}N\varepsilon_{\mathrm{F}}^0 + \frac{3\pi\hbar}{8}N\sqrt{\frac{\varepsilon_{\mathrm{F}}^0}{2m_e}}\left(1 - \frac{32}{15\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon_{\mathrm{F}}^0}{|U_0|}}\right)\frac{1}{L_z}, \tag{6.18}$$

де N – число валентних електронів у пластинці. Другий доданок у дужках є поправкою на кінцеву глибину потенціальної ями. Ця поправка дуже істотна і складає приблизно 50%. На відміну від нескінченної ями, локалізація електронів у ямі кінцевої глибини не є повною, і тому кінетична енергія в цьому випадку менша.

6.6.2 Осциляції сили

Знайдемо тепер силу тиску електронного газу на стінки. При скороченні розмірів пластинки виконується робота проти сил тиску, в результаті якої збільшується кінетична енергія електронного газу при незмінній глибині ящика. У виразі для диференціалу енергії

$$dK = \frac{\partial K}{\partial L_x} dL_x + \frac{\partial K}{\partial L_y} dL_y + \frac{\partial K}{\partial L_z} dL_z$$

часткові 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 пластина є електрон-іонною системою, і тому повну "електрон-іонну" силу, що виникає при деформації пластинки, у даному одночастинковому формулюванню задачі обчислити не можна.

Для проведення порівняння з результатами експерименту в рамках даної 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 має відношення до тих фаз розтягнення, яким відповідає зміна об'єму, а визначає зміну *пружних характеристик* пластинки при зміні її товщини. Ця сила залежить від числа частинок у пластині, тому зручно відносити її до N.

6.6.3 Результати обчислень для ізольованої плівки

Обчислення були проведені 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 напівнескінченного металу $W_0 = 4{,}25$; 5,15 і 2,75 еВ, відповідно.

На рис. 6.14 представлені результати розрахунків роботи виходу електронів з ізольованих пластинок різної товщини. В усьому діапазоні розмірів дотримується нерівність $W < W_0$. Амплітуди

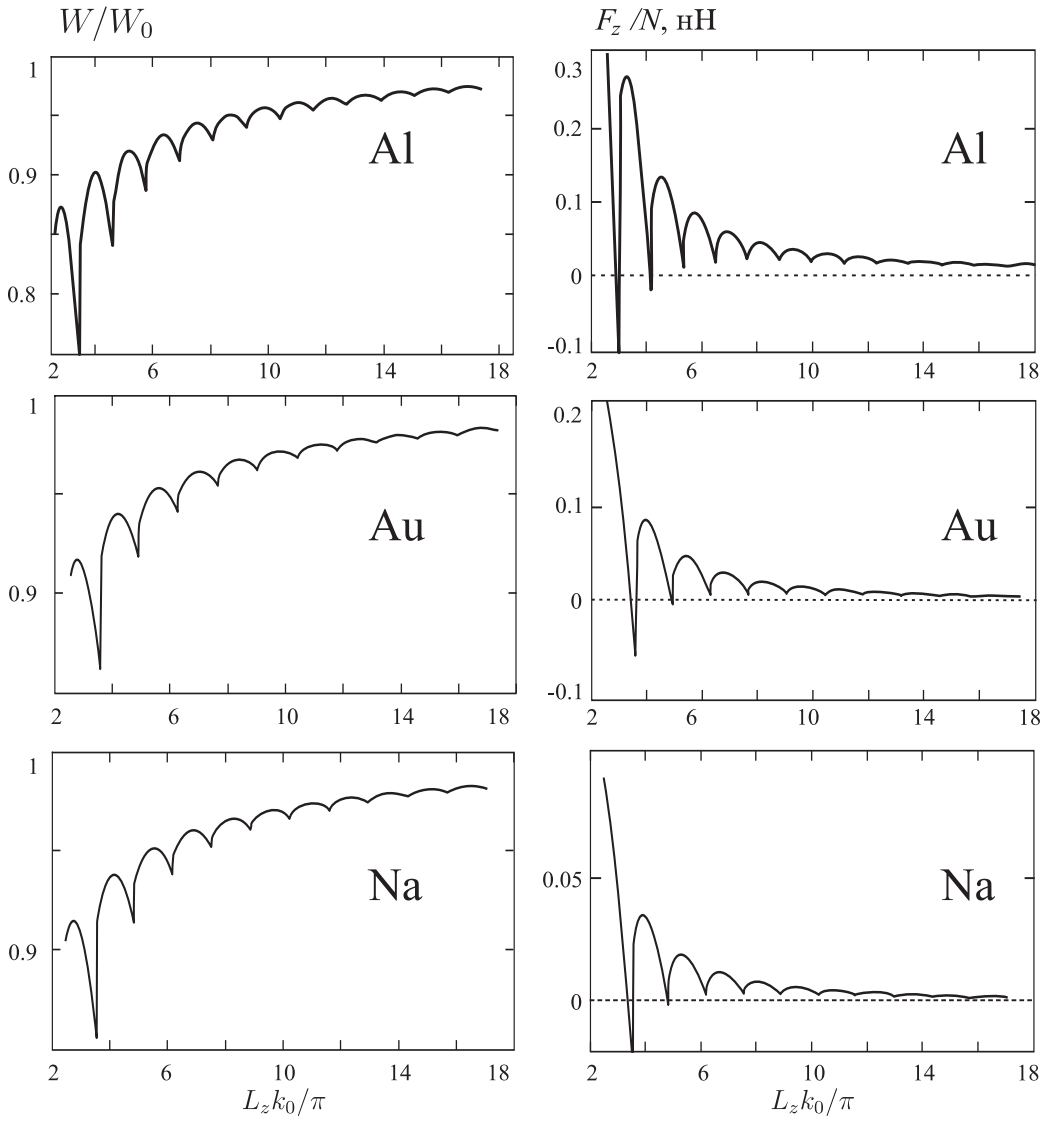


Рис. 6.14. Розмірна залежність роботи виходу електронів і осциляційна частина пружної сили F_z/N пластинок різної товщини [112]

найбільших осциляцій роботи виходу $\sim$ 0,1 – 0,2 еВ відповідають експериментальним.

З рис. 6.14 може бути визначена також величина контактної різниці потенціалів $\delta\phi = W_0 - W$, що виникає при контакті пластинки з берегами. Різниця потенціалів, що виникає, призводить до негативного зсуву глибини потенціальної ями.

На рис. 6.14 представлена частина сили, зумовлена розмірним квантуванням рівнів. Порівняння зображених на цьому рисунку осциляцій сили за величиною виявляє сильну залежність від значення r_s. Для натрію осциляції у 8 разів менші, ніж для алюмінію.

Перша амплітуда осциляційної частини сили F_z/N для Au (вона відповідає товщині пластинки в 1 атом) має величину 0,2 нН, що набагато менше експериментального значення, рівного 1,5 нН для нитки. Різницю можна віднести як за рахунок різної розмірності електронного газу в нитці і пластинці, так і за рахунок впливу струму, що протікає через контакт.

6.6.4 Квантовий зразок у “точковому” контакті

Розглядається паралелепіпед об’ємом $V = a \times a \times L$, де L позначає його довжину уздовж осі z. Нерівності $a \gg L$ і $a \ll L$ відповідають геометрії пластинки і нитки, відповідно. Ми опишемо ці дві асимптотичні межі, що імітують початкову і фінальну фази подовження контакту. Це дозволить простежити еволюцію енергетичних і силових характеристик 2D і 1D металевих структур [201].

Потенціальне поле усередині кластера представимо у вигляді прямокутної потенціальної ями глибиною $U_0 < 0$ і шириною L (пластинка) чи a (нитка).

Дозволені рівні 2D і 1D систем, відраховані від дна складають квазіконтинуум, $E_p = E_j + E_s + E_i$. Компоненти хвильових векторів знаходяться розв’язком рівнянь (6.15).

Густина станів електронів $D(E)$ визначається сумою $\sum_p \delta_{\mathrm{D}}(E - E_p)$ за всіма заповненими станами. Замінивши тривимірне підсумовування в k – просторі інтегруванням по k_j і k_s (чи k_i) і підсумовуванням по i (чи по j і s), отримаємо для нитки (чи плівки) аналітичний

вираз для густини станів. Наприклад, для нитки [201]:

$$D(E) = \frac{L}{V}\sqrt{\frac{2m}{\pi^2\hbar^2}}\sum_{j,s}^{+}(E - E_j - E_s)^{-1/2}. \tag{6.19}$$

У (6.19) знак $(+)$ у верхній межі підсумовування показує, що номера "підзон" j і s пробігають значення від 1 до таких значень, при яких величина під коренем залишається позитивною. Відповідно число електронів, наприклад, у нитці дорівнює

$$N = V\sum_{j,s}^{+}\int_{E_j+E_s}^{\infty} dE\,[D(E - E_j - E_s)f(E)]\,.$$

Тут функція розподілу електронів $f(E)$ заміняється сходинкою, $\theta(E - \varepsilon_{\rm F})$. Тоді для пластинки

$$N = \frac{a^2 m_e}{\pi\hbar^2}\sum_{i=1}^{i_{\rm F}}(\varepsilon_{\rm F} - E_i), \tag{6.20}$$

де $i_{\rm F}$ – номер найвищої підзони,

$$i_{\rm F} = \left[\frac{k_{\rm F}L + 2\arcsin(k_{\rm F}/k_0)}{\pi}\right], \tag{6.21}$$

де [...] – ціла частина числа.

Для нитки

$$N = 2L\sqrt{\frac{2m_e}{\pi^2\hbar^2}}\sum_{j,s}^{+}(\varepsilon_{\rm F} - E_j - E_s)^{1/2}. \tag{6.22}$$

Повна кінетична енергія всіх електронів у нитці дорівнює

$$K = \frac{2L}{3}\sqrt{\frac{2m_e}{\pi^2\hbar^2}}\sum_{j,s}^{+}(\varepsilon_{\rm F} - E_j - E_s)^{1/2}(\varepsilon_{\rm F} + 2E_j + 2E_s). \tag{6.23}$$

Вимірюваною характеристикою ізольованого кінцевого зразка є потенціал іонізації

$$IP = W + \frac{e^2}{2C}, \tag{6.24}$$

де C – його електрична ємність. Для протяжних плівок чи ниток $C \to \infty$, і робота виходу збігається з потенціалом іонізації. У противному випадку W є тільки корисною методично, але не вимірюваною безпосередньо величиною. Вираз (6.24) можна інтерпретувати як вплив зарядки на роботу виходу нейтрального кінцевого зразка. Розмірна поправка у $W(L)$ конкурує з $e^2/2C$ (вони різного знаку). Оскільки для паралелепіпеда неможливо записати ємність в аналітичних функціях, для оцінки IP пластинки і нитки можна скористатися добре відомими виразами для ємності сфероїдів: диску товщиною L і голки довжиною L (див.§ 3.3).

Пружна сила повинна визначатися як $F_z = -dE_\mathrm{t}/d$, де E_t - сумарна енергія електронів та іонів зразка. З віріальної теореми для кулонівської системи в адіабатичному наближенні випливає, що $E_\mathrm{t} = -K$. Як і повинно бути, повна енергія зв'язаної електрон-іонної системи негативна [201]. Використання віріальної теореми є виходом за рамки даного одночастинкового підходу (попереднього параграфу), у якому підрахувати повну потенціальну енергію не представляється можливим,

$$F_z = \frac{dK}{dL}. \tag{6.25}$$

Унаслідок використання віріальної теореми вираз (6.25) відрізняється знаком від відповідних формул у попередньому параграфі.

При введенні зразка в контакт із берегами хімічні потенціали електронів вирівнюються, і електронну систему можна розглядати як відкриту за умови $W(L_z) = W_0$. Електронейтральність кластера - пластини чи нитки порушується і частина електронної рідини δN вихлюпується в резервуари. У результаті виникає *контактна різниця потенціалів* $\delta\phi$ (рис. 6.15).

Для її визначення 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

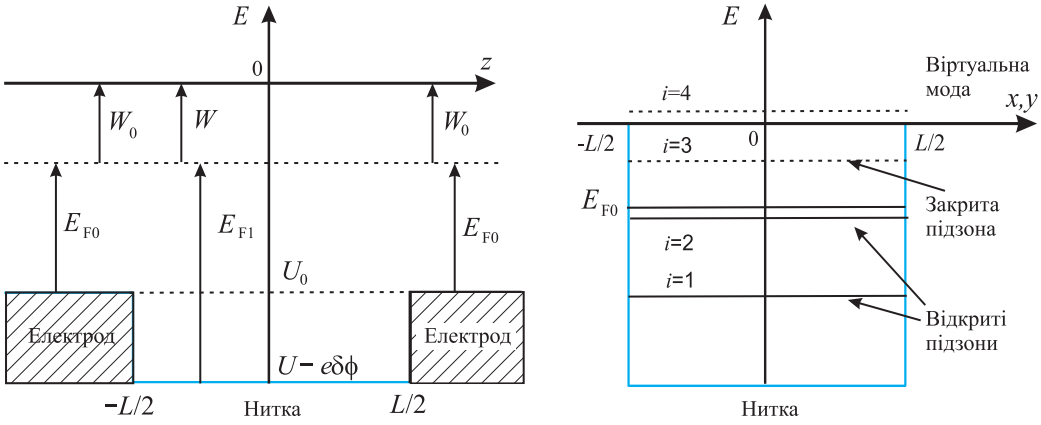


Рис. 6.15. Енергетичні схеми контакту, які пояснюють стрибки кондактанса

потім прирівнюючи їх, отримаємо:

$$W_0 - W - \frac{e^2}{2C}(2\delta N + \Delta) = 0. \tag{6.26}$$

Помітимо, що величина Δ може бути нескінченно малою, оскільки через контакт "останній" електрон може переходити тільки частково (тобто його з відмінної від нуля ймовірністю можна знайти по обидві сторони геометричного контакту)[1].

Передбачається також, що C відповідає повній ємності C_{c} обох контактів. Справедливість такого припущення залежить від геометрії кластера. Поблизу країв паралелепіпеда надлишковий позитивний заряд через наявність плоских граней має поверхневий розподіл, аналогічно випадку реальної іонізації. Для кластера–кульки в безпосередньому контакті з електродами це невірно, але справедливо для кластера–паралелепіпеда. Тоді, припускаючи $C_{\text{c}} = e\delta N/\delta\phi$, $\delta N \ll N$ і $\Delta \to 0$, з (6.26) випливає

$$e\delta\phi = W_0 - W. \tag{6.27}$$

Тепер, наприклад, енергетичний спектр E_{n1_x} електронів, що залишилися в пластинці $N_1 = N - \delta N$, може бути визначений розв'язком (6.15) для прямокутної ями іншої глибини

$$U_1 = U - e\delta\phi, \tag{6.28}$$

[1] δN можна вважати неперервною величиною. Ця ситуація типова для одноелектронних приладів (див. також § 5.3).

де U відповідає ізольованій пластинці. Порівнюючи (6.28) з (3.23) і використовуючи (6.27), знаходимо в умовах рівноваги збіг енергій Фермі в ізольованому кластері E_{F} і кластері в контакті $E_{\mathrm{F}1}$. Величину δN знаходимо з виразу (6.20), в якому варто зробити заміну: $N \to N_1$ і $k_i \to k_{i1}$. Повна кінетична енергія K_1 електронів, що залишилися, буде визначатися, як і раніше, виразом (6.23), аналогічно випадку ізольованої нитки, але із зміненими спектром і числом електронів. Оскільки нитка в контакті є відкритою системою зі змінним числом електронів (не іонів), розмірна складова пружної сили дротика тепер буде визначатися надлишковим стосовно берегів тиском, помноженим на площу контакту:

$$F_1 = -\frac{d\Omega}{dL}, \tag{6.29}$$

де надлишковий термодинамічний потенціал Ω дорівнює

$$\Omega = E_1 + W_0 N_1, \tag{6.30}$$

і $E_1 = -K_1$ відповідно до віріальної теореми.

Коли в результаті деформації підзони, піднімаючись угору за шкалою енергій, перетинають рівень Фермі (рис. 6.15), виявляються особливості густини стану електронів, і виникають стрибки кондактанса.

Обчислення були проведені для набору ізольованих, а потім приведених в контакт із берегами, зразків Au. Це дозволило визначити контактну різницю потенціалів, необхідну для моделювання силових характеристик точкового контакту. Зразки мали однаковий об'єм $V = 4$ нм^3 і число електронів $N = 236$. Поперечний розмір зменшувався в межах: $\sqrt{\pi} r_s < L < 13 a_0$ для пластинки і $L_0/10 > a > \sqrt{\pi} r_s$ для нитки, $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$ – радіус Бора, а довжина нитки $L = L_0 + \Delta L$ збільшувалася приблизно у 7 разів. Отже, величина L передбачалася неперервною величиною.

На рис. 6.16*а* наведено розраховану густину станів D фермієвських електронів ізольованих зразків (крива *1*) і зразків, приведених у контакт з електродами (крива *2*). Для кращої демонстрації крива *2* трохи зсунута угору. Ліва частина рисунка відповідає пластинці, права – нитці. Піки залежності $D(E_{\mathrm{F}})$ є більш інтенсивними для додатково вироджених станів, $k_j = k_s$. Це виродження визна-

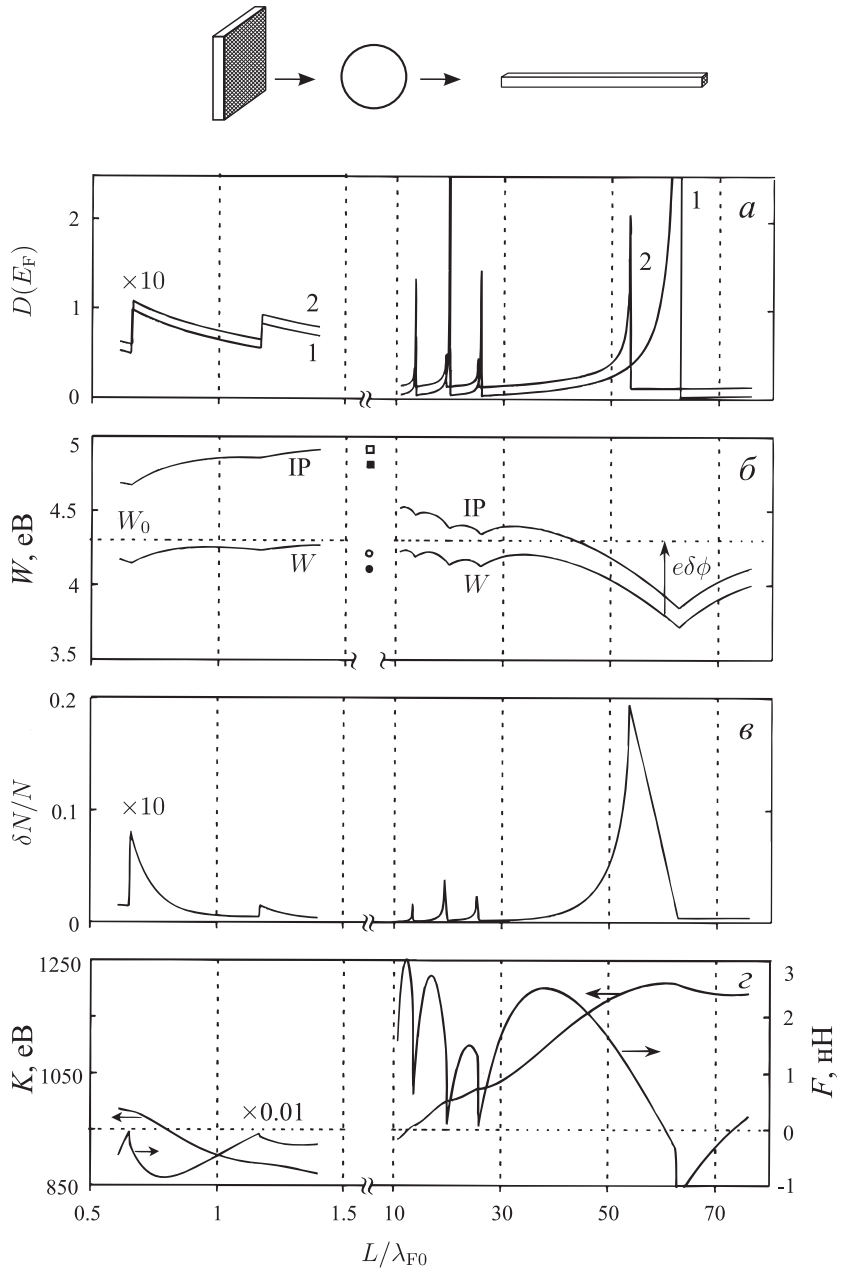


Рис. 6.16. Розмірні залежності характеристики зразка: *а* – густина станів в ізольованому зразку (*1*) і зразку в контакті (*2*); *б* – робота виходу і потенціал іонізації; *в* – частина електронів, що покинула зразок в результаті контакту; *г* – повна кінетична енергія електронів K і пружна сила F ізольованого зразка

чається формальними особливостями подвійного підсумовування в (6.22).

На рис. 6.16*б* представлені результати розрахунків роботи виходу електронів з ізольованого дротика. У більш короткому дротику реалізується п'ять *підзон*, чотири з яких "зникають" у процесі подовження. Як бачимо, є інтервали розмірів, де $IP < W_0$ і $IP > W_0$. Результат $IP < W_0$ є досить несподіваним [2]. Відповідь проста: розмірна складова в $W(L)$ конкурує з членом $e^2/2C$ у виразі (6.24). Величина $IP(L)$ залежить від форми зразка: $IP(L) > W_0$ для $L < 43\lambda_{\mathrm{F}0}$ і $IP(L) < W_0$ для $L > 43\lambda_{\mathrm{F}0}$. Помітимо, що положення локальних мінімумів у $IP(L)$ і $W(L)$ збігаються з піками густини станів в ізольованому зразку (рис. 6.16*а*). У випадку $a = L$ маємо справу з металевим кубиком, потенціал іонізації якого повинен бути близький до потенціалу іонізації сфери. Для порівняння величини W і IP для твердого (верхні точки) і самостиснутого (нижні точки) сферичного кластера об'ємом 4 нм^3 [201] поміщені "між" пластинками і нитками.

На рисунку зазначена також величина різниці потенціалів $\delta\phi$, що виникає при підведенні ниток у контакт. Різниця потенціалів, що виникає, призводить до зсуву глибини потенціальної ями, а це, у свою чергу (див. рис. 6.16(а)), призводить до зсуву густини станів (крива 2) в область великих перетинів (чи менших довжин).

На рис. 6.16(с) наведена розмірна залежність числа електронів δN, що залишили пластинку або нитку. Для поперечного розміру нитки a близько атомного діаметра величина δN складає понад 20% від початкового числа електронів. Урахування контактної різниці потенціалів при підрахунку спектра призводить до того, що δN залежить також і від ієрархії рівнів в ізольованій нитці. Внаслідок цього в $\delta N(L)$ з'являються характерні зломи, положення яких збігається з піками обох $D(E_{\mathrm{F}})$. Стосовно берегів зразок, що розтягується, діє як "електронний насос", сприяючи то виплескуванню електронної рідини, то втягуванню її назад. Дипольні шари поблизу обох контактів повинні стимулювати додаткову подовжню деформацію нитки, змінюючи її форму і густину електронів. Отримані дані дають можливість розрахувати розмірну залежність ємності дротика у "точковому" контакті $C_{\mathrm{c}} = e\delta N/\delta\phi$. З ростом поперечно-

[2] див. обговорення в § 4.1

го перерізу чи зі зменшенням довжини нитка втрачає свої розмірні властивості. У випадку $L = a$ величини $\delta\phi(L)$ і $\delta N(L)$ відповідають кубику в контакті.

Наприкінці проведені обчислення повної кінетичний енергії електронів $K_1(L)$, термодинамічного потенціалу Ω і пружної сили до і після приведення зразка в контакт (рис. 6.17). $K(L)$ і $K_1(L)$ металевого кубика асимптотично близькі до $\frac{3}{5}NE_{\mathrm{F0}}$.

Амплітуди осциляцій сили $F(L)$ ізольованої нитки знаходяться у межах від 1,5 до 3 нм і добре узгоджуються з обмірюваними величинами. Для пластинки амплітуди в кілька разів більші, що зумовлено великим значенням поперечного перерізу $a \times a$. При підведенні нитки в контакт характер залежності $K(L)$ сильно змінюється внаслідок виснаження електронної підсистеми електронів і зсуву спектра. Незважаючи на те, що $K(L)$ і $K_1(L)$ зі зменшенням деформації наближаються до добре відомої асимптотики, ці розмірні залежності у двох моделях кінцевої і нескінченно глибокої ями сильно відрізняються. Урахування другого доданка в (6.30) тільки

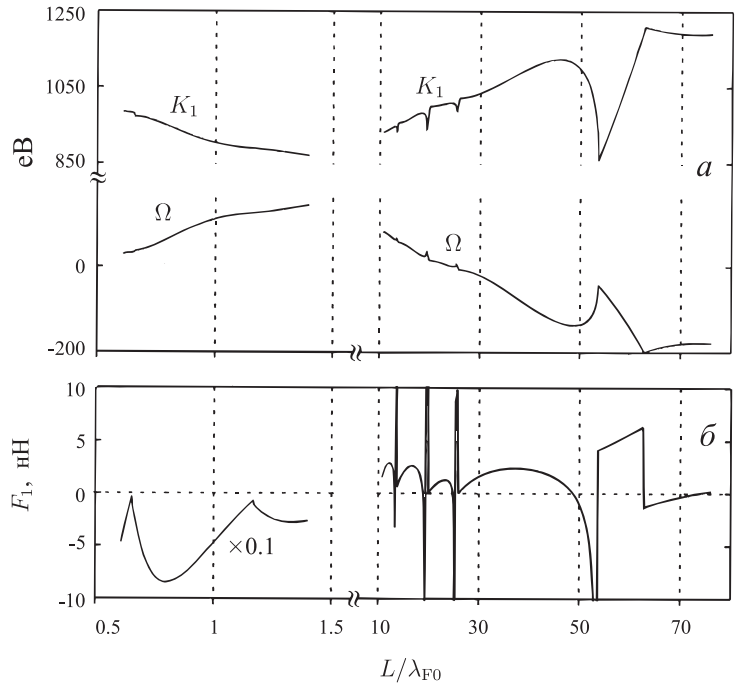


Рис. 6.17. *а* – повна кінетична енергія K_1, термодинамічний потенціал Ω, *б* – пружна сила F_1 пластинок і ниток у контакті з електродами

частково згладжує осциляції $\Omega(L)$, тоді як для ями з непроникними стінками вони взагалі зникають. Внаслідок цього значно відрізняються амплітуди сили $F_1(L)$, їхнє число і форма. Спроба врахувати контактну різницю потенціалів призводить до появи вузьких сплесків пружної сили, що виникають через розбіжність густини станів. Можливо в експерименті ці сплески непомітні на тлі теплових флуктуацій форми нитки при деформації[3]. Недавно опубліковано найбільш повний огляд з даної тематики [176].

6.7 Оптична прозорість нанометрових металевих плівок в інфрачервоному діапазоні

У ході ранніх досліджень [177] були передбачені резонансні піки поглинання і ефекти розмірного квантування оптичних характеристик суцільних металевих плівок. Потім у роботах [178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191] виконані різноманітні вимірювання емісійних властивостей, коефіцієнта прозорості й провідності ультратонких суцільних і острівцевих металевих плівок в різних областях спектра при різних температурах.

Однією з найбільш популярних теоретичних робіт з дослідження відгуку нанорозмірних металевих об'єктів на електромагнітну хвилю є *теорія Вуда і Ашкрофта* [192]. Одноелектронний ефективний потенціал моделювався нескінченно глибокою ямою з вертикальними стінками. Ця теорія потім була тестована експериментами в [179]. Наступні численні роботи (див. [193, 194, 195, 196, 197] і посилання в них) присвячені теоретичному дослідженню розмірних ефектів у композитах і поздовжньої провідності неоднорідних за товщиною плівок на різних частотах. Серед порівняно недавніх робіт слід зазначити [183], у якій вперше вимірювалась інфрачервона провідність ультратонких плівок Pb, а зменшення їхньої провідності пояснено гранулярністю структури. У наступній роботі [185]

[3]Варто помітити, що поверхнева енергія, робота виходу й об'ємний модуль стискання золота вдається описати тільки для валентності, рівної трьом. Перехід від одновалентного до тривалентного золота може призвести до зростання амплітуд осциляцій пружної сили в кілька разів.

були виміряні оптичні характеристики металевих плівок при температурі 10 K і при цьому виявлена аномальна оптична прозорість у далекій ІЧ-області спектра. Методом інфрачервоної спектроскопії в [190] були вперше вивчені квантово-розмірні ефекти в спектрах пропускання тонких плівок свинцю. При цьому експериментатори, як правило, використовують модифіковану теорію Друде для трактування своїх вимірювань.

У роботі [198] досліджено коефіцієнт пропускання електромагнітної хвилі тонкими металевими плівками. Використовуючи припущення щодо квазіоднорідності плівки, досліджено її діагональний відгук на падаючу хвилю ІЧ-діапазона. У рамках моделі потенціальної ями кінцевої глибини з урахуванням розмірної залежності енергії Фермі [112] (див. також §6.6.1) отримана формула для діелектричної функції. Для субатомних тонких плівок такий підхід варто розглядати як екстраполяційний. Розраховано коефіцієнт пропускання і проведено порівняння з експериментами [178, 179] для нанометрових плівок Au і Ag.

6.7.1 Наближення діагонального відгуку

Назвемо тонкою таку плівку, товщина якої L порядку величини фермієвської довжини хвилі електрона в нескінченному металі ($\lambda_{\mathrm{F}}^0 \approx 0,5$ нм). Поздовжні розміри плівки передбачаються набагато більшими її товщини: $a, \gg L$. У цьому випадку квантування поперечної (стосовно плівки) компоненти імпульсу електронів є суттєвим , що призводить до формування підзон – груп енергетичних рівнів, які відповідають тому самому значенню поперечної компоненти імпульсу.

Гамільтоніан електронів провідності за наявності електромагнітної хвилі має вигляд

$$H = \frac{1}{2m_e}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{-e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \tag{6.31}$$

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 відсутності поля. Зберігаючи тільки лінійні по $\mathbf{A}$ чле-

ни, перепишемо (6.31) у вигляді

$$H = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right) - \frac{-e}{2m_e c}\left(\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right) \equiv H_0 + H_1. \tag{6.32}$$

Будемо розглядати H_1 як збурювання станів $|i\rangle$ гамільтоніана H_0 електронів провідності за відсутності поля.

Матриця густини визначається співвідношенням

$$\hat{\rho} = \frac{1}{e^{(H-\mu_e)/k_{\text{B}}T} + 1}, \tag{6.33}$$

так що для будь-якого стану $|i\rangle$ гамільтоніана H

$$\hat{\rho}|i\rangle = f_i|i\rangle,$$

де

$$f_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu_e)/k_{\text{B}}T} + 1}$$

– коефіцієнт заповнення стану ε_i. У лінійному наближенні представимо

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1, \tag{6.34}$$

де $\hat{\rho}_0$ – матриця густини, що відповідає гамільтоніану H_0 , $\hat{\rho}_1$ – її мале збурювання, викликане H_1.

Матриця густини підкоряється рівнянню Ліувілля, ліанеризована форма якого має вигляд

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}_1}{\partial t} = (H_1\hat{\rho}_0 - \hat{\rho}_0 H_1) + (H_0\hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_1 H_0). \tag{6.35}$$

Припускаючи відгук на тій же частоті, що і збурювання, отримуємо з рівняння (6.35)

$$\langle i|\hat{\rho}_1|j\rangle = \frac{fi - fj}{\varepsilon_i - \varepsilon_j - \hbar w}\langle i|H_1|j\rangle. \tag{6.36}$$

Знайдемо струм, викликаний збурюванням 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 знайти усередненням за допомогою матриці густини:

$$\hat{\mathbf{j}}_{\text{ind}}(\mathbf{r},t) = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{\mathbf{j}}\} \approx \text{Tr}\{\hat{\rho}_0\hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\rho}_1\hat{\mathbf{j}}_0\}, \tag{6.37}$$

де

$$\hat{\mathbf{j}}_0 = \frac{-e}{2m_e}\{\delta(\mathbf{r}-\hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}}\delta(\mathbf{r}-\hat{\mathbf{r}})\}, \tag{6.38}$$

$$\hat{\mathbf{j}}_1 = \frac{-e^2}{m_e c}\mathbf{A}\delta(\mathbf{r}-\hat{\mathbf{r}}). \tag{6.39}$$

Після виконання усереднення і розкладання результату в ряд Фур'є отримаємо вираз для $\hat{\mathbf{j}}_{\text{ind}}(\mathbf{k},\mathbf{q},\omega)$, у якому припускаємо $\mathbf{k}=\mathbf{q}$. У наближенні діагонального відгуку всі інші Фур'є-компоненти індукційного струму опускають. У цьому наближенні нехтують будь-якою неоднорідністю у розподілі заряду незбуреної електронної підсистеми плівки. Тим самим передбачається, що в тонких плівках розмірне квантування відіграє переважну роль порівняно з впливом неоднорідності розподілу заряду. Тоді з (6.37) – (6.39) отримуємо:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{j}}_{\text{ind}}(\mathbf{q},\omega) = {}& \frac{iNe^2}{m_e\omega\Omega}\mathbf{E}(\mathbf{q},\omega) + \frac{ie^2}{m_e\omega\Omega}\mathbf{E}(\mathbf{q},\omega) \\ & \times \sum_{ij}\frac{f_i - f_j}{\varepsilon_{ij}-\hbar w}\Big(\langle i|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\hat{p}_E|j\rangle + \frac{1}{2}\hbar q_E\langle i|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|j\rangle\Big) \\ & \times \Big(\langle j|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|i\rangle - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{q}\langle j|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}|i\rangle\Big),\end{aligned} \tag{6.40}$$

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 – число електронів провідності в плівці, об'єм якої $\Omega = a \times b \times L$. Оскільки в даній роботі акцент робиться на оптичних переходах між підзонами зі зміною поперечної компоненти імпульсу електронів k_x, ми досліджуємо випадок, коли поле спрямоване перпендикулярно до поверхні плівки (уздовж осі x). Відповідно такому випадку оптична провідність визначається співвідношенням

$$j_x = \sigma_{xx}E_x, \tag{6.41}$$

і її легко можна знайти з формули (6.40):

$$\sigma_{xx} = \frac{iNe^2}{m_e\omega\Omega} + \frac{ie^2}{m_e\omega\Omega}\sum_{ij}\frac{f_i - f_j}{\varepsilon_{ij}-\hbar w}\Big|\langle i|\hat{p}_E|j\rangle\Big|^2. \tag{6.42}$$

Оскільки для тонкої плівки в оптичній області 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

$$\epsilon(\omega) = 1 + i\frac{4\pi}{\omega}\sigma_{xx}, \tag{6.43}$$

Використовуючи (6.42), після деяких перетворень отримуємо вираз:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{8\pi e^2\hbar^2}{m_e^2\Omega}\sum_{ij}\frac{f_i|p_{ij}|^2}{\varepsilon_{ij}(\varepsilon_{ij}^2 - \hbar^2\omega^2)}, \tag{6.44}$$

де $p_{ij} \equiv \langle i|\hat{p}_E|j\rangle$ [192], яке буде використане далі.

6.7.2 Діелектрична функція і коефіцієнт поглинання

Передбачається, що електрони провідності плівки квантуються у прямокутному потенціальному ящику $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ глибиною $U_0 < 0$, форма якого повторює форму плівки. Незбурені стани в плівці описуються хвильовими функціями

$$\Psi_{mnp} = \frac{1}{\sqrt{ab}}\psi_m(x)e^{2\pi niy/a}e^{2\pi piz/b}, \tag{6.45}$$

де $n, p = 0, \pm1, \pm2, \ldots$, $m = 1, 2, \ldots$. Індекс m нумерує підзони. При парних значеннях m

$$\psi_m(x) = \begin{cases} A_m \sin k_{xm}x, & -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ (-1)^{(m/2)+1}B_m e^{-\kappa_m x}, & x > \frac{L}{2}, \\ (-1)^{m/2}B_m e^{\kappa_m x}, & x < -\frac{L}{2}, \end{cases} \tag{6.46}$$

а при непарних m

$$\psi_m(x) = \begin{cases} A_m \cos k_{xm}x, & -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ (-1)^{(m-1)/2}B_m e^{-\kappa_m x}, & x > \frac{L}{2}, \\ (-1)^{(m-1)/2}B_m e^{\kappa_m x}, & x < -\frac{L}{2}, \end{cases} \tag{6.47}$$

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

$$k_{xm}L = -2\arcsin(k_{xm}/k_0) + \pi m. \tag{6.48}$$

Обчислення матричних елементів оператора проекції імпульсу $\hat{p}_E = i\hbar\partial/\partial x$ на базі (6.45) – (6.47) призводить до виразу

$$\left|\langle mnp|\hat{p}_E|m'n'p'\rangle\right|^2 = \frac{\hbar^2}{(\frac{1}{\kappa_m}+\frac{L}{2})(\frac{1}{\kappa_{m'}}+\frac{L}{2})} \times \frac{2k_{xm}^2 k_{xm'}^2}{(k_{xm'}^2-k_{xm}^2)^2}\Big\{1-(-1)^{m+m'}\delta_{nn'}\delta_{pp'}\Big\}, \quad (6.49)$$

Як видно, всередині однієї підзони переходи взагалі не відбуваються, а перехід між підзонами має місце тільки в тому випадку, коли m і m' – числа різної парності, тобто $m+m'$ - непарне число.

Як апроксимація коефіцієнта заповнення використана східчаста функція $f_{mnp} = \theta(\varepsilon_{\rm F}-\varepsilon_{mnp})$, де $\varepsilon_{\rm F}$ – енергія Фермі. Після підстановки виразу (6.49) в (6.44) і заміни підсумовування за n, n', p, p' відповідним інтегруванням для діелектричної функції отримана наступна формула:

$$\epsilon(k_\omega) = 1+\left(\frac{4}{L}\right)^4 \frac{L}{a_0}\sum_{m=1}^{m_{\rm F}}\sum_{m'=1}^{m_{\max}} \frac{\{1-(-1)^{m+m'}\}}{(1+\frac{2}{L\kappa_m})(1+\frac{2}{L\kappa_{m'}})} \times \frac{k_{xm}^2 k_{xm'}^2(k_{\rm F}^2-k_{xm}^2)}{(k_{xm}^2-k_{xm'}^2)^3\{(k_{xm}^2-k_{xm'}^2)^2-k_\omega^4\}}, \quad (6.50)$$

де $\hbar k_\omega = \sqrt{2m_e\omega}$, $\hbar k_{\rm F} = \sqrt{2m_e\varepsilon_{\rm F}}$, a_0 - радіус Бора і

$$m_{\rm F} = \left[\frac{Lk_{\rm F}}{\pi}+\frac{2}{\pi}\arcsin\left(\frac{k_{\rm F}}{k_0}\right)\right], \quad m_{\max} = \left[\frac{Lk_0}{\pi}\right]+1. \quad (6.51)$$

Квадратні дужки в (6.51) відповідають цілій частині числа (у дужках).

Уведемо уширення рівнів способом, запропонованим у роботі [199]. Формальна заміна $\omega \to \omega + i/\tau$, де τ – *час релаксації*, у виразі для діелектричної функції призводить до локального незбереження числа електронів. Щоб цього уникнути використовується наступна процедура. По-перше, у визначення матриці густини (6.33) вводиться зсув локального хімічного потенціалу $\delta\mu_e$, що дає необхідний ступінь вільності для забезпечення виконання рівняння неперервності. По-друге, у праву частину рівняння (6.35) додається член $-i\hbar\hat{\rho}_1/\tau$. Потім для спільного розв'язання із уже зміненим рівнянням (6.35) використовується рівняння неперервності. У результаті

діелектрична функція стає комплексною функцією, яка пов'язана з початковою діелектричною функцією співвідношеннями

$$\mathtt{Re}\,\epsilon_1(\omega,\tau) = \mathtt{Re}\,\epsilon(\omega+i/\tau) - \frac{1}{\omega\tau}\mathtt{Im}\,\epsilon(\omega+i/\tau), \tag{6.52}$$

$$\mathtt{Im}\,\epsilon_1(\omega,\tau) = \mathtt{Im}\,\epsilon(\omega+i/\tau) - \frac{1}{\omega\tau}\Big\{\mathtt{Re}\,\epsilon(\omega+i/\tau) - 1\Big\}. \tag{6.53}$$

Після підстановки (6.50) в (6.52) і (6.53) отримуємо

$$\mathtt{Re}\,\epsilon(k_\omega) = 1 + \left(\frac{4}{L}\right)^4 \frac{L}{a_0} F_{\mp},$$

$$\mathtt{Im}\,\epsilon(k_\omega) = \left(\frac{4}{L}\right)^4 \frac{L}{a_0}\frac{\gamma^2}{k_\omega^2} F_{\mp}, \tag{6.54}$$

де $\gamma = \sqrt{2m_e/\hbar\tau}$ (тут і далі індекс 1 в діелектричній функції опущений),

$$F_{\mp} = \sum_{m=1}^{m_{\mathrm{F}}}\sum_{m'=1}^{m_{\max}} \frac{\{1-(-1)^{m+m'}\}}{(1+\frac{2}{L\kappa_m})(1+\frac{2}{L\kappa_{m'}})} \times \frac{k_{xm}^2 k_{xm'}^2 (k_{\mathrm{F}}^2 - k_{xm}^2)}{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^3\{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^2 - k_\omega^4\}} \times \frac{(k_{xm'}^2 - k_{xm}^2)^2 \mp k_\omega^4 \mp \gamma^4}{\{(k_{xm'}^2 - k_{xm}^2)^2 - k_\omega^4 + \gamma^4\}^2 + 4k_\omega^4\gamma^4}. \tag{6.55}$$

В (6.55) верхній/нижній знак відповідає дійсній/уявній частині $\epsilon(k_\omega)$.

Наступний етап – урахування розмірної залежності енергії Фермі. Для цього, аналогічно тому, як це зроблено в [112], ми використовуємо розкладання коренів рівняння (6.48) і енергії Фермі ε_{F} за малим параметром $\alpha = \pi/(Lk_0)$.

Для урахування тільки першої поправки на кінцеву глибину потенціального ящика в розкладанні для кореня рівняння (6.48) можна обмежитися двома членами:

$$k_{xm}/k_0 = m\alpha - 2m\alpha^2/\pi. \tag{6.56}$$

У правій частині перший з них – розв'язок для нескінченно глибокого ящика, другий – мала поправка. Після підстановки (6.56) у формулу для енергії Фермі тонкої плівки

$$\frac{\varepsilon_{\mathrm{F}}}{|U_0|} = \frac{k_{\mathrm{F}}^2}{k_0^2} = \frac{1}{m_{\mathrm{F}}}\Big(\frac{\nu}{2\pi\alpha} + \sum_{m=1}^{m_{\mathrm{F}}}\frac{k_{xm}^2}{k_0^2}\Big),$$

наступного відкидання членів більш високого порядку малості та підсумовування, отримано вираз

$$\frac{k_{\mathrm{F}}^2}{k_0^2} = \frac{\nu}{2\pi m_{\mathrm{F}}\alpha} + \frac{1}{6}(2m_{\mathrm{F}}^2 + 3m_{\mathrm{F}} + 1)\Big(1 - \frac{4}{\pi}\alpha\Big)\alpha^2, \tag{6.57}$$

де $\nu = (4\pi^3/k_0^3)(N/\Omega)$. Отже, енергія Фермі залежить від товщини плівки не тільки прямо через малий параметр α, але й побічно за допомогою числа заповнених (повністю або частково) підзон m_{F}. Помітимо, що відповідний результат для нескінченно глибокого потенціального ящика відрізняється від формули (6.57) тим, що в цьому випадку відсутній множник $(1 - 4\alpha/\pi)$ у правій частині.

Визначимо число заповнених підзон для заданої товщини плівки L. Мінімальне можливе число заповнених підзон – 1 – не реалізується зовсім, тому що відповідні величини L занадто малі і не мають фізичного змісту. Можна показати, що при збільшенні L (зменшенні α) число заповнених підзон збільшується на одиницю $m \to m+1$, коли досягається значення α_{m+1}, що є підходящим коренем рівняння

$$\alpha_{m+1}^4 - \frac{\pi}{4}\alpha_{m+1}^3 + \frac{\nu}{8m(m+1)(2m/3+5/6)} = 0.$$

Груба оцінка для 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 шляхом 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 (α_m, α_{m+1}), $m = 2, 3\ldots$ число заповнених підзон має постійне значення, рівне m, тому для його визначення при заданій товщині плівки потрібно лише визначити інтервал, у який попадає відповідне значення α.

Діелектрична функція розраховувалася за формулами (6.54) і (6.55), у яких число заповнених підзон m_{F} визначалося в результаті наведеної вище процедури. Величини k_{xm} і k_{F} розраховувалися за формулою (6.56) і (6.57), відповідно. У роботі [192] було використане значення енергії Фермі для нескінченного металу $\varepsilon_{\mathrm{F}}^0$ і формула для числа заповнених підзон, що дає правильний результат тільки при

досить великій товщині плівки. При $|U_0| \to \infty$, $\alpha \to 0$, $m_{\mathrm{F}} \to k_{\mathrm{F}}^0 L/\pi$, де $\hbar k_{\mathrm{F}}^0 \equiv \sqrt{2m_e\varepsilon_{\mathrm{F}}^0}$, формули (6.54) і (6.55) переходять у відповідні формули (68) з роботи [192].

Коефіцієнт поглинання визначається співвідношенням

$$\eta(\omega) = \frac{2\omega}{c}\,\mathtt{Im}\sqrt{\epsilon(\omega)}. \tag{6.58}$$

Він може бути розрахований за допомогою формул (6.41) і (6.42) для дійсної та уявної частин діелектричної функції:

$$\eta = \frac{2\omega}{c}\sqrt{\frac{-\mathtt{Re}\,\epsilon + \sqrt{(\mathtt{Re}\,\epsilon)^2 + (\mathtt{Im}\,\epsilon)^2}}{2}}. \tag{6.59}$$

Особливістю оптичних характеристик тонких плівок є наявність піків, пов'язаних з оптичними переходами між підзонами. Розмірний ефект проявляється в зміні кількості піків, їхнього положення та відстані між ними. Положення піків визначається наближеною формулою $\hbar\omega_{mm'} \approx |m'^2 - m^2|$, де m та m' – номера підзон, між якими відбувається перехід, $\hbar\omega_c \equiv \pi^2\hbar/(2m_eL^2)$. Цікавий інтервал частот лежить в інфрачервоній і видимій областях спектра. Його нижня межа ($\hbar\omega_{12}$) відповідає початку оптичних переходів між підзонами 1 і 2. Верхньою межею інтервалу частот є $W/\hbar$, де W – робота виходу електронів із плівки. Для оцінки можна використати значення роботи виходу для Au, Ag або Cu у нескінченному металі $W_0 \approx 4$ еВ.

6.7.3 Результати обчислень фотопровідності і поглинання

.

На рис. 6.18 представлені результати розрахунку уявної частини діелектричної функції для плівок Al товщиною 1, 2 і 5,8 нм. 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 проявляють себе тільки переходи між підзонами з номерами $m, m' \le m_{\mathrm{F}}$. У тонких плівках число підзон, заповнених електронами повністю або частково, невелике і становить $m_{\mathrm{F}} \approx 2L/\lambda_{\mathrm{F}}^0$, тому й число піків невелике. 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 піки 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 випадку $\tau \simeq l/v_{\mathrm{F}}$, де v_{F} швидкість електронів на поверхні Фермі. Для оцінки використаємо значення $\varepsilon_{\mathrm{F}}^0 \simeq 11$ еВ для Al, тоді для плівки товщиною $L = 2$ 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 у двотомнику [87])). Відзначимо, що результати наших розрахунків виявилися малочутливими до зміни значення τ в межах порядку величини.

На рис. 6.18 видно, що при $L = 2$ нм злиття піків набагато сильніше, ніж у випадку $L = 1$ нм, однак піки усе ще чітко помітні. При товщині плівки $L = 5,8$ нм (це та мінімальна товщина, для якої зроблений розрахунок в [192]) піки взагалі зникають.

Ліворуч від максимуму функції $\mathtt{Im}\,\epsilon(\omega)$ розташовані піки, що відповідають переходам між сусідніми підзонами m' і $m = m' - 1$. Їхня висота росте пропорційно ω аж до максимального значення, що досягається на частоті $\omega_{\max} \simeq \omega_c(2m_{\mathrm{F}} - 1)$. Ця частота відповідає переходу між підзонами $m = m_{\mathrm{F}} - 1$ і $m' = m_{\mathrm{F}}$. Для $\omega > \omega_{\max}$ функція $\mathtt{Im}\,\epsilon(\omega)$ швидко убуває.

Рис. 6.18 демонструє, що зі зменшенням товщини плівки розбіжність між результатами розрахунків за формулою (6.55) і результатами теорії [192] зростає і стає досить значною. Причини такої розбіжності полягають у тому, що у виразі (6.55) врахована залежність рівня Фермі $k_{\mathrm{F}}(L)$ від товщини плівки, а також точно підраховується число заповнених підзон m_{F}. Спосіб підрахунку m_{F} в [192] дає погрішність ± 1, що для плівок з $L \simeq \lambda_{\mathrm{F}}$ призводить до втрати ряду ефектів.

На рис. 6.19 наведені розрахункові частотні залежності коефіцієнта пропускання тонких плівок Au і Ag різної товщини в порівнянні з експериментальними даними [178, 179]. Коефіцієнт пропускання розраховувався за формулою:

$$T \equiv I/I_0 = \exp(-\eta L), \tag{6.60}$$

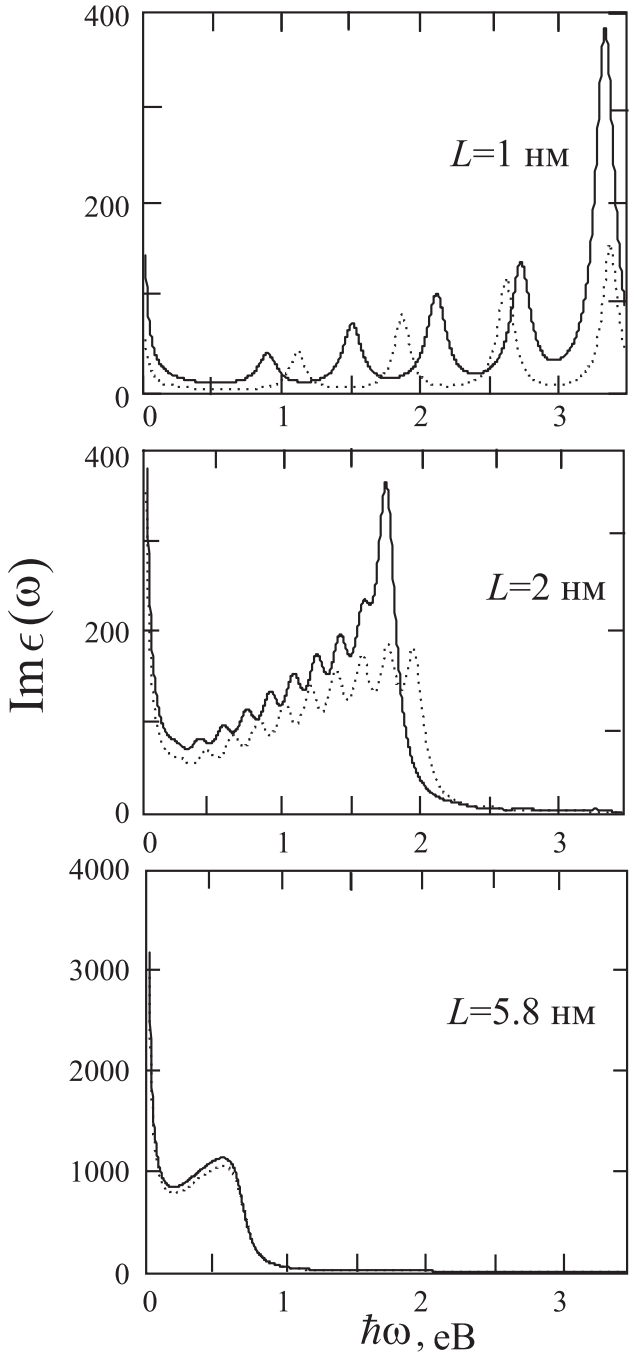


Рис. 6.18. Частотні залежності уявної частини діелектричної функції плівок Al різної товщини, розраховані за формулою (6.55) (суцільні лінії) [198]. Пунктирні криві – розрахунок за формулами (68) з статті [192]

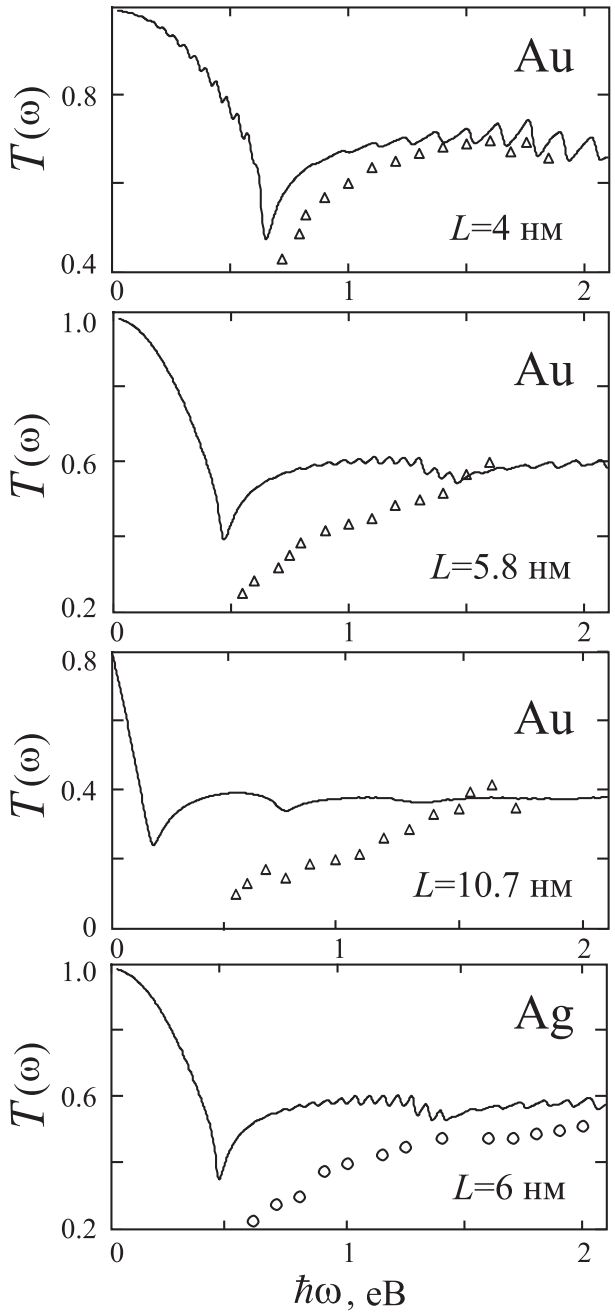


Рис. 6.19. Частотні залежності коефіцієнта пропускання плівок Au і Ag різної товщини, розраховані за (6.59) і (6.60) (суцільні лінії) [198]. Експериментальні дані для Au і Ag плівок узяті з [179] і [178], відповідно

де I_0 і I інтенсивності хвилі до і після проходження. Коефіцієнт поглинання η визначається функціями $\mathtt{Im}\,\epsilon(\omega)$ і $\mathtt{Re}\,\epsilon(\omega)$ у відповідності з (6.59). Ці функції поводяться по-різному при зміні частоти (див. рис. 6.20).

На відміну від $\mathtt{Im}\,\epsilon(\omega)$, функція $\mathtt{Re}\,\epsilon(\omega)$ має не тільки яскраво виражені резонансні максимуми, але й мінімуми, які відображаються зворотними піками. Висота і тих, і інших спочатку збільшується з ростом частоти, так що зрештою один із зворотних піків перетинає вісь абсцис, і $\mathtt{Re}\,\epsilon(\omega)$ стає негативною (на відміну від $\mathtt{Im}\,\epsilon(\omega)$,

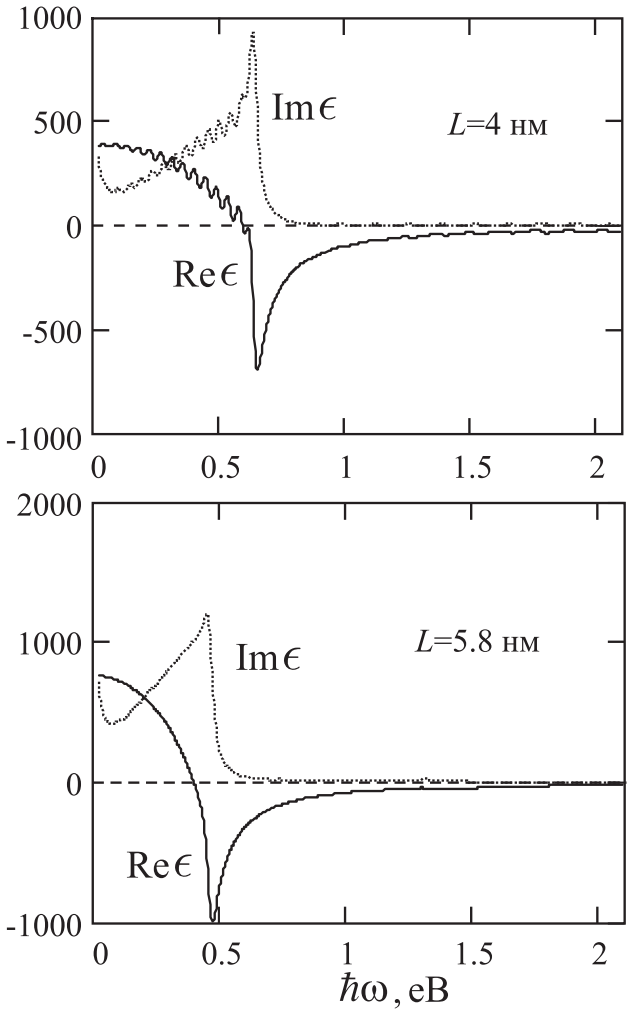


Рис. 6.20. Частотні залежності дійсної й уявної частин діелектричної функції плівок Au, розраховані за (6.54) і (6.55) в [198]

що завжди позитивна за знаком). Мінімальне значення коефіцієнта пропускання відповідає мінімуму $\mathrm{Re}\,\epsilon(\omega)$, що досягається при $\omega_{\max} = \omega_c(2m_{\mathrm{F}} - 1)$.

На частотах $\omega > \omega_{\min}$ коефіцієнт поглинання визначається винятково дійсною частиною діелектричної функції: $\eta \approx (2\omega/c)\sqrt{|\mathrm{Re}\,\epsilon|}$. Легко перевірити, що з ростом частоти коефіцієнт поглинання наближається до деякого постійного значення. Таку ж тенденцію має коефіцієнт пропускання T. Це добре помітно на рис. 6.19. На тлі монотонного підйому чітко розрізняються піки, пов'язані з переходами між далекими підзонами. Так, перехід $m_{\mathrm{F}} - 3 \to m_{\mathrm{F}}$ спостерігається при $\hbar\omega \approx 1,7$ еВ. Цікаво, що такі піки відсутні на рис. 6.20. Експонента в (6.60) є своєрідним "підсилювачем"невеликих варіацій $\mathrm{Re}\,\epsilon(\omega)$, пов'язаних з цими піками.

Виготовлені нанометрові плівки досить неоднорідні за товщиною, і тому експериментальні дані по таких плівках є результатом усереднення в деякому інтервалі значень товщини [190]. При усередненні піки згладжуються і зникають. Узгодження між розрахунковими й експериментальними кривими на рис. 6.19 можна визнати задовільним.

Спроби відтворити експериментальні залежності $T(\omega)$ для плівок Pb і Au в області частот (100, 500) см$^{-1}$ (див. рис. 1 в [185]), а також плівок Pb (рис. 2 і 3 в [190]) на частоті 1000 і 5000 см$^{-1}$ дали мінорний результат. Розрахункові значення в 2–3 рази перевищили обмірювані величини. Очевидно, в умовах цих експериментів випромінювання направляли на плівку перпендикулярно до поверхні. У такому випадку оптичні переходи між підзонами розмірного квантування стають несуттєвими, і переважають механізми поглинання, які описуються теорією Друде.

6.8 Застосування квантових структур

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 потенційні можливості оцінюються дуже високо. Розглянемо принцип

дії деяких приладів сучасної наноелектроніки.

Лазери на квантових ямах. Квантові структури використовуються для створення лазерів [202, 207]. Ефективні лазерні пристрої на квантових ямах застосовуються у волоконно-оптичних лініях зв'язку. Відзначимо, 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 чи 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 область. Нехай через один контакт електрони попадають у зону провідності. При переході електронів з зони провідності у валентну зону будуть випромінюватися кванти електромагнітного випромінювання (рис. 6.21). Потім крізь валентну зону носії струму повинні рухатись до іншого контакту. Частота випромінювання визначається умовою

$$\hbar\omega = E_{\mathrm{g}} + E_1^c + E_1^v,$$

де E_1^c і E_1^v – енергії перших енергетичних рівнів у зоні провідності і валентній зоні, відповідно.

Електромагнітне випромінювання, яке генерується лазером, необхідно сконцентрувати в центральній, робочій області приладу. Для цього показник заломлення внутрішніх шарів повинен бути більшим, ніж зовнішніх, тобто внутрішня область лазера повинна виконувати роль хвилеводу. На границях цього хвилеводу нанесені

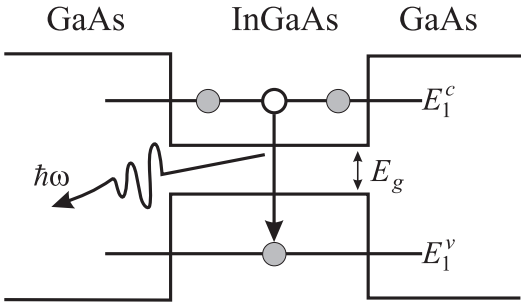


Рис. 6.21. Енергетична схема лазера на квантовій ямі [207]

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 порога генерації треба інжектувати в активну область лазера тим менше носіїв, чим більша густина станів поблизу краю зони. Це означає, що для зменшення граничної сили струму (яку бажано робити як можна меншою) варто мати структуру з високою густиною станів. Прогрес у створенні лазерів пов'язаний з використанням напівпровідникових структур, які містять квантові ями. Це зумовлено тим, що густина станів поблизу краю зони в квантовій ямі має скінченну величину, тобто значно перевищує густину станів у масивному напівпровіднику, яка наближається до нуля на краю. У квантових нитках можна очікувати ще більшого поліпшення характеристик лазерів внаслідок наближення густини станів до нескінченності. Зрозуміло, що в реальних структурах через розширення квантових рівнів за рахунок розсіювання носіїв густина станів буде мати кінцеве значення, тим не менше в квантових нитках високої якості можна розраховувати на подальше зниження граничної сили струму. Лазери на квантових ямах можна перебудовувати, 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, яка генерується лазером, зростає. Підшукуючи 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 і 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 гетероструктурі GaSb-$Ga_{1-x}Al_xSb$, лазери на надґратці з квантовими ямами GaAs-$Ga_{1-x}Al_xAs$. В останньому випадку надґратка повинна мати не менше десяти періодів з тов-

щиною 10...15 нм. Інжекційні лазери на надґратках із квантовими ямами мають ККД до 60%, низький граничний струм і вузьку діаграму спрямованості. Для цих же цілей перспективна більш складна надґратка GaAs-$(Ga_{1-x}Al_x)_yIn_{1-y}P$. Створено лавинний фотодіод на надґратці GaAs-$Ga_{1-x}Al_xAs$ (x=0,55) зі значним ефектом фотопомножувача. Польовий транзистор з модульованим легіюванням, час переключення якого усього декілька пікосекунд, відкриває реальні можливості його використання у надшвидкодіючих високочастотних інтегрованих схемах [205].

Завдяки унікальним можливостям нанотехнології створений 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. Вкажемо і такі традиційні області застосування поверхневих наноструктур, як високодисперсні сорбенти, каталізатори і наповнювачі. Використання хімічної збірки для модифікації поверхні і вирощування поверхневих структур заданого складу і будови дало можливість істотно поліпшити їхні властивості й отримати нові, наприклад, високоселективні сорбенти, негорючі полімерні матеріали і т.п.

Квантові нитки пористого кремнію. Вміст Si у земній корі оцінюється в 27,6% маси. У багатьох його різновидах (моно-, полікристалічний чи аморфний) виявляються напівпровідникові властивості. На основі моно-Si випускаються напівпровідникові прилади від дискретних діодів і транзисторів до надскладних інтегральних схем і процесорів. Висока фоточутливість Si використовується в Si–фотоприймачах і сонячних батареях. Енергетична діаграма для c-Si приведена на рис. 6.22. Випромінювання квантів світла у бездефектному кристалі Si при кімнатній температурі відбувається при переходах електронів з рівнів вітки $E_c(P)$ на рівні вітки $E_v(P)$. У невиродженому матеріалі заповненими виявляються стани біля дна зони провідності E_c (точка *1*), а вакантними – біля верха валентної

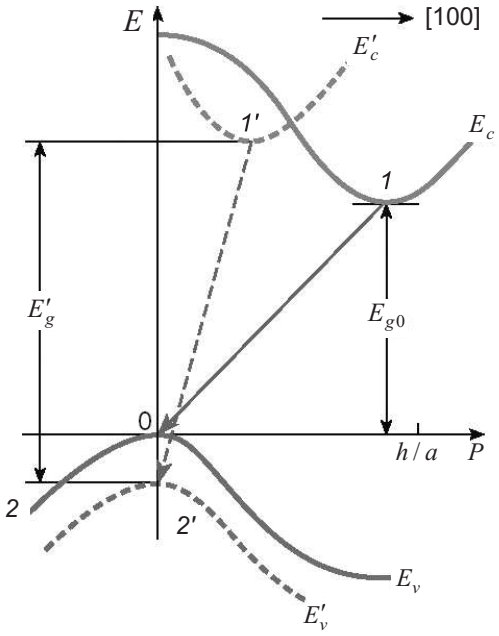


Рис. 6.22. Залежності енергії електрона від квазіімпульсу для монокристала силіцію і Si–квантової нитки (позначення з штрихом)

зони E_v (точка *2*).

Кремній – непрямозонний напівпровідник, в якого абсолютний мінімум c-зони зсунутий щодо абсолютного максимуму v-зони по осі P. Тому під час переходу *1*⟶*2* збереження квазіімпульсу неможливе і перехід буде заборонений. Реалізувати такий процес в непрямозонних напівпровідниках можна лише при участі фонона, що знижує ймовірність переходу на два порядки порівняно з випадком прямозонних матеріалів (наприклад, GaAs). В результаті квантова ефективність фотолюмінесценції c-Si при не дуже високих рівнях збудження складає усього $10^{-4}\%$. Отже, випромінюється один фотон на мільйон поглинених у Si фотонів збудження, причому фотолюмінісценцію, як правило, спостерігають при $T = 4...80$ К. Енергія випромінюваних квантів близька до E_{g0} і приходиться на ближній інфрачервоний діапазон. При зменшенні розміру наноструктури в Si абсолютний мінімум зони провідності зсувається вліво, зменшуючи різницю квазіімпульсів на початковому і кінцевому станах. Крім того, для наноструктур стає помітним прояв співвідношення

невизначеності і закон збереження квазіімпульсу вже не є строгим. Ці причини істотно підвищують імовірність оптичних переходів і зумовлюють зсув спектра фотолюмінесценції у видиму область.

Пористий кремній отримують при електрохімічному травленні монокристала c-Si. При певних режимах щільність пір може бути такою великою, що відбувається їхнє перекриття, і непротравлені ділянки кремнію мають вигляд коралоподібної системи ниток змінного перетинання (рис. 6.23). Мінімальні розміри перетину Si-ниток



Рис. 6.23. Квантові нитки пористого кремнію

і їхніх ізольованих ділянок (кластерів) у пористому шарі складають одиниці нанометрів. Пористий Si, звичайно, формується як шар на поверхні пластини c-Si.

В основі стандартного способу формування пористого кремнію лежить процес електрохімічного травлення пластин c-Si розчином на основі плавикової кислоти. Опис моделей механізму пороутворення викладений у роботі [206].

Наприклад, для Si з електронним типом провідності ($n-$Si) чи сильнолегованого ($p-$Si) пори мають вигляд перпендикулярних до поверхні каналів діаметром у десятки нанометрів з бічними відгалуженнями. Для зразків слаболегованого ($p-$Si) чи при освітленні $n-$Si формується структура у вигляді губки чи корала (рис. 6.23). Розміри пір і непротравлених ділянок при цьому дуже маленькі і складають декілька нанометрів.

Теплопровідність високопористого Si на порядок нижча, ніж монокристала. Оптичні властивості пористого Si також істотно відрізняються від об'ємного матеріалу. В залежності від пористості, зсув

убік великих енергій відносно E_{g0} відбувається на 100...500 меВ. Це пояснюється квантоворозмірними ефектами. Оскільки зразки пористого кремнію досить неоднорідні через перетинання квантових ниток і кластерів, то вимірюваний спектр поглинання варто вважати усередненим за розмірами складових остова наноструктури.

Внаслідок малої концентрації дефектів в об'ємному кристалі можливі два механізми: пряма випромінювальна рекомбінація вільних електрона і дірки чи анігіляція екситона. Ймовірність останнього процесу на порядок більша ймовірності зон-зонної рекомбінації. Проте, у масивних зразках Si енергія зв'язку носіїв в екситоні складає 14 меВ і при кімнатній температурі лише мала частина електронно-діркових пар виявляється зв'язаною. Це, разом із структурою енергетичних зон Si, і пояснює мале значення квантового виходу фотолюмінесценції в c-Si. Якщо розміри Si-нитки чи кластера складають кілька нанометрів, то енергія зв'язку екситона починає істотно залежати від співвідношення діелектричних сталих Si і навколишнього середовища. Тому може відбутися різке загасання фотолюмінесценції при розташуванні пористого кремнію в рідині з високим значенням ϵ.

Електролюмінесцентні прилади. Електролюмінесценція в пористому Si вивчена менше, ніж фотолюмінесценція. Однак саме з електролюмінесценцією пов'язуються перспективи практичного використання пористого кремнію для створення певних пристроїв: світлодіодів, плоских кольорових дисплеїв і т.п. Світлодіоди з пористого кремнію передбачаються значно більш дешевими, ніж виготовлені на основі напівпровідникових сполук. Випромінювач електролюмінесценції з пористого кремнію може бути доведений до мікронних розмірів і сполучений з іншими напівпровідниковими елементами на одному кремнієвому кристалі. Це дасть можливість здійснювати швидкодіючу оптичну обробку інформації. Але на шляху реалізації подібних задач виникають проблеми.

Для появи електролюмінесценції необхідні якісні електричні контакти, що забезпечуватимуть інжекцію носіїв заряду в пористий кремній. В якості контактів використовують напівпрозорі шари золота чи прозорі провідні оксиди металів і полімери. Можливий також рідкий електролітичний контакт. Другим електродом є кремнієва підкладинка, на якій сформовано пористий шар (рис. 6.24).

При проходженні електричного струму між контактами енергія ін-

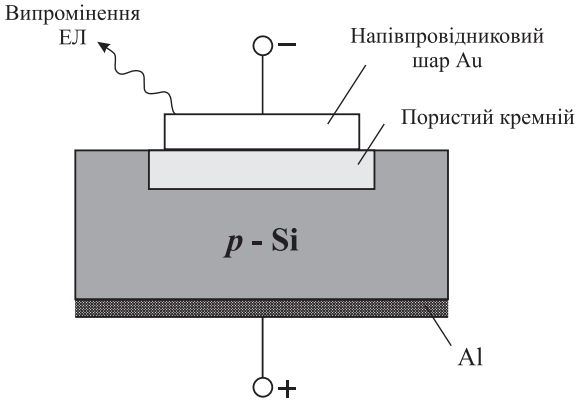


Рис. 6.24. Світловипромінювальний пристрій на основі пористого кремнію з напівпрозорими металевими електродами

жектованих носіїв заряду в результаті їх випромінювальної рекомбінації в шарі пористого кремнію перетворюється у світло. Кількісною характеристикою цього процесу є квантова ефективність η_e. Величина η_e визначає відношення кількості випущених фотонів до кількості електронів, які проходять крізь збуджувану структуру. У твердофазних електролюмінесцентних структурах $\eta_e = 10^{-4}...10^{-2}\%$. Великі значення $\eta_e = 0,3\%$ отримані в системах з рідким контактом, однак їх практичне використання значно більш складне.

Значення η_e для електролюмінесценції в пористому кремнії значно менше, ніж величина η для фотолюмінесценції, яка складає кілька відсотків. Менші значення η_e для електролюмінесценції пов'язані зі складністю введення збуджених носіїв у пористу структуру. Тому оптимізація електричних характеристик контактів у пристроях електролюмінесценції на основі пористого кремнію має першорядне значення. Іншою проблемою в його використанні є нестабільність його випромінювальних характеристик.

Електрооптичний перемикач. Збільшення енергії зв'язку і сили осцилятора екситонів у двовимірній структурі дає можливість створювати прилади на їх основі. Зокрема, розроблено ефективний електрооптичний перемикач на екситонних переходах. Основна частина такого перемикача складається (рис. 6.25) з декількох квантових ям напівпровідника GaAs, розташованих між бар'єрними

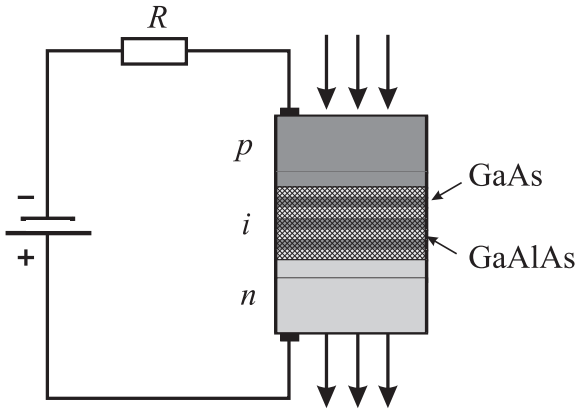


Рис. 6.25. Схема електрооптичного перемикача на екситонному переході

шарами більш широкозонного матеріалу GaAlAs. В 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 область спектра за рахунок ефекту Штарка (quantum-confined Stark effect) [208].

В об'ємних напівпровідниках навіть за низьких температур ефект Штарка придушується процесом іонізації екситонів, який проявляється в розпливанні і 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).

В квантових ямах екситонний пік поглинання чітко виражений при напруженості зовнішнього поля до 10^5 В/см, і величина його зсуву в область менших енергій може перевищувати енергію зв'язку екситона у декілька разів. У об'ємному напівпровіднику екситони іонізуються в полях, приблизно в сто разів більш слабких. 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 іонізувати 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

вже діаметра екситона, то між електроном і діркою залишається сильне кулонівське притягання. Отже, прикладаючи зовнішню напругу до квантової ями чи до серії квантових ям, можна модулювати інтенсивність світла на частоті екситонного переходу за рахунок зміни поглинання.

Помітимо, що ця структура може одночасно бути як оптичним модулятором, так і детектором випромінювання. Внаслідок резонансного збудження екситонів у квантовій ямі при 300 К відбувається їх швидкий ($<10^{-12}$ с) розпад на вільні електрони та дірки, тобто у ній виникає фотопровідність. Швидкий розпад екситонів при кімнатній температурі відбувається внаслідок взаємодії з фононами – середня теплова енергія (26 меВ) значно перевищує енергію зв'язку екситона (10 меВ) для даної структури у квантовій ямі з бар'єрами кінцевої висоти.

Як працює електрооптичний модулятор, у якому використаний Штарк–ефект? Методом молекулярно–променевої епітаксії виготовляється p-i-n діод, в якому у власному i-шарі вирощена система квантових ям. На діод через опір навантаження R подається напруга. Якщо структура не освітлюється, то опір квантових ям значний порівняно з послідовно включеним опором навантаження і більша напруга прикладена до і-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, призводить до збільшення концентрації збуджених екситонів і фотоструму при їхньому розпаді. У такий спосіб виникає позитивний зворотний зв'язок пристрою. За рахунок нелінійної зміни поглинання в системі зі зворотним зв'язком можна отримати різні режими роботи: перемикання з великим контрастом, бістабільний режим, якщо за однієї і тієї ж вхідної інтенсивності світла існують два стабільних значення інтенсивності світла на виході приладового пристрою (в літературі воно називається Self–Electrooptic

Effect Device (SEED)).

Для модуляційних приладів дуже зручним виявився ефект Штарка в квантових ямах, який отримав назву *гігантського ефекту Штарка*, оскільки електрон і дірка виявляються притиснутими полем до двох протилежних стінок ями, і екситони можуть бути іонізовані лише в результаті тунелювання крізь бар'єрні шари [208]. 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 ж багатошарової 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 керування приладом.

Мініатюрний рефрижератор (рис. 6.26). Широкому використан-

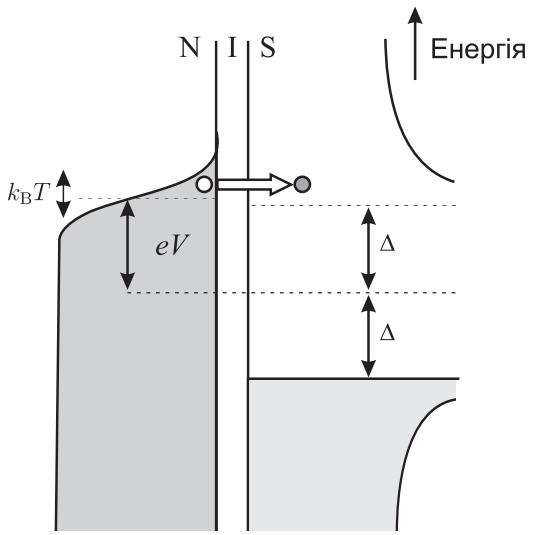


Рис. 6.26. Ілюстрація принципу роботи NIS–мікрорефрижератора. Пунктирна лінія – хімічний потенціал; V – напруга на контакті; Δ – ширина надпровідної щілини [209]

ню деяких типів електронних пристроїв з наноструктурами і дуже низькими робочими температурами сьогодні перешкоджає відсутність надійних і порівняно дешевих систем для їх охолодження. Співробітники Nat. Inst. Standards and Technology у роботі [209] повідомили про виготовлення мікрорефрижератора, за допомогою якого вдалося остудити кубик з Ge з довжиною ребра 250 мкм до T = 220 мК. Принцип його дії дуже простий. Він оснований на ефекті тунелювання в контакті NIS (N – нормальний метал, I – ізолятор, S – надпровідник). У надпровідника в 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 хімпотенціал металу попадає в центр цієї щілини, і електрони тепер можуть тунелювати у незайняті стани, розташовані вище щілини (рис. 6.26). Оскільки в надпровідник тунелюють тільки електрони з енергіями, близькими до рівня Фермі (тобто самі високоенергетичні), сумарна енергія електронів, що залишилися, зменшується, і метал охолоджується. Це – так само, як випарювання самих розігрітих молекул викликає охолодження в кондиціонері зі зволоженням повітря. Розроблювачі використовували чотири пари приладів з розмірами 25×15 мкм^2, для охолодження об'єкта – з розмірами 450×450 мкм^2 від температури 320 мК до 225 мК. За об'ємом це аналогічно тому, якби холодильник розміром з людину остудив Статую Волі.

Комбінація He^3 холодильників і пристроїв з електронним тунелюванням могла б охолоджувати об'єкти сантиметрового розміру до 100 мК і нижче. Така комбінація була б корисна для багатьох кріогенних задач, наприклад, у рентгенівських датчиках для виявлення дефектів матеріалів напівпровідникової промисловості, в детекторах фотонів на космічних апаратах для дослідження поляризації космічного мікрохвильового тла.

На практиці, звичайно, приходиться попутно вирішувати цілий ряд проблем з метою збільшення потужності охолодження і т.п. Як би там не було, автори згаданої статті припускають, що удосконалення системи відведення тепла дозволить досягти ще більш низьких температур, аж до абсолютного нуля.

Клітина як транспорт. Біологи здійснили експеримент, у яко-

му одноклітинна водорість виступила в якості транспортного засобу (рис. 6.27). Її змусили відбуксувати мікроскопічну бусину на



Рис. 6.27. Одноклітинна водорість – "вантажівка" [210]

відстань близько 20 сантиметрів, що перевищує в 20 000 її власну довжину [210].

Відомо, що багато одноклітинних організмів є чуттєвими до світла. Біля його джерела розмістили майбутній вантаж, який, коли водорість наближалася, "приклеювався" до неї за допомогою спеціальних молекул, закріплених на поверхні. Потім "навантаженій" клітині підказували новий напрямок руху, а наприкінці опромінювали її ультрафіолетовим спалахом, щоб відокремити бусину. На думку вчених, така схема повинна зацікавити як медиків, так і наноінженерів. Проблема, з якою зіштовхуються ті й інші, полягає в транспорті малих частинок чи *мініатюрних приладів* усередині організму. Як рішення пропонувалися "молекулярні двигуни" [29] – пристрої, що нагадували ті, які намагаються використовувати в сучасних технологіях. Автори досліду з водорістю вважають, що спростили задачу: немає потреби шукати "двигун" мікроорганізму, якщо він сам здатен справитися з транспортуванням корисного вантажу.

Віруси – роботи. Дотепер не з'ясовано, чи є віруси істотами з гранично примітивною організацією, чи є дуже складно організованими молекулами. Як біологічні віруси, так і їх комп'ютерні аналоги активно розвиваються убік збільшення руйнівної здатності. Але

при відповідному підході біологічні віруси можуть виявитися корисними в електроніці. В роботі [211] здатність вірусів до створення собі подібних була переспрямована 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) в кристалічну нитку! Але і цей механізм не виявився межею винахідливості, якщо мова йде про те, щоб перевантажити на інших частину роботи із задоволення власних потреб.

Раніше було відкрито, 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, починає продукувати (немов зіпсований автомат) утворення невизначеної довжини. Поставлені у відповідні умови генетично модифіковані віруси, розмножуючись, стали будувати вірусні оболонки із того, що їм здавалося придатним – з наночастинок напівпровідникових чи магнітних матеріалів. На цьому їхня роль закінчувалася. Наступний відпал при порівняно низьких температурах (400...5000 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.

Наноелектромеханічний транзистор. "Електронний шаттл" або "механічна рука". Р. Блайком і Д. Шеблі створений принципово новий електромеханічний одноелектронний транзистор з "механічною рукою", який переносить окремі електрони від джерела до стоку [212, 213]. 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). Установка зображена на рис. 6.28.

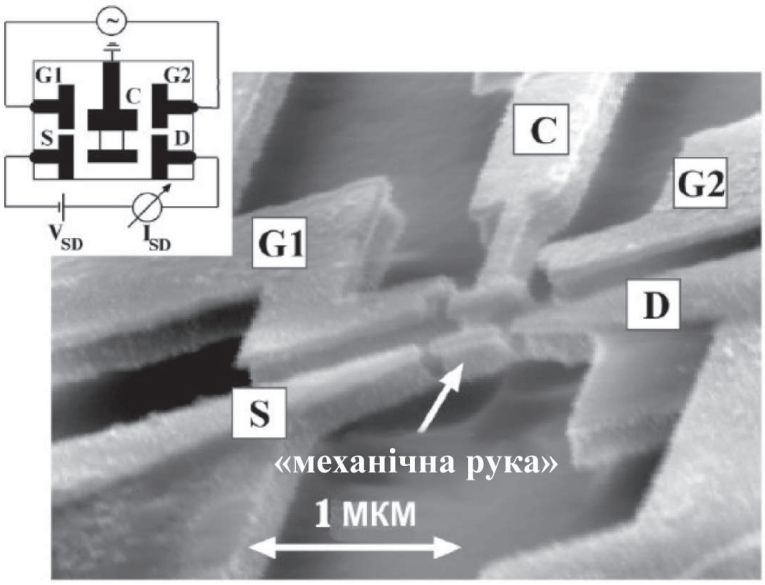


Рис. 6.28. Наноелектромеханічний транзистор (схема пристрою і електронна мікрофотографія) [212]

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 C електрично ізольований від електродів G1, G2, S і D і заземлений. Електроди S і D є джерелом і стоком транзистора, відповідно. 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 могли спостерігати за переносом електронів I_{SD}.

Осцилятор дослідники виготовили з кремнію за технологією SOI (silicon-on-insulator). Пристрій виготовлявся в декілька етапів. Спочатку дослідники за допомогою електроннопроменевої літографії нанесли на кремнієву поверхню золоту маску, яка повторювала геометрію пристрою, а також алюмінієву маску травлення (для тих ді-

лянок на матриці, які треба видалити). Далі був витравлений механічний маятник (за допомогою комбінації мокрого і сухого травлення). І, нарешті, дослідники витравили тунельні контакти маятника (з точністю до 10 нм).

Перші досліди із запуску транзистора дослідники провели за кімнатною температурою. Напруга, яка приводила в рух маятник, склала ± 3 В. Шляхом зміни частоти маятника дослідники визначили оптимальні значення для переносу електронів маятником. Відстань між електродами S і D склала 300 нанометрів, а ємність переходу S – D склала 84 аФ. При напрузі $V_{\mathrm{SD}} = \pm 1$ У маятник міг перенести ± 527 електронів. Змінивши напругу, яка подавалась на транзистор, вдалося домогтися ефекту переносу окремого електрона. Далі дослідники знизили температуру пристрою до 12 К. І отут вони виявили, що пристрій поводиться по-іншому. Подальші тести транзистора при різних напругах V_{SD} (0...10 мВ) і частотах вібрації маятника показали, що при частоті 120 МГц вібрації “шатла” він поводиться так само, як і при кімнатній температурі. Можливо, позначається сильний вплив теплових ефектів. Подальше зниження температури до 4 К не дало ніяких результатів - транзистор відмовив, тому що його маятник став жорсткішим і тунельний контакт між електродами S і D не спостерігався.

У звичайних мікроелектронних транзисторах переноситься близько 10^5 електронів для того, щоб забезпечити стан 1 чи 0. 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 транзисторові працювати в умовах підвищеної радіоактивності, наприклад, у супутниковій електроніці.

Діод–нанотрубка. Циліндричні не вигнуті нанотрубки утворюються з повторюваних вуглецевих шестикутників. Якщо вуглецевий шестикутник замінити, наприклад, на п’ятикутник, чи семикутник на два таких дефекти, як показано на рис 6.30, нанотрубка зігнеться. З різних сторін щодо вигину орієнтація вуглецевих шестикутників виявляється різною. Але зі зміною орієнтації шестикутників стосовно осі нанотрубки змінюється її електронний спектр, поло-

ження рівня Фермі, ширина оптичної щілини і т.п. Зокрема, для наведеного на рисунку випадку, ліворуч щодо вигину нанотрубка повинна бути металевою, а праворуч - напівпровідниковою. Отже, ця вигнута нанотрубка повинна являти собою молекулярний гетероперехід метал-напівпровідник.

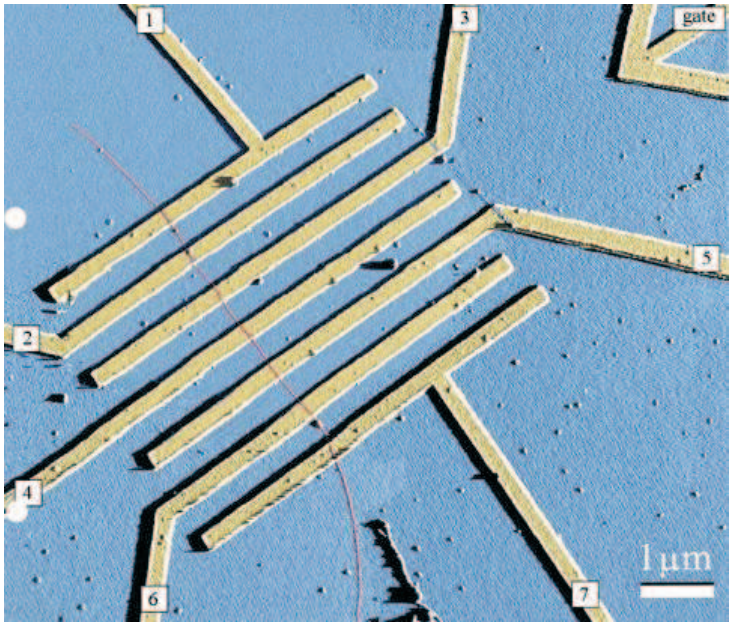


Рис. 6.29. Семиелектродний пристрій вимірювань на окремій нанотрубці [33]

Якщо розглядати дані шматки 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'єра. Електричний струм у такому переході тече тільки в тому випадку, якщо електрони переміщуються з області нанотрубки з більшою енергією Фермі в область з меншою. Інакше кажучи, струм може текти тільки в одному напрямку. "Однобічне"проходження струму через нанотрубку з вигином використовується для створення випростувального діода - одного з основних елементів електронних схем.

Польовий транзистор на нанотрубці. На базі напівпровідникової чи металевої нанотрубки вдалося зробити польові транзистори, що працюють при кімнатній (у першому випадку) і наднизькій (в іншому) температурі. Польовий транзистор (тріод) - електронний при-

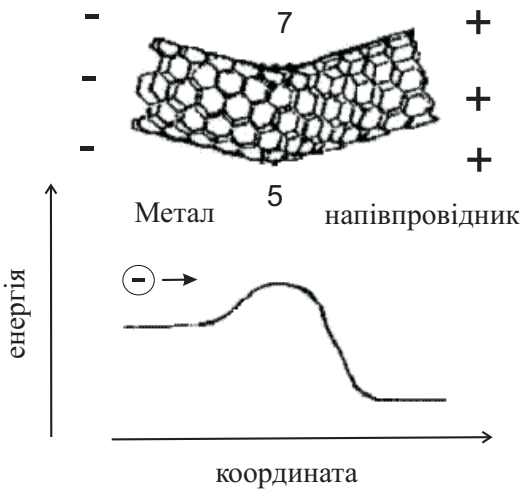


Рис. 6.30. Схема впливу дефекту семикутник-п'ятикутник на геометрію нанотрубки (*а*) і енергію рухливих електронів (*б*)

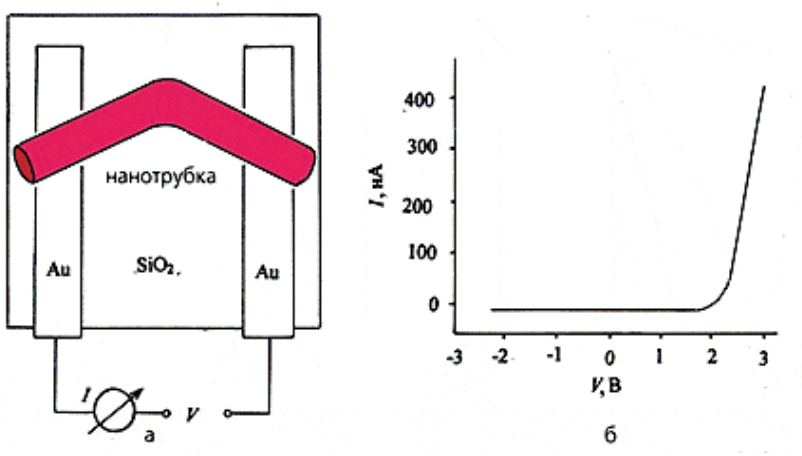


Рис. 6.31. Випростувальний діод на вигнутій нанотрубці. Нанотрубка лежить на непровідній (кварцової) підкладинці в контакті з двома надтонкими проводами (*а*); вольт-амперна характеристика для такої системи (*б*)

стрій, на перенос заряду через який впливає зовнішнє (керуюче) електричне поле, використовується в підсилювачах електричного сигналу, перемикачах і т.п. [28].

У транзисторі на напівпровідниковій нанотрубці електричне поле керує концентрацією носіїв у зонах делокалізованих станів. У напівпровідниковій нанотрубці стани валентної зони відділені від станів зони провідності енергетичною щілиною - забороненою зо-

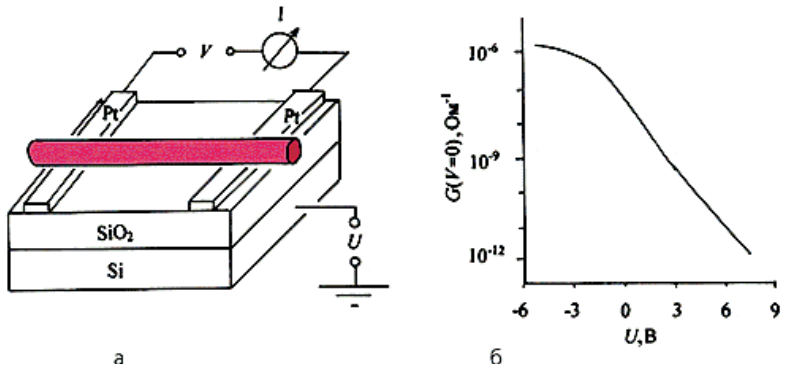


Рис. 6.32. Польовий транзистор на напівпровідниковій нанотрубці. Нанотрубка лежить на непровідній (кварцової) підкладинці в контакті з двома надтонкими проводами, як третій електрод (затвор) використовується кремнієва куля (*а*); залежність провідності в ланцюзі від потенціалу затвору (*б*)

ною. Через наявність цієї щілини за звичайних умов концентрація носіїв у зонах мала і нанотрубка має високий опір. При подачі на третій електрод (затвор) електричного потенціалу U в області нанотрубки виникає електричне поле і вигин енергетичних зон змінюється. При цьому концентрація дірок у валентній зоні (і, відповідно, електропровідність) зростає за експоненційним законом зі зсувом краю зони щодо рівня Фермі. При потенціалі затвора приблизно -6 В концентрація дірок досягає максимального значення, опір – мінімального, а нанотрубка стає металевою.

При створенні польового транзистора на металевій нанотрубці використовуються ефекти тунельного переносу електронів через нанотрубку по окремим молекулярним орбіталям. Через кінцеву довжину нанотрубки її електронний спектр, строго говорячи, не безперервний, а дискретний, з відстанню між окремими рівнями 1 мев при довжині нанотрубки 1 мкм. 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.

Провідність металевої нанотрубки за таких умов зумовлена тим, що електрони перескакують з верхнього заповненого рівня катоду на провідний дискретний рівень нанотрубки, а потім з нанотрубки на нижній незаповнений рівень аноду. У межах нанотрубки

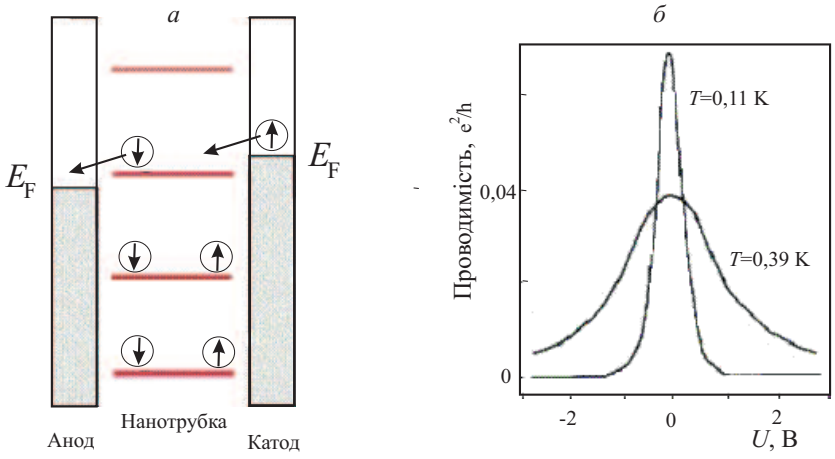


Рис. 6.33. Схема переносу електронів за участю одного дискретного рівня в польовому транзисторі на металевій нанотрубці (*а*) і залежність провідності в ланцюзі від потенціалу затвору (*б*)

тунелювання електрона відбувається дуже легко (практично без розсіювання і без втрат енергії) за рахунок p-електронних станів, делокалізованх на всю довжину нанотрубки. Висока металева провідність в електричному ланцюзі можлива у випадку, якщо так само легко здійснюється перенос 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.

Дисплей з нанотрубок. Дисплей – це перше, що ми бачимо, коли підходимо до комп'ютера. Виявилося, що вуглецеві нанотрубки можуть бути корисні 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 негативно, лінії електричного поля поблизу зарядженої нанотрубки викривляються й в околиці вістря нанотрубки напруженість поля стає величезною, 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

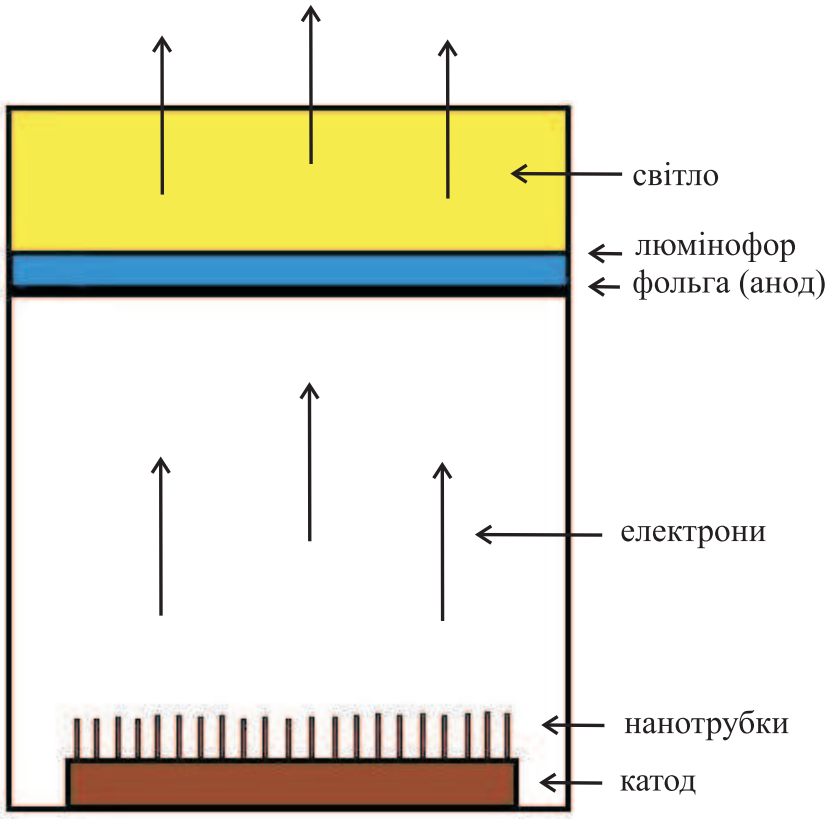


Рис. 6.34. Схема дисплея, у якому використовується автоелектронна емісія з нанотрубок

для створення випрямлячів.

В обох випадках беруть два плоских електроди, один із яких покривають кулею з вуглецевих нанотрубок, орієнтованих перпендикулярно до іншого. Якщо на електроди подається така напруга, що нанотрубка заряджається негативно, 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 сульфіду цинку з добавками міді й алюмінію, спостерігається зелене світіння, а при додаванні срібла – синє. Червоний колір отриму-

ють за допомогою легованого європієм оксиду іттрію.

Основні питання до розділу:

1) Дати характеристики відмінностей екситонів у низькорозмірних структурах.
2) Дайте опис експерименту, в якому спостерігались флуктуації енергетичних і силових характеристик металевого наноконтакту. Описати експериментальні дослідження наноконтактів за допомогою атомного силового мікроскопу.
3) Наведіть якісну теорію квантування електропровідності в наноконтакті, який деформується.
4) Наведіть якісну теорію квантування силових характеристик наноконтакту, який деформується.
5) У чому полягає суть теорії квантування силових характеристик наноконтактів у моделі Зоммерфельда? Відкриті і закриті підзони.
5) Назвіть яскраві приклади застосування наноструктур і нанопристроїв.

Розділ 7

ПРОБЛЕМА КУЛЬОВОЇ БЛИСКАВКИ

Звичайні блискавки породжують радіохвилі [1]. Зовсім недавно вчені з Інституту ядерної фізики імені Скобєльцина (МДУ) з'ясували, що блискавка може ініціювати термоядерний синтез. Вони провели на Воробйових горах кілька експериментів, які підтверджують народження нейтронів під час грози, а це свідчить про протікання ядерної реакції в атмосфері. Для термоядерного синтезу необхідні високотемпературна плазма і легкі ядра певного сорту. На думку вчених із МДУ, під час грози виконуються обидві умови: плазма утворюється всередині каналу блискавки, а звичайна вода містить

[1] У магнітному полі Землі є дві тороїдні області, у яких утримуються і накопичуються заряджені частинки високих енергій. Ці області називаються зовнішнім і внутрішнім радіаційними поясами. Внутрішній пояс розташовується на висоті близько 4 тисяч кілометрів і складається із протонів і електронів, зовнішній – на висоті близько 17 тисяч кілометрів і складається з електронів. У зовнішньому поясі багато електронів розганяються до швидкостей, близьких до швидкості світла. Такі електрони називають killer electrons, оскільки вони ушкоджують прилади (сонячні батареї супутників, їхні датчики і мікросхеми), а також становлять потенційну небезпеку для астронавтів, яким (як екіпажу "Аполло") доведеться пролітати крізь радіаційний пояс. Дослідження підтвердили гіпотезу про те, що істотну роль у прискоренні електронів відіграють особливі низькочастотні електромагнітні хвилі, які називають атмосфериками, що свистять (whistler). Атмосферики мають частоту радіохвиль від 1 до 30 кГц і виникають, зокрема, внаслідок удару блискавки. Електрони поглинають їхню енергію і досягають швидкості, що становить до 99 % від швидкості світла. Виявилося, що прискорення може відбуватися дуже швидко – за частки секунди.

дейтерій. Хоча його концентрація мала (на 6500 атомів "легкого" водню приходиться 1 атом важкого ізотопу), цього досить, щоб реакція почалася. При зіткненні двох ядер дейтерію утворюється ядро He^3 і нейтрон. Остання частинка досить легко зв'язується з атомами й іонами, так що в атмосфері вона проводить усього близько 0,2 секунди, однак устигає віддалитися від точки народження на декілька кілометрів, та іноді - досягти земної поверхні. В Інституті ядерної фізики вважають, що цим же можна пояснити повідомлення космонавтів про потоки нейтронів, зафіксовані поблизу екватора: грози в тропіках відбуваються частіше, ніж в інших кліматичних зонах.

Але крім звичайних (лінійних) блискавок існують й інші – кульові [214, 215, 216, 217, 218].

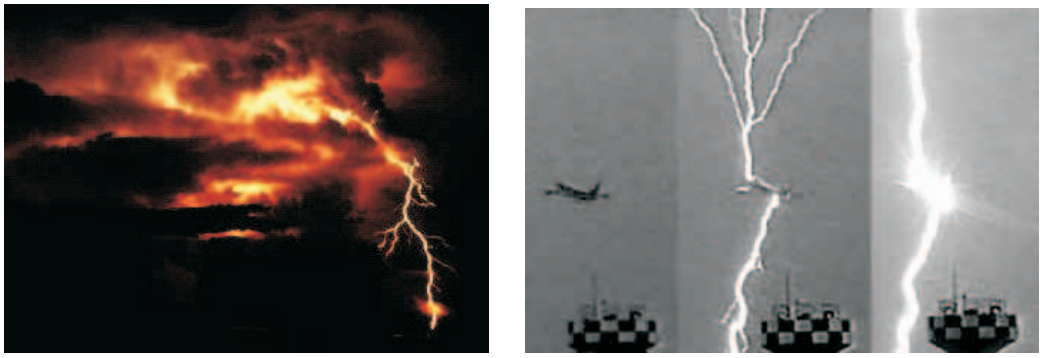


Рис. 7.1. Четочні блискавки над Москвою виявилися термоядерними.

7.1 Дані спостережень кульової блискавки (КБ)

Відомі 14 колекцій спостережень випадків кульової блискавки з 1859 до 1987 р. Найбільші з них належать Стаханову (1022 випадків), Григор'єву (2082 випадків), Отсукі й Офурутон (2060 випадків).

Кульова блискавка (КБ) являє собою світне утворення в атмосфері, як правило, сферичної форми, що вільно рухається в повітрі й існує як на відкритому повітрі, так і в закритих приміщеннях протягом секунд, а в рідких випадках, і хвилин.

За Стахановим [219] функція розподілу КБ за радіусами R блискавки добре апроксимується залежністю [214]:

$$f(R) = \frac{R}{\langle R\rangle}\exp[-R/\langle R\rangle], \quad \int\limits_0^\infty f(R)dR = 1, \tag{7.1}$$

де $\langle R\rangle$ – її середній радіус, $\langle R\rangle \approx 10$ – 18 см.

Складний вигляд має функція розподілу $P(t)$ КБ за часом існування. Уведемо ймовірність того, що до моменту часу t КБ не розпадається. Як з'ясувалось [214], ця ймовірність зручно апроксимується у вигляді комбінації декількох експонент:

$$P(t) = \sum_{\rm i} \exp[-t/\tau_{\rm i}], \tag{7.2}$$

де $A_1 \approx 0{,}5$, $\tau_1 = 1 \div 11$ с; $A_2 \approx 0,2 \div 0,4$, $\tau_2 = 30 \div 50$ с; $A_3 \approx 0{,}14$, $\tau_3 = 215$ с.

Іноді КБ має циліндричну форму. Відзначається також форма змії, мотузки, ковбаси, стрічки і ціпка (товщиною до 14 см, довжиною 30 – 60 см). Звичайно повідомляється про волокнисту структуру світіння. Іноді світна маса наприкінці звертається в клубок.

В КБ спостерігалася напівпрозора оболонка, а також КБ в багатьох випадках могла мати хвіст. Повідомляється, що КБ має внутрішню структуру, пов'язану з хаотичним рухом світлових точок чи яскравих ниток у її середині. Очевидно, що за простою формою КБ стоїть складна картина процесів всередині неї.

Який характер руху КБ? Звичайно плавний і горизонтальний. Але спостерігається рух і вертикальний (вгору чи вниз), а також більш складна траєкторія.

Імовірність появи КБ в залежності від погоди: гроза (61,6 %), протягом 30 хв. перед грозою (6,6 %), протягом 30 хв. після грози (8,8 %), коли дощ (7,2 %), коли тільки хмарно (6,0 %), коли ясно (9,8 %).

КБ часто рухається уздовж проводів. КБ часто знаходить отвори і щілини, розмір яких менше її діаметра. Середня швидкість її руху $\langle v\rangle \approx 0,1 \div 10$ м/с.

Розподіл кульових блискавок за місяцями: основний час – літо: червень (17,9 %), липень (40,2 %), серпень (25,4 %).

Місце появи: міста (35 %), сільська місцевість (64 %), всередині приміщень (50,2 %), на вулиці (24,5 %), поле (9,5 %), ліс (4,4 %), береги (4 %), гори (2,3 %), у небі – спостереження із землі (4,1 %), у хмарах – з літака (1,0 %).

КБ може виникнути з "нічого", а потім або вибухнути (43 %), або згаснути (23 %), "піти" в землю (14 %), "піти" у провідник (9 %), розпастися на частини (11 %).

За даними вибухів побудована функція розподілу за енергіями і визначена середня енергія КБ:

$$\langle E \rangle \approx 200 \times 10^{\pm 0,2}$$

у кілоджоулях.

Імовірність спостереження КБ на протязі життя людини складає $10^{-2,2\pm0,5}$. Порівнявши ймовірності можна сказати, що на одну звичайну блискавку приходиться $4 \times 10^{\pm 1,2}$ КБ. КБ не рідкісне явище! Однак вона спостерігається, в основному, з невеликих відстаней. Тому хоча ймовірність її появи не мала, ймовірність її спостереження є малою величиною.

Порівняємо її потужність із середньою потужністю звичайних блискавок $\sim 5 \times 10^7$ кВт. Якщо вважати КБ вторинним явищем звичайної блискавки, то на утворення КБ витрачається $\sim 10^{-3,6\pm1,2}$ частина звичайних блискавок.

Розуміння характеру випромінювальних процесів КБ проливає світло і на її природу. Яскравість КБ звичайно порівнюють з яскравістю електричної лампи. Який колір її випромінювання? Білий (14 %), червоний і рожевий (16 %), жовтогарячий 35 %), жовтий (17 %), зелений (1,2 %), блакитний + синій + фіолетовий (13 %), суміш кольорів (3,7 %).

Інші властивості КБ:

1) від КБ майже не відчувається тепла;

2) поява КБ може супроводжуватися запахом: сірки, озону, окисів азоту; звуком: потріскування, шипіння, свист;

3) має електричні властивості: КБ створює перешкоди у радіоприймачі; дія її на людину подібна дії струму (оніміння, параліч, опіки).



Рис. 7.2. Фотографія КБ між стовпами електропередачі (фото з сайту piorunki.iq.pl).

7.2 Аналіз даних із спостережень КБ

Взаємодія КБ із навколишнім повітрям. Нагріваючись поблизу КБ, повітря піднімається угору, і на його місце втягується холодне повітря. Вдалині від КБ над нею рух повітря подібний руху диму із труби. Конвективні потоки і призводять до руху КБ у повітрі. КБ створює опір потоку повітря, і тому виникає підйомна сила [214].

Зроблені гідродинамічні оцінки дозволяють визначити деякі параметри КБ:

1) Її температура $T = 60 \times 10^{\pm 0,6}$К. Це величина того ж порядку, що і для електричної праски! У середньому її температура на 100 К більше навколишньої. Температура на її поверхні відносно невелика;

2) Відношення ваги КБ до ваги повітря того ж об'єму $10^{\pm 0,8}$, тобто середня питома вага КБ порядку ваги повітря!

3) Температура випромінюючих областей КБ ∼2000 К. Ці гарячі області займають малу частину об'єму.

Отже, КБ має плямисту структуру і містить багато гарячих зон, що займають у сумі малу частину об'єму.

Характер збереження енергії. Оскільки у половині випадків КБ спостерігається в будинках, вона має внутрішнє джерело енергії. Ймовірніше, джерело її енергії має хімічну природу.

Уведемо ε – густину внутрішньої енергії, τ – час життя КБ. Для більшості випадків

$$\varepsilon\tau \sim 1.$$

Для ***плазмових моделей*** КБ $\varepsilon\tau \approx 5\times10^{-13} \div 10^{-11}$ Дж с/см^3. Для спостережених КБ $\varepsilon\tau \approx 10^{1,2\pm0,6}$ Дж с/см^3. Порівняння зі спостереженнями заперечує можливість плазмового збереження енергії. Але хімічна енергія має переважно більшу ємність. Наприклад, енергію КБ можна забезпечити 10 сірниками (див. табл. 7.1).

Порівняємо з ***електричною*** енергією. Візьмемо кулю радіусом R_0, зарядимо до межі $E = 30$ кВ/см (пробій повітря!). Заряд кулі $\approx 10^{-5,2\pm0,1}$ Кл, а його енергія $\approx 10^{1,1\pm0,2}$ Дж, що в 10^3 менше енергії КБ.

З упинимося на останньому випадку, коли енерговиділення в пористій системі відбувається за рахунок втрати внутрішньої поверхні, тобто вона ущільнюється і втрачає пористість.

Якщо зібрати все "пальне" зі світної зони в одну краплю, її розмір складе мікрони. Пальне знаходиться в порах каркасу КБ і характеризується розміром пір, що складають мікрони.

Табл. 7.1. Хімічно активна речовина середньої КБ: АР – активна речовина, ПЕ – питоме енерговиділення, В – вага, ПВ – питома вага.

АР	ПЕ [кДж/м]	В [г]	ПВ [г/л]
Піротехн. сполука	6	1	0,2
Вугілля	30	0,2	0,04
Стеарин	40	0,2	0,03
Озон	3	2	0,4
Аерогель Si_2	3	2	0,4

КБ не може нести заряд, який оцінюється в 1 Кл за дією на провід. Тому енергія береться із звичайної чи пилової хмари, а КБ створює провідний канал до проводів. Це підтверджується і розщепленням дерев звичайними блискавками: струм, протікаючи, випаровує воду, і створює високий тиск.

Можливо, на відкритому повітрі під час грози чи урагану КБ може викликати електричний пробій під дією зовнішнього джерела, і її вибух у цьому випадку має електричний характер. Хоча природа її, як і раніше, хімічна.

Приклади моделювання КБ. В ранніх експериментах як джерело енергії КБ використовується електричний газовий розряд, хоча припускається її плазмова природа.

а) 1942 р. (Бабат). НВЧ-розряд 1100 Мгц, потужність 100 кВт при тиску 10 торр – в балоні виникала вогненна куля, яка не торкалася стінок.

б) 1958 р. (Капіца). НВЧ-розряд у гелії при тиску в декілька атмосфер. Вогненна куля. Добавки органічних присадок різко збільшували інтенсивність світла. Через те, що плазма повинна швидко розпадатися, Капіца припустив, що енергія в плазму повинна вводитися ззовні. Він підтвердив це. Але реальність виникнення КБ у такому процесі малоймовірна.

в) 1977 р. (Андріанов і Сініцин). Припускаючи, що КБ – вторинне явище після удару звичайної блискавки, в експерименті отримані сфера і тор, що світяться 0,01 - 0,4 с, але цей час є набагато меншим, ніж у дійсності.

г) Виникнення світних куль радіусом $5 \div 8$ см і часом життя $\tau \approx 1$ с в результаті замикання потужних батарей (0,4 $\div$ 4 МДж) на американських підводних човнах. Подібне потім моделювалось (Тук, 1971) у Лос-Аламоській національній лабораторії. Було зроблено 30000 фотографій, але зафіксовано тільки 4 КБ.

д) 1966 р. (Баррі). Експеримент, що підтверджує хімічну природу КБ. У ящику з плексигласу $50 \times 50 \times 100$ см^3 при атмосферному тиску підпалювалось іскрою повітря з домішкою пропану концентрації 1,4–1,8 %. Виникала жовто-зелена куля радіусом 2 см з часом життя приблизно $1 - 2$ с, що безладно рухалась.

е) 1990р. (Дж. Корум). За допомогою високочастотної методики Ніколи Тесли від 1899 р. в повітрі створювались вогненні кулі

радіусом приблизно 1 см [215].

7.3 Фрактальні явища і першопричини КБ

"Хімічна історія свічки" викликала подив, коли Фарадей у середині XIX століття виступив з Різдвяними лекціями в Королівському інституті і вказав на головну роль частинок сажі і вуглецю у світінні полум'я.

Вивчення росту фракталів дозволило по-новому глянути на утворення сажі при додаванні частинок вуглецю в процесі хаотичної коагуляції, що започаткувало новий напрямок, який зв'язує фрактали і дим!!! Експериментатори дійшли висновку, що фрактальні структури утворюються протягом десятків мілісекунд після теплового вибуху матеріалів.

Приголомшуюче підтвердження ідеї Б.М.Смірнова "КБ має структуру фрактального кластера" було зроблено Дж. Корум [215].

Активною речовиною КБ є електрично заряджена структура, що складається з переплетених субмікронних ниток, тобто пористий фрактальний кластер з великою хімічною ємністю.

Багатоступінчастий процес горіння: приклад Смірнова – горіння фрактального кластера з дерево-вугільного пилу в озоні, поглиненого самим кластером: з диму на першій стадії утворюються тверді частинки нанометрових розмірів, які далі об'єднуються у пухкий кластер. По мірі збільшення його розміру середня густина у ньому падає і при певних розмірах він може розірватися на частини. Приклад – аерогель (із сильним хімічним зв'язком між частинками), оксиди.

Всередині каркаса відбуваються хімічні процеси, що призводять до розігрівання окремих зон до 2000 К. Ці зони світяться. Горіння супроводжується ущільненням каркаса, тому в перенесенні тепла збільшується роль випромінювання, а конвективні потоки повітря всередині КБ гасяться твердим каркасом.

Одночасно є багато стаціонарних вогнищ полум'я. Навряд чи пальне в зоні є твердим – каркас не витримає високої температури. Більш імовірно, що гарячі зони подібні полум'ю свічки – пальне попадає туди у вигляді пари і мікрочастинок.

Дж. Корум: "Ми спостерігали велику кількість вогненних куль

діаметром від декількох міліметрів до декількох сантиметрів. Час життя вогненних куль типово складав від половини до декількох секунд, їхній колір змінювався від темно-червоного до яскраво-білого. Зникнення деяких з вогненних куль супроводжувалося голосним звуком, у той час як інші з'являлися і загасали. ... В чудовій послідовності фотографій можна спостерігати появу вогненних куль із протилежного боку шибки.

На одному з фото видно, як вогненна куля плавно сковзає праворуч, ліворуч і нагору. (Насправді, вогненна куля спочатку сформувалась, а потім у неї вдарив стример. В результаті з'явилося зображення, на якому вогненна куля пронизана стримером). Біла вогненна куля мала діаметр близько 2 см, електрод виготовлений з мідного проводу. Довжина стримера перевищувала 1,5 м. Інші світні області і яскраві точки видні слабо.

При зйомці іншої фотографії було видно неозброєним оком багато глобул, але лише одна з них була піймана фотокамерою. Видно, як вона піднімається зліва направо стосовно центральної частини стримера. Діаметр вогненної кулі був близько 2 см, довжина стримера праворуч перевищувала 2 м. В лабораторних експериментах вогненні кулі звичайно формувалися біля високовольтного резонатора і проносилися зовні від стримера або вище, або нижче нього. Це задовольняє назві "Kugelblitz" – кульова блискавка. (В протилежність йому четочна блискавка або "Perlschnurblitz" – явище, коли розрядний канал розривається на кілька коротких світних фрагментів, не зв'язаних між собою, що продовжують існувати довше, ніж розрядний канал.)

Наступне фото може викликати хвилювання. Зображення містить дюжину великих сферичних глобул, що знаходяться в одному ряді і на різних стадіях розвитку, коли в них попадає той самий стример. Вогненні кулі, починаючи з червоних карликів, проходять стани з різними кольорами і розмірами до гігантської біло-блакитної стадії. Здається, що деякі з них вибухнуть, як наднова зірка, тоді як інші остудяться, як червоні зірки-гіганти.

Ми також фотографічно підтверджуємо "проходження кульових блискавок через шибку" в наших лабораторних експериментах. Ми також повідомляємо про альтернативні електричні пристрої для отримання тих же результатів".

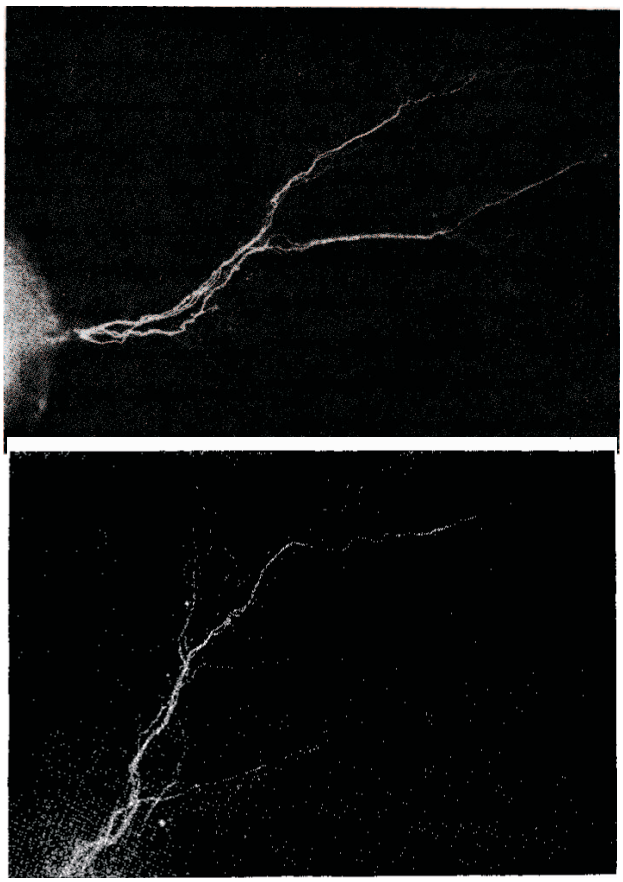


Рис. 7.3. Фотографії Дж. Корум.

Висновки Корум: “Аналізуючи отримані результати, ми вважаємо, що, як і в установці Форреста й Уїттена, в розглянутому випадку потужнострумові імпульси, що виходять з мідного проводу і деревинно-вугільних електродів на високовольтному електроді, можуть створювати фрактальні згустки, що швидко адсорбують озон й інші хімічно активні компоненти із приелектродної області. Утворені електрично заряджені аерогельні структури виявляють характерні властивості КБ. Ця фрактальна природа електрохімічних КБ була вперше запропонована і теоретично досліджена Б.М.Смірновим. Немає ніякого сумніву в аналогічності цих вогненних куль, отриманих у високовольтному генераторі, і КБ, що з’являються природним шляхом в атмосферних електричних грозах. Також відзначимо, що ці результати підтверджують історичні екс-

перименти Тесли із створення КБ. Не може і бути зараз сумнівів про вірогідність його записів 1899 р. і правдивості його спостережень КБ".

У Тесли не було двоїстого відношення до спостереження і лабораторного створення електричних КБ. Описуючи у 1899 р. дослідження КБ, він говорив: "Мені вдалося визначити спосіб їхнього утворення і створити їх штучно". На жаль, за життя він не вибрав шляхів ознайомлення широкої наукової громадськості зі своєю експериментальною технікою. Нам поталанило, що він залишив після себе таку докладну цікаву документацію. Саме напередодні закриття його лабораторії в Колорадо-Спрінгс Тесла записав у щоденнику: "Найкраще вивчення цього явища може бути проведене при продовженні експериментів з більш потужними установками, що в істотному ступені розроблені і будуть сконструйовані, як тільки час і засоби мені дозволять". Причиною запису було те, що він повернувся в Нью-Йорк, почав будувати велику передавальну станцію на Лонг-Айленд, переслідувався кредиторами і потерпів фінансове банкрутство, перш ніж зміг закінчити створення апаратури.

На нещастя для сучасної цивілізації ці віддалені дослідницькі пристрої на землі Скелястих Гір були закриті назавжди в січні 1900 р., і електричні чудеса, зроблені в цих стінах, залишалися таємницею аж до нашого покоління.

7.4 Фрактальний клубок

Нові знання з фізики змінюють наші уявлення про звичні явища. Наприклад, створення лазерів і дослідження процесів в них показали, що нерівноважні умови легко реалізуються. Це, в свою чергу, викликало появу цілого ряду дисциплін, що починаються зі слова "нерівноважна" (нерівноважна плазма, нерівноважна термодинаміка, нерівноважна газодинаміка). Це означає, що дані дисципліни вивчають системи, в яких порушено рівновагу між визначеними ступенями волі. Оскільки ці напрямки, створені в останні десятиліття, мають завершений вигляд, неважко оцінити, що визначило їх становлення.

Можливо, до подібної революції фізичного опису світу прийде розвиток фрактальних ідей у фізиці. Початком цього став вихід у

світ чудових книг Мандельброта [220], які привернули увагу фізиків до фрактальних ідей. Ці ідеї привели до розвитку цілого ряду нових фізичних напрямків. Далі ми зосередимо увагу на одному з напрямків, що відноситься до цієї області, - фрактальній структурі речовини.

Досвід показує, що поряд з однорідними станами речовини, якими є класичні рідина і тверде тіло, поширилось вивчення фізичних об'єктів з пористою "рваною" структурою. Основними елементами таких об'єктів є фрактальні агрегати чи фрактальні кластери - системи зв'язаних частинок нанометрових розмірів. Фрактальні властивості цих об'єктів виражаються в тому, що якщо вибрати одну зі зв'язаних частинок як центр сфери, радіус якої R істотно перевищує розмір окремої частинки, то маса речовини m, зосереджена усередині сфери, залежить від радіуса відповідно до закону

$$m(R) \sim R^{\mathrm{D}}, \tag{7.3}$$

де параметр D зветься фрактальною розмірністю об'єкта.

Відзначимо, що для суцільного твердого тіла у тривимірному просторі, який ми далі будемо розглядати, цей параметр повинен дорівнювати 3. Для реальних фрактальних кластерів, що досліджуються експериментально, цей параметр знаходиться у межах $\mathrm{D} = 1,7 - 2,5$.

Формула (7.3) може бути використана для зв'язку маси окремого кластера з його розміром R. Як видно, з ростом розміру фрактального кластера густина речовини в ньому спадає відповідно до закону $R^{\mathrm{D}-3}$, і, відповідно, зменшується його міцність. Тому розміри фрактального кластера обмежені. Реально розмір фрактального кластера, що складається з нанометрових частинок, обмежений величиною в декілька мікрон. Тим самим макроскопічний об'єкт не може бути фрактальним кластером, однак він може складатися з фрактальних кластерів.

Макроскопічні фрактальні структури. Добре вивченим об'єктом такого роду є аерогель, виготовлений в розчині при надкритичних температурі і тиску. Найбільш розповсюдженим є силіка-аерогель, що складається з частинок двоокису кремнію (по суті, це сильно пористе скло). Відзначимо, що аерогель має фрактальні властивості при малих розмірах частинок, і є однорідним при великих розмірах,

які істотно перевищують розмір пір (при цьому на пори приходиться практично весь об'єм аерогелю).

Іншим об'єктом, що складається з фрактальних кластерів, є фрактальні нитки, отримані в експерименті Лушнікова та ін. [221] при лазерному опроміненні металевих поверхонь. На початку цього процесу утворюється густа плазма поблизу поверхні (тиск – десятки – сотні атмосфер, температура – кілька тисяч градусів), що розлітається в навколишній простір і в процесі еволюції перетворюється у фрактальні нитки. Принципове значення для утворення фрактальних ниток має зовнішнє електричне поле, що наводить індуковані дипольні моменти на фрактальні кластери, які поєднуються, утворюючи остаточно фрактальні нитки. Фрактальні нитки є аналогами аерогелів; на відміну від аерогелів фрактальні нитки анізотропні, тому що утворюються в зовнішньому полі (діаметр нитки в експерименті [221] складає 30–40 мкм, їхня довжина - кілька сантиметрів). Істотно, що нитки формуються у вільному просторі і далі прилипають до електродів, причому одночасно в експерименті утворювалося кілька десятків фрактальних ниток.

Відзначимо універсальний характер утворення фрактальних ниток. Аналіз процесів, що призводять до їхнього утворення, показує, що для цього повинні бути виконані дві вимоги. По-перше, випарена речовина повинна бути в стані атомів і плазми (а не крапель), по-друге, остання стадія процесу ефективно протікає тільки в зовнішньому полі. В експерименті [221] фрактальні нитки утворювалися з різного матеріалу поверхні і в різних буферних газах. Очевидно, вони можуть бути утворені і під час різного впливу на поверхню – лазерному опроміненні, електричному пробої чи розряді, взаємодії поверхні з електронним чи іонним пучком та в інших випадках, коли цей вплив призводить до випаровування атомів та іонів матеріалу поверхні.

Отже, дія потоків енергії на поверхню матеріалу викликає появу слабойонізованої густої пари, еволюція якої в зовнішньому електричному полі може призвести до утворення сукупності фрактальних ниток. Така форма речовини відповідає її новому стану і заслуговує уважного вивчення. Оскільки утворення такого стану речовини має універсальний характер, він може виникати при різних фізичних явищах під впливом потоків енергії на тверді поверхні.

Припустимо, що сукупність фрактальних ниток, що утворилися після впливу на поверхню, не прилипла до електродів, а була винесена у вільний простір. Там ці нитки переплетуться, і клубок фрактальних ниток буде своєрідним станом речовини. З огляду на універсальний характер утворення такого стану можна сказати, що він може зустрічатися в різних лабораторних і природних явищах. Можливо, він відповідальний за деякі загадкові явища природи.

Розглянемо спочатку фазовий стан речовини, що представляє собою фрактальний клубок. В залежності від характеру взаємодії між нитками можливі два фазових стани. При слабкій взаємодії між нитками фрактальна нитка не зв'язана із сусідами, а тільки зіштовхується з ними. В кінцевому підсумку така система фрактальних ниток розпадається на окремі нитки. В іншому граничному випадку сукупність ниток утворить тверду конструкцію. Існує аналогія між розглянутою системою фрактальних ниток і довгою полімерною ниткою з самоперетинаннями. Аналогом утворення твердої конструкції системи фрактальних ниток є фазовий перехід клубок – глобула для полімерної нитки, який досить добре досліджений. Зазначену аналогію можна використовувати для чисельних оцінок.

Отже, система зв'язаних фрактальних ниток – фрактальний клубок - є своєрідним станом речовини, що може бути утворений під впливом потоків енергії на матеріали в зовнішньому електричному полі. Цей стан за своєю питомою вагою відповідає газам, а за поводженням – рідинам і твердим тілам. Демонстрацією рідинних властивостей розглянутого стану речовини є характер проходження твердого фрактального клубка через малий отвір, описаний Гайдуковим (див. [216]). Розглянутий фрактальний клубок через твердість конструкції має поверхневий натяг, однак через малу питому вагу поверхневий натяг відносно невеликий. Тому під дією потоку газу поблизу отвору сферична форма поверхні фрактального клубка порушується; з нього вивирається циліндричний струмінь, за допомогою якого вся речовина перетікає по інший бік отвору. Там, вдалині від отвору, під дією поверхневого натягу відновлюється сферична форма системи [216]. Так Гайдуков пояснював проходження кульової блискавки через отвори, використовуючи закони газодинаміки і розглядаючи речовину кульової блискавки як рідину з обмеженим поверхневим натягом. Як видно, його результати

стосуються будь-якої розрідженої системи зі слабим поверхневим натягом, у тому числі і фрактального клубка. Цей приклад показує, що зв'язана розріджена система, якою є фрактальний клубок, може мати незвичайні властивості, розуміння яких вимагає спеціального аналізу.

Вибухові властивості фрактального клубка. Інша властивість фрактального клубка пов'язана з тим, що фрактальна нитка складається з нанометрових частинок, і тому має розвинуту внутрішню поверхню. Розміри частинок в структурі фрактальних ниток задаються самим процесом їхнього утворення – ріст частинок на останній стадії визначається їхньою коагуляцією і закінчується, коли температура плазми, що розширюється, порівнюється з температурою плавлення речовини. А швидкість коагуляції частинок різко спадає з їх розмірами, так що розміри частинок в структурі слабо залежать від умов її утворення. Розвинута внутрішня поверхня створює поверхневу енергію структури. Ця енергія виділяється при скороченні площі внутрішньої поверхні, коли поверхневі молекули виявляються всередині речовини й утворюють нові хімічні зв'язки.

Питома внутрішня енергія може бути досить високою. Використаємо для оцінки параметри силіка-аерогелю, питома внутрішня поверхня якого знаходиться в межах 500 – 1500 $м^2/г$. Цьому відповідає внутрішня енергія 2 – 5 кДж/г, що співпадає з питомою хімічною енергією пороху. Отже, система фрактальних ниток є вибуховою речовиною. Ці властивості, однак, виявляються при досить високих температурах. Якщо в деякій області фрактальної нитки створити високу температуру, то виникне тепловий вибух, який буде поширюватися у вигляді теплової хвилі уздовж нитки і переходити на інші нитки в точках перетинання.

Ця теплова хвиля має наступну природу. На фронті теплової хвилі структура плавиться, розпадаючись на окремі краплі. Об'єднання крапель призводить до виділення енергії, що йде на випаровування молекул з поверхні утвореної краплі. Ці молекули переходять в сусідні області структури і, конденсуючись на ній, переносять туди енергію. Так теплова хвиля переноситься уздовж фрактальної нитки. За фронтом теплової хвилі йде охолодження за рахунок теплопровідності повітря або газу, в якому знаходиться нитка.

Оцінки, зроблені в [216] з використанням параметрів силіка-аерогелю, показують, що температура на фронті теплової хвилі близька до 2000 К, швидкість хвилі складає десятки см/с, ширина фронту хвилі - близько 10 мкм. Теплова хвиля руйнує відповідну фрактальну нитку, її фронт через високу температуру буде спостерігатися у вигляді рухливої світної точки, а з розгалуженням хвиль число таких точок буде зростати.

Отже, фрактальний клубок може мати вибухові властивості. При цьому вибухом системи є поширення теплових хвиль уздовж окремих фрактальних ниток. Відзначимо, що через ефективний тепловідвід за рахунок теплопровідності повітря такий процес можливий при високій швидкості процесу зменшення внутрішньої енергії нитки. Реально це зводиться до умови, щоб температура на фронті теплової хвилі перевищувала температуру плавлення речовини, отже внутрішня поверхня структури зменшується при об'єднанні рідких крапель структури. Ця умова вимагає, щоб питома енергія структури перевищувала деяке граничне значення, тобто існує граничне значення для питомої площі внутрішньої поверхні структури (і, відповідно, для розміру її частинок), при яких виявляються вибухові властивості системи.

Процес реструктуринга. Принципове значення в еволюції розглянутого стану системи фрактальних ниток має реструктуринг – процес, що призводить до ущільнення структури. Отже, даний стан не є стаціонарним – він ущільнюється і "старіє". Можливо, процес реструктуринга властивий розрідженим фрактальним структурам.

Як приклад такого типу наведемо експериментальні дослідження з вивчення утворення фрактальних агрегатів Au у розчині з частинок радіусом 7,5 нм. Змінюючи густину розчину можна змінювати заряд, зосереджений на частинках золота, і так регулювати швидкість процесу утворення фрактального агрегату. При високій швидкості процесу (час утворення агрегату в розчині менше 1 хв.) має місце кластер-кластерний механізм агрегації. В цьому випадку малі кластери поєднуються в більш великі, поки не сформуються фрактальні агрегати граничних розмірів. В цьому режимі агрегації майже кожне зіткнення частинок кластерів призводить до їхнього об'єднання, і в результаті утворюється відносно пухкий кластер із фрактальною розмірністю близько $\mathrm{D} = 1,8$.

При малій швидкості агрегації (1 доба) здійснюється інший режим процесу – кластер-кластерна агрегація, обмежена дифузією. У цьому випадку під час зіткнення двох частинок кластерів з малою ймовірністю вони об'єднуються. В результаті утворюється більш щільна структура з фрактальною розмірністю близько $D = 2,1$.

Фазовий перехід клубок - глобула. Розглянута система фрактальних ниток може виявитися в зв'язаному стані, і тоді зможе зберігати свою форму. Для аналізу такого стану зручно скористатись аналогію із самопересічною полімерної ниткою великої довжини. В точках самоперетинання полімерної нитки утворюються зв'язки. Фазовий перехід нитки клубок – глобула відбувається при певному ступені взаємодії в точках перетинання. В стані глобули система має твердий каркас і її форма не змінюється з часом, у стані клубка окремі елементи нитки можуть вільно переміщатися один щодо іншого.

Очевидно, те ж саме має місце й у розглянутій системі фрактальних ниток – фрактальному клубку - у випадку багаторазового перетинання кожної нитки з іншими. Тоді існуюча теорія про перехід клубок – глобула в полімерах може бути використана при аналізі стану фрактального клубка. Ця оцінка показує, що система зв'язаних фрактальних ниток може утворювати твердий каркас, однак при підвищенні температури твердість системи руйнується, що призведе до перетворення системи фрактальних ниток у безформну масу.

З аналізу фрактального клубка - системи фрактальних ниток – випливає, що характер утворення цього об'єкта універсальний. Розширення в простір слабойонізованої атомної пари, утвореної під впливом потоків енергії на поверхню конденсованого тіла, може призвести до утворення такої системи, якщо еволюція пари відбувається в сильному електричному полі. Отже дане явище притаманне різним матеріалам, різним газам, в яких протікає еволюція слабойонізованої пари під впливом на поверхню різних факторів - електричного, лазерного чи радіаційного, пучкового тощо.

Далі відзначимо специфічні властивості розглянутого об'єкта. За густиною речовини – це газ, але як зв'язаний стан речовини він може виявляти властивості як рідини, так і твердого тіла. Як система, що складається з нанометрових частинок, фрактальний клубок має

велику поверхневу енергію, оскільки значна частка його молекул знаходиться на поверхні частинок. Ця енергія виділяється при протіканні процесу ущільнення структури, пов'язаного з укрупненням частинок. Питома поверхнева енергія розглянутих систем може бути порівняна з питомою хімічною енергією пороху. По суті, ця властивість стосується будь-яких систем, складених з нанометрових частинок, у тому числі аерогелів і фрактальних агрегатів. Специфічним для розглянутого об'єкта є характер виділення цієї енергії, який супроводжується поширенням теплових хвиль уздовж окремих фрактальних ниток [216].

Слід зазначити "делікатність" об'єкта, пов'язану як із труднощами його детектування, так і з процесом старіння об'єкта, що призводить до його руйнування. Процес старіння об'єкта пов'язаний не з укрупненням частинок у ньому, як у випадку процесу ущільнення структури, а зі зменшенням числа пір.

На кінець ми хотіли б звернути увагу читача на роботу [222], у якій повідомляється про створення експериментальної установки, що дозволяє з високою відтворюваністю одержувати плазмові кульові блискавки. За допомогою цієї установки отримані тисячі світних плазмоїдів діаметром 12–20 см. Розроблена апаратура для дослідження властивостей плазмоїдів. Встановлено, що кульові блискавки живуть близько 1 с і несуть електричний заряд. Вони мають складну структуру – центральне ядро, що містить щільну популяцію гідратованих іонів і аерозоль продуктів розпаду, оточує тонка негативно заряджена оболонка.

Основні питання до розділу:

1) Сформулювати проблему і дати визначення кульової блискавки.
2) Назвати колекції спостережень кульової блискавки та дати яскраві приклади.
3) Які властивості має кульова блискавка?
4) Назвіть приклади моделювання кульової блискавки. Описати експерименти Тесли, Капіци, Корум.
5) Дати перелік фрактальних явищ та сформулювати першопричину кульової блискавки. Чому фрактальний клубок називають новим

станом речовини? Теорія Смірнова.

Розділ 8

Основи теорії атомних зіткнень

8.1 Загальні відомості

Вперше, на взаємодію прискорених іонів з твердими поверхнями звернули увагу в середині XIX століття, коли виявилася ерозія поверхні катоду у газовому розряді. Інтенсивне же вивчення цього явища відбувалося тільки на протязі останніх 50 років завдяки значному розвитку експериментальної техніки та теорії каскадів зіткнень, що було обумовлено потребами виробництва та контролю елементної бази мікроелектронних пристроїв та матеріалів першої стінки ядерних реакторів. Сучасний етап розвитку іонних технологій пов'язується з інтенсифікацією наукових досліджень процесів і об'єктів нанорозмірного рівня, зокрема багатошарових тонкоплівкових систем, нанокомпозитів, атомних кластерів, фулеренів, нанотрубок, нанониток та виробів, що складаються з таких елементів.

Достовірні експериментальні результати вимірювання коефіцієнтів іонного розпилення (середня кількість атомів, що залишили поверхню у розрахунку на одну частинку, що бомбардує) монокристалів були отримані в кінці 50-х років XX століття Венером (Wehner) із співробітниками. Венером були виявлені також максимуми інтенсивності розпилених атомів з монокристалів у напрямках з низькими індексами кристалічної ґратки, які пізніше отримали назву "плями Венера". Одночасно з роботами Венера з'явилися піонерські роботи Лікхарда (Lindhard) й Шарфа (Scharff) по вимірюванню пробігів атомів віддачі та радіаційних змін в кристалічних ґратках, що бомбардуються прискореними іонами. На межі 50-60-х

років були також виконані перші експериментальні роботи Молчанова та Машкової, Коллігона (Colligon), Плешивцева, Юрасової, Тельковського та інших дослідників по вивченню фізики розсіювання бомбардуючих частинок твердими поверхнями та їх розпилення. Тоді же була надрукована монографія Арифова по взаємодії атомних частинок з металевими поверхнями.

У цілому було встановлено, що ерозія твердої поверхні спостерігається при енергії іонів від десятків електронвольт до 100 МеВ. Було показано, що явище іонного розпилення має характерний мінімальний енергетичний поріг, нижче якого, воно не спостерігається, а також характерну для кожного матеріалу і типу іона енергію, при якій має місце максимум розпилення [223]. Таким чином, коефіцієнт розпилення змінюється у більшості випадків нелінійно і кількісно залежить від матеріалу мішені, стану поверхні та умов експерименту, а саме від типу іона, його енергії та кута бомбардування. Типові значення коефіцієнта розпилення знаходяться в інтервалі 0,01 – 10 атомів/іон.

Крім експериментальних досліджень та каскадної аналітичної теорії протягом 80-х років XX століття Літтмарком (Littmark) і Хоффером (Hoffer), а також незалежно від них Зігмундом (Sigmund) і Грас-Марті (Gras-Marti) були розроблені також транспортний підхід до опису іонного перемішування та його дифузійне наближення, що було вперше застосовано Тсонгом (Tsong) і Кінгом (King) до розгляду іонного пошарового аналізу. Дифузійне наближення дозволило обминути складнощі, пов'язані з розв'язанням інтегродиференціальних рівнянь і сформулювати задачу використовуючи нестаціонарні дифузійно-подібні рівняння. Цей підхід було застосовано для побудови цілого класу моделей, що описують процеси травлення-напилювання поверхні іонними пучками, або у супроводі іонних пучків. Всі ці моделі будуть докладно розглянуті далі в цій частині підручника. Слід, однак, відзначити, що головним недоліком такого підходу є необхідність використання зовнішніх модельних підходів для отримання параметрів та констант дифузійної моделі. Зовнішніми модельними підходами можуть бути наближення парної взаємодії, метод Монте Карло та метод молекулярної динаміки [224]. В підручнику докладно розглядається метод молекулярної динаміки (МД) та його застосування, тоді як метод Монте

Карло та парне наближення тільки згадуються.

Розвиток класичного МД методу почався з моделі Віньярда (Vineyard) з колегами у 1961 році, яка була розроблена для опису механізмів генерації дефектів кристалічної ґратки. В той час для обчислення атом-атомних взаємодій використовувалися тільки парні потенціали відштовхування. Стабільність кристала підтримувалася додатковими пружними силами на його межах. Трохи пізніше Харрісон (Harrison) та ін. застосували МД метод для моделювання процесу розпилення монокристалів з врахуванням одночасності та багаточастинковості взаємодії, зробивши значний внесок у розробку сучасних МД алгоритмів. У 70 - 80-х роках МД моделювання використовувалося в більшості випадків для розрахунків енергетичного та кутового розподілу розпилених бомбардуючими іонами частинок. Однак були і інші дослідження. Кирсанов і Агранович у 1976 році шляхом МД моделювання, використовуючи тільки парні потенціали, встановили, що підвищення температури кристала призводить до збільшення інтенсивності розсіювання енергії в послідовностях атомних зіткнень заміщення і скорочує їх довжину. Остаточно, вони прийшли до висновку, що при високих температурах краудіонний механізм генерації стабільних дефектів має низьку ефективність. Однак, напрямок моделювання процесу розпилення був на той час все ж таки домінуючим. Він зберігає свою актуальність і зараз. Значно менше робіт на той час було присвячено модифікації твердих тіл при іонному бомбардуванні.

Широке використання МД методу і, в першу чергу, стабільних МД моделей стримувалося на тоді низькою продуктивністю комп'ютерної техніки, оскільки МД метод вимагає значних витрат комп'ютерного часу порівняно з програмами, заснованими на наближенні парних зіткнень, як наприклад TRIM та MARLOWE, які використовують тільки відштовхуючі потенціали і дають реалістичні результати при енергіях атомів віддачі не менше 10 еВ. Таким чином, ці програми не можуть коректно враховувати термічну стадію каскаду, яка домінує на заключному етапі його еволюції і характеризується процесами з енергією менше 1-2 еВ. У одній з праць, Робінсон (Robinson) однак показав, як слід впроваджувати складову притягання потенціалу в програму MARLOWE не відмовляючись від наближення парних зіткнень[225], але це не змінило загальної тенденції в

наукових дослідженнях у цьому напрямку. Слід сказати, що значні розбіжності між МД моделюванням з врахуванням багаточастинковості і одночасності зіткнень та наближенням парних зіткнень при обчисленні кількості атомних каскадних переміщень у Si було зафіксовано і для високих енергій важких бомбардуючих іонів, де вони відрізняються майже у два рази [226]. Це може бути пов'язано з виникненням значної нелінійності при розвитку каскадів у вигляді термічних піків, які можна також розглядати, як набір просторово розподілених термічних стадій каскаду, у випадку важких налітаючих частинок.

Іншою причиною, яка також стримувала на початку 60-х – 70-х років впровадження стабільних молекулярно-динамічних моделей, була відсутність реалістичних потенціалів притягання, які б враховували не тільки парні взаємодії, а також і вплив сусідніх атомів, які оточують пару, що розглядається. Однак, в першій половині 80-х років в роботах Фінніса (Finnis) і Сінклаіра (Sinclair) [227] та Дау (Daw) і Баскеса (Baskes) [228, 229] були запропоновані математичні форми для багаточастинкових потенціалів металів, загальні ідеї яких використовуються до сих пір. На прикінці 80-х років XX століття Терсоффом (Tersoff) [230, 231, 232, 233] була запропонована математична форма для багаточастинкових потенціалів неметалів і здобуті чисельні значення відповідних параметрів для однокомпонентних Si, C, Ge та їх комбінацій. Підхід виявився настільки вдалим, що потенціалом Терсоффа та його подальшими модифікаціями для вуглецево-водневих (наприклад, потенціал Бреннера (Brenner) [234]) та інших матеріалів користуються і зараз. Одночасний стрімкий розвиток обчислювальної техніки і, перед усім, персональних комп'ютерів за останні 20 років створили передумови збільшення інтересу до метода молекулярної динаміки та його застосувань. На сьогодні цей підхід є найбільш популярним (разом з використанням підходу ab initio) у модельних розрахунках атомних систем нанометричних розмірів і відповідних процесів перенесення маси та енергії.

8.2 Елементи теорії розпилювання

Як було вже сказано, бомбардування будь-якими частинками може приводити до руйнування поверхні будь-якого матеріалу, хоч і з вельми різною ефективністю.

Швидкості руйнування характеризуються *коефіцієнтом розпилювання* який становить середню кількість розпилених атомів мішені у розрахунку на одну частинку, що налітає на поверхню. В даний час прийнято вважати, що немає єдиного механізму руйнування поверхні, здатного пояснити всі явища, що спостерігаються. Більше того, майже всі механізми ерозії, запропоновані до цих пір, можливі за певних умов.

В усіх випадках має місце традиційне розділення розпилювання на *фізичне* і *хімічне*. Перше означає передачу кінетичній енергії від падаючої частинки атомам мішені і подальший виліт через поверхню тих атомів, які мають достатню швидкість для подолання поверхневого потенціального бар'єру. Друге означає хімічну реакцію, що викликається падаючими частинками, в результаті якої на поверхні утворюється летюче хімічне з'єднання. Далі будемо розглядати тільки фізичне розпилення.

Зараз найбільш вивченою частиною фізики іонного розпилювання є розпилювання металів. В цьому випадку домінує так зване розпилювання за рахунок прямого вибивання (knock-on) атомів з рівноважних положень в твердому тілі. Елементарним процесом тут є каскад атомних зіткнень: падаючий іон вибиває атоми з їх положення рівноваги в мішені і приводить їх в рух. Ці атоми рухаються в речовині, стикаються з іншими атомами і при певних обставинах вибивають атоми з мішені. Такий механізм розпилювання вважається найбільш універсальним.

Для вибивання атома з поверхні зазвичай достатньо 20-40 електрон-вольт. З енергетичних спектрів розпилення атомів ясно видно, що більшість атомів мають енергію порядку декількох електрон-вольт. В більшості випадків тільки невелика частина початкової енергії йде на розпилювання, а інша перетворюється на тепло і витрачається на утворення об'ємних радіаційних дефектів і т.і.

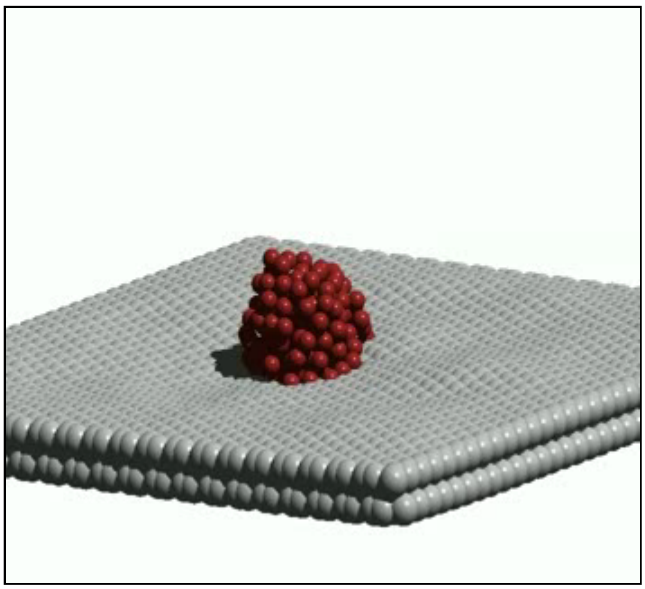
Картина розпилювання є простішою за все у випадку розпилення за рахунок пружних зіткнень (прямого вибивання із положень

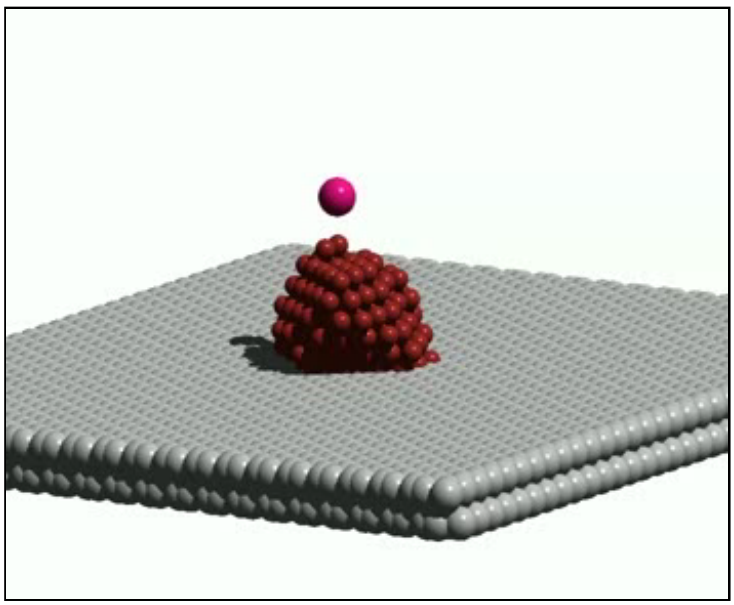
рівноваги), але електронні процеси можуть призводити до більшої різноманітності явищ.

Режими розпилювання за рахунок прямого вибивання. У разі металевих мішеней найбільш істотними є процеси пружних зіткнень. Дійсно, швидкість іонів аргону з енергією 10 кеВ дорівнює $\sim 10^{-3}$ швидкості світла. Відстань 100 Å, у вакуумі такий іон проходить за $\sim 10^{-13}$ с. Це значно більше часу

$\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla$

АНІМАЦІЯ: (MMD-rikoshet, MMD-Armagedon) *400 eB Xe іон бомбардує кластер міді, що складається з 195 атомів, на поверхні графіту (0001) (потенціал Tersoff). Розглянуто дві різні початкові точки входу іона в поверхневий кластер. Анімація виконана на базі розрахунків Г.В. Корніча і Г. Бетца*





△△△△△△△

релаксації електронів провідності ($\sim 10^{-19}$ с). Отже, навіть якщо падаюча частинка віддасть частину своєї енергії на збудження електронів, ця енергія миттєво розподілиться між всіма електронами і не призведе до вибивання атомів з їх стаціонарних положень.

Для зручності можна виділити три якісно різних випадки (рис. 8.1): режим *первинного вибивання атомів* , *режим лінійних каскадів* і *режим теплових піків* .

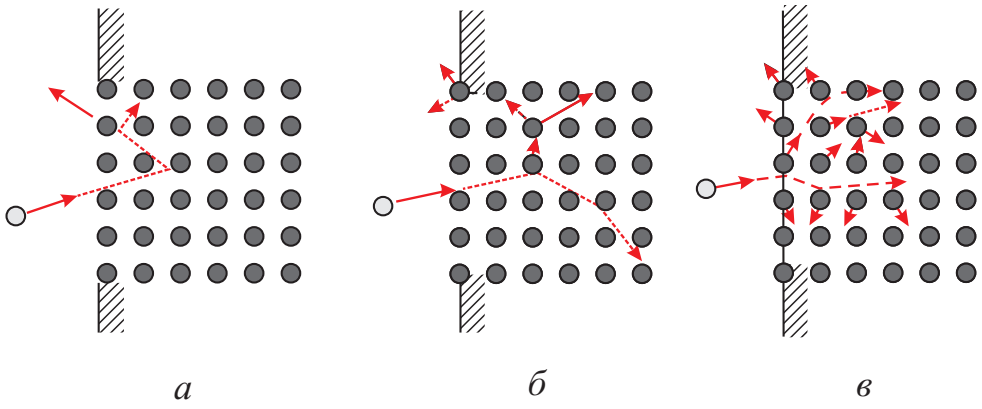


Рис. 8.1. Три режими розпилювання в моделі пружних зіткнень

У режимі первинного прямого вибивання атоми, вибиті з рівноважних положень в результаті іон-атомних зіткнень, отримують енергію, достатню для того, щоб бути розпиленими, але занадто малу для того, щоб створити каскад вибитих атомів. У режимі лінійних каскадів, атоми, вибиті в результаті іон-атомних зіткнень з рівноважних положень, отримують енергію, достатню для того, щоб створити цілий каскад вибитих атомів. Щільність розподілу вибитих атомів невелика, так що переважають зіткнення атомів, що рухаються, з нерухомими, а зіткнення двох рухомих атомів відбуваються рідко. В режимі теплових піків щільність розподілу атомів віддачі висока настільки, що більшість атомів усередині деякого об'єму (об'єму теплового піку) знаходиться в русі.

У режимі первинного вибивання іон, що бомбардує, передає енергію атомам мішені, які можуть після невеликої кількості подальших зіткнень вийти через поверхню, якщо їх швидкість достатня для по-

долання поверхневих сил зв'язку. У двох інших випадках вибивань атоми отримують енергію, достатню для вибивання вторинних, третинних і т.д. атомів, частина яких може досягти поверхні мішені і подолати поверхневий бар'єр.

Можна сказати, що розпилювання в режимі первинного вибивання відбувається при енергіях порядку і десятків електронвольт для всіх іонів, окрім дуже легких. Область лінійних каскадів відповідає енергіям від одиниць кілоелектронвольт до мегаелектронвольтного діапазону для всіх іонів, окрім найважчих, які швидко гальмуються і зазвичай створюють теплові піки.

Розпилювання за рахунок електронного збудження. У діелектриках час життя збудженого електронного стану може бути достатню великим для того, щоб енергія збудження перейшла в кінетичну енергію атома. Якщо час життя цього стану порівнянний з часом, потрібним для розділення ядер за рахунок їх взаємного відштовхування, то може відбуватися розпилення.

8.3 Теорія атомних зіткнень: загальні співвідношення

Перерізи зіткнення. Процес атомного зіткнення двох частинок, що налітає (1) і покоїться (2), можна характеризувати перерізом σ. Це означає, що в середньому частка частинок типу 1, падаючих на мішень з частинок типу 2 товщиною x , розподілених зі щільністю N, дорівнює

$$Nx\sigma. \tag{8.1}$$

Величина (8.1) є також ймовірністю того, що атом типу 1 має зіткнення при проходженні малого шляху x в однорідній речовині з рівномірно розподіленими атомами типу 2. Дане ствердження є справедливим при $Nx\sigma \ll 1$.

Для пружних зіткнень найзручніше користуватися диференціальним перерізом

$$d\sigma(E,T) \equiv \frac{d\sigma}{dT}dT,$$

де E – енергія налітаючого атома, а T – енергія, що передається в одному зіткненні. Повний переріз є $\sigma_{full} = \int d\sigma(E,T)$.

Енергія, яка може передаватися в пружному зіткненні двох атомів, визначається законами збереження енергії і імпульсу. Найбільша енергія, яку може передати атом 1 з енергією E атому 2, що мав перед зіткненням нульову енергію, дається виразом

$$T_m = \gamma E = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}E, \tag{8.2}$$

де M_1 і M_2 - відповідні маси атомів. Така енергія передається при центральному (лобовому) зіткненні.

Розподіл ймовірності передачі енергії T визначається виразом (8.1) і перерізом $d\sigma(E,T)$. У разі резерфордівського розсіяння, тобто при енергіях, чималих для того, щоб розсіяння визначалося кулонівським відштовхуванням ядер, маємо ($0 \le T \le T_m$)

$$d\sigma(E,T) = \pi\frac{M_1}{M_2}Z_1^2Z_2^2e^4\frac{dT}{ET^2}, \tag{8.3}$$

де Z_1e і Z_2e – заряди ядер. Для цього перерізу характерна домінуюча роль зіткнень з малою переданою енергією ($T \le T_m$). Крім того, вона зменшується по абсолютній величині із зростанням E.

Формула (8.3) приблизно вірна тільки при $\varepsilon \le 1$, де

$$\varepsilon = \frac{M_2E}{M_1+M_2}\frac{a}{Z_1Z_2e^2}, \tag{8.4}$$

$$a \approx 0,885a_0(Z_1^{2/3}Z_2^{2/3})^{-1/2}, \tag{8.5}$$

$$a_0 = 0,529\text{Å},$$

тобто при достатньо високих енергіях, коли ядра зближуються на відстань, меншу радіуса екранування a.

При цьому

$$d\sigma(E,T) \approx C_mE^{-m}T^{-1-m}dT, \tag{8.6}$$

де

$$C_m = \frac{\pi}{2}\lambda_m a^2\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^m\left(\frac{2Z_1Z_2e^2}{a}\right)^{2m}, \tag{8.7}$$

а λ_m – безрозмірна функція параметра m, поволі змінного від значення $m = 1$ при високих енергіях [при яких (8.6) переходить в (8.3) і $\lambda_m = 1/2$] до значення $m \approx 0$ при дуже низьких енергіях. Вираз (8.6)

виведений на основі класичної теорії зіткнень із застосуванням міжатомної взаємодії вигляду $V(R) \sim R^{-1/m}$, де R – відстань між ядрами, що стикаються. Хоча такий висновок прийнятний лише при невеликих відхиленнях від резерфордівської взаємодії ($m \geq 0,2$), можна користуватися виразом (8.6) і при менших значеннях m, коли переріз перестає залежати від початкової енергії:

$$d\sigma(E,T) = \frac{\pi}{2}\lambda_0 a^2 T^{-1} dT, \tag{8.8}$$

при $m \approx 0$. Відмітимо, що навіть в цьому випадку домінують "далекі" зіткнення ($T \leq T_m$).

Важливою характеристикою є середня енергія $\langle \Delta E \rangle$, що втрачається частинкою в пружних зіткненнях при проходженні відстані x. На підставі виразів (8.1) і (8.6) і визначення середнього значення $\langle \Delta E \rangle$, знаходимо:

$$\langle \Delta E \rangle = N_x \int T d\sigma(E,T) = N x S_n(E), \tag{8.9}$$

де $S_n(E)$ – так званий переріз (ядерного) гальмування:

$$S_n(E) = \frac{1}{1-m} C_m \gamma^{1-m} E^{1-2m}. \tag{8.10}$$

Неважко бачити, що при низьких енергіях ($m \approx 0$) величина $S_n(E)$ зростає приблизно пропорційно E, при проміжних $m \approx 1/2$ виходить на плато і при високих $1/2 < m \leq 1$ зменшується. Такий хід зміни можна представити формулою

$$S_n(E) = 4\pi a Z_1 Z_2 e^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} S_n(\varepsilon), \tag{8.11}$$

де $S_n(\varepsilon)$ є універсальною функцією, яка залежить від точного виду екранованого кулонівського потенціалу.

Вищенаведені вирази (8.6), (8.7), (8.10) і (8.11) були отримані з використанням потенціалу міжатомної взаємодії, на основі моделі Томаса-Фермі.

Закони збереження дають однозначний зв'язок між кутом розсіяння і передаваною енергією T у разі зіткнення атома 1, що має енергію E з атомом 2, що покоїться.

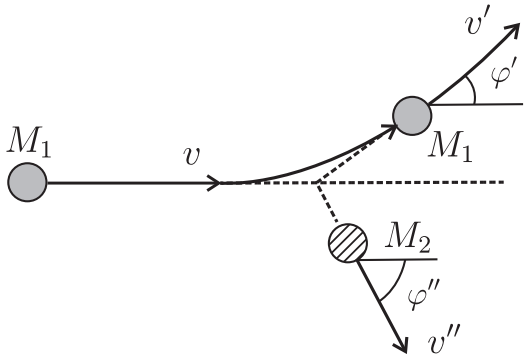


Рис. 8.2. Пружне розсіяння частинки 1 із масою M_1 та початковою швидкістю V_1 на частинці 2 з масою M_2 та нульовою початковою швидкістю.

Якщо визначити кути розсіяння φ' і φ'' так, як показано на рис. 8.2, то отримаємо:

$$\cos\varphi' = (1 - T/E)^{1/2} + \frac{1}{2}(1 - M_2/M_1)(T/E)(1 - T/E)^{-1/2}, \tag{8.12}$$

$$\cos\varphi'' = (T/\gamma E)^{1/2}. \tag{8.13}$$

Таким чином, атоми, вибиті з рівноважних положень, рухаються під кутом φ'', лежачим в інтервалі $0 \le \varphi'' \le \pi/2$, тоді як атом, що налітає, відхиляється на кут φ', лежачий в інтервалі $0 \le \varphi' \le \varphi_{max}$:

$$\varphi_{\max} = \begin{cases} \pi, & M_1 < M_2 \\ \arcsin(M_1/M_2) < \pi/2, & M_1 > M_2. \end{cases} \tag{8.14}$$

Підкреслимо, що результати даного параграфа непридатні до опису розпилювання в режимі теплових піків, оскільки в цьому випадку домінують зіткнення між двома рухомими атомами.

Деякі відомості про проходження атома через середовище. Середня енергія, що втрачається на одиниці шляху частинкою, рухомою в однорідній речовині, обчислюється за формулою (8.9), а похідна від енергії по координаті дорівнює:

$$\frac{dE}{dx} = -NS(E). \tag{8.15}$$

Середній пробіг $R(E)$ частинки в речовині до її зупинки можна обчислити як:

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE'}{NS(E')}. \tag{8.16}$$

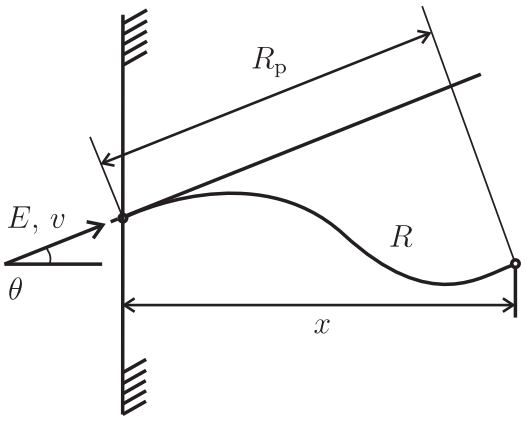


Рис. 8.3. Визначення параметрів, що характеризують проникнення частинок в речовину. Величина v - початкова швидкість іона, E – його енергія, θ – кут падіння іона на поверхню мішені, R – довжина шляху в речовині, R_p – проектний пробіг, x – глибина проникнення.

Якщо вся енергія частинки втрачається в пружних зіткненнях, то з формули (8.10) виходить, що

$$R(E) \approx \frac{1-m}{2m}\gamma^{m-1}\frac{E^{2m}}{NC_m}. \tag{8.17}$$

Середній проективний пробіг $R_p(E)$ (рис. 8.3), взагалі кажучи, менше величини $R(E)$ із-за розсіяння падаючої частинки в речовині. Поправочний множник до пробігу $R_p(E)/R(E)$ набагато менше одиниці при $M_1 \ll M_2$ ($\varepsilon \leq 1$) і наближається до одиниці при $M_1 \gg M_2$ і, як правило, при $\varepsilon \gg 1$.

Розподіл $F_R(x, E, \theta)$ бомбардуючих частинок по глибині мішені залежить від кута θ між напрямом падіння первинного пучка і нормаллю до поверхні. Цей розподіл характеризується в основному середнім значенням величини

$$x(E, \theta) = R_p(E)\cos\theta \tag{8.18}$$

і відповідним середньоквадратичним відхиленням.

При високих швидкостях падаючих частинок ($\varepsilon \gg 1$), уповільнення іонів визначається енергетичними втратами на електронне збудження, тоді як розсіяння на електронах незначне із-за малої

маси електронів m'. Тому зі всіх параметрів взаємодії з електронами інтерес при розпилюванні представляє тільки переріз гальмування.

При низьких швидкостях, при $v \lesssim Z_1^{2/3} e^2/\hbar$ для опису перерізу елементарного гальмування виявилася придатною наближена формула Ліндхарда і Шарфа

$$S_e \approx \xi_e 8\pi e^2 a_0 \frac{Z_1 Z_2}{Z} \frac{v}{e^2/\hbar}, \tag{8.19}$$

де $Z = \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)$ і ξ_e – деякі функції атомного номера Z_1. Експериментально було встановлено, що ξ_e осцилює навколо передбачуваної залежності $\xi \sim Z_1^{1/6}$. Формула виявилася задовільним наближенням в теорії розпилювання прямим вибиванням, де вона використовується як поправка.

Рівняння Больцмана. Процеси багатократного розсіяння типу показаних на рис. 8.1 зручно досліджувати на основі теорії перенесення, що була запропонована Больцманом.

Рівнянням Больцмана визначається функція $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$,так, що вираз $f(\mathbf{r}, v, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ є середнє число атомів в елементі об'єму $d\mathbf{r}$ в точці $\mathbf{r}$, що рухаються зі швидкістю в інтервалі $(\mathbf{v},\ \mathbf{v} + d\mathbf{v})$ в момент часу t. У разі однокомпонентного середовища рівняння Больцмана в найзагальнішому вигляді записується так:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla_r + \frac{1}{m}\mathbf{k}\nabla_v\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int K(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1; \mathbf{v}', \mathbf{v}'')|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|(f'f'' - ff_1)d\mathbf{v}'d\mathbf{v}'', \tag{8.20}$$

де $K(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1; \mathbf{v}', \mathbf{v}'')d\mathbf{v}'d\mathbf{v}''$ – диференціальний переріз розсіяння падаючої з швидкістю $\mathbf{v}$ частинки на атомі мішені, що має швидкість $\mathbf{v}_1$, з переходом падаючої частинки в інтервал швидкостей $d\mathbf{v}'$ поблизу $\mathbf{v}'$, а атома мішені - в інтервал $d\mathbf{v}''$ поблизу $\mathbf{v}''$. Крім того, $f_1 \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$, $f' \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)$ и т.і., а $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ є зовнішня сила, що діє на частинку, що рухається.

Узагальнення рівняння (8.20) на випадок двокомпонентної і багатокомпонентної речовини проводиться шляхом додавання відповідних індексів та призводить до утворення зчеплених рівнянь. В основі рівняння (8.20) лежить єдине головне припущення - так звана стохастична гіпотеза (гіпотеза молекулярного хаосу) про те, що після кожного зіткнення встановлюється випадковий розподіл атомів в просторі координат і швидкостей, тобто початкові умови

для подальших зіткнень визначаються тільки функцією розподілу $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ і не залежать від попередніх зіткнень. Ступінь допустимості такого припущення вельми неоднаковий у всій області застосування рівняння (8.20) при аналізі проходження частинок через речовину.

8.4 Розпилювання за рахунок лінійних каскадів зіткнень

Коефіцієнт розпилювання. Про розпилювання можна говорити лише за наявності поверхні мішені. Але при оцінці потоку атомів, вибитих з рівноважних положень, викликаного деякою первинною частинкою, ми для зручності спочатку нехтуватимемо наявністю поверхні.

Нехай іон з енергією E падає під кутом θ на плоску поверхню мішені. Направимо вісь x уздовж внутрішньої нормалі до поверхні (рис. 8.4). Поперечний (латеральний) розподіл потоку розпилених частинок найчастіше представляє лише другорядний інтерес. Потік атомів мішені, що вилітають назовні через плоску поверхню x=0, дорівнює

$$J(E_0, \Omega_0) dE_0 d^2\Omega_0 = \Psi F_D(E, \theta, 0) \frac{\Gamma_m dE_0}{E_0 |dE_0/dx|} |\cos\theta_0| \frac{d^2\Omega_0}{4\Pi}. \tag{8.21}$$

Даний вираз залишається диференціальним по напряму і енергії. Величина θ_0 є кут між вектором Ω_0 і нормаллю до поверхні (8.4). Тоді коефіцієнт розпилювання знайдемо, проінтегрувавши вираз (8.21) по змінним E_0 і θ_0 і розділивши потік розпилених частинок на потік падаючих частинок I:

$$Y = \Lambda F_D(E, \theta, 0), \tag{8.22}$$

де

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{2} \int \frac{dE_0}{E_0 |dE_0/dx|} \int |\cos\theta_0| P(E_0, \theta_0) d(\cos\theta_0). \tag{8.23}$$

У виразі (8.22) константа Λ залежить від матеріалу, тоді як функція $F_D(E, \theta, 0)$ залежить від типу іона, енергії і напрямку падіння,

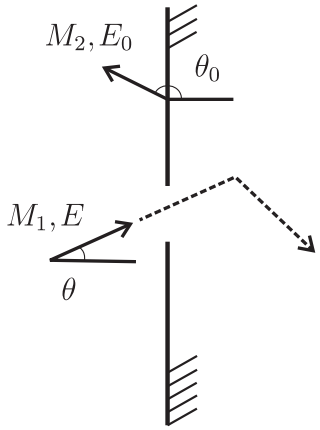


Рис. 8.4. Розпилювання у випадку нескінченної мішені з плоскою поверхнею

а також деяких параметрів мішені. Нагадаємо основні припущення, зроблені при отриманні (8.22). Передбачалася лінійність каскадів, тобто що в рух приходить лише мала частка атомів мішені в об'ємі каскаду, переважно в тій частині цього об'єму, яка прилягає до поверхні мішені. Передбачалося, що для великих каскадів вибитих атомів допустиме припущення про ізотропність низькоенергетичних атомів каскаду. Це припущення стає невірним при низьких енергіях (< 1 кеВ), а якщо має місце велика різниця мас іонів і атомів мішені, то і при не дуже низьких енергіях. Передбачалося також, що поверхня мішені не робить великого впливу на розвиток каскаду зіткнень. Практично не враховувалися об'ємні сили зв'язку. Не враховувалися ніякі орієнтаційні ефекти, пов'язані з наявністю кристалічної структури мішені.

Простий спосіб обліку поверхневих сил зв'язку в металах - введення поверхневого потенціального бар'єру висотою U_0. У цьому випадку

$$P(E_0, \theta_0) = \begin{cases} 1, & E_0 \cos^2 \theta_0 > U_0; \\ 0, & E_0 \cos^2 \theta_0 \le U_0. \end{cases} \tag{8.24}$$

Підставивши (8.24) у вираз (8.23), отримуємо

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m)} \frac{1}{N C_m U_0^{1-2m}}. \tag{8.25}$$

Енергетичні розподіли. Потенціальний бар'єр на плоскій поверхні мішені викликає заломлення траєкторії атома (рис. 8.5) при про-

ходженні через поверхню відповідно до співвідношень

$$E_1 \cos^2 \theta_1 = E_0 \cos^2 \theta_0 - U_0, \tag{8.26}$$

$$E_1 \sin^2 \theta_1 = E_0 \sin^2 \theta_0. \tag{8.27}$$

Теорія дає, що розподіл по енергії розпилених частинок має вигляд:

$$\frac{dY}{dE_1} \sim \frac{E_1}{(E_1 + U_0)^{3-2m}}. \tag{8.28}$$

Для кутового розподілу потоку розпилених атомів виходить закон

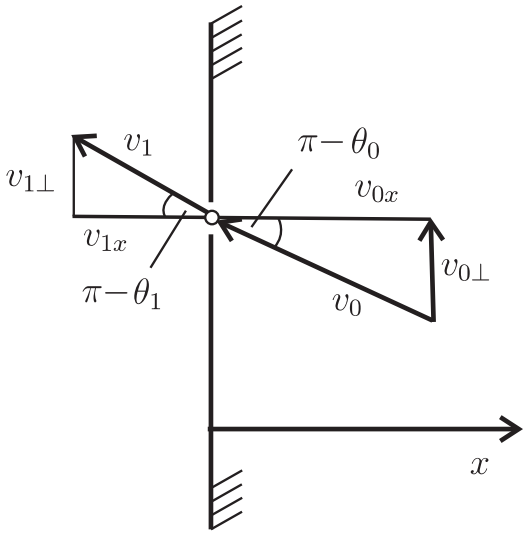


Рис. 8.5. Заломлення траєкторії атома при проходженні через поверхневий потенціальний бар'єр. Індексом 0 відмічені кінематичні параметри атома до, а індексом 1 – після проходження через бар'єр.

косинуса.

8.5 Напівнескінченна мішень: розпилення

Рух атомів при низьких енергіях. Обмежимося деякими зауваженнями про слабкі місця каскадної теорії у випадку низьких енергій. Нагадаємо припущення, зроблені вище щодо руху низькоенергетичних атомів:

1. Атом розглядається як точкова частинка, якій приписується деякий ефективний переріз, що визначає ймовірність зіткнень;

2. Мішень вважається структурою, що не має дальнього порядку зі щільністю N хаотично розподілених атомів;

3. Зіткнення передбачаються парними і пружними;

4. Для руху частинок приймаються закони класичної динаміки;

5. Щільність атомів, рухомих з енергією, що перевищує величину U_0, вважається малою.

Найбільш істотний наслідок припущення у пункті 2 – неврахування впливу атомної ґратки на розпилювання кристалічної речовини. Ми тут обмежимося розглядом полікристалів, в яких ефекти, пов'язані з анізотропією, в якійсь мірі усереднюються.

Розпилювання, близьке до порогового. Порогове розпилювання довільними іонами є розпиленням з низькою енергією, тобто з енергією близько десятків і сотень електронвольт. В цьому випадку перестають виконуватися два важливі припущення з числа лежачих в основі лінійної каскадної теорії. По-перше, глибина, що характеризує рух іона і залежна від енергії, зменшується і стає порівнянною з характерною глибиною, з якою виходять атоми, що розпилюються. Таким чином, рух первинних (високоенергетичних) і низькоенергетичних частинок в цьому випадку не розділяється. Не дивлячись на сказане, формула (8.22) для коефіцієнта розпилювання застосовувалася у разі важких іонів, бомбардуючих поверхню в пороговому режимі, із значенням

$$F_D(E,0,0) = \alpha N S_n(E) = \alpha N C_0 \gamma E, \tag{8.29}$$

де функція $S_n(E)$ визначається низькоенергетичним перерізом. Має місце проста формула для коефіцієнта розпилювання:

$$Y \approx \frac{3}{4\pi^2}\alpha\frac{\gamma E}{U_0}, \tag{8.30}$$

$$E \gg U_0.$$

Режим теплових піків. Порушення закону пропорційності E^{-2} – основна вказівка на непридатність лінійної каскадної теорії до режиму теплових піків (рис. 8.1). Цей закон, який можна вивести

просто з міркувань розмірності, звичайно, втрачає свій сенс, коли розраховане число атомів, що прийшли в рух, перевищує число атомів, наявних в об'ємі каскаду, а можливо, і раніше, якщо поглинена енергія розподілена нерівномірно, зосереджуючись в деяких місцях (субкаскадах). Якщо в рух прийшло більшість атомів в деякому об'ємі, то енергія повинна розсіюватися зовсім не так, як у разі лінійних каскадів зіткнень. Це означає, що звичайні оцінки просторової протяжності таких каскадів невірні в режимі теплових піків. Хоча вже встановлені більш-менш загальноприйняті якісні критерії значущості ефектів теплових піків в каскадах зіткнень, поки що немає ясності щодо механізмів перенесення енергії в теплових піках і теоретичних оцінках коефіцієнтів розпилювання в режимі теплових піків.

8.6 Розпилення багатокомпонентних мішеней

Дослідження розпилювання багатокомпонентних мішеней мають важливе значення з ряду причин. Так тривале бомбардування одноелементної мішені зазвичай приводить до утворення сплаву матеріалу мішені з речовиною, внесеною бомбардуванням. Крім того при виготовленні і для аналізу тонких плівок методом розпилювання доводиться мати справу з багатокомпонентними мішенями.

Основним ускладненням при розпилюванні багатокомпонентних мішеней (сплавів), є те, що, як показує досвід, компоненти необов'язково розпилюються стехіометрично, у зв'язку з чим склад сплаву може змінитися в деякому інтервалі глибин під поверхнею, що бомбардується. Зменшення концентрації компоненти, що сильніше розпилюється, в приповерхневій зоні, веде до зменшення швидкості її розпилювання. В кінці кінців, однак, досягається стаціонарний режим, в якому склад потоку розпилених атомів відповідає складу в об'ємі сплаву.

З погляду теорії зручно виділити первинні і вторинні ефекти. Первинні ефекти пов'язані з елементарними розпилюваннями мішені. Вторинні ефекти - зміни складу мішені, що ініціалізовані тривалим бомбардуванням.

Первинні ефекти. Розглянемо акт іонного розпилювання для однорідного сплаву. У випадку дисипації енергії в двокомпонентно-

му нескінченному середовищі в режимі лінійних каскадів, маємо наступний вираз

$$Y_i = c_i \left(\frac{(U_0)_i}{U_{0i}} \right)^{1-2m_i} (Y_i), \tag{8.31}$$

де $(Y)_i$ – коефіцієнт розпилення простої мішені, яка складається з атомів i-го сорту $(U_0)_i$ – висота поверхневого бар'єру U_0 для одноелементної речовини і-го сорту, U_{0i} – висота поверхневого потенціального бар'єру для атома і-го сорту в сплаві. Звідси видно, що сильніше зв'язана компонента розпилюється слабше.

Випадок розпилювання мішеней, що складаються з атомів, що сильно розрізняються по масам, є складнішим. Порівняння з коефіцієнтами розпилювання одноелементних мішеней в цьому випадку неправомірно, оскільки зв'язок функції розподілу поглиненої енергії F_D з аналогічними функціями в одноелементних середовищах може бути вельми складним. Насправді, елементарне співвідношення

$$F_D(E,\theta,0) \approx c_1 (F_D(E,\theta,0))_1 + c_2 (F_D(E,\theta,0))_2 \tag{8.32}$$

записане на підставі оцінки енергетичних втрат, виявляється дуже неточним, особливо тоді, коли маса іона проміжна між двома масами атомів мішені, що сильно розрізняються.

Для відношення Y_1/Y_2 коефіцієнтів розпилювання можемо отримати простий вираз

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{c_1}{c_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^m \left(\frac{U_{02}}{U_{01}} \right)^{1-2m}. \tag{8.33}$$

і цей вираз узгоджується з (8.31) при $M_1 \approx M_2$.

Формула (8.33) вказує на переважне розпилення легкої компоненти. Але оскільки величина m зазвичай мала ($0 < m < 0,2$), цей ефект нестехіометричності менш значимий, ніж ефект, обумовлений відмінністю в поверхневих бар'єрах. Далі отримаємо для парціального коефіцієнта розпилення вираз

$$Y_i = c_i \left[c_1 \left(\frac{(U_0)_1}{U_{0i}} \right)^{1-2m_1} (Y)_1 + c_2 \left(\frac{U_{02}}{U_{0i}} \right)^{1-2m_2} (Y)_2 \right]. \tag{8.34}$$

Формула (8.34) повинна бути вірна тільки при рівних атомних масах компонентів мішені.

Отже має місце переважне розпилення найбільш легкої і найменше зв'язаної компоненти.

Вторинні ефекти. Внаслідок переважного розпилювання однієї з компонент змінюються профілі концентрацій компонентів мішені поблизу поверхні. Внесок компонента, що розпилюється гірше буде поступова зростати, завдяки збільшенню його поверхневої концентрації. Вихід розпилювання зростатиме при тривалому бомбардуванні до тих пір, поки склад потоку розпилених атомів не стане таким, як склад в об'ємі мішені. Склад в поверхневому шарі завтовшки $\sim \Delta x_0$ повинен бути таким:

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{\Delta x_0} \approx \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{\text{bulk}} \left(\frac{c_1 Y_2}{c_2 Y_1}\right). \tag{8.35}$$

Складнощі виникають через те, що іонне бомбардування призводить не тільки до розпилювання, але і до об'ємних ефектів, і що велика частина енергії йде на об'ємні ефекти, а не на розпилювання. Експериментальні дані показують, що викликані іонами зміни складу тягнуться на глибини порядку пробігу іонів, а не на поверхневий шар товщиною $\Delta x_0 \approx 5$ Å. Склад шарів, крізь які проходять падаючі іони може змінюватися завдяки сегрегації, імплантації первинно вибитих атомів, каскадного перемішування, дифузії.

Сегрегація на поверхні сприяє утворенню окремих фаз, що перешкоджає досягненню стаціонарного стану.

Імплантація первинно вибитих атомів спочатку призводить до збагачення області поблизу поверхні важким компонентом, тоді як легка компонента накопичується в глибшому шарі, але при рівновазі шар завтовшки, приблизно рівний пробігу іона є збагаченим легким компонентом.

Каскадне*перемішування* і *радіаційно-прискорена дифузія* ведуть до згладжування градієнтів концентрації, що виникають завдяки переважному розпилюванню одного з компонентів або імплантації первинно вибитих атомів.

У наступних главах питання, пов'язані з моделюванням іонного перемішування та радіаційно-прискореної дифузії будуть розглянуті більш детально. Крім того, по мірі поширення обговорень інших тем, будуть також більш детально обговорюватися і деякі аспекти атомних зіткнень.

Практична частина

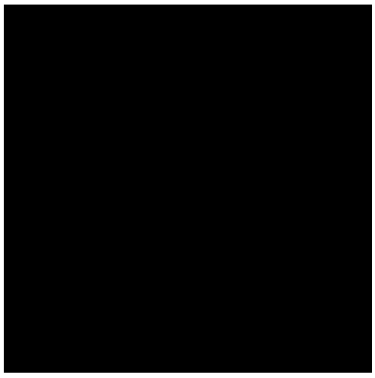
Використовуючи закони збереження імпульсу та енергії, розглянути розсіяння частинки маси m_1, що налітає, на початково нерухомій частинці маси m_2 у випадку нецентрального пружного зіткнення.

Основні питання до розділу:

1. На яки типи умовно діляться каскади зіткнень?
2. Що таке "пружні"і "непружні"взаємодії?
3. Що таке "коефіцієнт розпилення"і яка його розмірність?
4. Як коефіцієнт розпилення пов'язаний з поверхневою енергію зв'язку?
5. Як змінюються напрями руху частинки, що розпилюючись перетинає плоский повехневий бар'єр?
6. Назвіть загальні положення каскадної теорії розпилення.
7. Що таке переважне розпилення?

Розділ 9

Фізичні основи методу молекулярної динаміки



9.1 Основні положення

В чому полягає логіка використання методу молекулярної динаміки? Почнемо з рівняння Шредінгера. Спочатку розв'язок рівняння Шредінгера був сформульований і обґрунтований для атомів He і H_2 [235]. Далі зусилля дослідників були спрямовані на побудову наближених розв'язків для систем, що містять декілька електронів, але застосування квантово-механічних концепцій для кластерів, які містять десятки і сотні атомів, вимагає суттєвих припущень і наближень. З іншого боку, застосування макроскопічної термодинаміки неприйнятне через неможливість розділення об'ємних і поверхневих властивостей систем низької розмірності. Альтернативним шляхом в цьому напрямку в багатьох випадках виступає метод молекулярної динаміки (МД).

В основі методу МД лежить модельне уявлення про багатоатомну систему як про систему матеріальних точок, поведінка кожної з яких описується класичними рівняннями руху Ньютона (або Гамільтона). Нижня границя застосування законів класичної механіки до опису поведінки мікрочастинок визначається де-бройлівською довжиною хвилі λ частинки, значення якої повинно були суттєво меншим за сталу кристалічної ґратки d модельної речовини:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \ll d, \tag{9.1}$$

де h – стала Планка. Видно, що для каскадних атомів міді умова (9.1) виконується навіть при енергіях порядку $\sim 0,01$ еВ.

Запишемо гамільтоніан системи в адіабатичному наближенні [236], коли рух атомних ядер розглядається в усередненому полі електронів:

$$E(q,p) = K(p) + V(p), \tag{9.2}$$

де q – узагальнена координата системи, $q = [q_1, q_2, \ldots, q_N]$; p – узагальнений імпульс, $p = [p_1, p_2, \ldots, p_N]$; N – кількість частинок в системі; $K(p)$ – кінетична енергія; $V(p)$ – потенціальна енергія системи. Якщо в системі діють закони класичної механіки, кінетична енергія системи дорівнює:

$$K(p) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i}, \tag{9.3}$$

де m_i – маса i-го атому.

Друга складова рівняння (9.2) містить інформацію, яка стосується потенціальної взаємодії між частинками, і, при умові, що функціональна форма $V(q)$ відома, із гамільтоніана системи можна отримати рівняння руху, які описують еволюцію системи у часі.

Розглянемо тепер підхід Лапласа. Запишемо *рівняння Лагранжа* системи [236]:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L(q,\dot{q})}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L(q,\dot{q})}{\partial q} = 0, \tag{9.4}$$

де $\dot{q}$ – перша похідна за часом t від узагальненої координати q; $L(q,\dot{q})$ – функція Лагранжа, яка визначається через кінетичну та потенціальну енергію системи:

$$L(q,\dot{q}) = K(p) - V(q). \tag{9.5}$$

Підставимо у рівняння для лагранжіана системи (9.5) кінетичну енергію у вигляді (9.3) та скористаємося співвідношенням між координатою та імпульсом $p = m\dot{q}$:

$$L(q,\dot{q}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\dot{q}_i^2 m_i}{2} - V(q). \tag{9.6}$$

Підставимо *функцію Лагранжа* у вигляді (9.6) у рівняння (9.4):

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial \dot{q}}\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{\dot{q}_i^2 m_i}{2} - V(q)\right) - \frac{\partial}{\partial q}\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{\dot{q}_i^2 m_i}{2} - V(q)\right) = 0,$$

$$\frac{d}{dt}\left(\sum_{i=1}^{N}\ddot{q}_i m_i\right) = -\frac{\partial V(q)}{\partial q}, \tag{9.7}$$

де $\ddot{q}$ – друга похідна за часом t від узагальненої координати q. Надалі будемо вважати, що узагальнена координата q визначається набором декартових координат $\mathbf{r} = [r_x, r_y, r_z]$. Враховуючи, що друга похідна від координати є прискоренням частинки, а сила, що діє на частинку, визначається як від'ємний градієнт потенціальної енергії, рівняння (9.7) для кожної окремої частинки прийме вигляд другого закону Ньютона

$$m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i, \tag{9.8}$$

де $\mathbf{r}_i(t)$ – декартова координата i-ї частинки; $\mathbf{F}_i$ – рівнодіюча сил, що діють на i-ту частинку.

Існують різні чисельні методи розв'язку системи класичних рівнянь руху. В МД широко використовується *метод Верлета* [237], що базується на розкладі в ряд Тейлора координати частинки $r(t)$ навколо моменту часу t при додатному та від'ємному приростi Δt:

$$\begin{cases} r(t+\Delta t) = r(t) + \dfrac{dr(t)}{dt}\Delta t + \dfrac{1}{2}\dfrac{d^2r(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \\ \qquad\qquad + \dfrac{1}{3!}\dfrac{d^3r(t)}{dt^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4), \\ r(t-\Delta t) = r(t) - \dfrac{dr(t)}{dt}\Delta t + \dfrac{1}{2}\dfrac{d^2r(t)}{dt^2}\Delta t^2 - \\ \qquad\qquad - \dfrac{1}{3!}\dfrac{d^3r(t)}{dt^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4). \end{cases} \tag{9.9}$$

де $O(\Delta t^4)$ – залишковий член ряду Тейлора 4-го порядку. При додаванні рівнянь системи (9.9) отримаємо алгоритм Верлета для координат:

$$r(t+\Delta t) = 2r(t) - r(t-\Delta t) + \frac{d^2r(t)}{dt^2}\Delta t^2. \tag{9.10}$$

Алгоритм Верлета для визначення швидкостей атомів [237] отримуємо шляхом віднімання рівнянь системи (9.9):

$$V(t) = \frac{dr(t)}{dt} = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t}. \tag{9.11}$$

Похибка алгоритмів Верлета (9.10) – (9.11) має четвертий порядок відносно кроку за часом Δt і визначається остаточним членом ряду Тейлора $O(\Delta t^4)$.

Однією з найбільш суттєвих проблем методу МД є вибір кроку за часом Δt. Треба враховувати, що його збільшення призводить до збільшення похибки інтегрування, тоді як зменшення Δt збільшує час розрахунку, а також може призвести до накопичення похибки округлення. В МД, як правило, при інтегруванні рівнянь руху використовується алгоритм зі змінним кроком за часом, вибір якого здійснюється таким чином, щоб переміщення частинки з максимальною миттєвою швидкістю за одну ітерацію не перевищувало п'яти відсотків від значення сталої кристалічної ґратки [424]:

$$\Delta t = \frac{0,05\, d}{v_{\max}}, \tag{9.12}$$

де $v_{\max}$ – максимальна миттєва швидкість в каскаді зіткнень.

Типові об'єкти МД моделювання містять від декількох сотень до декількох мільйонів атомів, отже результати моделювання таких систем надають інформацію більш про приповерхневі властивості речовини, ніж про об'ємні. Вплив поверхневих ефектів може бути усунений шляхом застосування *періодичних граничних умов* (periodical boundary conditions) [237]. Зміст алгоритму періодичних граничних умов полягає в наступному. Модельна система, яка містить N атомів, що займають об'єм B^3, отримує назву первинної комірки. Надалі робимо припущення, що вся речовина складається з комірок, ідентичних первинній: первинна комірка транслюється у всіх напрямках для формування макроскопічного зразка досліджуваної речовини, як показано на рис. 9.1.

Комірки, отримані шляхом трансляції первинної комірку, мають назву комірок відтворення: кожен атом комірки відтворення відтворює координату і швидкість атому первинної комірки. При перетині атомом межі первинної комірки, атом переходить в одну з комірок відтворення, а це значить, що у первинну комірку з протилежного боку потрапляє такий самий атом. При цьому моделюється динаміка лише первинної комірки. Треба зауважити, що розміри первинної комірки повинні бути достатньо великими для мінімізації можливих крайових ефектів.

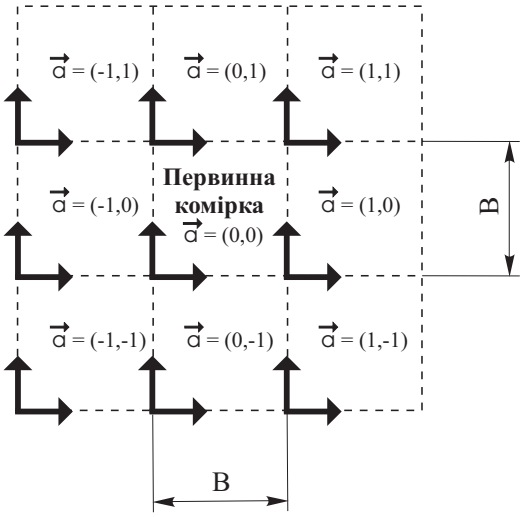


Рис. 9.1. Трансляція первинної комірки. B визначає розмір первинної комірки, $\vec{a}$ – вектор трансляції.

Для збереження стабільності кристалу та відтворення нескінченного середовища застосовують алгоритм *дисипативного шару*, згідно якому межові атоми кристаліта розглядаються як критично затухаючі осцилятори [424]:

$$m_i \frac{d^2 r(t)}{dt^2} = F_i - \omega m_i V_i \tag{9.13}$$

де ω – коефіцієнт, що чисельно близький до частоти Дебая. Другий доданок рівняння (9.13) описує затухання, яке діє як в'язка сила тертя, що дозволяє відводити з модельного кристалу зайву енергію, що надходить до його меж.

Найбільший час при МД моделюванні витрачається на обчислення сил в системі. Оскільки значення сил міжатомної взаємодії на великих відстанях практично наближаються до нуля, доцільним є впровадження такого параметру потенціалу, як радіус відрізання $R_{\text{cut off}}$. Вважається, що атоми, відстань між якими перевищує $R_{\text{cut off}}$ "не відчувають" одне одного, тобто не взаємодіють.

Для системи, що складається з N атомів, взаємодія яких описується багаточастинковим потенціалом, на кожному кроці моделювання обчислюється N сил, кожна з яких залежить від взаємного розташування всіх атомів системи. При впровадженні R_{cutoff}, урахування взаємодій з атомами, що знаходяться на відстані $R > R_{\text{cut off}}$ від

даного атому, є втратами розрахункового часу, позбавитися яких дозволяє використання алгоритму "*списків найближчих сусідів*" (рис. 9.2) [237].

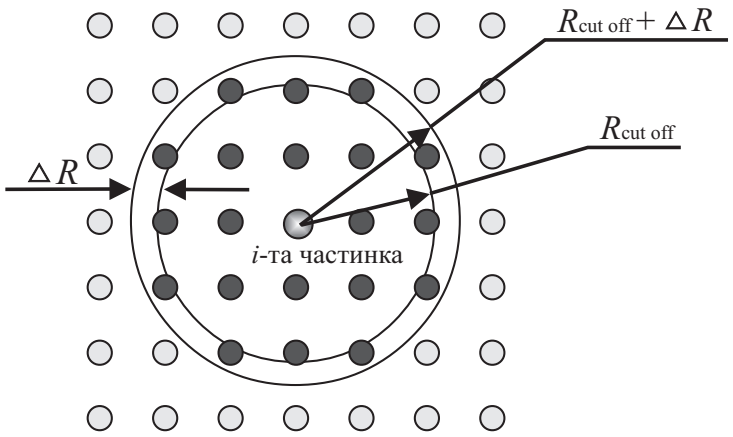


Рис. 9.2. Список найближчих сусідів i-го атому

Сутність цього алгоритму полягає у складанні для кожного атому списку, в який входять атоми, які знаходяться від нього далі як на відстані R_L, яке дорівнює $R_{\text{cut off}}$ плюс деяке ΔR, що запобігає перезаповненню списку на кожному ітераційному кроці. Побудовані списки найближчих сусідів використовуються доти, доки виконується наступна умова:

$$S_{\max} \leq \frac{1}{2}\Delta R, \tag{9.14}$$

де $S_{\max}$ – сумарне за часом інтегрування переміщення частинок з максимальною на даний момент швидкістю. Виконання умови (9.14) забезпечує своєчасне оновлення списків.

9.2 Потенціали міжатомної взаємодії

Розв'язок рівнянь руху (9.8) можливий за умови, що функціональна форма складової $V(r)$ рівняння (9.2), яка містить інформацію про потенціальну взаємодію між частинками, відома. Потенціал міжатомної взаємодії $V(r)$ в ідеалі містить інформацію щодо фізико-хімічних властивостей модельної речовини.

Найбільш простий і широко розповсюджений засіб визначення потенціалу заснований на представленні модельної потенціальної

функції $V(r)$ у вигляді суми парних атом-атомних взаємодій. Велику групу складають парні потенціали, що відповідають відштовхуванню атомів на близьких відстанях (рис. 9.3, *а*) (потенціал Борна-Майера (Born-Mayer) [424], потенціал Зіглера-Бірзака-Літтмарка (ZBL, Ziegler-Biersack-Littmark) [239], потенціал Мольера (Molière) [424]). До іншої групи належать парні потенціали, які враховують притягання частинок на великих відстанях, але дають велику похибку на малих відстанях (рис. 9.3, *б*) (потенціал Морзе [424], потенціал Ленарда-Джонса [237]).

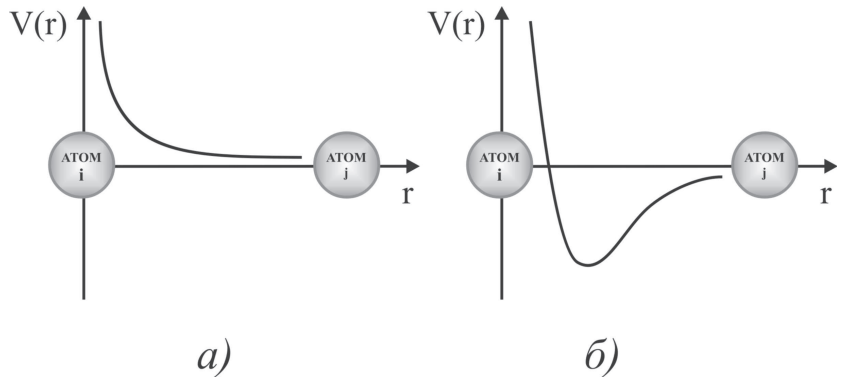


Рис. 9.3. Потенціали міжатомної взаємодії: *а* – типовий відштовхуючий потенціал; *б* – потенціал з частиною притягання

На сьогоднішній день різні варіанти парних потенціалів успішно застосовуються в розрахунках конформацій макромолекул, будови молекулярних кристалів, властивостей неупорядкованих конденсованих систем, мікроструктури дефектів у кристалах, властивостей поверхні. Але незважаючи на це, парні потенціали є досить спрощенеимнаближенням до істинних міжатомних сил, оскільки не враховують багаточастинкові атомні взаємодії. Альтернативою у цьому напрямку виступає визначення міжатомних сил, виходячи з квантово-механічних концепцій. Базовою ідеєю багатьох методів побудови ефективних багаточастинкових потенціалів є метод функціонала густини [240], який представляє собою альтернативний підхід до теорії електронної структури речовини, в якому головну роль відіграє не багатоелектронна хвильова функція, а розподіл електронної густини $n(r)$.

В основі теорії ефективного середовища (ТЕС) лежить заміна

низькосиметричної матриці реального кристалу на ефективну високосиметричну матрицю з однорідною електронною густиною, яку "відчуває" домішковий атом. В ТЕС, таким чином, реальний кристалічний матеріал замінюється на "желе", яке складається з однорідного електронного газу. Металеві іони при цьому замінюються на позитивну фонову густину. Коли атом вставляється в ефективну матрицю у положенні r, в першому наближенні зміна енергії системи $\Delta E(r)$ складає значення енергії внесення атома в однорідний електронний газ $\Delta E^{\text{hom}}(n_0(r))$ [240]:

$$\Delta E(r) = E_{\text{atom+jellium}} - (E_{\text{atom}} + E_{\text{jellium}}) = \Delta E^{\text{hom}}(n_0(r)), \tag{9.15}$$

де n – електронна густина системи, $n_0(r)$ – електронна густина системи в точці r, E_{atom} – енергія атому перед внесенням до системи, E_{jellium} – енергія системи перед внесенням атома, $E_{\text{atom+jellium}}$ – енергія системи з внесеним домішковим атомом.

Згідно з [241], повна енергія такої N-атомної системи може бути записана як функціонал електронної густини системи n:

$$E_{\text{tot}}^N = E_R^N[n].$$

Різниця значень енергій N-атомної системи і системи з видаленим i-м атомом складає:

$$\Delta E_i = (E_{\text{tot}}^{N-1} - E_{\text{atom}}) = \Delta E_i[n_i], \tag{9.16}$$

де n_i – електронна густина системи після видалення i-го атому, $E_i[n_i]$ – енергія внесення в систему i-го атома як функціонал n_i.

Основна ідея ТЕС полягає у тому, що E_{tot}^N і E_{tot}^{N-1} можуть бути визначені як функціонали однієї і тієї ж електронної густини n_i.

З рівняння (9.16) повна енергія системи E_{tot}^N може бути визначена як

$$E_{\text{tot}}^N = E_{\text{tot}}^{N-1}[n_i] + E_{\text{tot}}^N - E_{\text{atom}}. \tag{9.17}$$

Шляхом послідовного вилучення всіх атомів отримаємо:

$$E_{\text{tot}} = NE_{\text{atom}} + \Delta E_1[n_1] + \Delta E_{12}[n_{12}] + \ldots + \Delta E_{123\ldots i}[n_{123\ldots i}] = NE_{\text{atom}} + \sum_{i=1}^{N} E_i[n_{123\ldots i}], \tag{9.18}$$

де $n_{123\ldots i}$ – електронна густина системи після вилучення i атомів.

Суму $\sum_{i=1}^{N} E_i[n_{123\ldots i}]$ перегрупуємо наступним чином:

$$\sum_{i=1}^{N} E_i[n_{123\ldots i}] = \Delta E_1[n_1] + \Delta E_{12}[n_{12}] + \ldots + \Delta E_{123\ldots i}[n_{123\ldots i}] =$$
$$= \Delta E_1[n_1] + \Delta E_2[n_2] - \Delta E_2[n_2] + \ldots + \Delta E_i[n_i] - \Delta E_i[n_i] +$$
$$+\Delta E_{12}[n_{12}] + \Delta E_{13}[n_{13}] - \Delta E_{13}[n_{13}] + \ldots + \Delta E_{1i}[n_{1i}] - \Delta E_{1i}[n_{1i}] + \ldots =$$
$$= \frac{1}{2}\sum_i (\Delta E_j[n_{ij}] - \Delta E_j[n_j]) + \frac{1}{6}\sum_k (\Delta E_k[n_{ijk}] - \Delta E_k[n_{jk}] - \Delta E_k[n_k]) + \ldots$$

Складові, що мають по меншій мірі, два однакових індекси, не враховуються.

Після перегрупування суми $\sum_{i=1}^{N} E_i[n_{123\ldots i}]$ рівняння (9.18) набуває вигляду

$$E_{\text{tot}} = NE_{\text{atom}} + \frac{1}{2}\sum_i (\Delta E_j[n_{ij}] - \Delta E_j[n_j]) +$$
$$+ \frac{1}{6}\sum_k (\Delta E_k[n_{ijk}] - \Delta E_k[n_{jk}] - \Delta E_k[n_k]) + \ldots \quad (9.19)$$

$n_{123\ldots i}$ апроксимується у вигляді суперпозиції електронної густини окремих атомів:

$$n_{123\ldots i} = \sum_{j=i+1}^{N} n_a(r_i - r_j). \quad (9.20)$$

Користуючись рівнянням (9.18), енергію внесення в систему i-го атому як функціонал n_i у першому наближенні можна замінити на функцію від n_i:

$$\Delta E_i[n_i] = \Delta E^{\text{hom}}(n_i(R_i)). \quad (9.21)$$

Виходячи з принципу суперпозиції (9.20), густину n_{ij} можна представити у вигляді:

$$n_{ij} = n_j(r_j) - n_a(r_j - r_i).$$

Енергія внесення двох атомів $\Delta E^{\text{hom}}(n_{ij})$ може бути розрахована через енергію внесення i-го атому шляхом розкладання $\Delta E^{\text{hom}}(n_i)$ в ряд Тейлора:

$$\Delta E^{\text{hom}}(n_{ij}) = \Delta E^{\text{hom}}(n_i) + n_a(r_i - r_j)\frac{\partial \Delta E^{\text{hom}}(n_j)}{\partial n_j} + \ldots$$

Якщо аналогічні перетворення застосувати до всіх складових суми $\sum_{i=1}^{N} E_i[n_{123...i}]$, то повна енергія системи запишеться у вигляді:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{N} F^{\text{hom}}(n_i(R_i)), \tag{9.22}$$

де

$$F^{\text{hom}}(n_i(R_i)) = E_{\text{atom}} + \Delta E^{\text{hom}}(n) + \frac{1}{2}\frac{\partial \Delta E^{\text{hom}}(n)}{\partial n} + ...$$

У виразі (9.22) парний потенціал відсутній.

Якщо враховувати, що кожен атом індукує власну електронну густину

$$\Delta\rho(r) = \Delta n(r) - \sigma(r),$$

то, застосовуючи теорію збурень, отримаємо першу поправку до повної енергії системи у виразі (9.22):

$$\Delta E_1(r_i) = \int \Delta\rho(r - r_i)V(r)dr, \tag{9.23}$$

де $V(r)$ – електростатичний потенціал системи, який визначається як сума одноатомних потенціалів.

Наступне покращення моделі в ТЕС пов'язане із заміною електронної густини в точці $n(r)$ на деяке усереднене значення $\bar{n}$.

Повна енергія системи, розрахована за ТЕС, містить складову, що визначається електронною густиною (9.22) і парнопотенціальну складову (9.24) та має наступний вигляд [240]:

$$E_{tot} = \sum_{i} F_i(\bar{n}) + \frac{1}{2}\sum_{i}\sum_{j\neq i} V_{ij}(r_{ij})dr. \tag{9.24}$$

На ідеях, покладених в основу ТЕС, базується метод "зануреного атому" (EAM, embedded atom method), запропонований Доу (Daw) і Баскесом (Baskes) [242]. Доу і Баскес розробили модель міжатомної взаємодії, згідно якій кожен атом розглядається як домішковий в системі всіх інших атомів, окрім зазначеного. Теоретичне обґрунтування EAM в рамках методу функціональної густини виконано Доу. Другим відправним пунктом EAM виступало припущення, що загальна електронна щільність в металах може бути апроксимована як суперпозиція електронної густини одиничних атомів. При такому підході кожен атом є зануреним у загальну електронну густину

оточуючих атомних просторів. В EAM функціональна форма повної енергії системи виводиться переважно напівемпірично і частково шляхом підгонки.

Функціональний вигляд функції занурення i-го атому в загальну електронну густину інших атомів системи $F_i(n)$ в роботах Доу і Баскеса визначається як кубічний сплайн [242]. У потенціалах Фінніса (Finnis) і Сінклаіра (Sinclair), так званих FS-потенціалах, що також були розроблені в рамках методу EAM, $F_i(n)$ визначається як $c\sqrt{n_i}$ [243].

Параметри багаточастинкових потенціалів, розроблених за методом EAM, визначаються за значеннями параметрів кристалічної ґратки, пластичних і пружних констант, характерних енергій (енергія сублімації, енергія утворення вакансій), тому потенціали групи EAM дозволяють з високою точністю відтворювати ці та інші властивості речовини [424].

9.3 Модельний приклад

У цьому параграфі представлені результати МД моделювання бомбардування низькоенергетичними іонами аргону (200 еВ) мідних кластерів, що складаються з 13, 27, 39 і 75 атомів (Cu_{13}, Cu_{27}, Cu_{39} і Cu_{75}), розташованих на (100) поверхні монокристалу міді.

Взаємодії між атомами міді моделювалися багаточастинковим потенціалом групи EAM в редакції Урбасека-Гадеса (Urbassek, Gades) [253]:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{N} F(n_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} V_{ij}, \tag{9.25}$$

де E_{tot} – повна енергія системи; n_i – електронна густина i-го атому; $F(n_i)$ – функція занурення i-го атому в загальну електронну густину інших атомів системи; V_{ij} – парний потенціал взаємодії між i-м та j-м атомами. У виразі (9.25):

$$V_{ij} = V_0 \exp(-\alpha r_{ij}), \quad F(n_i) = -c\sqrt{n_i},$$
$$n_i = \sum_{i \neq j} g(r_{ij}), \quad g(r_{ij}) = \exp(-\beta r_{ij}).$$

Значення параметрів потенціалу (9.25): $\alpha = 42,87$ нм, $\beta = 18,00$ нм, $c = 12,17$ еВ, $V_0 = 9,892$ кеВ, $R_{\text{cutoff}} = 0,13 \div 0,5$ нм.

Потенціал (9.25) належить до потенціалів групи EAM, для яких доведено, що вони в значній мірі придатні для дослідження не лише об'ємних, а й поверхневих властивостей широкого діапазону різноманітних систем [424]: металів і сплавів, домішок в металі, поверхневих структур, сумішей, що є важливим при моделюванні нанорозмірних систем, для яких характерне високе співвідношення поверхня/об'єм. Відомо, що застосування потенціалу (9.25) до моделювання емісії мідних кластерів при розпиленні монокристалічної міді дає добре узгодження з експериментальними даними [418].

При великих енергіях міжатомної взаємодії багаточастинковий потенціал Урбасека-Гадеса (9.25) безпосередньо приєднувався до парного, відштовхуючого, некулонівського потенціалу Борна-Майера [424], який традиційно використовують для опису відштовхування атомів або іонів із замкненими електронними оболонками в іонних та іонно-ковалентних кристалах:

$$V(r_{ij}) = A_{\text{BM}} \exp(-a_{\text{BM}} r_{ij}), \tag{9.26}$$

де A_{BM} – енергетичний параметр; a_{BM} – довжина екранування. Значення параметрів потенціалу Борна-Майера для міді (9.26): $A_{\text{BM}} = 59,874$ еВ, $a_{\text{BM}} = 72,00$ нм, $R_{\text{cut off}} = 0,13$ нм.

Для опису взаємодії бомбардуючого іону аргону з атомами міді було обрано парний відштовхуючий потенціал ZBL потенціал [239], що належить до групи екранованих кулонівських потенціалів, які у загальному вигляді описуються наступною формулою:

$$V(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2}{r_{ij}} \Phi\left(\frac{r_{ij}}{a}\right), \tag{9.27}$$

де Z_1, Z_2 – заряди ядер частинок, що взаємодіють; a – довжина екранування, $\Phi(r_{ij}/a)$ – екрануюча функція, що апроксимується як $\Phi(r_{ij}/a) = \sum_{i=1}^{n} c_i \exp(-d_i(r_{ij}/a)$ при виконанні умови $\sum_{i=1}^{n} c_i = \Phi(0) = 1$; d_i, c_i – константи потенціалу.

Інтегрування рівнянь руху виконувалося методом Верлета (9.10)-(9.11) зі змінним кроком за часом (9.12), при чому точність виразу (9.12) була збільшена до 1% від сталої кристалічної ґратки міді. Методика створення двохоб'єктної системи кластер-підкладинка аналогічна запропонованій в [420] для мідних кластерів і графітової підкладинки. Попередня підготовка кластера і підкладинки здійснювалася окремо. Підкладинка в кожному випадку моделювалася

бездефектним монокристалом міді з поверхнею (100), що складається з чотирьох атомних шарів і містить від 1000 до 4000 атомів, в залежності від розміру поверхневого кластера. По периметру підкладинки були встановлені періодичні граничні умови і дисипативний шар (9.13) для атомів підкладинки. Для попередження зміщення підкладинки під впливом бомбардуючого іона, атоми, що належать її дну, фіксувалися в первинних позиціях. Початкові координати атомів підкладинки відтворювали ідеальну кристалічну ґратку міді. Вільна релаксація підкладинки розраховувалася на протязі 120 пс, після чого максимальна кінетична енергія системи не перевищувала 0,02 еВ/атом. Атомна конфігурація вільних кластерів також отримувалась із молекулярно-динамічних розрахунків шляхом нагрівання фрагменту кристала міді зі швидкістю 0,25 К/пс до середньої енергії атомів, що відповідає температурі 1700 К, релаксації на протязі 10^4 пс при даній температурі і наступного охолодження до 0 К з тією ж швидкістю без періодичних граничних умов згідно алгоритму, описаному в [419]. Модельні кластери представляли собою тривимірні наноструктури аналогічні наведеному на рис. 9.4 кластеру.

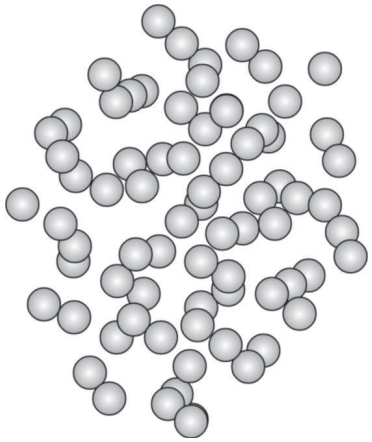


Рис. 9.4. Атомна конфігурація вільного кластера Cu_{75}

При створенні двооб'єктної системи вільний кластер розташовувався над підкладинкою таким чином, щоб декілька його атомів потрапляли в область взаємодії з підкладинкою. Далі розраховувалась релаксація системи на протязі 120 пс, після чого її максимальна кінетична енергія не перевищувала 0,02 еВ/атом. Під час релаксації

структура всіх поверхневих кластерів змінювалась у відповідності зі структурою поверхні підкладинки (рис. 9.5), що характерно для таких систем кластер-підкладинка як Cu-C [420], Ag-C [246], Cu-Cu [247], Au-Cu [248], Cu-Au [435]. Під впливом взаємодії з Cu підкладинкою, в структурі всіх чотирьох поверхневих Cu кластерів формувалися найбільш відкриті напрямки у вигляді атомних ланцюжків, орієнтованих вздовж $\langle 110 \rangle$ напрямків монокристала міді через кожні 90^0 навколо нормалі до його поверхні.

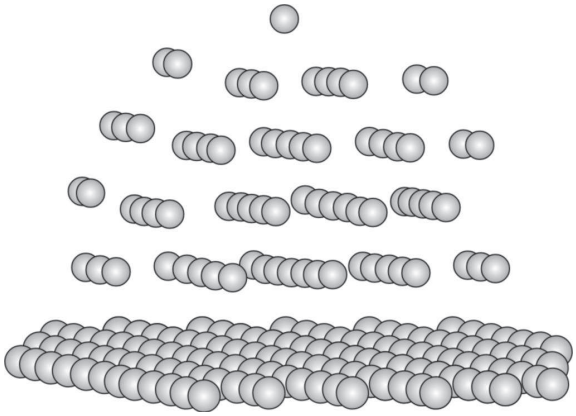


Рис. 9.5. Атомна конфігурація кластера Cu_{75} на підкладинці Cu(100)

Для кожного кластера було виконано 2000 тестових випробувань іонами аргону з енергією 200 еВ при нормальному падінні іона відносно підкладинки. Кожне нове випробування моделювалося на початковій системі кластер-підкладинка. Початкові координати бомбардуючого іона обиралися за законом випадкових чисел, при чому моделювалися тільки ті випробування, для яких енергія хоча б однієї парної взаємодії іон-атом кластера була не менша за 37 еВ, що, за попередніми оцінками [420], дозволяє врахувати до 99% випадків, що призводять до розпилення атому кластера (рис. 9.6):

$$E_{\text{ion}-\text{cluster atom interaction}} \geq 37 \text{ eB}. \tag{9.28}$$

Кожний каскад зіткнень розраховувався на протязі 2 пс. Дослідження часу розпилення атомів кластера та підкладинки показали, що обраний час моделювання дозволяє врахувати 99,99% розпилених атомів (рис. 9.7, де dY/dt – диференціальний коефіцієнт

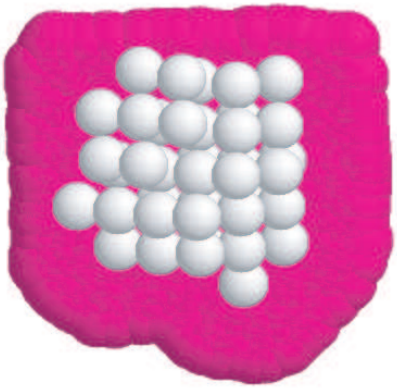


Рис. 9.6. Початкові координати бомбардуючого іона у випадку кластера Cu_{39}

розпилення). Атом кластера реєструвався як розпилений, якщо по закінченню часу моделювання він не взаємодіяв ані з тими атомами наноструктури, що залишилися на поверхні підкладинки, ані з атомами підкладинки. У коефіцієнті розпилення враховувалися атоми, відбиті від поверхні підкладинки, й не враховувалися атоми, що проникли в підкладинку, адсорбувалися на ній, або залишили систему через її бокову поверхню.

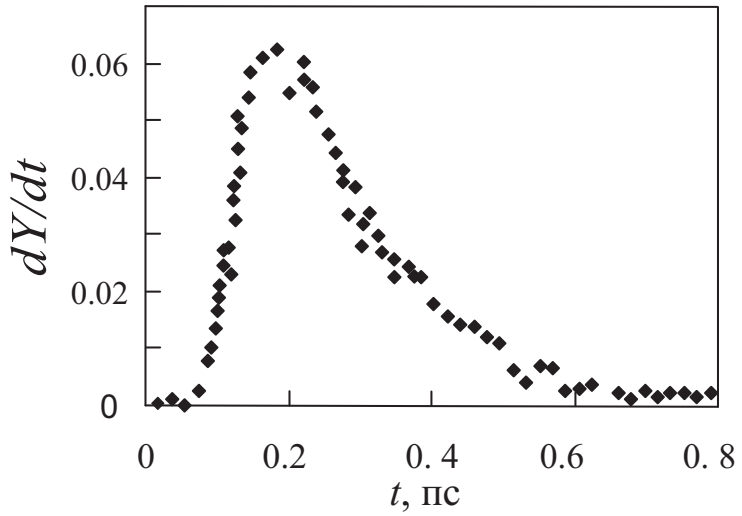


Рис. 9.7. Часова залежність ймовірності розпилення атомів кластера Cu_{39}

9.4 Розпилення кластерів Cu_N на Cu-підкладинці: аналіз

Азимутальний кутовий розподіл ймовірності розпилення атомів кластерів наведено на рис. 9.8, де $dY/d\alpha$ – диференціальний коефіцієнт розпилення, α – азимутальний кут, відлік якого здійснювався від напрямку $\langle 110 \rangle$ по годинниковій стрілці в площині (100) поверхні підкладинки (рис. 9.9).

На азимутальному розподілі розпилених атомів кластера Cu_{13} періодичної залежності не спостерігається (рис. 9.8, *а*). Азимутальні розподіли кластерів Cu_{27}, Cu_{39} і Cu_{75} (рис. 9.8, *б-г*) мають чотири максимуми через кожні 90^0 уздовж напрямків $\langle 110 \rangle$, що відповідає найбільш відкритим напрямкам структури кластера на (100) поверхні мідної монокристалічної підкладинки. Треба відмітити, що максимуми інтенсивності розпилення монокристалічної міді при нормальному куті падіння іону відносно (100) поверхні, що бомбардується, відповідають напрямкам $\langle 110 \rangle$ [223]. З цим узгоджується азимутальний розподіл розпилених атомів підкладинки, наведений на рис. 9.10, який демонструє наявність чотирьох азимутальних максимумів, що відповідають напрямкам переважного виходу розпилення (100) поверхні міді.

Відсутність максимумів $\langle 110 \rangle$ на азимутальному розподілі розпилених атомів кластерів пояснюється тим, що при нормальному падінні іона відносно підкладинки нормальна складова імпульсу атомів кластера, розпилених в напрямку $\langle 110 \rangle$, протилежна початковому імпульсу бомбардуючого іона, що пригнічує інтенсивність розпилення кластера в даному напрямку. Кореляція між інтенсивністю розпилення кластера в певному напрямку і кутом падіння бомбардуючого іона узгоджується з результатами для об'ємної міді [249].

Серед особливостей азимутального розподілу розпилених атомів, отриманих для кластерів, розпилених з поверхні міді, треба відмітити, по-перше, збільшення інтенсивності прояву азимутальних максимумів зі зростанням розміру кластера, і, по-друге, відсутність періодичності залежності на азимутальному розподілі для кластера Cu_{13} (рис. 9.8), не зважаючи на упорядкованість йо-

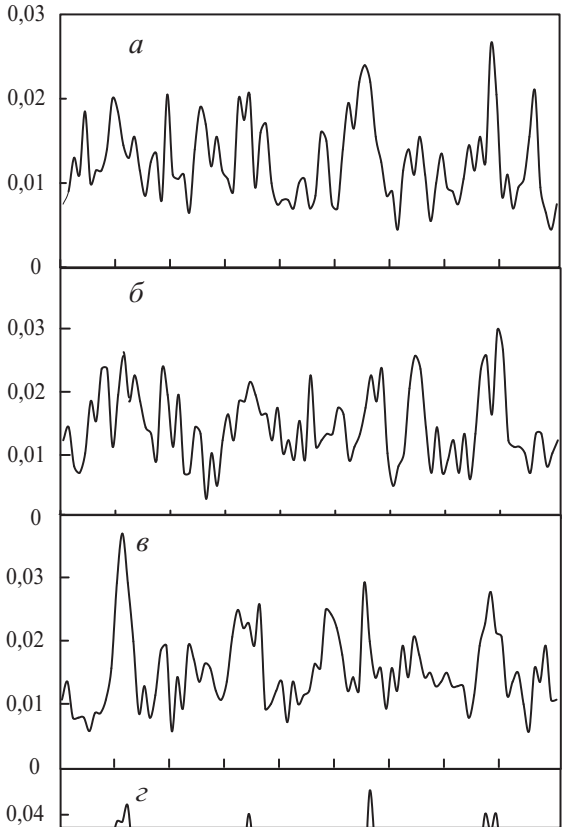


Рис. 9.8. Азимутальний кутовий розподіл диференціального коефіцієнту розпилення атомів Cu кластерів з поверхні (100) мідної підкладинки: *а* – кластер Cu_{13}; *б* – кластер Cu_{27}; *в* – кластер Cu_{39}; *г* – кластер Cu_{75}

го структури. Відсутність азимутальної періодичності для кластера Cu_{13} спершу пов'язувалася з малою кількістю атомів в кластері, однак моделювання процесу без урахування впливу підкладинки на розпилені атоми кластеру показало наявність чотирьох азимутальних максимумів на розподілі розпиленої речовини кластера Cu_{13} (рис. 9.11, *а*), а максимуми для кластерів Cu_{27} і Cu_{39} (рис. 9.11, *б*-*в*)

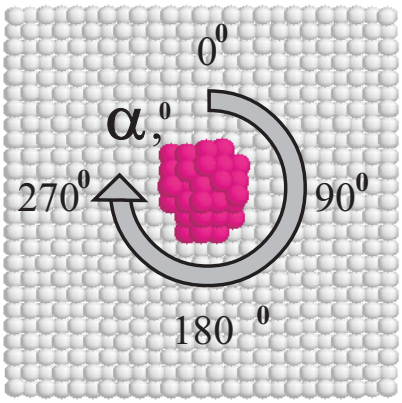


Рис. 9.9. Відлік азимутального кута

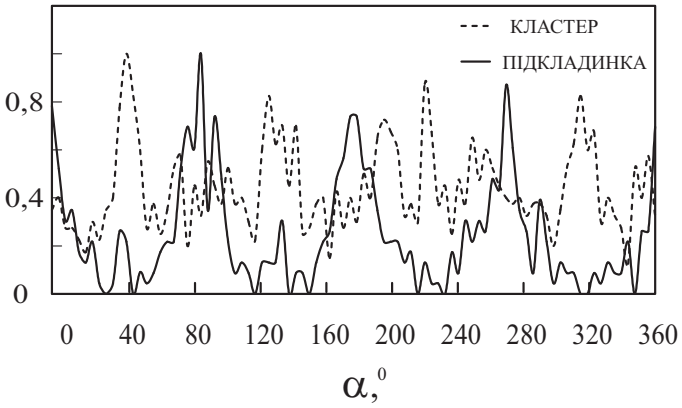


Рис. 9.10. Азимутальний кутовий розподіл розпилених атомів двооб'єктної системи кластер-підкладинка з поверхневим кластером Cu_{39}

проявилися чіткіше. Таким чином, очевидно, що причиною зниження інтенсивності проявлення азимутальних максимумів зі зменшенням розміру кластера є дефокусування розпилених атомів кластера підкладинкою, яке відбувається внаслідок сильної міжатомної взаємодії Cu-Cu [418]. Зі зростанням розміру кластера дефокусування розпилених атомів ослаблюється внаслідок збільшення його ефективної висоти (висоти центру мас кластера), що призводить до збільшення висоти руху атомів відносно підкладинки, внаслідок чого вплив підкладинки на розпилені атоми зменшується.

Таким чином у розділі наведено теоретичні основи методу молекулярної динаміки, основні етапи побудови молекулярно-динамічних алгоритмів, а також типи атомних потенціалів взаємодії. На при-

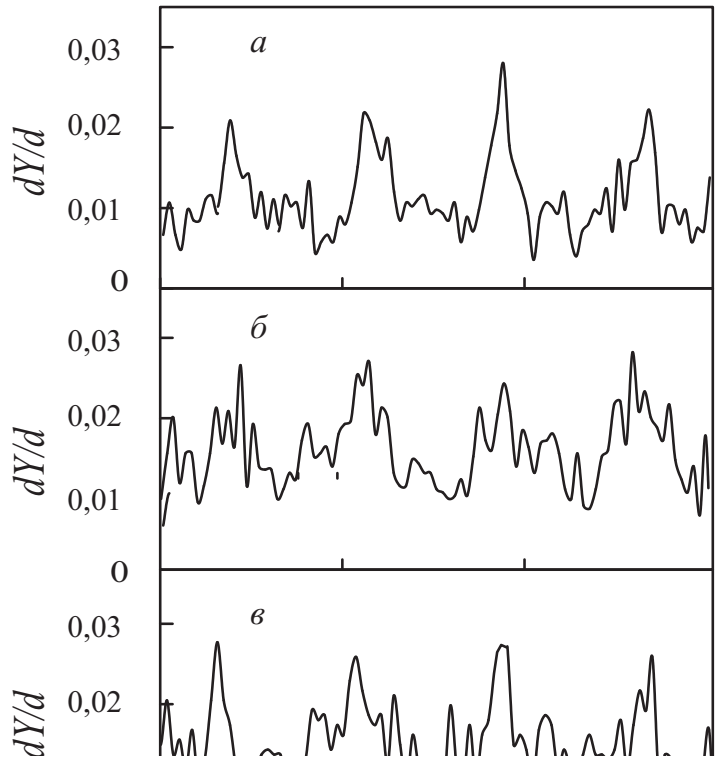


Рис. 9.11. Азимутальний кутовий розподіл диференціального коефіцієнту розпилення атомів кластерів без урахування впливу підкладинки: *а* – кластер Cu_{13}; *б* – кластер Cu_{27}; *в* – кластер Cu_{39}

кладі розпилення поверхневих кластерів міді з поверхні монокристалічної міді показано послідовно всі етапи побудови МД програм, здобуття модельних результатів та їх аналіз.

Практична частина

Розрахувати траєкторії і побудувати їх графіки у випадку взаємодії двох частинок масами m_1=64,5 а.о.м. і m_2=64,5 а.о.м., що рухаються назустріч одна іншій зі зміщенням d = 0,2 нм, енергіями E_1=100 еВ

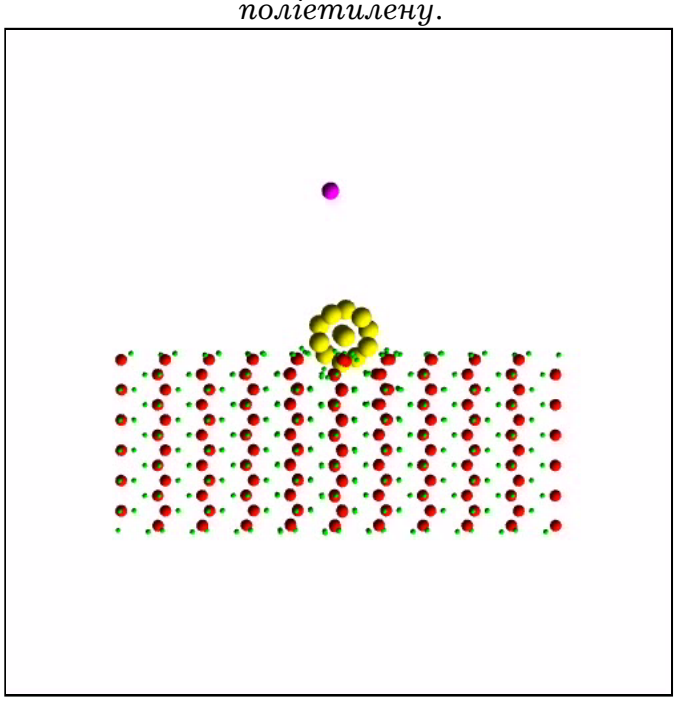
і E_2=200 еВ.

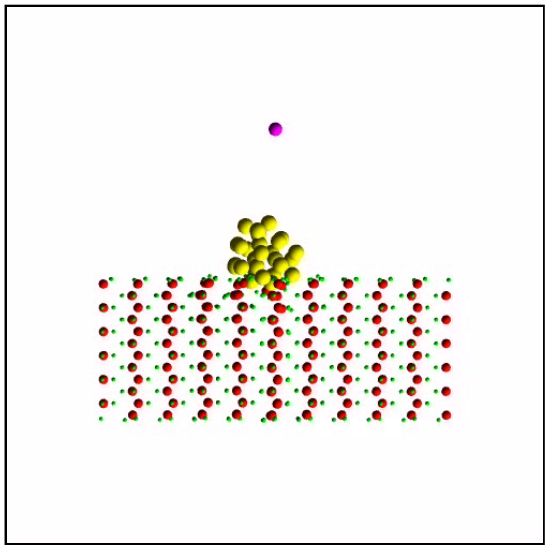
Основні питання до розділу:

1. В чому полягає основна ідея методу молекулярної динаміки?
2. Наведіть класифікацію потенціалів міжатомної взаємодії.
3. Як досягається стабільність модельного кристалу в методі МД?
4. Який характерний час процесу розпилення?
5. В чому полягає особливість розпилення поверхневих нанокластерів ?
6. Як обчислюється крок інтегрування рівнянь руху частинок?
7. Яка ідея полягає в основу метода прискорення методу молекулярно-динамічного алгоритму "список найближчих сусідів"?
8. Назвіть причини виникнення азімутальних максимумів інтенсивності розпиленних атомних частинок поверхневого кластеру міді, розташованого на підкладинці Cu(1 0 0).

$\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla$

АНІМАЦІЯ: (Cu13-PE-100eV-Ar, 27Cu-PE-100eV-Ar) *100 eB Ar ion налітає на кластери, що складаються з 13 і 27 атомів Cu на поверхні кристалічного поліетилену (потенціал AIREBO). Видно розпилення кластера Cu_{27} та видалення кластера Cu_{13} з поверхні поліетилену.*





△△△△△△

Розділ 10

Взаємодія низькоенергетичних іонів з однокомпонентними кристалами

10.1 Квазістабільні моделі кристалів. Двовимірний випадок.

До квазістабільних молекулярно-динамічних моделей кристалу будемо відносити моделі, у яких відсутня частина притягання атом-атомного потенціалу взаємодії і, таким чином, в межах яких не можуть розглядатися релаксаційні процеси в кристалі при затуханні каскаду зіткнень. Однак, такі моделі, у багатьох випадках, добре пристосовані для моделювання процесів розпилення поверхні кристалу під час його бомбардування прискореними іонами. Це відбувається тому, що процеси розпилення протікають за період до $0,1$ пс, коли каскад зіткнень у реальному кристалі ще тільки розвивається і є далеким від стадії затухання, а кристал - від релаксації решітки.

Моделювання двовимірного кристала. Опис моделі. Для більш наглядного розуміння процесів, що протікають у кристалі при взаємодії з енергетичним іоном, а також з метою застосування найпростішої моделі, спочатку розглянемо моделювання каскаду зіткнень у двовимірному квазістабільному кристалі.

Конкретний приклад моделювання виконувався для випадку бом-

бардування двовимірного кристала, який складався з 300 атомів Cu і являв собою площину типу (100) ГЦК кристала, іонами Ar з енергією 2 кеВ, що падали на кристал теж у площині (100). У моделі враховувалися тільки парні взаємодії відштовхування. Взаємодії атомів Cu-Cu і Ar-Cu описувалися потенціалом Борна-Майера з константами, наведеними, наприклад, у [224], [254]. При цьому, для опису взаємодії Cu-Cu використовувалася найбільш вдала версія потенціалу Борн-Майер [255]: $A_{bm} = 22,565$ кеВ, $a_{bm} = 0,01965$ нм, а для пар Ar-Cu, версія: $A_{bm} = 59,874$ кеВ, $a_{bm} = 0,01389$ нм. Радіуси обривання потенціалу взаємодії Cu-Cu в кристалі дорівнювали $R_{cutoff} = 0,254$ нм, а для взаємодії Ar-Cu $R_{cutoff} = 0,3$ нм. Отже, атоми Cu не взаємодіяли один з одним у початковому ідеальному кристалі, де стала ґратки була $d = 0,3615$ нм. Атом Cu залишав своє місце у ґратці тільки у випадку, коли потенціальна енергія взаємодії з іншими атомами і/або іоном Ar ставала більшою за $E_{th} = 23$ еВ, що відповідає пороговій енергії зміщення атома в кристалі Cu, яка використовувалася також у [256]. Загальним недоліком молекулярно-динамічного розгляду кристалу можна вважати неможливість коректного врахування нульових коливань атомів ґратки.

Обчислення каскаду закінчувалося, коли загальна енергія кожного з атомів, які вступали у взаємодію з іоном Ar в процесі розвитку каскаду, а також самого іона Ar, падала нижче деякої енергії E_{st}, яка в цій моделі, як і в [257], [256] , дорівнювала енергії зміщення $E_{st} = E_{th}$:

$$\sum_j U_j\left(r_{ij}\right) + K_i \leq E_{st}, \tag{10.1}$$

де $i, j = 0 - 300$ – індекси атомів кристала та іона $i, j = 0$; $U_i(r_{ij})$ – потенціальна енергія взаємодії i-го атома (іона) з j-м атомом (іоном); K_i – кінетична енергія i-го атома (іона).

З врахуванням енергетичного критерію зупинки молекулярно-динамічної програми, каскад зіткнень обчислювався протягом $\sim$ 0,2 – 0,6 пс. Було виконано 100 випробувань. Кожне нове випробування виконувалося на початковому неушкодженому кристалі. Початкова координата y_0 іона Ar, що проникає у кристал, встановлювалася за законом випадкових чисел на інтервалі $0 \leq y_0 \leq d/2$. У процесі моделювання записувалися номери атомних прошарків, з яких і в які, атоми переміщувалися в каскаді до закінчення роботи програ-

ми, а також номер атомного прошарку, в якому знаходився іон Ar у момент зупинки програми. Товщина одного атомного прошарку дорівнювала $d/2$. Атомні прошарки двовимірного кристала моделювалися послідовностями, що складалися з 10 атомів і мали однакову координату x. При накопиченні статистики атомних переміщень, враховувалися тільки перескоки тих атомів, які безпосередньо взаємодіяли з бомбардуючим іоном у процесі розвитку каскаду, а саме, зближувалися з ним менше ніж на $0,3$ нм.

Траєкторії і швидкості атомів Cu й іона Ar розраховувалися шляхом інтегрування системи двовимірних рівнянь Ньютона у відповідності з модифікованим методом Ейлера. Закон збереження енергії в процесі розвитку каскаду виконувався з точністю не гірше 1%. Точність виконання закону збереження енергії може бути кращою завдяки збільшенню радіуса обривання R_{cutoff} потенціалів взаємодії між частинками, оскільки стрибок числового значення потенціалу на межі обривання, в значній мірі, відповідає за накопичення похибки збереження енергії в модельному каскаді. З іншого боку, значне збільшення радіуса обривання є неможливим, оскільки це призводить до втрати квазістабільності модельної ґратки, збереження якої необхідно при моделюванні іонного перемішування в межах моделі.

У випадку перетину іоном Ar або атомом Cu, який безпосередньо взаємодіяв раніше з іоном Ar, бічної межі кристала, передбачається дзеркальне відбиття частинки від неї в середину кристала. Поверхневий потенціальний бар'єр U_s, який становив $3,5$ еВ [223], не відігравав значної ролі в розвитку каскаду тому, що енергія зупинки розрахунку каскаду E_{st} дорівнювала 23 еВ і низькоенергетичні атоми, практично, не розглядалися в цій версії моделі. Таким чином, усі переміщення атомів у каскаді визначалися їх пружною взаємодією з іншими атомами кристала і іоном. У моделі враховувалися тільки ті зміни концентраційного профілю, які визначалися переміщеннями атомів, що взаємодіяли безпосередньо з іоном Ar у процесі розвитку каскаду зіткнень. Перші аналітичні розрахунки виконувалися на початку 90-х років XX століття на персональному комп'ютері IBM PC/AT-286 в Запрізькому національному технічному університеті (Крніч Г.В.). Для накопичення необхідної статистики атомних переміщень було витрачено понад 400 годин комп'ютерного часу. Початкова версія програми була написана на алгоритмічною

мовою TURBO BASIC, оскільки ця мова мала добре розвинуті на той час графічні можливості, що було необхідно для візуалізації атомних каскадів зіткнень. Ідея візуалізації каскадів у цій задачі була запропонована Пінчуком В.П. (ЗНТУ). Подальші версії алгоритму були написані алгоритмічною мовою FORTRAN, яка в більшій мірі відповідала особливостям молекулярно-динамічних розрахунків і, насамперед, дозволила збільшити швидкість моделювання.

Проникнення бомбардуючих іонів у кристал. Діаграма розподілу ймовірності перебування бомбардуючих з енергією 2 кеВ іонів Ar у двовимірному кристалі Cu наведена на рис. 10.1. Параметри отриманого розподілу непогано відповідають розрахункам згідно програми SUSPRE [258], яка заснована на розв'язанні транспортного рівняння в наближенні парних зіткнень. Згідно програми, максимум концентрації імплантованих іонів Ar при енергії 2 кеВ знаходиться в точці $x_m = 1,95$ нм. Каналювання частинок у напрямку [110] двовимірного кристала (рис. 10.2 (*а*)) виникає тільки у $\sim 5\%$ випадків від загальної кількості випробувань. У значно більшій кількості випадків частинки каналюють у напрямку [100]. Діаграма демонструє тенденцію спадання ймовірності із зростанням глибини від поверхні. Ймовірність, у незначній мірі, змінюється в атомних прошарках 3 – 6, тоді як у прошарках 7 і 8 відбуватися різке спадання, що пов'язано з розвитком типів каскадів зіткнень, показаних на рис. 10.2 (*б*, *в*).

Однак, оскільки ширина каналу в цьому напрямку є меншою, то глибина проникнення іонів складає $\sim 4 - 8$ атомних прошарків. Такі переміщення частинок виникають у близько 20% випадків від загальної кількості кинутих уздовж поверхні на двовимірну поверхню іонів (рис. 10.2 (*б*)). Більшість іонів Ar втрачає значну частину енергії в перших 2 - 3 прошарках (рис. 10.2 (*в*)). Приблизно 35% кинутих на поверхню енергетичних іонів Ar відбиваються від двовимірного кристала або після деякого перебування в кристалі, просто залишають його (рис. 10.2 (*г*)).

Переміщення атомів у каскадах зіткнень. Розпилення. Як і статистику розподілу іонів у кристалі, статистику атомних переміщень можна розглядати, як достатньо надійну тільки у перших 8 атомних прошарках. Для більш глибоко розташованих атомних прошарків статистика переміщень атомів була недостатньою для того, щоб

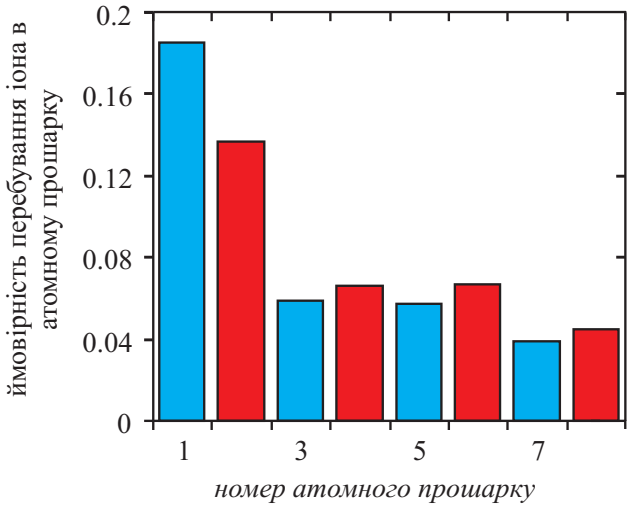


Рис. 10.1. Розподіл ймовірності перебування іонів Ar, що бомбардують, з початковою енергією 2 кеВ у двовимірному кристалі Cu [259] у випадку використання відштовхуючого потенціалу Борна-Майера [255] для опису взаємодій Cu-Ar і Cu-Cu.

використовувати її в розрахунках, а роль глибинних переміщень атомів у іонному перемішуванні виглядала незначною. У зв'язку з цим, область перемішування була обмежена першими вісьмома прошарками. Моделювання показало, що більша частина переміщень атомів із прошарку в прошарок відбувається в перших шести атомних прошарках двовимірного кристала. При цьому, значення довжини переміщення одного атома становило $\sim 1-3$ сталих гратки d. Таким чином, область перемішування дорівнювала $\sim 2-5$ величинам атомних переміщень у двовимірному квазістабільному кристалі при енергії іонів Ar 2 кеВ.

Значну роль у каскадах зіткнень відіграють атоми віддачі, що відбиваються від більш глибоко розташованих атомних прошарків і переміщуються до поверхні. Таких переміщень особливо багато виникає з глибоко розташованих прошарків у 2-й, 3-й та 4-й прошарки. На переміщення з 1-го і 2-го прошарків істотно впливає поверхня кристала. Переміщення атомів з 4-го прошарку можна розглядати як, практично, симетричні відносно обох напрямків у кристалі. Особливості розподілу переміщень з 5 - 8-го прошарків пояснюються тим, що чим далі від поверхні в глибину мішені розповсюджується каскад, тим більше зустрічається непорушних ато-

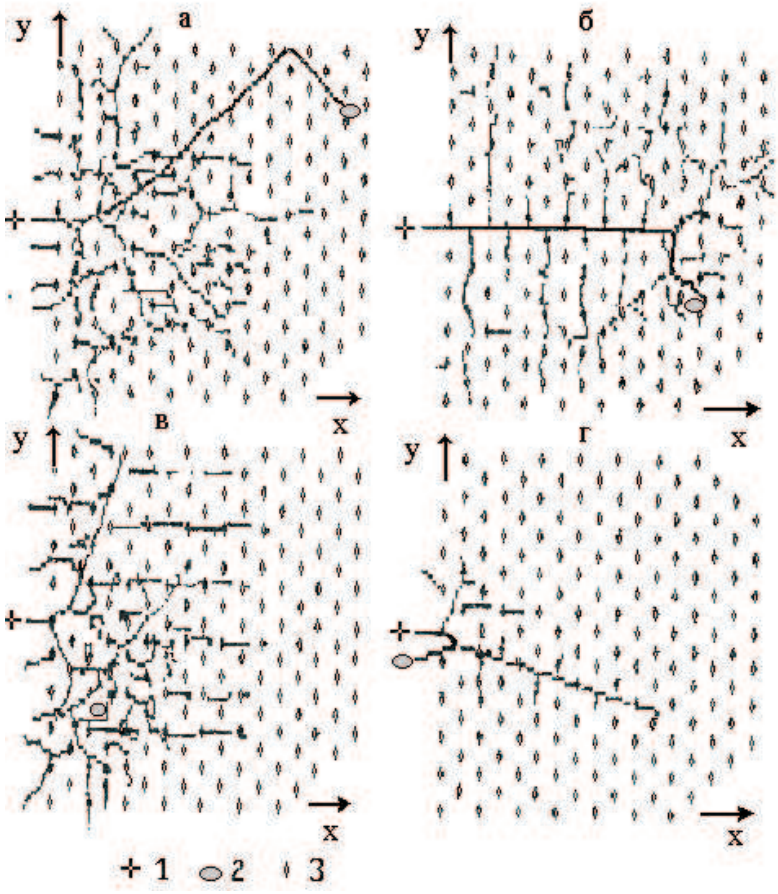


Рис. 10.2. Можливі випадки розвитку каскаду зіткнень у двовимірному кристалі Cu при енергії бомбардуючих іонів Ar – 2 кеВ [259]

мів, які в багатьох випадках відбивають атоми і іон, що рухаються. Після відбиття від глибоко розташованих атомів, атоми віддачі переміщуються до поверхні, де більше зміщених атомів і, відповідно, більше можливостей віддати енергію. Таким чином у процесі пошарового аналізу низькоенергетичне іонне перемішування не породжує симетричного розподілу ймовірності переміщень атомів "до поверхні"та "від поверхні". Найбільш близькими до симетричного можуть вважатися розподіли переміщень з четвертого та п'ятого атомних прошарків, а також розподіл переміщень у п'ятий прошарок. Розподіли переміщень атомів, які наближаються до симетричних, розміщуються переважно всередині атомного каскаду зіткнень.

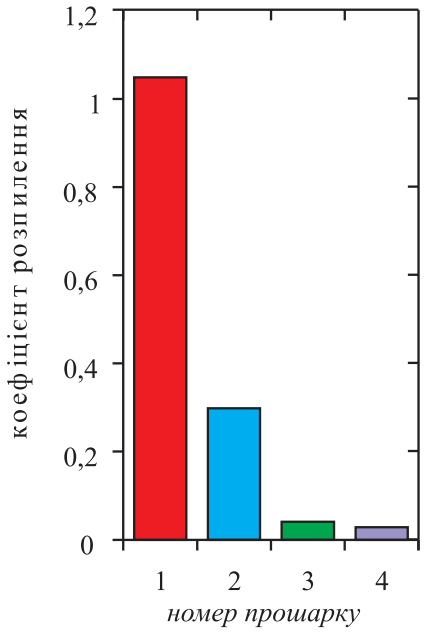


Рис. 10.3. Ймовірність розпилення атомів Cu з різних прошарків двовимірного кристала Cu іонами Ar з енергією 2 кеВ [259]

На рис. 10.3 показана діаграма розпилення атомів Cu з різних атомних прошарків у межах двовимірної моделі. Видно, що ймовірність розпилення атома, як функція глибини, носить відомий експоненціально-спадаючий характер. Ця залежність вже використовувалася для опису іонного перемішування і розпилення при низьких енергіях іонів [260], [261]. Отриманий загальний коефіцієнт розпилення з двовимірного кристала дорівнював $1,44$ атомів/іон, що не суперечить розрахованому за допомогою програми SUSPRE [258] коефіцієнту розпилення міді, який дорівнював $2,38$ атомів/іон. При цьому враховувалася тільки статистика атомів (у тому числі і розпилених), які безпосередньо взаємодіяли з іоном Ar, потрапляючи всередину сфери навколо іона з радіусом, що дорівнює радіусу обривання потенціалу.

Інтерпретація двовимірних результатів. Слід враховувати, що моделювання на двовимірній ґратці дає завищені результати для коефіцієнтів розпилення та внутрішніх атомних потоків уздовж напрямку бомбардування, оскільки уся енергія бомбардуючого іона може поширюватися разом із зміщеннями атомів тільки у двох напрямках замість трьох у реальному кристалі. Для обчислення ко-

ефіцієнтів розпилення і перенормування внутрішніх атомних двовимірних потоків для випадку тривимірного простору в [262] додатково використовувалася програма SUSPRE [258]. Потоки атомних частинок, що були отримані в результаті молекулярно-динамічного моделювання, ділилися на нормувальний коефіцієнт k так, що на поверхні вони давали коефіцієнт розпилення, що дорівнює отриманому за програмою SUSPRE.

Програма SUSPRE для полікристалічної міді, що бомбардується іонами Ar з енергією 2 кеВ, дає коефіцієнт розпилення $Y_s = 2,38$ атомів/іон. Таким чином, нормувальний коефіцієнт k у випадку 1 ($E_{th} = E_{st} = 23$ еВ) дорівнював $k = Y/Y_s = 7,89$, де $Y = 18,79$ атомів/іон - коефіцієнт розпилення двовимірної ґратки, з врахуванням усіх атомів у каскадах. Для випадку 2 ($E_{th} = 0$, $E_{st} = 10$ еВ), $k = 6,22$, $Y = 14,8$ атомів/іон. Завдяки такому методу врахування двовимірності ґратки, є можливість отримувати напівякісні результати для функції атомних переміщень $F(x, z)$ у тривимірному випадку. У загальному випадку для виконання процедури перенормування потоків атомів у каскадах зіткнень можна використовувати не тільки програму SUSPRE, але й інші програми та алгоритми, які дають реалістичні коефіцієнти розпилення з тривимірних кристалів, що і було реалізовано в роботі [263].

10.2 Моделі стабільних кристалів. Генерація точкових дефектів

Стан проблеми. У цьому розділі еволюційний розгляд молекулярно-динамічних алгоритмів, починаючи з двовимірних квазістабільних моделей, продовжується розглядом стабільної моделі, яка використовує потенціал з багаточастинковою складовою притягання, що застосовується для моделювання стадії зіткнень атомних каскадів. Стабільність моделей цього типу дозволяє розглядати не тільки стадію зіткнень, а також і подальші стадії розвитку каскаду, як то термічну стадію та стадію охолодження з врахуванням релаксації ґратки, практично, до стану теплової рівноваги з навколишнім середовищем. Ці якості стабільних моделей є важливими для моделювання генерації дефектів та низькоенергетичних переміщень атомів,

з яких складається процес утворення радіаційних дефектів. Проблема моделювання ускладнюється також впливом поверхні, яка не тільки змінює енергію зв'язку приповерхневих атомних прошарків, але й призводить до появи ще одного типу дефектів - радіаційно-адсорбованих атомів (ад-атомів), які виникають у разі переходу атомів з перших декількох атомних прошарків на поверхню і збільшують, таким чином, генерацію поверхневих вакансій.

Практично корисним виглядає розгляд генерації дефектів при іонному бомбардуванні в області енергій іонів, близьких до порогу розпилення, що становить менше 100 еВ. Цей інтерес викликаний швидким розвитком іонних технологій виготовлення тонких плівок, які, у багатьох випадках, передбачають підвищену температуру матриці в процесі осадження. Модельний розподіл генерації дефектів з глибиною кристала може бути використаний для розгляду високотемпературного перенесення маси при напилюванні тонких плівок у супроводі іонного бомбардування. З іншого боку, моделювання низькоенергетичного іонного бомбардування має власну цінність, оскільки радіаційна дефектність твердої поверхні при низьких енергіях бомбардування взагалі недостатньо вивчена.

У цьому розділі розглянуто генерацію точкових дефектів (вакансій, міжвузлових атомів, ад-атомів) при різних температурах від 0 К до 750 К та енергіях бомбардування від 15 еВ до 100 еВ у монокристалах Al, Ni, Cu та двошарових системах Al/Ni і Ni/Al. На прикладі моделювання двошарових систем продемонструємо можливість врахування впливу взаємної розчинності компонентів на генерацію точкових дефектів та на відповідні переміщення атомів у каскадах.

Міжатомне притягання на стадії зіткнень каскаду. Використання багаточастинкових атомних потенціалів [264], [265], [266], [267] для металів, особливо їх складових притягання, значно підвищує достовірність отриманих результатів, особливо на низькоенергетичній стадії каскаду, однак потребує в 2 – 4 рази більше машинного часу порівняно з випадком використання тільки відштовхуючого парного потенціалу взаємодії при інших рівних умовах. Для великих інтервалах часу еволюції каскаду, модель, що враховує тільки відштовхуючі взаємодії, дає завищені значення переміщень атомів віддачі [262] . У цьому підрозділі наведено результати [268],

отримані у межах розрахунків [269],[270], [259], [271] на основі молекулярно-динамічного моделювання каскадів зіткнень в кристалі Cu з потенціалами взаємодії двох типів: багаточастинкового атомного потенціалу ([264], [291]) 10.2, 10.3, 10.4, 10.5, 10.6, приєднаного до потенціалу Борна-Майера в області значних енергій [276] і окремого атомного потенціалу Борна-Майера, що використовувався при розгляді двовимірних кристалів міді:

$$E_{tot} = \sum_i F\left(\rho_i\right) + \sum_{i<j} \Phi\left(r_{ij}\right), \tag{10.2}$$

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} g\left(r_{ij}\right), \tag{10.3}$$

$$F\left(\rho\right) = -c\sqrt{\rho}, \tag{10.4}$$

$$\Phi\left(r\right) = \Phi_0 \exp\left(\alpha r\right), \tag{10.5}$$

$$g\left(r\right) = \exp\left(-\beta r\right), \tag{10.6}$$

де $\alpha = 42,87$ нм $^{-1}$, $\beta = 18$ нм$^{-1}$, $c = 12,17$ еВ, $\phi = 9,892$ кеВ, 0,13 нм $< r <$ 0,54 нм; E_{tot} – потенціальна енергія кристала, r – відстань між атомами i і j.

Область дії потенціалу Борна-Майера в складі потенціалу зі складовою притягання становить інтервал $0 < r < 0,13$ нм. Без складової притягання область дії атомного потенціалу $0 < r < 0,254$ нм. Радіус обривання потенціалу Борна-Майера при взаємодії з іоном – 0,3 нм. Розглянуто випадок нормального бомбардування кристала Cu іонами Ar з енергією 200 еВ в напрямку [100]. Було виконано по 100 випробувань для кожного з двох випадків. У обох випадках іони падали в елементарну область [254] на поверхні кристала [100], а їх початкові координати обиралися за законом випадкових чисел. Модельні кристали складалися з 4032 і 4608 атомів, і були розміщені, відповідно, в 14 і 16 атомних прошарках у випадках потенціалу зі складовою притягання та без неї. Модель зі складовою притягання потенціалу у випадку, що розглядається - стабільна модель, оскільки на бічних межах кристала використовувалися періодичні крайові умови. Демпінговий коефіцієнт γ становив $6,75\ 10^{13}\ c^{-1}$ у формулі для рівняння руху межових атомів на бічних межах і передостанньому атомному прошарку на дні кристала. Початкова температура кристала T_0 становила 0 К. Таким чином, теплові коливання атомів

не враховувалися в цій версії молекулярно-динамічної програми з багаточастинковим потенціалом. Крім того, один атомний прошарок на дні кристала передбачався нерухомим для запобігання зміщення кристала загалом в результаті передачі йому імпульсу налітаючого іона. Поверхня, що бомбардується, залишалася вільною і поводилася відповідно до дії потенціалів взаємодії.

Генерація точкових дефектів у кристалі Cu при 0 К. Особливості теоретичної моделі. У цілому, опис молекулярно-динамічної моделі, що використовується в цьому параграфі, детально наведений у роботі [277], [264], [278]. У параграфі розглянуто також кристал Cu(100), який описується окремим парним потенціалом Морзе з константами [254]: $D = 0,48$ еВ , $\alpha = 14,05$ нм$^{-1}$, $r_0 = 0,26288$ нм. Потенціал Морзе моделювався в інтервалі 0,1988 нм $< r <$ $0,4338$ нм. У інтервалі $0,15$ нм $< r < 0,1988$ нм атомний потенціал взаємодії описувався наступним поліномом:

$$\Phi(r) = C_0 + C_1 r + C_2 r^2 + C_3 r^3, \tag{10.7}$$

де $C_0 = 570,5$ еВ, $C_1 = -8530$ еВ/нм, $C_2 = 42800$ еВ/нм^2, $C_3 = -72000$ еВ/нм^3. У області $r < 0,15$ нм до комбінованого потенціалу було приєднано потенціал Борна-Майера.

Еволюція каскадів зіткнень розглядається протягом 4 пс, за виключенням деяких випадків, про які буде сказано окремо. Це дозволяє моделювати систему до стану, коли максимальна кінетична енергія атомів віддачі становить не більше 0,1 еВ при температурі кристала 0 К. *Алгоритми ідентифікації вакансій та міжвузлових атомів* були запропоновані в [269]. Відповідно до цих алгоритмів, спочатку проводиться визначення, чи знаходиться атом у сферичній області з радіусом $0,21d/2$ і центром у вузлі ґратки. Якщо атома там немає, то розглядаються два випадки: 1) у сферичній області з радіусом $0,74d/2$ знаходяться два атоми - регіструється міжвузловий атом типу "гантель"; 2) у області з радіусом $0,74d/2$ немає жодного атома - регіструється вакансія. Якщо в цій області знаходиться один атом, то це означає, що ґратка перекручена, але реальних дефектів немає і з часом атом повертається до свого вузла. Атоми розглядаються, як радіаційно-адсорбовані, якщо вони знаходяться над поверхнею кристала в інтервалі відстаней від $d/4$ до $0,5$ нм по відношенню до першого атомного прошарку.

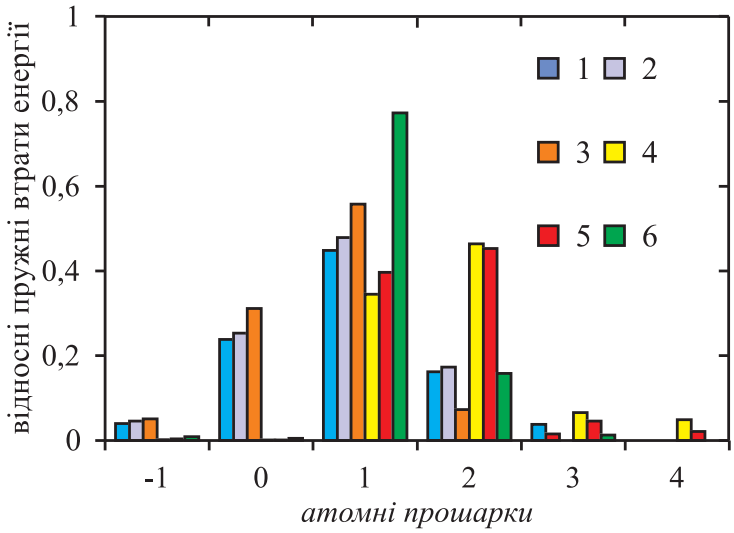


Рис. 10.4. Розподіл пружних втрат енергії бомбардуючих іонів Ar і Xe по глибині кристала Cu(100) при температурі 0 К. Початкова енергія іонів 25, 40 і 50 еВ. Прошарок -1 є показником енергії, яка залишає кристал разом з відбитими іонами, прошарок 0 - втрати енергії в ад-прошарку, *1* – 50 еВ (Ar), *2* – 40 еВ (Ar), *3* – 25 еВ (Ar), *4* – 50 еВ (Xe), *5* – 40 еВ (Xe), *6* – 25 еВ (Xe) [276].

Енергетичні втрати бомбардуючих іонів. На рис. 10.4 наведені результати моделювання усередненого по кількості випробувань розподілу пружних втрат енергії бомбардуючих іонів по глибині кристала [276]. У випадку іонів Xe втрати енергії, що пов'язані з її винесенням з мішені зворотно-розсіяними іонами малі, чому значною мірою сприяє відсутність розсіяних на великі кути іонів у результаті однократних взаємодій іон Xe - атом Cu. Зворотнорозсіяні іони Ar виносять з кристала Cu, в середньому, $\sim$ 5% початкової кінетичної енергії іонів у інтервалі початкових енергій 25 – 50 еВ. Істотні розбіжності між втратами кінетичної енергії іонів Ar і Xe спостерігаються в прошарку ад-атомів (ад-прошарок) у області 0,09 – 0,5 нм над першим атомним прошарком кристала. Як видно з рис. 10.4, іони Ar втрачають у ад-прошарку 25 – 30% початкової кінетичної енергії для всіх розглянутих енергій, тоді як втрати енергії іонів Xe у ад-прошарку є неістотними, що пов'язано з великою різницею мас взаємодіючих частинок. У першому прошарку максимальний відсоток пружних втрат енергії у випадку бомбарду-

вання міді іонами Xe з енергією 25 еВ складав $\sim 75\%$ від початкової енергії, тоді як для енергій 40 еВ і 50 еВ втрачена частка початкової енергії іона була більшою у випадку іонів Ar. У 2 – 4-му атомних прошарках домінують пружні втрати енергії у випадку бомбардування міді іонами Xe, які, відповідно до результатів моделювання, показали у багатьох випробуваннях більш глибоке проникнення в кристал міді. Як видно з рис. 10.4, іони Ar втрачають більшу частину своєї енергії в ад-прошарку, 1-му і 2-му прошарках, тоді як іони Xe - у 1-му і 2-му прошарках. Для обох іонів Ar і Xe справедливим є збільшення відсотку енергетичних втрат у ад-прошарку і 1-му прошарку зі зменшенням енергії іонів. Протилежна тенденція спостерігалася для 2, 3 і 4-ого атомних прошарків.

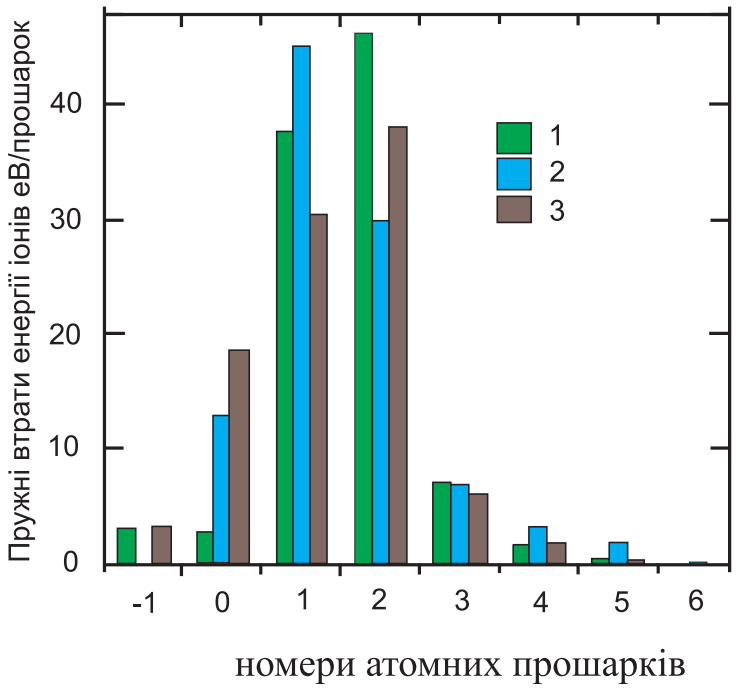


Рис. 10.5. Розподіл пружних втрат енергії бомбардуючих іонів Ar і Xe по глибині кристала Cu(100) при температурі 0 К [273] . Початкова енергія іонів 100 еВ. Прошарок – 1 є показником енергії, яка залишає кристал разом з відбитими іонами, 0 – втрати енергії в ад-прошарку. *1* – Ar, багаточастинковий потенціал [278] , *2* – Xe, багаточастинковий потенціал [278], *3* – Ar, потенціал Морзе [254].

На рис. 10.5 наведені результати [273] розрахунків розподілу

пружних втрат іонів Ar і Xe у кристалі Cu(100), що описується комбінованим атомним потенціалом. Цей потенціал у одному випадку включає багаточастинковий потенціал [278], а в іншому – парний потенціал Морзе [254] . Початкова енергія бомбардуючих іонів дорівнювала 100 еВ. Видно, що іони Xe при такій енергії не відбиваються від поверхні кристала Cu(100). З іншого боку, енергія, що виноситься з кристала відбитими іонами Ar, практично ідентична у випадках багаточастинкового і парного атомних потенціалів і становить, у середньому, $\sim 3\%$ від початкової енергії іона. Значна різниця між цими потенціалами спостерігається в ад-прошарку, де пружні втрати у випадку багаточастинкового потенціалу дорівнюють $\sim 3\%$, тоді як у ад-прошарку кристала з парним потенціалом Морзе залишається $\sim 20\%$ від початкової енергії. Така значна різниця може мати місце завдяки різній стабільності поверхневих прошарків у моделях з багаточастинковим та парним атомними потенціалами взаємодії.

Радіаційні вакансії. На рис. 10.6 наведені усереднені по кількості випробувань розподіли генерації вакансій по глибині в розрахунку на один бомбардуючий іон Ar або Xe при енергіях 50, 40 і 25 еВ. Утворення вакансій при бомбардуванні іонами Xe з енергіями 40 еВ і 50 еВ відбувається в перших трьох атомних прошарках, а з енергією 25 еВ - у перших двох прошарках. У випадку бомбардування іонами Ar з енергіями 40 і 50 еВ, вакансії утворюються в перших двох прошарках і тільки при енергії 25 еВ - у першому атомному прошарку. При бомбардуванні кристала міді іонами Ar, максимум генерації вакансій знаходиться в першому прошарку, тоді як у випадку іонів Xe - у другому при усіх розглянутих енергіях іонів. У цілому, при енергіях бомбардування 40 еВ і 50 еВ іони Ar генерують більшу сумарну кількість вакансій по всьому кристалу, ніж іони Xe. Ця закономірність зберігається і для вакансій, утворених у першому прошарку. При енергії бомбардування 25 еВ іонами Ar і Xe була утворена рівна кількість поверхневих вакансій. У свою чергу, іони Xe утворюють більшу кількість об'ємних вакансій, що особливо наочно проявляється при енергії 40 еВ. На рис. 10.7 наведена розрахункова усереднена по кількості випробувань еволюція генерації вакансій в каскаді при бомбардуванні кристала Cu(100) іонами Ar з енергією 100 еВ у випадку використання багаточастинкового

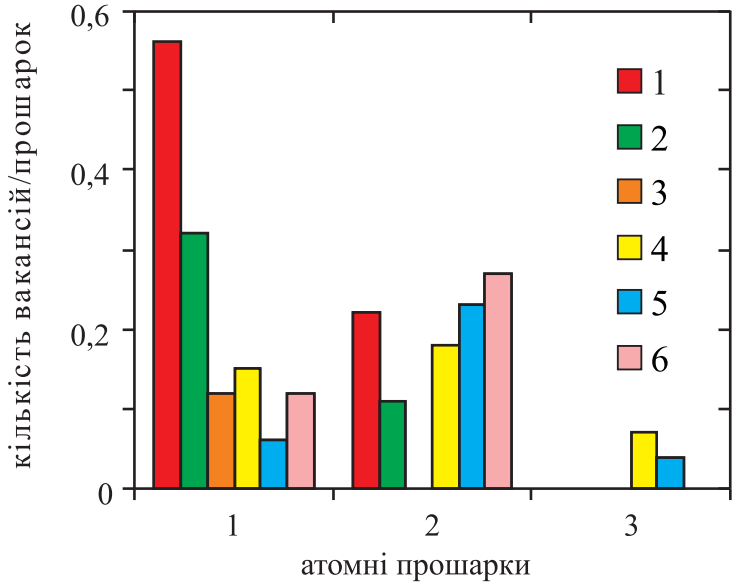


Рис. 10.6. Розподіли генерації вакансій по глибині кристала Cu(100) в розрахунку на один бомбардуючий іон Ar або Xe при енергіях 50 еВ, 40 еВ і 25 еВ і температурі 0 К. Криві: *1* – 50 еВ (Ar), *2* – 40 еВ (Ar), *3* – 25 еВ (Ar), *4* – 50 еВ (Xe), *5* – 40 еВ (Xe), *6* – 25 еВ (Xe) [276]. Кристал описується багаточастинковим потенціалом [278].

атомного потенціалу [278]. Як видно з рис. 10.7, максимум кількості радіаційно-генерованих вакансій досягається після $0,1-0,2$ пс, а стабілізація кількості вакансій наступає після 1,0 – 1,2 пс. При цьому, спостерігається, практично, повна незмінність числа вакансій в прошарках після $1,2$ пс еволюції каскаду. На стадії зіткнень вакансії знаходяться в 1 – 9-му атомних прошарках, хоч більшість їх весь час знаходиться в 1 – 3-му прошарках. На стадії стабілізації кількості дефектів, більшість вакансій розташовуються в першому та другому прошарках, а взагалі стабільні вакансії були зареєстровані в 1 – 4-му атомних прошарках. У випадку іонів Xe має місце аналогічна кінетика. Слід зазначити, що повної стабільності, як це має місце у випадку іонів Ar, у разі іонів Xe не спостерігається і кількість вакансій неістотно змінюється навіть після 3 пс еволюції каскаду. Це пояснюється значно довшим перебуванням іонів Xe у кристалі ($0,5-1,5$ пс), порівняно з іонами Ar ($0,1-0,4$ пс) і пов'язаними з цим порушеннями кристалічної ґратки. З потенціалом Морзе кристал демонструє значну нестабільність, яка зберігається навіть

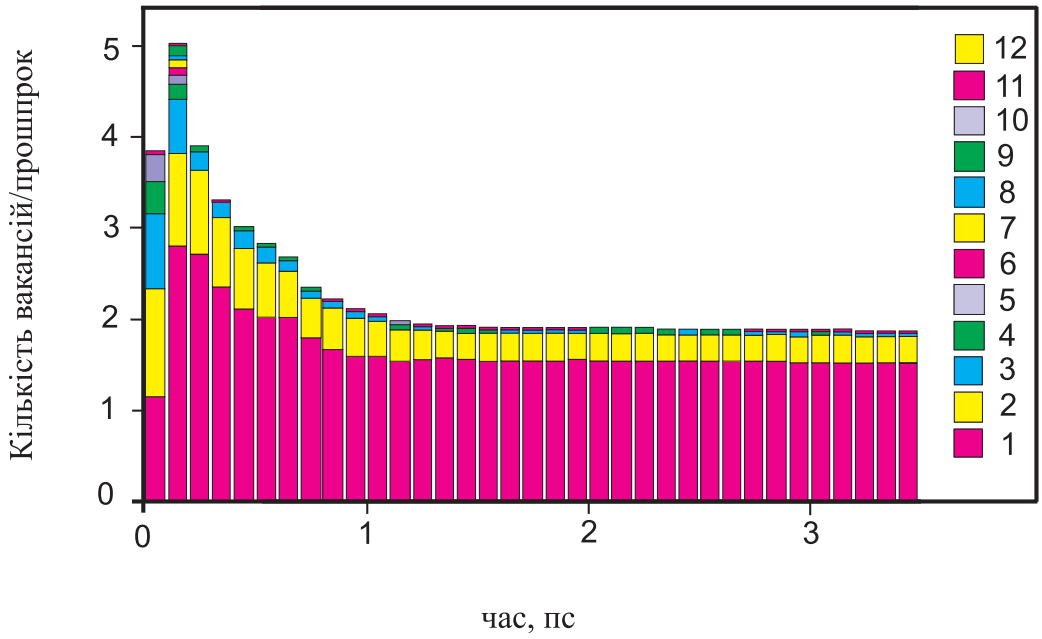


Рис. 10.7. Еволюція генерації вакансій в каскаді при бомбардуванні кристала Cu(100) іонами Ar з енергією 100 еВ у випадку використання багаточастинкового потенціалу [278]. Вказані на рисунку номери відповідають атомним прошаркам, в яких генеруються вакансії

після 4 пс еволюції каскаду. У цілому, спроба використання парного потенціалу Морзе виглядає невдалою для розв'язання таких задач, оскільки на стадії релаксації каскаду цей потенціал призводить до нестабільності кристала.

Міжвузлові та радіаційно-адсорбовані атоми. На рис. 10.8 (*а*,*б*) наведено залежності розподілу генерації міжвузлових атомів від глибини кристала, а також кількість адсорбованих і розпилених атомів при енергіях іонів Ar (*а*) і Xe (*б*) 25, 40 та 50 еВ [276] . Результати молекулярно-динамічного моделювання показують, що при бомбардуванні кристала міді іонами Ar кількість міжвузлових атомів зменшується зі зниженням енергії, тоді як у випадку іонів Xe спостерігається деяке зростання їх кількості в досліджуваному інтервалі енергій бомбардування.

При бомбардуванні міді іонами Ar з енергією 25 еВ, кількість поверхневих вакансій відповідає кількості ад-атомів, що утворилися. При цьому, не було зареєстровано жодного випадку утворення

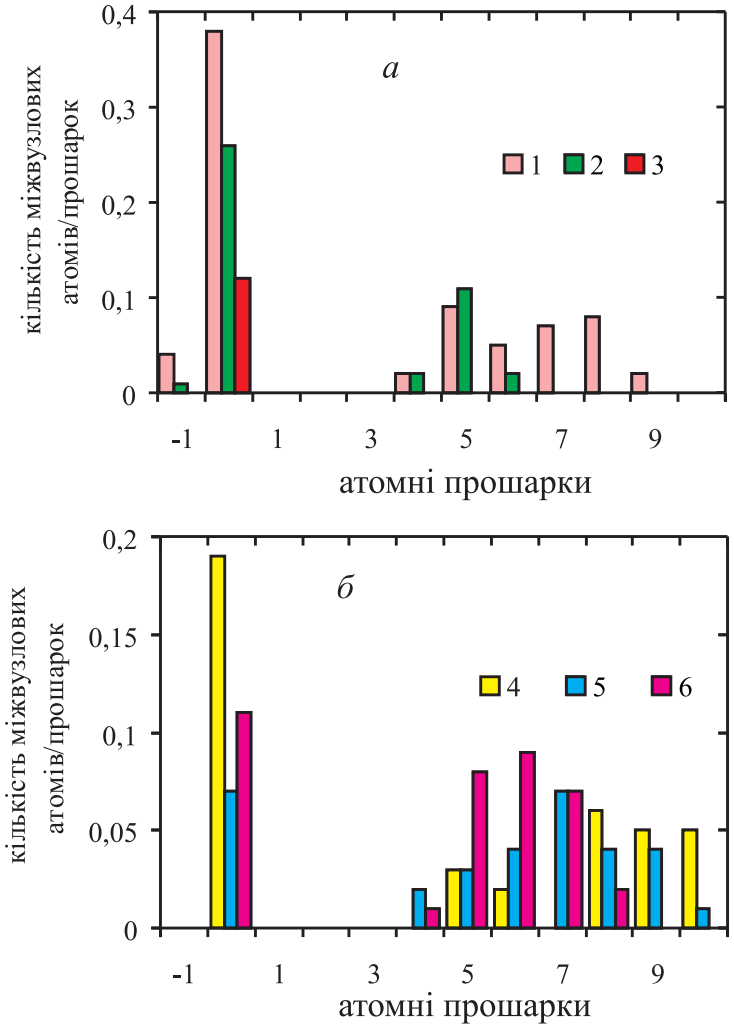


Рис. 10.8. Розподіл генерації міжвузлових атомів по глибині кристала Cu(100), а також кількість адсорбованих і розпилених атомів при енергіях іонів *а*) Ar і *б*) Xe 25, 40 та 50 еВ і температурі 0 К. Прошарок - 1 є розпилені атоми, 0 - прошарок ад-атомів. Криві: *1* – 50 еВ (Ar), *2* – 40 еВ (Ar), *3* – 25 еВ (Ar), *4* – 50 еВ (Xe), *5* – 40 еВ (Xe), *6* – 25 еВ (Xe) [276]. Кристал описується багаточастинковим потенціалом [278].

міжвузлового атома, тоді як для іонів Xe при тій самій енергії, міжвузлові атоми були зареєстровані в 4 - 8-му атомних прошарках. У цілому ж, кількість утворених іонами Ar ад-атомів більше, ніж кількість ад-атомів, утворених іонами Xe, що пов'язано зі значними пружними втратами кінетичної енергії іонами аргону в першому

прошарку при енергіях 40 еВ і 50 еВ.

На рис. 10.9 наведені розрахункові дані кінетики генерації міжвузлових атомів бомбардуючими іонами Ar з енергією 100 еВ у випадках використання багаточастинкового атомного потенціалу [278] . Максимальні значення кількості міжвузлових атомів з'являються в інтервалі часу $0,1 - 0,2$ пс з початку каскаду зіткнень. Відсутність повної стабілізації системи спостерігається навіть після 3,5 пс еволюції каскаду, хоч у всіх випадках (Ar, Xe; Ar - Морзе потенціал) стадія великої кількості міжвузлових атомів закінчується після $\sim$ 0,6 пс еволюції каскаду. У всіх випадках на стадії релаксації каскаду міжвузлові атоми залишаються лише в 6 – 10-му атомних прошарках. Таким чином, існує просторовий розподіл між стабільними міжвузловими атомами і вакансіями при таких умовах бомбардування. Цей ефект спостерігається і на інших матеріалах, наприклад, у однокомпонентних кристалах Ni та Al.

На рис. 10.10 наведені кінетики ад-атомів та розпилених атомів у випадку бомбардування іонами Ar з енергією 100 еВ. Максимум кількості генерованих ад-атомів має місце після $\sim 0,2 - 0,25$ пс еволюції каскаду, а стабілізація їх кількості досягається після $1,3$ пс. Максимум імплантованих іонів Ar знаходиться в третьому атомному прошарку.

Дисипація енергії в модельному кристалі. Загальна енергія в системі, що розглядається, не зберігається завдяки дисипативному прошарку на бічних сторонах та дні кристала. Таким чином, кінетична енергія, що переноситься до кристала бомбардуючим іоном, поглинається з часом розвитку каскаду на його межах. На рис. 10.11 наведено залежності повної, кінетичної та потенціальної енергії кристала від часу розвитку каскаду при падінні на поверхню кристала іона Ar з енергій 100 еВ. Великі коливання кінетичної та потенціальної енергій (початкова потенціальна енергія системи дорівнювала нулю) мають місце в перші $0,5$ пс розвитку каскаду, однак незначні коливання відбуваються протягом 3 пс. При цьому, потенціальна і кінетична енергії коливаються в протифазі, що являється в даних умовах проявом перенесення енергії від центру каскаду до межі кристала послідовними заміщеннями атомів кристалічної ґратки.

На рисунку видно чотири коливання обох типів енергій протягом

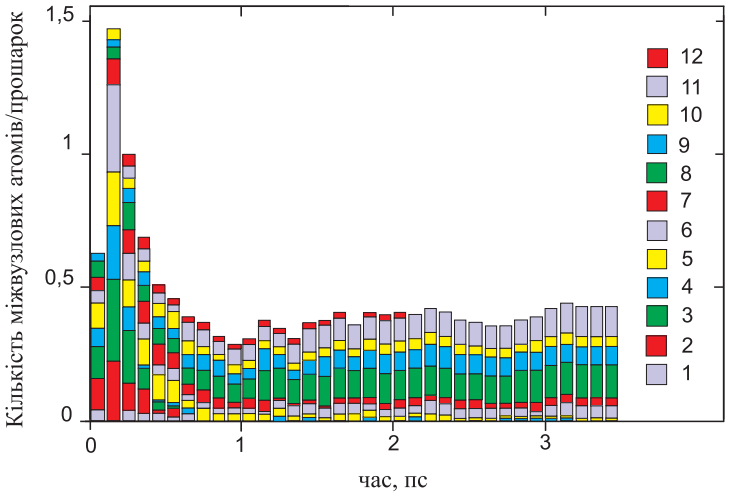


Рис. 10.9. Кінетика генерації міжвузлових атомів у кристалі Cu(100) бомбардуючими іонами Ar з енергією 100 еВ при використанні багаточастинкового потенціалу [278] і температурі кристала 0 К. Вказані на рисунку номери відповідають атомним прошаркам, у яких генеруються міжвузлові атоми

$\sim$ 0,75 пс кожне. Якщо вважати, що найбільш імовірними напрямками перенесення енергії у кристалі являються напрямки [100] і [110], то середня швидкість такого механізму становить $\sim$ 350 – 400 м/с.

Для більшого часу еволюції каскаду, потенціальна і кінетична енергії приблизно дорівнюють одна одній і неперервно зменшуються з часом. Після 3 пс більше як 60% початкової енергії поглинається дисипативним прошарком на межах кристала.

З іншого боку, необхідно 4 – 8 актів заміщення для того, щоб досягти межі кристала в залежності від напрямку розповсюдження атомної послідовності заміщення. Отже, можна стверджувати, що поряд з механізмом перенесення енергії по атомним заміщенням, існує ще один ґратковий механізм перенесення енергії каскаду. Цим механізмом можуть бути послідовності атомних зіткнень, але не заміщення, а тільки зміщення атомів, що спрямовані від каскаду до меж кристала. Було встановлено, що потенціальна енергія після найактивнішої фази стадії зіткнень залишається трохи більшою, ніж кінетична і не залежить якісно від типу іона. Додаткові модельні дослідження показали, що стабільні точкові дефекти, що зали-

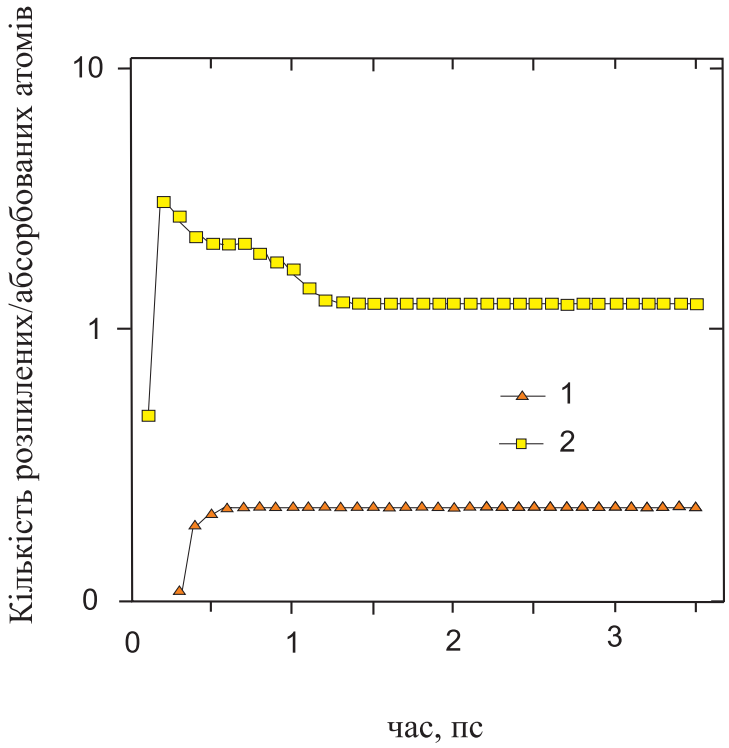


Рис. 10.10. Кінетика генерації розпилених (крива 1) та радіаційно-адсорбованих (крива 2) атомів при бомбардуванні кристала Cu(100) іонами Ar з енергією 100 еВ і використанні багаточастинкового потенціалу [278]. Температура кристала 0 К.

шаються в кристалі після закінчення атомного каскаду і не беруть участі в енергетичному обміну між потенціальною та кінетичною енергіями, являються причиною цього ефекту. Стабільні дефекти, що залишилися в кристалі після закінчення каскаду призводять до підвищення потенціальної енергії системи. У результаті, баланс між потенціальною та кінетичною енергіями порушується. Аналогічне поглинання енергії на межах модельного кристала, що була привнесена бомбардуючим іоном, програмується також і у випадках, де розглядаються кристали Al, Ni, а також двошарові кристали Al/Ni та Ni/Al (див. далі).

Генерація точкових дефектів у кристалах Ni та Al при 0 ***К. Особливості моделі***. Для опису атом-атомних взаємодій в кристалах Ni та Al використовувався *багаточастинковий (tight-binding) потенціал* [264], для якого повна потенціальна енергія кристала за-

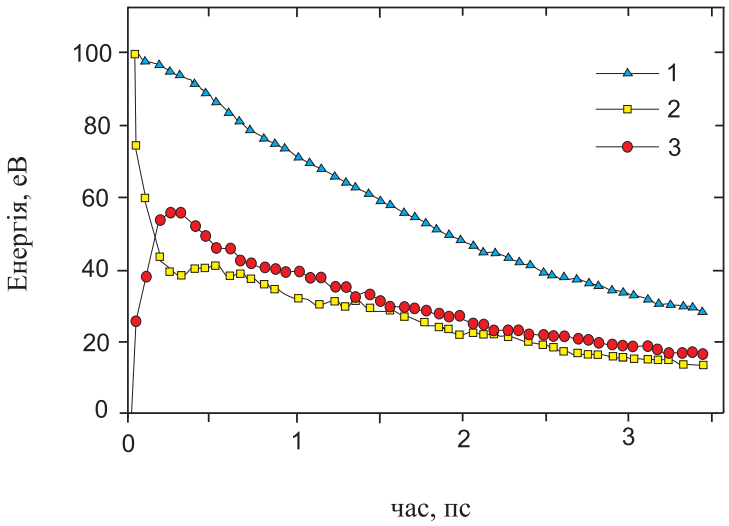


Рис. 10.11. Залежність загальної (крива *1*), кінетичної (крива *2*) та потенціальної (крива *3*) енергій кристала від часу розвитку каскаду у випадку падіння іона Ar з енергією 100 еВ на поверхню Cu(100). Температура кристала 0 К

писується у неадитивному по кількості атомів вигляді, де складова притягання атомного потенціалу представляється, як сума квадратних коренів від величин n_i, що пропорціональні електронним густинам системи. У роботі [288] був запропонований математичний вираз для величини n_i :

$$n_i = \sum_{j=1^N} \Phi\left(_{ij}\right), \tag{10.8}$$

де $\Phi(x_{ij})$ - парна кубічна функція для взаємодіючих атомів i і j, яка була вперше представлена в [289] :

$$\Phi\left(x\right) = \sum_{k=1}^{2} A_k H\left(R_k - x\right)\left(R_k - x\right)^3, \tag{10.9}$$

де $H(R-x)$ – "сходинкова"функція Хевісайда. Відштовхуюча складова також була записана за допомогою кубічної функції з використанням "сходинкової"функції Хевісайда:

$$V\left(x\right) = \sum_{k=1}^{2} a_k H\left(r_k - x\right)\left(r_k - x\right)^3, \tag{10.10}$$

де $m = 6$.

Відштовхуючий ЗБЛ потенціал використовувався для опису взаємодії атомів при значних енергіях (більше декількох еВ). ЗБЛ потенціал приєднувався до багаточастинкового потенціалу [288], [289] за допомогою чотирьохпараметричної функції зв'язку в інтервалі $x_1 < x < x_2$:

$$\Theta(x) = \exp\left(B_0 + B_1 x + B_2 x^2 + B_3 x^3\right). \qquad (10.11)$$

Для ідентифікації точкових дефектів був використаний алгоритм Урбасека і Каретти [269]. У роботі використовувалися попередньо стабілізовані при 0 К кристали без втручання бомбардуючого іона, кінетична енергія атомів яких не підіймалася вище $0,1$ К за температурною шкалою. Було виконано 200 модельних випробувань з різними початковими координатами бомбардуючих іонів для ГЦК площини (100) у межах елементарної області бомбардування, спосіб вибору якої наводиться, наприклад, в [254].

Розпилення кристалів Ni та Al іонами Ar. Модельний коефіцієнт розпилення кристала Ni(100) іонами Ar з енергією 100 еВ при температурі 0 К дорівнював $0,25$ атомів/іон. Це значення непогано відповідає експериментальному коефіцієнту розпилення для полікристала Ni, який дорівнює $0,28$ атомів/іон [281]. Враховуючи низький коефіцієнт розпилення полікристала Al при таких умовах бомбардування, було виконане додаткове моделювання: 500 випробувань моделювання каскаду зіткнень протягом 1 пс кожний, що було достатньо для накопичення достовірної статистики розпилення і каскадних переміщень атомів. Таким шляхом був отриманий коефіцієнт розпилення для Al, який дорівнював $0,038$ атомів/іон. Модельний коефіцієнт розпилення все ж значно поступається експериментальним даним - $0,11$ атомів/іон. Модельні результати коефіцієнта розпилення кристала Ni відрізняються від кристала Al високим рівнем стабільності і майже не змінюються при введенні до програми блоку обчислення початкової відстані іона від поверхні кристала за законом випадкових чисел у межах часу руху іона до поверхні кристала, що складав 1 – 2 теплових коливань атомів при кімнатній температурі. Про це більш детально буде викладено в наступних параграфах, де розглядається вплив температури кристала на результати моделювання генерації дефектів і розпилення.

Пружні втрати енергії бомбардуючого іона в Ni та Al. На рис.

10.12 представлені результати молекулярно-динамічного моделювання розподілу по глибині енергетичних пружних втрат іонів Ar з початковою енергією 100 еВ в монокристалах Ni і Al. Максимум енергетичних втрат у модельному кристалі Ni знаходився в першому атомному прошарку, тоді як у кристалі Al максимум енергетичних втрат був розташований в другому прошарку.

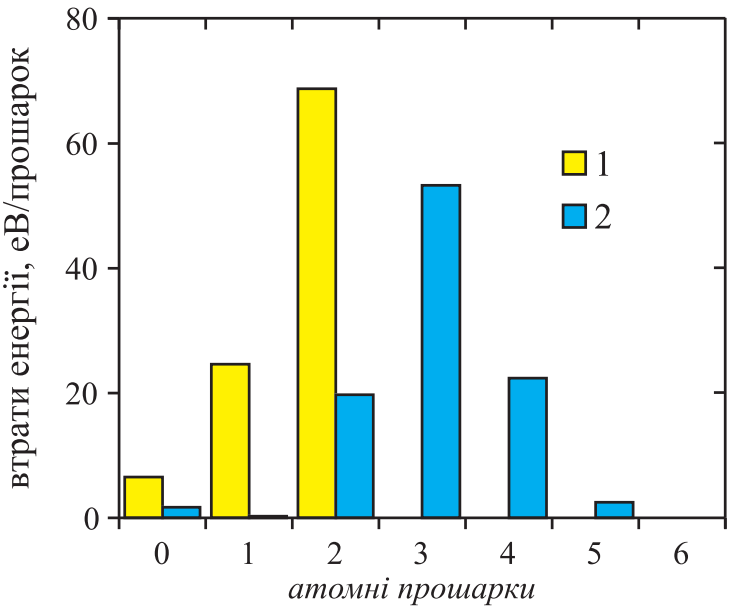


Рис. 10.12. Розподіл енергетичних пружних втрат іонів Ar з початковою енергією 100 еВ по глибині кристалів Ni(100) (діаграма *1*) і Al(100) (діаграма *2*) при температурі 0 К [282] , 0 - прошарок адатомів. Використовується багаточастинковий потенціал [289]

Різниця розподілів втрат енергії по глибині в кристалах Ni і Cu з одного боку та Al з іншого, частково пояснює значну різницю коефіцієнтів розпилення відповідних кристалів, незважаючи на те, що поверхнева енергія в кристалі Ni значно більша, ніж в кристалі Al. Поверхневі енергії зв'язку в кристалах Cu і Al відрізняються неістотно. Для атомних потенціалів, що використовувалися в цій моделі, поверхнева енергія зв'язку (різниця енергій ідеального (100) кристала і кристала з одним виключеним поверхневим атомом без врахування релаксації модельного кристала) для поверхні Ni(100) становить $5,19$ еВ, тоді як для Al(100) – $3,74$ еВ.

Адатоми, вакансії та міжвузлові атоми. Як видно з даних кіль-

кості дефектів після 4 пс еволюції каскадів, кількості адатомів N_{ad}, вакансій N_v та міжвузлових атомів N_{in} у кристалі Al, практично, в два рази більші за кількість точкових дефектів у модельному кристалі Ni і непогано збігається з кількістю аналогічних дефектів у модельному кристалі Cu(100) при температурі 0 К і аналогічних умовах бомбардування [273], [274]. Ці результати корелюють з розрахунковими енергіями формування вакансій ($0,71$ еВ, $1,42$ еВ, $1,21$ еВ) та міжвузлових атомів ($2,71$ еВ, $4,85$ еВ, $4,01$ еВ для випадку міжвузлових пар атомів типу "гантель") [288] , а також корелюють з пороговими енергіями зміщення E_d [291], що наведені в таблиці 10.1. В усіх випадках ці енергії для кристалів Ni і Cu відповідають одна одній і значно відрізняються від енергій для кристала Al, в якому вони мають відчутно менші значення.

Усі адатоми Ni народжуються з атомів першого атомного прошарку кристала Ni, тоді як у кристалі Al $\sim 0,1$ частина адатомів народжуються з атомів другого атомного прошарку. На ранніх стадіях каскадів зіткнень (0,1 – 0,3 пс), кількості адатомів були у три рази більші ніж кількості стабільних адатомів як у модельному кристалі Ni, так і в кристалі Al. Подібні моделювання у випадку бомбардування кристала Pt(111) іонами Xe з енергією 100 еВ [284] показали, що $\sim 50\%$ адатомів відпалюються з часом розвитку каскаду. Час релаксації адатомів ~ 1 пс, що значно більше ніж характерний час розпилення (0,2 – 0,3 пс) для бомбардування цих кристалів іонами Ar з енергією 100 еВ [273], [284].

Релаксація міжвузлових атомів протікає за час $\sim$ 2,2 – 2,5 пс у обох кристалах, але у випадку Al невеликі коливання концентрації міжвузлових атомів з часом мають місце навіть після 3 пс. Оцінки

Табл. 10.1. Порогові енергії зміщення E_d (еВ) для різних напрямків у кристалах Cu, Ni, Al [291], [292]

Елементи	[1 0 0]	[1 1 0]	[1 1 1]
Ni	33	38	56
Al	17	6	23
Cu	20	33	38

показують, що тільки половина міжвузлових атомів, які були генеровані на початку каскаду, залишаються в кристалі на своїх місцях (у міжвузловинах) після 4 пс. Кінцеві розподіли генерації міжвузлових атомів по глибині в Ni та Al були подібними до розподілів міжвузлових атомів у Cu(100) при аналогічних умовах бомбардування [269], [273]. Стабільні міжвузлові атоми локалізуються в 4 – 12-му атомних прошарках для обох кристалів Al і Ni. На початку розвитку каскаду міжвузлові атоми виникають також і в перших чотирьох атомних прошарках, але після ~ 2 пс еволюції каскаду вони рекомбінують з вакансіями, або стають ад-атомами. Навпаки, кінцеві розподіли вакансій в кристалах Al та Ni після 4 пс еволюції каскаду суттєво відрізняються між собою, що видно з рис. 10.13.

Моделювання показало, що характерний час відпалу вакансій становив $\sim 1{,}5$ пс для обох кристалів Ni та Al. Розділення стабільних вакансій та міжвузлових атомів по глибині кристала являється, частково, результатом генерації послідовностей атомних зіткнень заміщення [285].

Генерація дефектів в Cu при підвищених температурах. Моделювання кристала при ненульовій температурі. При проведенні молекулярно-динамічного моделювання в кристалах з ненульовою температурою, на їх межах атоми переміщуються у відповідності до рівнянь руху, де сума кінетичних енергій теплових коливань атомів у кристалі використовується для оцінки середньої температури кристала.

При виготовленні кристала з ненульовою температурою спочатку штучно збільшується стала ґратки кристала приблизно на 1%, відповідно до тієї температури, що планується для кристала. Далі виготовлення температурного кристала може бути продовжено двома способами. У відповідності до першого способу, енергія атомів кристала поступово збільшується від нуля до необхідного значення завдяки її перенесенню з меж кристала, де вона відповідає заданій температурі і пов'язана з рівняннями руху для межових атомів, до атомів у середині кристала. Однак, цей спосіб накачки енергії в кристал вимагає значних витрат комп'ютерного і модельного часу. Останній при цьому дорівнює не менше 15 – 20 пс, однак метод не завжди приводить до кінцевого успіху. Крім того, занадто великий час стабілізації кристала може призвести до значного накопичення

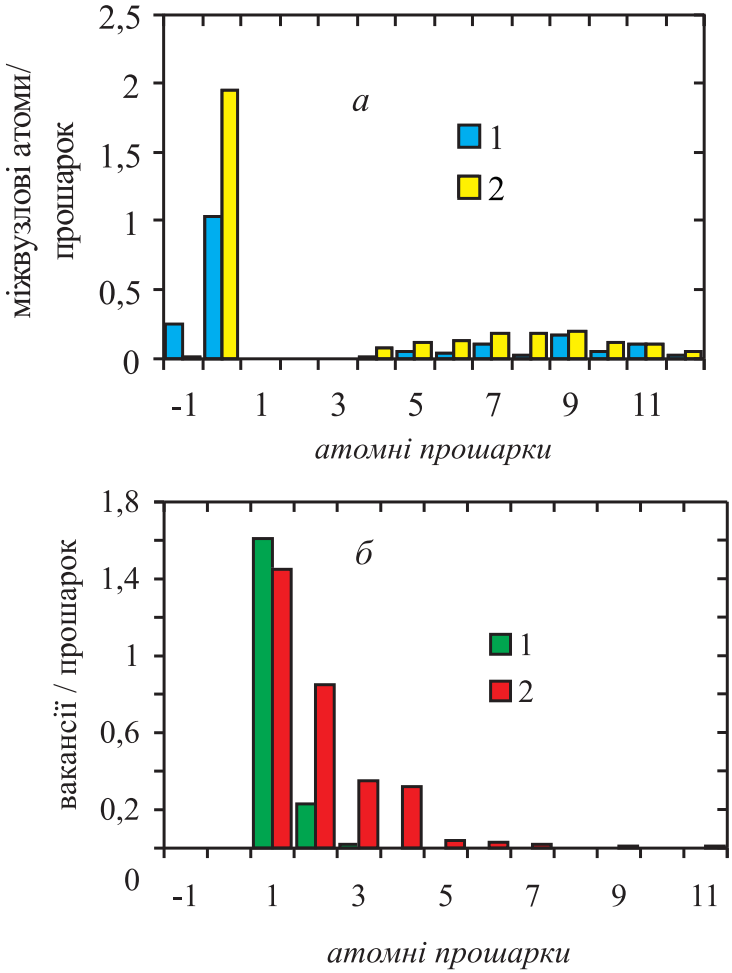


Рис. 10.13. Розподіли генерації *а*) стабільних міжвузлових атомів і *б*) вакансій по глибині кристалів Ni(100) (діаграма *1*) та Al(100) (діаграма *2*) при температурі 0 К у випадку бомбардування іонами Ar з енергією 100 еВ [282] , -1 - розпилені атоми, 0% - прошарок ад-атомів. Використовується багаточастинковий потенціал [289]

похибки заокруглення чисел і отримання нефізичних результатів.

Значно ефективнішим виявився інший спосіб передачі теплової енергії до кристала. Згідно з ним, атоми кристала отримують компоненти V_{xi}, V_{yi}, V_{zi} початкових теплових швидкостей, які обчислюються за законом випадкових чисел навколо середньоквадратичної швидкості атомів у заданому напрямку $(kT_0/m)^{1/2}$. Далі кристал стабілізується при температурі T_0 аж поки потенціальна і кінетична енергії атомів кристала не вирівняються між собою з достатньою

точністю. Слід зазначити, що при вдалому співвідношенні зміненої сталої ґратки і температури, амплітуда коливання миттєвої температури навколо її середнього значення не повинна перевищувати 5% від T_0. Період стабілізації модельного кристала складає у цьому випадку 4 – 10 пс, а при вдалому співвідношенні параметрів кристала і температури іноді достатньо навіть 1 пс. Останній атомний прошарок на дні кристала, як і у випадку нульової температури залишається нерухомим. Періодичні крайові умови використовуються для збереження стабільності температурного кристала. Розробка основних положень модельної технології виготовлення кристала при ненульовій температурі належить професору Віденського технічного університету Герхарду Бетцу (Prof. Gerhard Betz).

Енергетичні втрати іона Ar і розпилення кристала Cu. Термічні коливання атомів у кристалі Cu при температурах 300 К і 500 К перекручують ґратку кристала порівняно з випадком нульової температури. Неідеальність кристалічного порядку завдяки термічним коливанням атомів призводить до скорочення послідовностей атомних зіткнень заміщення в кристалі під час каскаду зіткнень [286], [323]. Температурне перекручення поверхні кристала призводить також до зростання енергетичних пружних втрат бомбардуючого іона в приповерхневому атомному прошарку. Максимум енергетичних втрат у атомному прошарку зміщується з другого прошарку при температурі 0 К в перший прошарок при температурах 300 К і 500 К.

Внаслідок термічно-активованого зміщення енергетичних втрат бомбардуючого іона до поверхні, було встановлено зростання модельного коефіцієнта розпилення при температурах 300 К і 500 К, практично, в два рази, порівняно з випадком температури кристала 0 К. Було припущено, що це зростання пов'язане з термічним перекрученням ґратки кристала при підвищенні її температури. З підвищенням температури особливо значно збільшуються амплітуди коливань атомів поверхневих прошарків, що веде до часткової втрати прозорості кристала і, як наслідок, до збільшення втрат енергії бомбардуючого іона при проходженні через поверхню. Відомо, що для більш щільної поверхні (111) ГЦК кристала коефіцієнт розпилення є значно більшим, ніж для більш відкритої поверхні (100). Модельний коефіцієнт розпилення при температурі 300 К знаходи-

ться у відповідності до експериментальних результатів. Отримані результати для коефіцієнта розпилення при температурах 300 К і 500 К відрізняються не більше, як на 10% і цей факт також добре корелює із загальними уявленнями, що базуються на даних експерименту. Значно менше значення коефіцієнта розпилення при температурі 0 К найбільш ймовірно пов'язане з тим, що при моделюванні при 0 К у моделі відсутні нульові коливання атомів, а тому має місце значна ймовірність генерації послідовностей атомних зіткнень заміщення та фокусонного механізму, які спрямовано переносять енергію від поверхні в глибину кристала і забирають більшу частину енергії, що виділяється в приповерхневих прошарках при проходженні бомбардуючого іона. При зменшенні порядку ґратки із зростанням температури, збільшується ймовірність нецентральних зіткнень, які й призводять до реалізації ефекту розпилення і зменшення фокусуючих можливостей ґратки.

Генерація дефектів у Cu іонами Ar з енергією 100 ***еВ***. Стабільність ад-атомів досягається через $\sim$ 1,5 пс з початку розвитку каскаду. Максимуми кількості ад-атомів при усіх розглянутих температурах знаходяться в інтервалі часу 0,1 – 0,3 пс, а саме, в інтервалі часу розвитку стадії зіткнень каскаду. При цьому, спостерігається зростання максимальної кількості генерованих ад-атомів і зміщення максимуму генерації ад-атомів у бік більшого часу із зростанням рівноважної температури кристала. Кількість стабільних ад-атомів також зростає з температурою. Процес розпилення поверхні іонами Ar протікає за час розвитку стадії зіткнень атомних каскадів і, практично, закінчується за перші $0,5$ пс незалежно від рівноважної температури кристала.

Максимум кількості генерованих вакансій при 0 К має місце в інтервалі часу 0,1 – 0,2 пс, тоді як при температурі 500 К - в інтервалі 0,1 – 0,5 пс. У цілому, кількість стабільних вакансій при температурах 300 К і 500 К більша, ніж при температурі 0 К завдяки збільшенню кількості ад-атомів та коефіцієнта розпилення. Кількість поверхневих стабільних вакансій складає близько 80% від загальної кількості вакансій і їх відносна кількість збільшується із зростанням температури. Із збільшенням температури зростає також кількість генерованих на стадії зіткнень вакансій і ефективність їх рекомбінації. При температурі 0 К максимальна кількість

вакансій дорівнює $\sim 5{,}0$ вакансій/іон, а при 500 К $\sim 8{,}0$ вакансій/іон.

Максимум кількості генерованих міжвузлових атомів при температурі 500 К є більшим у 1,5 рази порівняно з максимумом при 0 К. При температурі 500 К залишається тільки $\sim 5\%$ від їх максимальної кількості, тоді як у випадку 0 К залишається $\sim 30\%$ міжвузлових атомів, які являються стабільними. У цілому, відносна стабілізація міжвузлових атомів наступає після 1,5–2,0 пс. Однак, коливання їх кількості мають місце навіть після 4 пс еволюції каскаду при обох температурах кристала. У кінці каскаду кількість стабільних міжвузлових атомів при температурі 0 К перевищує їх кількість при 500 К приблизно у 3 рази. Зменшення кількості стабільних міжвузлових атомів із зростанням рівноважної температури є наслідком двох причин. Перша з них, це збільшення мобільності точкових дефектів, і в першу чергу, міжвузлових атомів, які мають низьку енергію активації переміщення $\sim$ 0,1 – 0,15 еВ [287], що підвищує ймовірність їх рекомбінації з вакансіями. Інша причина - скорочення довжини і ймовірності генерації послідовностей атомних зіткнень заміщення із зростанням температури [323] , оскільки послідовності зіткнень заміщення при низьких енергіях є головним механізмом генерації стабільних пар дефектів [285], [283], [322]. Відстань між вакансією і відповідним міжвузловим атомом, таким чином, теж скорочується, що збільшує ймовірність рекомбінації.

Генерація дефектів у кристалі Ni при підвищених температурах. Розглянуто бомбардування іонами Ar з енергією 100 еВ і 300 К. Моделювання показує, що при температурі кристала 300 К іони Ar з енергією 100 еВ не проникають у кристал Ni(100) глибше першого атомного прошарку. Отриманий коефіцієнт розпилення кристала Ni(100) становить $\sim 0,2$ атома/іон, що добре збігається з відомими результатами експериментів, які дають $\sim 0,3$ атомів/іон [281].

Усі розпилені атоми були початково розташовані в першому атомному прошарку. Як видно з рис. 10.14 (*а*), генерація ад-атомів на поверхні Ni(100) відбувається за час $\sim 1,0-1,2$ пс з початку розвитку каскаду. На протязі перших $\sim 0,3$ пс спостерігається максимум кількості ад-атомів. Після 4 пс еволюції каскаду на поверхні кристала залишаються тільки ад-атоми, що були генеровані з першого атомного прошарку. Слід зазначити, що модельний кристал Ni(100)

демонструє високу стабільність і кількість ад-атомів залишається незмінною на протязі останніх 3 пс еволюції каскаду зіткнень.

Кількість поверхневих вакансій (див. рис. 10.14 (*а*)), генерація яких, у значній мірі, залежить від генерації ад-атомів і, як і кількість ад-атомів, має максимум у інтервалі 0,1 – 0,4 пс з початку каскаду і досягає стабільності, приблизно, за $1,0$ пс. Максимальна кількість ад-атомів, при цьому, є значно меншою за максимальну кількість поверхневих вакансій, що підтверджує ідею про значний потік атомів віддачі з поверхні в глибину кристала Ni(100) на початку розвитку каскаду. Радіаційні вакансії генеруються до 9 - 10-го атомних прошарків на протязі перших 0,2 – 0,4 пс, хоч їх кількість починаючи з 5-го прошарку і глибше є незначною. Після 1 пс з початку каскаду, вони розподілені в інтервалі з першого по третій атомних прошарках і їх більшість знаходиться в першому атомному прошарку.

Кінетика міжвузлових атомів наведена на рис. 10.14 (*б*), з якого видно, що після 4 пс еволюції каскаду міжвузлові атоми залишаються розташованими у об'ємі кристала з 5-го по 11-й атомних прошарках. На початковій стадії каскаду міжвузлові атоми знаходилися також і в приповерхневих атомних прошарках, однак у цій області вони рекомбінують з вакансіями. Максимальна кількість міжвузлових атомів має місце в перші $0,2$ пс з початку розвитку каскаду зіткнень.

Генерація точкових дефектів у кристалі Al при 300 ***K.*** Розглянуто взаємодію Al(100) з іонами Ar з енергією 100 еВ. У кристалі Al основні енергетичні пружні втрати бомбардуючих іонів Ar мають місце в 2 - 3-му атомних прошарках, хоч, як показує моделювання, при енергії 100 еВ іони Ar можуть переміщуватися в глибину кристала Al аж до п'ятого атомного прошарку. На відміну від кристала Ni(100), енергетичні пружні втрати у ад-прошарку над поверхнею кристала Al(100), практично, відсутні при температурі 300 К, як і при температурі 0 К. Порівняння з результатами моделювання при температурі 0 К і аналогічних умовах бомбардування показує, що коефіцієнт розпилення Al, як і слід чекати, практично, не змінюється із зростанням температури у інтервалі 0 К - 300 К. Цей результат також було підтверджено виконанням спеціального моделювання коефіцієнта розпилення, яке відрізнялося

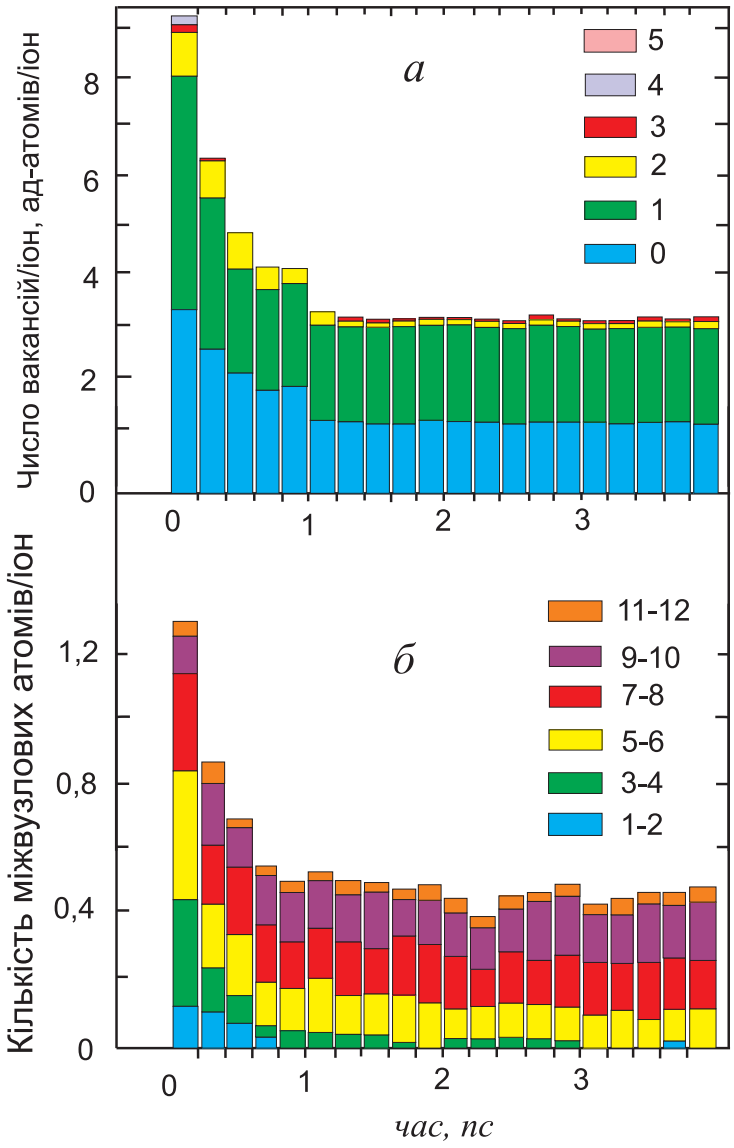


Рис. 10.14. Кінетика генерації *а*) ад-атомів і поверхневих вакансій, *б*) міжвузлових атомів на поверхні кристала Ni(100) при температурі 300 К і енергії іонів Ar 100 еВ. Номери на рисунку вказують номери атомних прошарків, де генеруються дефекти. 0 - прошарок ад-атомів. У момент часу 0, 2 пс кількість неврахованих на рисунку вакансій в прошарках з 6-го по 12-й складало менше 3% від їх загальної кількості [290]

від стандартного алгоритму часом розрахунку каскадів зіткнень (1 пс) і кількістю виконаних випробувань – 500 модельних каскадів зіткнень для кожної температури: 0К, 100 К, 200 К, 300 К, 400 К і 500

К [325] . У таблиці 10.2 наведені результати цих випробувань для різних температур. Коефіцієнт розпилення змінюється тільки завдяки статистичним коливанням і не проявляє ніякої температурної залежності.

Можна побачити, також безумовне зниження генерації стабільних міжвузлових атомів з температурою в інтервалі від 0 К до 300 К, що пов'язано зі зниженням кількості та довжини послідовностей атомних зіткнень заміщення, які, можливо, відіграють у кристалі Al особливо визначну роль у генерації міжвузлових атомів, якщо врахувати низьку порогову енергію генерації послідовностей в напрямку [110] - 6 еВ. Слід зазначити, що розподіл і кількість об'ємних вакансій в кристалі Al критично відрізняється від аналогічного розподілу в кристалі Ni(100), де майже всі вакансії зосереджені в першому атомному прошарку. У кристалі Al(100) близько 45% вакансій - об'ємні вакансії, що якісно співпадає з даними для кристала Al у випадку температури 0 К.

Стабілізація кількості ад-атомів наступає через $1,4$ пс з початку каскаду. Стабілізація розподілу міжвузлових атомів по глибині кристала наступає приблизно після 2.5 пс з початку каскаду, хоч незначні зміни у розподілу при температурі 300 К мають місце до кінця розрахунку каскаду, що пов'язано з низькою енергією активації переміщення міжвузлового атома. Динаміка генерації міжвузлових атомів показує, що максимум їх кількості має місце у інтервалі до $0,1$ пс з початку каскаду, а найбільш активна стадія їх формування закінчується після $0,6$ пс. Після 4 пс еволюції каскаду, міжвузлові атоми зберігаються тільки у об'ємі кристала з четвертого по дванадцятий атомні прошарки, тоді як на протязі перших $2,5$ пс значна їх кількість знаходиться також поблизу поверхні. Їх стаціонарна кількість становить $\sim 15-20$ % від їх початкової кіль-

Табл. 10.2. Коефіцієнт розпилення Al(100) іонами 100 еВ Ar при різних температурах

Температура	0 К	100 К	200 К	300 К	400 К	500 К
Y (атом/іон)	0,04	0.04	0,03	0,04	0,04	0,035

кості. Очевидно, значна кількість нестабільних міжвузлових атомів біля поверхні утворюється в процесі випадкових зіткнень на початку каскаду і при цьому вакансія і міжвузловий атом не розділяються настільки, щоб утворити стабільну пару точкових дефектів. У глибині кристалу зберігаються переважно міжвузлові атоми, що були утворені в процесі розвитку послідовності атомних зіткнень заміщення від поверхні в кристал.

Практично, повна стабілізація вакансій наступає через 2 пс з початку каскаду. Максимум кількості поверхневих вакансій, а також максимум кількості ад-атомів, розташовані в часовому інтервалі до кінця першої пікосекунди, хоч максимальна кількість поверхневих вакансій є значно меншою, ніж максимальна кількість ад-атомів, що говорить про утворення значної кількості нестабільних ад-атомів у процесі розвитку каскаду з атомів другого атомного прошарку кристала. При цьому, максимум кількості ад-атомів утворює гострий пік, тоді як близька до максимальної кількість поверхневих вакансій утримується незмінною в інтервалі з $0,2$ пс до $0,9$ пс з початку каскаду, що також можна пояснити різною мобільністю цих дефектів. Після 4 пс, однак, роль другого і більш глибоко розташованих атомних прошарків у генерації ад-атомів є незначною. На відміну від кристала Ni, у кристалі Al приблизно 50% усіх стабільних вакансій - об'ємні вакансії, що пов'язано з більш глибоким проникненням іона Ar в кристал Al порівняно з кристалом Ni. Глибоке проникнення іонів Ar в Al, в значній мірі пов'язано з ефектом *"очистки шляху"*, оскільки Ar для Al - важкий іон. Їх профіль концентрації після 4 пс еволюції каскаду розподіляється по глибині в інтервалі з першого по шостий атомних прошарках. У початковий період каскаду вакансії розподілялися також і в глибині кристала, хоч їх кількість глибше шостого атомного прошарку була незначною. Після релаксації каскаду, кількість стабільних вакансій складала приблизно 30% від їх максимальної кількості. Теж саме можна сказати про ад-атоми, які разом з вакансіями досягають максимального значення своєї кількості після $0,3 - 0,4$ пс з початку каскаду.

Основні питання до розділу:

1. Як виглядає типовий розподіл радіаційних вакансій і міжвузлових атомів по глибині кристала після закінчення активної стадії каскаду зіткнень?
2. В чому полягає основна ідея технології моделювання температурного кристала?
3. Які критерії розпізнавання міжвузлових атомів і вакансій, що були застосовані в цих дослідженнях?
4. Які типові відмінності утворення радіаційних дефектів у кристалах Cu, Al, Ni та які їх причини?
5. Що таке стабільний та квазістабільний кристал?
6. Що таке радіаційно-адсорбований атом?
7. Як рівноважна температура кристалу впливає на утворення та розподіл по глибині точкових радіаційних дефектів?
8. Чи залежить (і чому, якщо так) коефіцієнт розпилення від температури?

Розділ 11

Взаємодія низькоенергетичних іонів з двошаровими монокристалічними мішенями

11.1 Дефекти в двошарових кристалах Al/Ni та Ni/Al при 0 К

Дотепер ми розглядали тільки молекулярно-динамічні моделі однокомпонентних кристалів. В цьому розділі будуть розглянуті двокомпонентні двошарові кристали Al/Ni та Ni/Al. Компоненти кристалів підбиралися так, щоб була значною різниця їх атомних мас. Звернуто також увагу на можливі структурні перебудови поверхневого прошарку завдяки різниці сталих ґратки компонентів.

Особливості молекулярно-динамічного алгоритму. Двошарові модельні системи Al/Ni та Ni/Al складалися з атомів двох типів так, що перший атомний прошарок атомів Al (для Al/Ni) або Ni (для Ni/Al) розміщувався на поверхні, відповідно, кристала Ni або Al. При цьому, в обох двошарових кристалах було по 3944 атома, які розміщувалися в 14 атомних прошарках. По периметру першого (*домішкового*) атомного прошарку два ряди домішкових атомів були виключені з розгляду з тим, щоб уникнути нефізичних перекручень приповерхневих прошарків у процесі розвитку каскаду. Такі перекручення можливі у зв'язку зі значною різницею сталих ґратки кристалів Al та Ni під дією періодичних крайових умов і

спостерігалися в попередніх тестових розрахунках каскадів у кристалах Al/Ni та Ni/Al, у яких атоми, що були розташовані по периметру першого прошарку, не виключалися з розгляду. У кристалі з виключеними з розгляду межовими атомними рядами по периметру першого прошарку нефізичні зміни у структурі першого прошарку не спостерігалися. При цьому атомна структура першого прошарку була у відповідності до ГЦК ґратки підкладинки з, практично, такою самою сталою гратки. Модельні розрахунки показали, що після закінчення каскаду бічні межі першого домішкового прошарку залишалися без зміни і були у відповідності до структури ґратки підкладинки.

Для опису взаємодій однакових атомів Al-Al та Ni-Ni використовувався комбінований атомний потенціал, описаний у розділі 10. Для опису взаємодій різних атомів Al-Ni використовувався такий самий комбінований потенціал, як і у випадках Al-Al і Ni-Ni, який включав багаточастинковий потенціал і відштовхуючий парний потенціал ЗБЛ. Ці частини були з'єднані чотирипараметричною функцією зв'язку. Константи для функції $V(x)$ наведені в таблиці 11.1. Як показали розрахунки, цей атомний потенціал дає якісно реалістичні результати для змішування компонентів Al та Ni. Функція $\Phi(r)$ у випадку взаємодії атомів різних типів Al-Ni розраховувалася згідно середнього геометричного відповідних функцій для однокомпонентних систем $(\Phi_{Al}(r)\Phi_{Ni}(r))^{1/2}$.

Координати приєднання багаточастинкового потенціалу та потенціалу відштовхування до функції зв'язку у випадку взаємодії

Табл. 11.1. Параметри комбінованого потенціалу для Al-Ni [288], [289]

Параметри (еВ/Å^3)	Значення	Параметри (Å)	Значення
a_1	-0,64692	R_1	4,352
a_2	1,13926	R_2	4,245
a_3	-0,66551	R_3	3,888
a_4	1,46802	R_4	2,961
a_5	3,0	R_5	2,522
a_6	0,0	R_6	0,0

різнорідних атомів Al-Ni дорівнювали $x_1 = 0,06$ нм, $x_2 = 0,15$ нм. Для кожної двошарової системи було виконано по 200 випробувань. Для ефективного аналізу отриманих результатів у випадку двокомпонентних кристалів Al/Ni та Ni/Al були використані для порівняння псевдоізотопні двокомпонентні кристали Al/Ni(Ni) та Ni/Al(Al), які складалися з псевдоатомів, що мали атомну масу Al та Ni, але описувалися одним потенціалом, тип якого наводиться в дужках, відповідно, Ni або Al.

Розпилення і енергетичні пружні втрати іонів в Al/Ni і Ni/Al. Модельні коефіцієнти розпилення двокомпонентних систем Al/Ni (100) та Ni/Al (100) наводяться в таблиці 11.2. В обох випадках усі розпилені атоми були з першого атомного прошарку, отже розпилення атомів підкладинки не відбувалося. Коефіцієнт розпилення кристала Al/Ni (тільки атоми Al) був не тільки значно більшим ($\sim$ 0,3 атомів/іон), ніж відповідний коефіцієнт для однокомпонентного кристала Al ($\sim$ 0,05 атомів/іон), але й більшим за коефіцієнт розпилення однокомпонентного Ni ($\sim$ 0,25 атомів/іон). Розрахована поверхнева енергія зв'язку кристала Al/Ni(100), а саме поверхневого атома Al дорівнювала $\sim$ 3,9 еВ, що, практично, дорівнює поверхневій енергії зв'язку однокомпонентного Al(100) ($\sim$ 3.7 еВ). Як видно з рис. 10.12 і рис. 11.1, 95 % і 85% початкової енергії іона залишається в першому атомному прошарку, відповідно, однокомпонентного кристала Ni і двошарового кристала Al/Ni, тоді як у однокомпонентному кристалі Al тільки 20% енергії іона залишається в першому атомному прошарку. При цьому, пружні енергетичні втрати у ад-прошарку зараховуються, як втрати у першому атомному прошарку. Для псевдоізотопної системи Al/Ni(Ni) аналогічні пружні втрати у першому атомному прошарку становлять $\sim$ 90% від початкової енергії бомбардуючого іона, але коефіцієнт розпилення дорівнює тільки $\sim$ 0,1 атомів/іон, що менше ніж для однокомпонентного кристала Ni. Цей результат є наслідком різниці поверхневих енергій зв'язку, оскільки у Al/Ni(Ni) і однокомпонентному Ni поверхнева енергія зв'язку становить $\sim$ 5,2 еВ, що значно більше, ніж в однокомпонентному Al. Таким чином, у випадку двошарової системи Al/Ni, значний коефіцієнт розпилення є наслідком меншої поверхневої енергії зв'язку порівняно з однокомпонентним Ni і того, що більша частина початкової енергії іона Ar втрачається ближче

до поверхні, ніж у випадку однокомпонентного кристала Al.

У кристалі Ni/Al розпилюються тільки атоми Ni. Коефіцієнт розпилення є значно меншим ніж коефіцієнти розпилення кристала Ni і псевдоізотопної системи Ni/Al(Al) (див. таблицю 11.2). Цей результат узгоджується з тим, що розрахункова поверхнева енергія зв'язку в двошаровій системі Ni/Al дорівнює $\sim$ 4,9 еВ, що, в свою чергу, близько до значення відповідної величини у кристалі Ni і значно більше ніж у Ni/Al(Al). Глибини розподілу пружних втрат енергії іона в Ni/Al і Ni/Al(Al) є взаємно подібними (див. рис. 11.1, але значно відрізняються від розподілу втрат у кристалі Ni. Тільки $\sim$ 30 % і 25 % початкової енергії іонів Ar виділяються в першому атомному прошарку, відповідно, систем Ni/Al і Ni/Al(Al), тоді як у кристалі Ni ця величина сягає більше 90%. Таким чином, значення коефіцієнтів розпилення, які дає молекулярно-динамічне моделювання в кристалах Ni/Al і Ni/Al(Al) стають зрозумілими, якщо порівняти енергетичні втрати у першому атомному прошарку і поверхневі енергії зв'язку. Значні втрати енергії $\sim$90 % в першому прошарку спостерігаються для всіх систем з масою Ni атомів підкладинки включаючи мішень з псевдоалюмінію, атоми якої мають масу атомів Ni. Значні втрати енергії іона в першому прошарку мають місце тому, що іон Ar може бути відбитим назад до поверхні в зіткненні з атомом, що має масу атома Ni, але такого не може статися в процесі зіткнення іона Ar з атомом, що має масу атома Al. Це є однією з причин відносно низького коефіцієнта розпилення кристала Al.

Радіаційні дефекти у двошарових системах Al/Ni та Ni/Al. Закон збереження маси на стадії релаксації каскаду виконується з похибкою $\sim$10% в Al/Ni і 20% в Ni/Al по відношенню до кількості генерованих у каскадах дефектів. Ця досить велика, порівняно з однокомпонентними системами, похибка моделювання кількості дефектів у двошарових системах пов'язана з тим, що повна релаксація двошарового кристала не досягається навіть після 4 пс і 7 пс еволюції каскаду, відповідно, в Al/Ni і Ni/Al. Інша причина пов'язана з алгоритмом ідентифікації дефектів, особливо ад-атомів і міжвузлових атомів у сумішах компонентів з різними розмірами атомів. Програмний код реєстрував тільки міжвузлові атоми типу "*гантель*" і не реєстрував можливих октаедричних міжвузлових

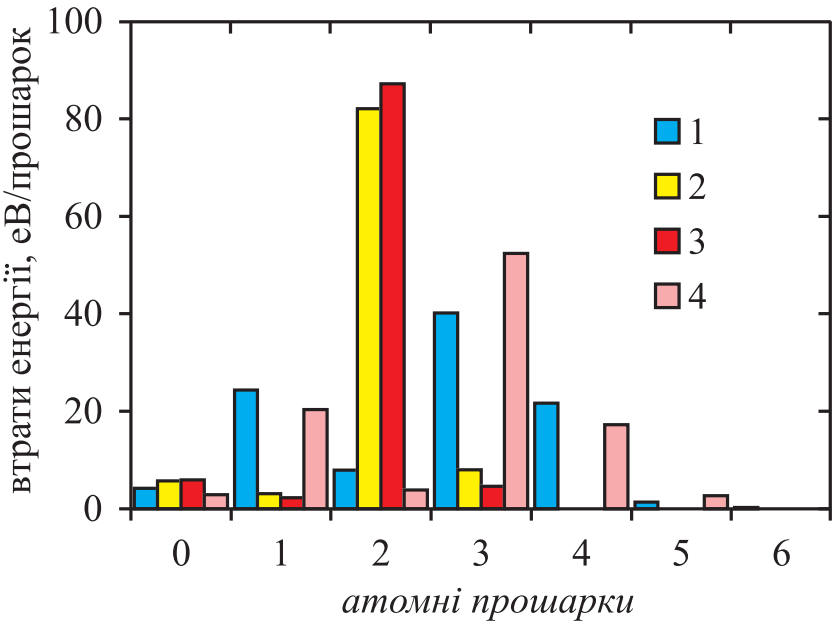


Рис. 11.1. Розподіл енергетичних пружних втрат іонів Ar з початковою енергією 100 еВ по глибині кристалів Ni/Al(100) (діаграма *1*) і Al/Ni(100) (діаграма *2*), Al/Ni(Ni) (діаграма *3*) і Ni/Al(Al) (діаграма *4*) при температурі 0 К. 0 - прошарок ад-атомів [282]. Використовується багаточастинковий потенціал [289].

Табл. 11.2. Генерація дефектів у Al/Ni, Ni/Al, Al/Ni(Ni), Ni/Al(Al) іонами 100 еВ Ar

Системи	Y, (атомів/іон)	N_{in}	N_v	N_{ad}
Al/Ni				
Al атоми	0,3	0,015	4,0	3,2
Ni атоми	-	0,15	0,1	0,04
Al/Ni(Ni)				
Al атоми	0,1	-	1,35	1,2
Ni атоми	-	0,45	0,4	0,02
Al/Ni(Ni)				
Al атоми	0,15	0,1	3,5	0,8
Ni атоми	-	0,65	2,0	$2,5(0,2)^a$
Al/Ni(Ni)				
Al атоми	0,2	0,02	1,7	1,55
Ni атоми	-	1,1	1,25	0,1
Примітка. $(...)^a$ - ад-атоми з другого прошарку				

атомів [288] поблизу від поверхні.

Для двошарової системи Al/Ni стабільні міжвузлові атоми Ni локалізувалися між 6-м і 11-м атомними прошарками. Незначна їх кількість знаходилася в перших двох приповерхневих прошарках, що видно з рис. 11.2(*a*). На відміну від стабільних міжвузлових атомів Ni у глибині кристала, які досягають стабільності через $\sim$ 2,0 – 2,5 пс після початку каскаду, приповерхневі міжвузлові атоми не досягають стабільності навіть після 4 пс еволюції каскаду. Більшість внутрішніх міжвузлових атомів Ni відпалюються з часом і тільки $\sim$ 10% від їх початкової кількості залишається після 4 пс. Міжвузлові атоми алюмінію початково генеруються в другому і третьому атомних прошарках, але тільки деякі з них продовжують існувати після 4 пс еволюції каскаду. Практично всі радіаційно-адсорбовані атоми є атомами алюмінію і генеруються з першого домішкового атомного прошарку ($\sim$ 3,0 ад-атома/іон). Кількість ад-атомів досягає стану стабільності після 2 пс еволюції каскаду. У двошаровій системі Al/Ni $\sim$3% усіх вакансій розташовані в Ni підкладинці в 2 – 5-му атомних прошарках, тоді як усі інші вакансії

знаходяться в першому атомному прошарку, як видно з рис. 11.2(б).

Більшість генерованих у Ni підкладинці на початку каскаду вакансій відпалюються в інтервалі 1 – 4 пс і тільки $\sim$ 3 % від їх початкової кількості залишаються в кристалі після закінчення розрахунку каскаду. Однак $\sim$ 80 % від кількості поверхневих вакансій в першому прошарку алюмінію залишаються після закінчення розрахунку каскаду. Поява великої кількості поверхневих стабільних вакансій пояснюється, головним чином, розпиленням атомів Al з домішкового прошарку і генерацією великої кількості ад-атомів. Переміщення атомів з поверхні в підкладинку не роблять, практично, ніякого внеску в генерацію поверхневих вакансій, оскільки їх кількість близька до кількості атомних переміщень з глибини кристала в перший домішковий атомний прошарок. У Ni підкладинці кількість вакансій N_v приблизно дорівнює кількості міжвузлових атомів N_{in}, що є наслідком роботи механізму послідовностей атомних зіткнень заміщення. Принципова різниця в розподілах по глибині дефектів у Ni/Al і Al/Ni пов'язана з великою кількістю Al атомів, початково розташованих у 2 – 4-му атомних прошарках двошарової системи Ni/Al, які переміщуються в ад-прошарок. У двошаровій системі Al/Ni, практично, усі ад-атоми були Al атомами з поверхневого домішкового атомного прошарку, як видно з рис. 11.2 і рис. 11.3. Останній рисунок демонструє пошарову кількість атомних переміщень у кристалах Al/Ni та Ni/Al. У Ni/Al кількість Al ад-атомів з підкладинки є приблизно в три рази більшою порівняно з кількістю Ni ад-атомів, які були генеровані з першого атомного прошарку і залишилися після 7 пс еволюції каскаду. Таким чином, у Ni/Al більшість ад-атомів генеруються не з першого домішкового Ni прошарку, а з Al підкладинки і їх кількість дорівнює, приблизно, кількості ад-атомів з першого Al атомного прошарку в Al/Ni. Деякі ад-атоми на поверхні Ni/Al були генеровані з атомів, розташованих початково навіть у третьому і четвертому атомних прошарках.

В обох системах спостерігалося, що серед Al ад-атомів, які виникають на початку каскаду, є більше стабільних ад-атомів. Приблизно 70% від їх початкової кількості залишається після 4 пс у Al/Ni і після 7 пс еволюції каскаду в Ni/Al. Ni ад-атоми демонструють значно менший відсоток стабільних ад-атомів: тільки $\sim$30 % від початкової кількості Ni ад-атомів у Al/Ni і 10% від початкової

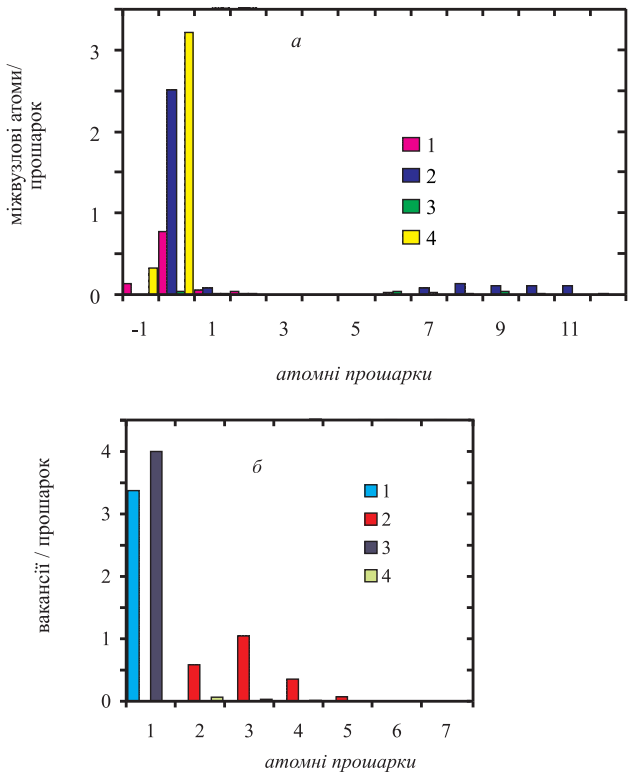


Рис. 11.2. Розподіли стабільних *а*) міжвузлових атомів і *б*) вакансій по глибині кристалів Al/Ni(100) і Ni/Al(100) при температурі 0 К при енергії іонів Ar – 100 еВ. 1 – розпилені атоми, 0 – ад-атоми. Багаточастинковий потенціал [288]. *а*) *1* – Ni/Al, міжвузлові атоми Ni; *2* – Ni/Al, міжвузлові атоми Al; *3* – Al/Ni, міжвузлові атоми Ni; *4* – Al/Ni, міжвузлові атоми Al; *б*) *1* – Ni/Al, вакансії в першому прошарку Ni; *2* – Ni/Al, вакансії в підкладинці Al; *3* – Al/Ni, вакансії в першому прошарку Al; *4* – Al/Ni, вакансії в підкладинці Ni [282].

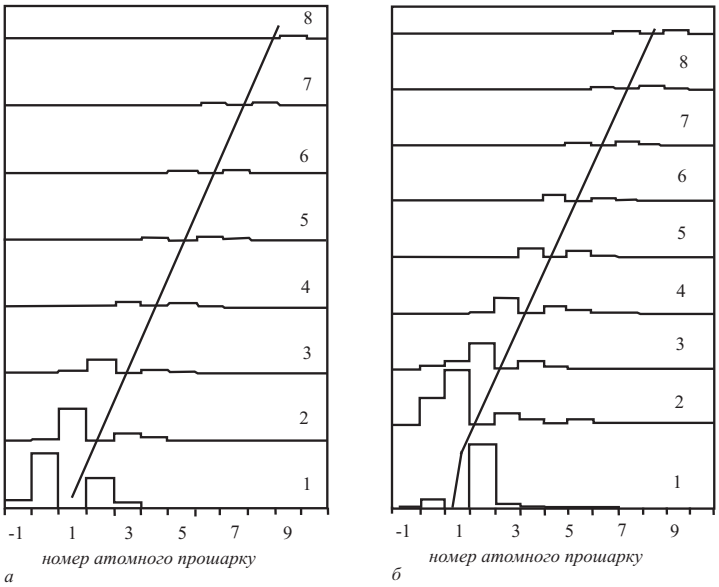


Рис. 11.3. Пошарова кількість атомних переміщень у кристалах *а*) Al/Ni та *б*) Ni/Al при температурі 0 К і енергії іонів Ar 100 еВ. Прошарок -1 показує кількість розпилених атомів, 0 - кількість ад-атомів. По вертикалі відкладено номери атомних прошарків, з яких виконуються атомні переміщення [282].

кількості ад-атомів у Ni/Al. Незначна кількість Ni і Al міжвузлових атомів знаходиться в першому і другому прошарках двошарової системи Ni/Al, але головний внесок у кількість міжвузлових атомів належить атомам Al, що розташовані в інтервалі між 6-м і 12-м прошарками. Це показано на 11.2(*а*). Після 7 пс у Al підкладинці залишаються тільки стабільні Al міжвузлові атоми, але поблизу поверхні міжвузлові атоми Al і Ni демонструють нестабільність. Як і в двошаровій системі Al/Ni, більшість вакансій в системі Ni/Al була розташована в першому атомному прошарку, що видно з рис. 11.2(*б*), але подібно до однокомпонентного Al, деяка кількість вакансій в Ni/Al залишається також і під поверхнею. Кількість поверхневих вакансій в Ni/Al була в два рази більшою, ніж у псевдоізотопній системі Ni/Al(Al) з потенціалом Al. Приблизно 75% від максимальної кількості генерованих поверхневих вакансій залишається після еволюції каскаду протягом 7 пс. Кількість атомних стрибків до підкладинки двошарової системи Ni/Al з першого атомного прошарку є більшою на $\sim 0{,}8$ атомів/іон, порівняно з кількістю зворотних атомних стрибків з підкладинки у перший прошарок. У Ni/Al поверхневі вакансії виникають завдяки генерації Ni ад-атомів з 1-го прошарку, переважному потоку атомів віддачі в підкладинку, а також розпиленню. Ці три механізми генерують $\sim 1{,}7$ поверхневі вакансії/іон у Ni/Al. Однак, загальна кількість поверхневих вакансій, що була зареєстрована алгоритмом, становить $\sim 3{,}5$ атомів/іон (див. таблицю 11.2). Ця суперечність породжується тим, що в алгоритмі не була взята до уваги локальна реструктуризація поверхні, яка складається з "малорозмірних"атомів Ni. Реконструкція поверхні відбувається завдяки генерації поверхневих вакансій, які дають можливість переміщуватися атомам 1-го прошарку не залишаючи меж прошарку. Колективні переміщення атомів в області падіння іона призводять до перебудови поверхневого порядку гратки і зміщенню поверхневих атомів уздовж прошарку, що веде до реєстрації додаткових поверхневих вакансій. Кінцеві вакансії в Al підкладинці в Ni/Al були розташовані між 2-м та 5-м атомними прошарками (див. рис. 11.2(*б*)). Рекомбінація була значною і тільки 20 % від максимальної кількості вакансій залишилися після 7 пс еволюції каскаду, подібно до випадку псевдоізотопного кристала Ni/Al(Al). Однак, кількість вакансій в підкладинці Ni/Al була в три рази біль-

шою ніж кількість відповідних вакансій в Ni/Al(Al), що пов'язано із загально більшою кількістю дефектів у приповерхневій області Ni/Al. Простий зв'язок між вакансіями підкладинки і внутрішніми міжвузловими атомами, що відповідає провідній ролі механізму послідовностей атомних зіткнень заміщення, не реалізується в Ni/Al завдяки значній кількості атомних переміщень з другого атомного прошарку в ад-прошарок, а також з третього прошарку в другий (див. рис. 11.2 і 11.3). Приповерхневі вакансії і міжвузлові атоми у Ni/Al не є повністю стабільними після 7 пс, тоді як об'ємні вакансії і міжвузлові атоми у підкладинці двошарової системи є, практично, повністю стабільними. Значна активність утворення дефектів в приповерхневій області Al/Ni і Ni/Al, як було з'ясовано шляхом моделювання, пов'язана із взаємним розчиненням та різницею сталих ґратки компонентів.

11.2 Генерація точкових дефектів у кристалі Al/Ni при 300 K

Взаємодія Al/Ni з іонами Ar з енергією 100 еВ. У двошаровому кристалі Al/Ni основні енергетичні пружні втрати іонів Ar мають місце в першому атомному прошарку. Модельний коефіцієнт розпилення цього кристала, як видно з таблиці 11.3, дорівнює 0,35 атома/іон і визначається тільки атомами Al, що залишають перший атомний прошарок. На рис. 11.4(*а*) значні зміни кількості ад-атомів Al на поверхні кристала Al/Ni мають місце навіть після 2 пс з початку каскаду. При цьому, максимальна кількість ад-атомів Al генерується на протязі першої пікосекунди, а на початку другої пікосекунди має місце значне зниження кількості ад-атомів, що пов'язано із структурними релаксаційними змінами на поверхні двошарового кристала Al/Ni. Кількість ад-атомів Al на поверхні кристала Al/Ni після 4 пс еволюції каскаду, як видно з таблиці 11.3, сягає $\sim 3,45$ атомів/іон, що дорівнює $\sim$40% від їх максимальної кількості, тоді як генерація ад-атомів Ni з матриці незначна і нестабільна.

Після закінчення розрахунку каскаду на поверхні залишається тільки 0,04 атомів/іон з матриці Ni. Як видно з рис. 11.4(*б*), на протязі першої пікосекунди міжвузлові атоми Ni розподіляються по

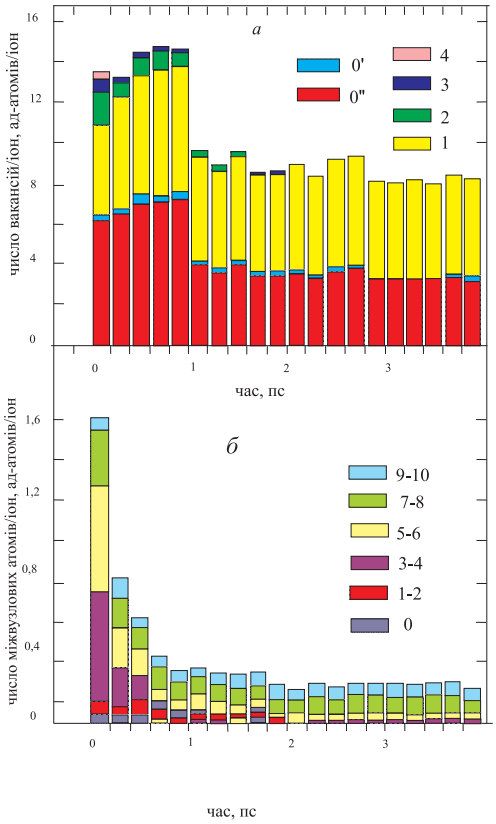


Рис. 11.4. Кінетика генерації *а*) ад-атомів і вакансій, *б*) міжвузлових атомів на поверхні кристала Al/Ni(100) при температурі 300К і енергії іонів Ar 100 еВ. 0 – ад-атоми Ni, 0 - ад-атоми Al. На рисунку а) в момент часу 0,2 пс в інтервалі з 5-го по 9-й прошарках кількість неврахованих вакансій була максимальна і дорівнювала 0.6% від їх загальної кількості. На рисунку *б*) 0 - міжвузлові атоми Al у першому прошарку кристала Al/Ni [290].

Табл. 11.3. Генерація дефектів у кристалі Al/Ni іонами 100 еВ Ar при 300 К

Мішень	Y	N_{in}	N_v	N_{ad}
Al	0,3	0,01	4,5	3,5
Ni	-	0,2	0,1	0,04

всій області атомного каскаду, однак після 2 пс еволюції каскаду, значна їх частина залишається тільки у глибині кристала завдяки рекомбінації приповерхневих міжвузлових атомів з вакансіями, більша частина яких знаходиться біля поверхні кристала. Після 4 пс еволюції каскаду, стабільні міжвузлові атоми Ni залишаються тільки у 6 – 11-му атомних прошарках. Більша їх частина, однак, зосереджена в 8 – 9-му атомних прошарках. При цьому, мають місце слабкі зміни кількості міжвузлових атомів у прошарках аж до кінця моделювання каскаду. Разом з тим, незначна кількість нестабільних міжвузлових атомів Ni знаходиться в першому атомному прошарку до кінця четвертої пікосекунди. Як видно з рис. 11.4 (*б*), на протязі 4 пс незначна кількість міжвузлових атомів Al також була ідентифікована комп'ютерною програмою в першому атомному прошарку кристала Al/Ni. У цілому ж, стабільні міжвузлові атоми в Al/Ni складають близько 10% від їх загальної максимальної кількості, яка досягається в перші 0,2 пс з початку каскаду. Як видно з рис. 11.4 (*а*), розподіл вакансій по глибині двошарового кристала Al/Ni стає відносно стабільним після 2,0 – 2,5 пс еволюції каскаду. Максимум кількості поверхневих вакансій досягається, в цілому, в той самий час, що і максимум кількості ад-атомів. Після 4 пс еволюції каскаду, 5,1 стабільних вакансій, з яких більшість – 5,0 вакансій/іон - поверхневі вакансії, розташовуються в двошаровому кристалі Al/Ni в 1 - 4-му атомних прошарках. Як видно з рис. 11.4 (*а*), поверхневі вакансії демонструють дуже незначну релаксацію і їх стабільна кількість у кінці каскаду мало відрізняється від їх максимальної кількості. Це пов'язано з реструктуризацією поверхні завдяки присутності вакансій в першому атомному прошарку, що призводить до стану, в якому немає поверхневих зворотних міжатомних сил, які б могли повернути систему до початкового стану. Вакансії в об'ємі двошарового кристала Al/Ni, практично, повністю рекомбінують з міжвузловими атомами в перші 2,0 – 2,5 пс розвитку каскаду. Як і в кристалі Ni, в кристалі Al/Ni має місце розділення по глибині кристала стабільних міжвузлових атомів і вакансій, що залишилися після релаксації каскаду. З порівняння балансів міжшарових атомних переміщень у кристалах Al, Ni та Al/Ni для першого атомного прошарку видно, що кількість поверхневих вакансій в монокристалах Al і Ni визначається тільки міжшаровими перемі-

щеннями атомів і розпиленням, тоді як у випадку кристала Al/Ni кількість поверхневих вакансій перевищує кількість поверхневих вакансій, що визначається цими механізмами, на 0,85 вакансій/іон. Це пов'язано, принаймні частково, з релаксацією пружних напруг в першому атомному прошарку двошарового кристала Al/Ni, які призводять до переміщення атомів Al уздовж межі розподілу компонентів у області падіння іона не залишаючи перший прошарок. Зміщення атомів може супроводжуватися, як показує моделювання, реєстрацією комп'ютерною програмою додаткових поверхневих вакансій, утворення яких не пов'язано безпосередньо з виходом атомів Al з першого атомного прошарку.

Порівняння генерації дефектів у кристалах Al/Ni, Al і Ni при бомбардуванні іонами Ar з енергією 100 еВ. Закон збереження маси відносно радіаційних дефектів у Al/Ni виконується з відхиленням ~15%, тоді як для кристалів Al і Ni ця величина значно менша, про що вже говорилося. Головна причина значного відхилення пов'язана з локальною реструктуризацією Al поверхні кристала Al/Ni в області падіння іона завдяки різниці сталих ґратки кристалів Al і Ni.

Генерація поверхневих вакансій в усіх трьох системах відбувається завдяки генерації ад-атомів, а також, в незначній мірі, завдяки розпиленню. У доповнення до цього, потік атомів віддачі між першим атомним прошарком та об'ємом кристала Al/Ni також впливає на кількість поверхневих вакансій, а саме, зменшує їх кількість у кристалі Al, однак, збільшує кількість вакансій в кристалі Ni і двошаровому кристалі Al/Ni. Кількість стабільних поверхневих вакансій в Al, Ni і Al/Ni при температурі кристалів 300 К на 10 - 20% більша ніж при температурі кристала 0 К. Кількість об'ємних стабільних вакансій трохи зменшується з температурою в кристалах Ni і Al завдяки зростанню ймовірності рекомбінації об'ємних дефектів із збільшенням температури. У випадку монокристала Al, де кількість стабільних об'ємних вакансій складає ~ 50% від їх загальної кількості, кількість об'ємних вакансій при 300 К на ~ 25% нижче порівняно з їх кількістю при температурі 0 К. У двошаровому кристалі Al/Ni спостерігаються тільки незначні зміни у кількості об'ємних вакансій при температурі 300 К порівняно з випадком температури кристала 0 К. Як видно з результатів моделювання,

вакансії в підкладинці Ni двошарового кристала Al/Ni при 0 К і 300 К розподілені аж до шостого атомного прошарку включно. Загальна кількість вакансій в кристалі Al/Ni є найбільшою. Близько 25% всіх вакансій в кристалах Al і 35% вакансій в кристалах Ni зберігаються після 4 пс еволюції каскаду. Максимальні кількості вакансій в Al і Ni на початку розвитку каскаду були більші на 80% і 15%, відповідно, при температурі 300 К порівняно з випадком температури 0 К. Різний характер змін кількості вакансій в Al і Ni пов'язаний з більшими значеннями енергії когезії та порогової енергії переміщення атомів у кристалі Ni [291], [292]. Подібна тенденція має місце також і для ад-атомів. Час релаксації вакансій і ад-атомів становить близько 1 пс в Ni і 2 пс в Al. У кристалі Al/Ni максимальна кількість поверхневих вакансій формується після $\sim$ 1.0 пс. Вона на 20% вища при температурі 300 К порівняно з максимальною кількістю поверхневих вакансій при температурі кристала 0 К. При 300 К 80% від максимальної кількості поверхневих вакансій і тільки 4% від максимальної кількості об'ємних вакансій зберігаються після 4 пс еволюції каскаду. Частково, низьке відпалювання поверхневих вакансій в Al/Ni пов'язується з реструктуризацією поверхні, про що вже говорилося. Відпалювання вакансій підкладинки істотніше у двошаровому кристалі Al/Ni порівняно з кристалом Ni, де $\sim$10% від максимальної кількості внутрішніх вакансій залишається після 4 пс еволюції каскаду. Однак, абсолютні кількості внутрішніх стабільних вакансій в кристалах Al/Ni і Ni, практично, однакові. Кількість стабільних міжвузлових атомів при температурі 300 К складає тільки 60% від аналогічної кількості при температурі 0 К для обох монокристалів Ni і Al. У двошаровому кристалі Al/Ni кількість об'ємних міжвузлових атомів ідентична при температурах 0 К і 300 К. Це пов'язано з низькою кількістю об'ємних міжвузлових атомів і об'ємних вакансій в кристалі Al/Ni при обох температурах 0 К і 300 К. Стабільні міжвузлові атоми у кристалах Al і Ni становлять, відповідно, $\sim$ 20% і $\sim$ 25% від їх максимальної кількості. У всіх випадках розподіли міжвузлових атомів по глибині кристалів стають стабільними після 2,0 – 2,5 пс еволюції каскаду.

Кількість ад-атомів у кристалі Ni при температурі 300 К на 40% більша, ніж при 0 К, тоді як у випадках кристала Al і двошарового кристала Al/Ni вплив температури незначний. У випадку кристала

Ni усі ад-атоми були породжені з атомів першого атомного прошарку, тоді як у випадку монокристала Al близько 10% ад-атомів були породжені атомами, що були початково розташовані в другому атомному прошарку. У двошаровому кристалі Al/Ni, практично, усі ад-атоми - атоми Al, а внеском атомів Ni у генерацію ад-атомів можна знехтувати. Релаксації кількості ад-атомів і поверхневих вакансій мають подібні часові залежності, оскільки головна частина вакансій генерується в першому атомному прошарку завдяки генерації ад-атомів. Деяка різниця в кінетиках цих типів дефектів виникає завдяки втручанню інших механізмів генерації вакансій, як наприклад, розпиленню та атомним переміщеням між першим атомним прошарком та об'ємом кристала, а також локальній реструктуризації поверхні у випадку кристала Al/Ni. Після 4 пс еволюції каскаду стабільні ад-атоми на поверхнях кристалів Ni, Al та Al/Ni складають, відповідно, $\sim$ 40%, 25% та 60% від їх максимальних кількостей в процесі еволюції каскадів. Максимальні кількості ад-атомів при температурі 300 K на 10 – 20% більші ніж при температурі 0 K для всіх трьох типів кристалів.

У кристалах Ni та Al/Ni кінцеві розподіли вакансій і об'ємних міжвузлових атомів по глибині демонструють чітке просторове розділення, тоді як у кристалі Al існує слабке перекриття розподілів цих дефектів по глибині. Значно більша генерація об'ємних вакансій і міжвузлових атомів у кристалі Al порівняно з кристалами Ni та Al/Ni може бути пояснена сумісним внеском довгих атомних переміщень (більше ніж через два атомних прошарки) та послідовностями атомних зіткнень заміщення.

11.3 Контрольні питання

1. Які особливості побудови поверхневих прошарків модельних двокомпонентних систем. Чому у поверхневому прошарку системи Al/Ni і Ni/Al атоми були видалені по периметру кристала?

2. В чому полягає вплив релаксації поверхневого прошарку в двошарових системах Al/Ni і Ni/Al на утворення поверхневих дефектів?

3. В чому полягають особливості утворення об'ємних дефектів в Al/Ni і Ni/Al. Порівняйте з однокомпонентними кристалами Al і Ni при аналогічних умовах бомбардування.

4. Які особливості існують в розподілах пружних втрат енергії іона, що бомбардує, в кристалах Al/Ni та Ni/Al у порівнянні з однокомпонентними кристалами Al і Ni, відповідно?

5. Яким чином будується потенціал міжатомної взаємодії для Al - Ni систем у порівнянні з однокомпонентними системами Al і Ni?

6. Як рівноважна температура кристала впливає на утворення стабільних точкових радіаційних дефектів в системах Al/Ni і Ni/Al? Порівняйте з випадками однокомпонентних кристалів Al і Ni.

7. Чому у якості прикладу були обрані саме двошарові системи Al/Ni і Ni/Al?

Розділ 12

Процеси масоперенесення під дією іонного бомбардування

12.1 Стан проблеми

У роботі [313], де розглядалося іонне перемішування при низьких енергіях бомбардування іонами інертних газів з врахуванням розпилення поверхні шляхом розв'язання дифузійноподібного рівняння іонного перемішування, використовувалися три зовнішні параметри, значення яких оцінювалися на основі теоретичних уявлень, які виходили за межі дифузійної моделі іонного перемішування, а також шляхом безпосереднього порівняння кінетики атомних концентрацій з результатами експерименту з наступною корекцією головних параметрів моделі: коефіцієнта іонного перемішування, розміру області перемішування та коефіцієнта розпилення. Було показано, що підбираючи ці параметри, можна отримати задовільну відповідність дифузійної моделі з експериментом навіть для такого складного випадку, як пошаровий профіль концентрації компонентів у початково однорідному силіциді $CoSi_2$ при миттєвій зміні енергії бомбардування іонами Ar: 1 кеВ - 4 кеВ - 1 кеВ. Однак, відносно вільне трактування числових значень параметрів моделі призводить до значної втрати її кількісної цінності, залишаючи незаперечними тільки якісні результати. Зараз, коли напівякісні моделі докладно тестовані та обґрунтовані, інтерес викликають внутрішньо самодостатні моделі з мінімумом добре верифікованих зовнішніх параметрів, які описують елементарні якості твердого ті-

ла. У розділі 10 вже розглядалася можливість використання молекулярної динаміки для моделювання внеску стадії зіткнень каскадів у низькоенергетичне іонне перемішування. Були розглянуті двовимірні та тривимірні квазістабільні молекулярно-динамічні моделі з чисто відштовхуючими атомними потенціалами взаємодії, а також стабільна молекулярно-динамічна модель з багаточастинковим атомним потенціалом, який включає складову притягання. Ці моделі дозволяють отримувати у комплексі з розв'язанням рівняння перемішування результуючі параметри іонного перемішування. Було також докладно розглянуто використання стабільних молекулярно-динамічних моделей з багаточастинковими потенціалами для моделювання генерації радіаційних точкових дефектів. При цьому, молекулярно-динамічна модель була застосована для розгляду атомного каскаду, практично, до стадії рівноваги каскадної області з навколишнім середовищем. Моделювалися часи еволюції каскаду 4 та 7 пс, що дозволило враховувати низькоенергетичні процеси переміщення атомів віддачі на термічній стадії каскаду.

12.1.1 Огляд моделей іонного перемішування

На початку 80-х років у роботах Хофера (Hofer) і Літмарка [293, 333, 281], а також Зігмунда і Грас-Марті (Gras-Marti) [294, 334, 335] була розроблена і викладена сучасна транспортна теорія іонного перемішування.

Перемішування первинними атомами віддачі. У випадку перемішування мішені первинними атомами віддачі, час виникнення, переміщення та релаксації яких, а отже і перемішування первинними атомами віддачі складає $\sim 10^{-14}$ с, поширення межі розподілу компонентів двошарової системи *пропорційно флюєнсу енергетичних іонів*. Згідно експериментальних та теоретичних даних, а також результатів динамічного однокрокового моделювання, внесок первинних атомів віддачі в загальне поширення межі розподілу між компонентами складає не більше десяти відсотків. Слід підкреслити, що згідно сучасним молекулярно-динамічним уявленням про кінетику розвитку атомних каскадів зіткнень, важко виділити у чистому вигляді внесок первинних атомів на фоні каскадної частини перемішування, оскільки з самого початку каскаду виника-

ють колективні взаємодії частинок системи і таке виділення різних стадій розвитку каскаду носить штучний характер.

Каскадне перемішування: транспортне рівняння. Після завершення процесу утворення первинних атомів віддачі, в наступні $\sim 10^{-12}$ с розвивається процес взаємодії атомів, що рухаються, з нерухомими атомами - стадія зіткнень атомного каскаду, коли найбільш істотними виявляються парні взаємодії атомів. Якщо густина каскаду є значною, то далі в наступні $\sim 10^{-12} \div 5 \cdot 10^{-12}$ с каскад розвивається в термічних піках, які є нелінійною системою і в яких переважно спостерігаються взаємодії атомів, що рухаються. Поширення межі розподілу двошарової системи завдяки каскадному перемішуванню *пропорційно квадратному кореню від флюєнсу бомбардуючих частинок*.

У роботах[293, 294, 334, 335] було отримано інтегро-диференціальне рівняння іонного перемішування на основі рівняння балансу маси. Зміна концентрації компонента може бути описана рівнянням у наступному вигляді:

$$d\left(C_2(\Phi,x)\Delta x\right) = d\Phi\left[\Delta x\int\limits_0^{+\infty} C_2\left(\Phi,x'\right)F_2\left(x',x\right)dx' - \right.$$
$$\left. -\Delta x C_2\left(\Phi,x\right)\int\limits_{-\infty}^{+\infty} F_2\left(x,x'\right)dx'\right], \tag{12.1}$$

де $\Phi = It$ – потік; I – густина потоку іонів, що падають на поверхню; t – час; $C_2(\Phi,x)$ – концентрація компонента; Δx – розмір елементарного прошарку, на якому відбувається зміна концентрації компонентів.

Функція $F_2(x,x')$ визначається виразом $C_2(x)\Delta F_2(x,x')dxdx'$, який показує кількість атомів, зміщених з інтервалу $(x, x+dx)$ в інтервал $(x', x'+dx')$ у розрахунку на один бомбардуючий іон. Перший доданок у квадратних дужках рівняння (12.1) визначає кількість атомів, які прийшли в інтервал $(x, \Delta x)$, а другий - кількість атомів, які залишили цей інтервал. Функція F_2 залежить від концентрацій всіх компонентів мішені. Таким чином, для розв'язання n-компонентної

задачі необхідно мати у загальному випадку n зв'язаних між собою рівнянь, аналогічних рівнянню (12.1). Їх розв'язання стає можливим тільки у разі розриву ланцюга рівнянь і приведення їх до взаємно незалежного вигляду. Тільки у разі еквівалентних балістичних якостей компонентів, рівняння можуть бути коректно приведені до взаємно незалежного вигляду. З іншого боку, лінеаризація рівнянь при низькій концентрації компонентів також може призвести до взаємної незалежності рівнянь іонного перемішування.

Загальне рівняння іонного перемішування (12.1) може бути розв'язано тільки за умов притягнення додаткових теоретичних уявлень для отримання функцій атомних переміщень у каскадах $F_{1,2}$. Це може бути зроблено трьома способами:

1. згідно формалізму з врахуванням збереження сталою загальної концентрації компонентів, описаному в [293];

2. шляхом розв'язання спеціального транспортного рівняння для функції атомних переміщень [294, 334, 335];

3. моделюваннм каскадів у наближенні парних зіткнень методом Монте Карло[302, 336, 337]або МД методом[269, 270, 259, 271, 262, 272, 273, 274, 275].

У роботі[303]алгоритм Монте Карло використовувався для накопичення дози бомбардуючих іонів у мішені, тоді як коефіцієнт дифузії був сталим і не залежав від координати. В одній із своїх статей кінця 80-х[304], Літмарк передбачав розвиток теорії іонного перемішування в напрямку комп'ютерного моделювання функцій атомних переміщень, що почало виправдовуватися в 90-х роках.

Каскадна релаксація мішені. У роботах[305, 338], з метою збереження сталою загальної концентрації компонентів в умовах іонного бомбардування та пов'язаних з цим локальних змін концентрації атомів у каскадах, у рівняння (12.1) був уведений додатковий член:

$$J_c \propto \frac{\partial}{\partial x}\left[C_2(\Phi,x)\int\limits_0^x \sum_{i=1}^{n}\left(\int\limits_0^{\infty} C_i(\Phi,x')F_i(x',x)dx' - \right.\right. \\ \left.\left. - C_i(\Phi,x)\int\limits_{-\infty}^{+\infty} F_i(x,x')dx'\right)\right], \tag{12.2}$$

де n – кількість компонентів у мішені.

Додатковий член безумовно ускладнює розв'язання рівняння (12.1), роблячи його суттєво нелінійним, але дозволяє безупинно ренормувати концентрації компонентів у процесі інтегрування, залишаючи сталою сумарну концентрацію. Інший засіб підтримки сталою загальної концентрації атомів мішені був запропонований в [293]. При цьому, масштаб координати змінювався через кожний крок флюєнсу d згідно правила:

$$x''(\Phi,x) = \frac{1}{N}\int\limits_0^x \sum_i N_i(\Phi,x')dx', \tag{12.3}$$

де $N_i(\Phi,x')$ – абсолютна концентрація компонента i; $x''(\Phi,x)$ – новий масштаб координати уздовж напрямку, нормального до поверхні; N – загальна абсолютна концентрація атомів.

Такий спосіб перенормування концентрації використовується також в однокрокових динамічних моделях Монте-Карло, заснованих на наближенні парних зіткнень.

Проблема збереження незмінною загальної концентрації існує також і в разі розрахунку іонного перемішування з використанням дифузійного рівняння. Вона була розв'язана шляхом введення в рівняння Фокера-Планка додаткового потоку K, який отримав назву "колективний потік"[295, 306] і є математичним аналогом члена (12.2):

$$\frac{\partial N_i(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[-J_i + N_i K + V_f N_i\right], \tag{12.4}$$

$$K = \sum_{m=1}^{n} \tau_m J_m, \tag{12.5}$$

де V_f – швидкість розпилення поверхні, що бомбардується іонами ($V_f = IY/N$ у випадку низькоконцентраційної домішкової системи, Y – коефіцієнт розпилення матриці); τ_m – об'єм одного атома мішені; J_i – псевдо-дифузійний потік атомів у каскаді, який в багатьох випадках має форму закону Фіка.

Усі три способи збереження сталою загальної концентрації атомів у мішені дають тільки математичне розв'язання проблеми, але нічого не говорять про фізичні механізми реалізації каскадної релаксації кристалів, швидкість якої зрівняна з швидкістю звукових хвиль у твердих тілах.

12.2 Дифузійне наближення.

Одночасно з транспортною теорією іонного перемішування самостійно розвивалася дифузійна теорія іонного перемішування[295, 306, 308]. У роботі [308] у випадку сталого коефіцієнта дифузії D в області перемішування L були отримані вирази для поширення псевдопрошарку у випадках його різних початкових положень по відношенню до області перемішування. При умові, що псевдопрошарок на початку розпилення знаходиться на внутрішній межі області перемішування, був отриманий вираз для поширення тонкого псевдопрошарку σ^2 шляхом застосування перетворення Лапласа до рівняння дифузії:

$$\sigma^2 = \frac{2D^2}{V_f^2}\left[\frac{V_f L}{D} - 1 + \exp\left(\frac{V_f L}{D}\right)\right]. \tag{12.6}$$

Рівняння (12.6) дає зв'язок між трьома головними параметрами, які впливають на поширення пошарового профілю: D, L, V_f . Оскільки розв'язання (12.6) було отримано для найпростішого випадку, коли D не змінюється в області перемішування, то воно має тільки оціночну цінність. Принципово транспортне рівняння іонного перемішування (12.1) з релаксаційним членом (12.2) спрощується, шляхом розкладання правої частини рівняння (12.1) з членом (12.2) у ряд Тейлора з точністю до квадратичних членів послідовності при виконанні умови, що довжина каскадного стрибку $x-x'$ атома є значно меншою, ніж розмір області перемішування $L((x-x')/L << 1)$, до виду рівняння типа Фоккера-Планка. При цьому, так званий,

"колективний потік"атомів для збереження сталою сумарної концентрації атомів у мішені (12.5) формується автоматично в процесі спрощення рівнянь (12.1) і (12.2). Були отримані математичні вирази для *коефіцієнта іонного перемішування* $D(x)$ та *середньої швидкості дрейфу атомів віддачі* $V(x)$, $F_2(x, x')$ [305, 338]:

$$D(x) = 1/2I \int_{-\infty}^{+\infty} F_2(x, x') x'^2 dx', \tag{12.7}$$

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_2(x, x') x' dx', \tag{12.8}$$

Вирази (12.7) і (12.8) є універсальними для всіх умов бомбардування, однак, для отримання кінцевого результату необхідно знати функцію F_2, що становить самостійну і досить складну проблему. Тому була отримана більш пристосована для оціночних розрахунків формула коефіцієнта іонного перемішування[301]:

$$D(x) = \frac{1}{6} \frac{0,42I}{NE_d} \left(\frac{dE}{Dx}\right)_n \langle d^2 \rangle, \tag{12.9}$$

де E_d – ефективна енергія зміщення атомів; $\langle d^2 \rangle$ – середньоквадратичне зміщення атома в каскаді; $(dE/dx)_n$ – пружні енергетичні втрати бомбардуючого іона.

Формула (12.9) справедлива в наближенні лінійних каскадів при умові, що область енергетичних втрат іона співпадає з областю перемішування. Таке припущення має місце при кутах бомбардування близьких до нормальних по відношенню до поверхні та при енергіях більших ніж 500 еВ. При менших енергіях бомбардування слід користуватися формулою (12.7). З іншого боку, формула (12.9) описує тільки внесок каскадної стадії зіткнень в перемішування, оскільки енергія зміщень E_d , яка включає в себе енергію створення пари вакансія-міжвузловий атом і енергію, необхідну для взаємного віддалення вакансії і міжвузлового атома на відстань, яка б гарантувала стабільність пари Френкеля, має відношення скоріше до кристалічних тіл і залежить від напрямку в кристалі. Дифузійне наближення, в силу простоти математичного розв'язання та

можливості використання оціночних формул для розрахунку коефіцієнта іонного перемішування, виявилося більш пристосованим для опису результатів пошарового аналізу, що вперше було використано в роботах Тсонга (Tsong), Кінга (King), Тонна (Tonn) із співробітниками [309, 310, 311, 312]. У перших своїх роботах вони використовували рівняння Фокера-Планка з однорідним у області перемішування коефіцієнтом перемішування D:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x_2} + V_f\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}, \tag{12.10}$$

де $C(x,t)$ — відносна, нормована на одиницю, концентрація компонента.

Це дозволило отримати аналітичне розв'язання. Слід зазначити, що рівняння (12.10) виникає з (12.1) за умовою однакових балістичних якостей атомів компонентів. Однак, незважаючи на цю обставину, воно було досить вдало застосовано для моделювання пошарового аналізу систем з різними балістичними якостями компонентів, наприклад, плівок різних металів у Si [309, 310, 311]. Рівняння (12.10) дозволяє отримувати такий фундаментальний результат, як зміщення пошарового профілю концентрації до поверхні одночасно з його поширенням, відносно початкового положення максимальної концентрації домішки. При цьому, передній фронт пошарового профілю більш крутий, а задній - більш пологий. Виявилося, що задній фронт пошарового профілю в області низької концентрації має однакову експоненціальну залежність концентрації від пошарової координати:

$$C(0,t) \propto \exp(-V_f t/\lambda), \tag{12.11}$$

де λ — параметр загасання хвоста пошарового профілю.

Ефективність іонного перемішування [312] також може бути отримана через дифузійні параметри:

$$\mu = Dt/\Phi F_d, \tag{12.12}$$

Рівняння (12.12) показує, що ефективність перемішування не залежить від розподілу пружних втрат іона по глибині, флюєнсу іонів

та типу іона, що робить цей параметр універсальним і залежним тільки від якостей системи домішка - матриця, що справедливо тільки для лінійних каскадів.

Далі обговорюється двоетапне моделювання, яке включає стабільну молекулярно-динамічну модель з багаточастинковим потенціалом і рівняння іонного перемішування. При цьому, атомні каскади моделюються протягом 4 пс, що надає можливість враховувати внески низькоенергетичних переміщень атомів у перемішування. Розглядалася система тонких псевдопрошарків у металевих кристалах Cu(1 0 0) і Ni(1 0 0) при різних температурах кристалів і низькій енергії бомбардування іонами Ar -100 еВ. Моделюються також атомні переміщення в каскадах і їх вплив на коефіцієнт іонного перемішування, середню швидкість дрейфу атомів віддачі та релокаційну функцію. Розглядаються атомні переміщення в каскадах у кристалах Al, Ni, Cu при критично низьких енергіях бомбардування 15 - 50 еВ. При цьому, моделюється вплив важких іонів Xe у порівнянні з іонами Ar на кінетику атомних переміщень у каскадах. Найочевидніше різниця між іонами Xe і Ar проявилася в кристалі Al.

Вплив взаємної розчинності елементів на інтенсивність атомних переміщень через межу розподілу компонентів під дією енергетичних іонів розглядається на прикладі двошарових систем Al/Ni і Ni/Al при 0 К і Al/Ni при 300 К. Моделюються іони Ar з енергіями 100 еВ, а також іони Ar і Xe з енергіями 25,40 і 50 еВ.

12.3 Атомні каскадні переміщення в кристалі Cu

12.3.1 Переміщення атомів віддачі при температурі кристала 0 К

.

На рис. 12.1 (*а – в*) представлені результати моделювання *середньоквадратичного зміщення атомів віддачі* (СКЗ) та кількості атомів віддачі, що залишили свої комірки Вігнера-Зейтца в кристалі Cu(100) при його нормальному бомбардуванні іонами Ar і Xe

з енергією 100 еВ. При цьому, у випадках *а*) і *в*) використовувався багаточастинковий атомний потенціал[278], приєднаний до відштовхуючого потенціалу Борна-Майера (Гібсон 2)[255]. У випадку *б*) використовувався потенціал Морзе[254], приєднаний до такого ж потенціалу Борна-Майера. Деталі потенціалів, включаючи числові значення їх параметрів для міді, вже обговорювалися раніше. Середньоквадратичне зміщення атомів у каскадах обчислювалося наступним виразом:

$$R^2 = \Sigma_{i=1}^{N_{ws}} \left[(x_{0i} - x_i)^2 + (y_{0i} - y_i)^2 + (z_{0i} - Z_i)^2 \right], \qquad (12.13)$$

де x_{0i}, y_{0i}, z_{0i} – початкові координати атомів; x_i, y_i, z_i – координати атомів кристала в залежності від часу розвитку каскаду; N_{ws} – кількість атомів віддачі, що залишили свої комірки Вігнера-Зейтца в процесі розвитку каскаду.

Кінетики N_{ws} і середньоквадратичного зміщення атомів віддачі на рис. 12.1 демонструють три стадії розвитку каскаду. Перша стадія (до 0,2 пс) - стадія зіткнень, коли каскад розвивається і виникає велика кількість дефектів за рахунок зміщення атомів зі своїх комірок Вігнера-Зейтца. Функції часу N_{ws} і R^2 істотно зростають на цій стадії каскаду. Друга стадія розвитку каскаду (0,2 - 1,0 пс) характеризується рекомбінацією нестабільних дефектів у середині кристала і на його поверхні. Як результат, функція N_{ws} зменшується протягом цього часового інтервалу. Середньоквадратичне зміщення атомів у каскаді продовжує збільшуватися на цій стадії для випадку багаточастинкового атомного потенціалу, тоді як у випадку атомного потенціалу Морзе, середньоквадратичне зміщення атомів має мінімум у момент часу $\sim 0,7$ пс. Різниця між кінетиками N_{ws} і R^2 пояснюється особливостями їх побудови. Якщо декілька міжвузлових атомів або ад-атомів рекомбінують з їх особистими вакансіями, функція N_{ws} зменшується, тоді як функція R^2 буде продовжувати збільшуватися за рахунок атомів, що залишили свої комірки Вігнера-Зейтца і віддаляються від своїх початкових положень у кристалі. Таким чином, мінімум, що спостерігається у випадку атомного потенціалу Морзе може бути частково пояснений конкуренцією цих двох механізмів.

Природа зменшення N_{ws} підтверджується також результатами моделювання кінетики ад-атомів і розпилених атомів. Зменшення

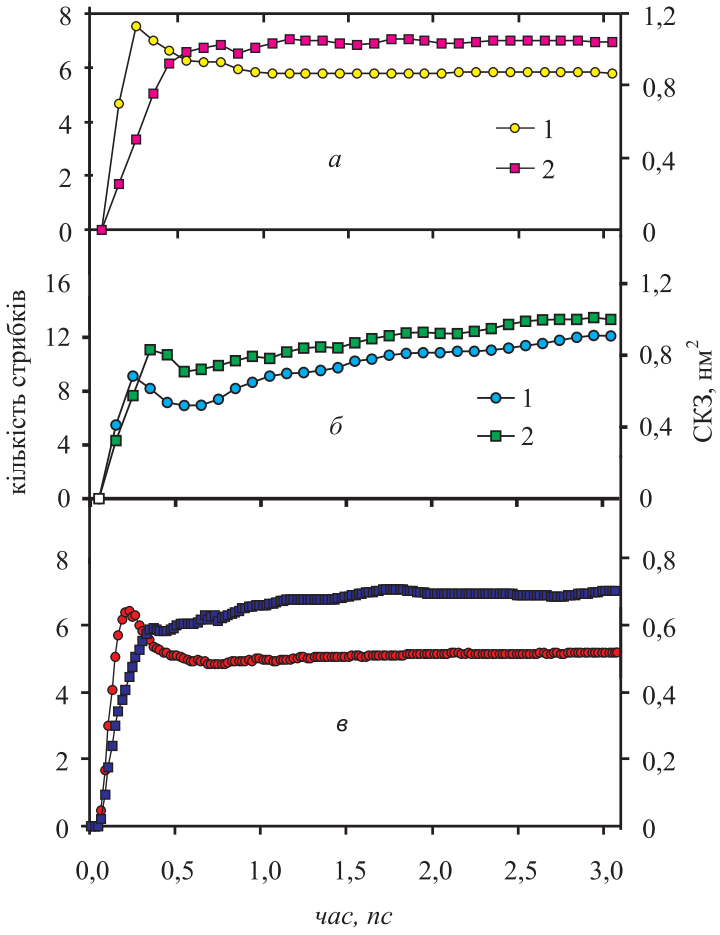


Рис. 12.1. Середньоквадратичне зміщення атомів віддачі та кількість атомів віддачі, що залишили свої комірки Вігнера-Зейтца в кристалі Cu(100) при енергії іонів Ar і Xe – 100 еВ і температурі 0 К. У випадках *а*) і *в*) використовувався багаточастинковий потенціал[278], поєднаний з відштовхуючим потенціалом Борна-Майера. У випадку *б*) використовувався потенціал Морзе[254], приєднаний до потенціалу Борна-Майера.

N_{ws} у випадку бомбардування іонами Ar і використання багаточастинкового атомного потенціалу пов'язано з рекомбінацією поверхневих вакансій і ад-атомів. Зменшення N_{ws} за час ~ 1 пс, практично, збігається зі зменшенням кількості ад-атомів. Рекомбінація внутрішніх дефектів також робить свій внесок у зменшення N_{ws}, але вона не являється, в цьому випадку, домінуючим механізмом. У випадку бомбардування іонами Xe має місце аналогічна природа зменшення

N_{ws}, але внесок внутрішніх рекомбінацій в кристалі є істотнішим.

Третя стадія (після 1,0 - 1,5 пс) характеризується сталими значеннями N_{ws} і R^2 у випадку багаточастинкового атомного потенціалу. Каскад охолоджується, нові дефекти не виникають. Для атомного потенціалу Морзе, стадія насичення, однак, не була досягнута навіть після 3 пс еволюції каскаду і обидві функції N_{ws} і R^2 для цього потенціалу продовжували зростати. Порівняння результатів для багаточастинкового і парного потенціалів дає подібні стабільні значення R^2, однак кількість атомних переміщень N_{ws} виявляється значно більшою у випадку парного потенціалу, що видно з даних таблиці 12.1. Це говорить про значно більше значення ($\sim 1,4$ рази) середніх елементарних переміщень атомів віддачі у каскаді з багаточастинковим потенціалом [278] порівняно з каскадом, що описується потенціалом Морзе [255].

Порівняння N_{ws} і $N_{ws,x}$ (кількість атомних переміщень атомів, що залишили свої комірки Вігнера-Зейтца, уздовж напрямку [100]) показує, що значення $N_{ws,x}$ для багаточастинкового і парного атомних потенціалів мало відрізняються одне від одного, тоді як значення N_{ws} для цих потенціалів істотно відрізняються. Це говорить про значну кількість бічних, по відношенню до напрямку [100], переміщень атомів у кристалі, який моделювався потенціалом Морзе. Це також співпадає з даними про значну нестабільність поверхневих вакансій після 3 пс еволюції каскаду і є одним з показників процесів перенесення атомів на поверхні, що описується потенціалом Морзе. Це може бути також пов'язано з особливостями поверхневих атомних зв'язків кожного з потенціалів, що використовувалися.

Табл. 12.1. Зміщення атомів у Cu(100) при бомбардуванні іонами 100 еВ Ar і 0 K

Тип іона і потенціалу	Y, ат./іон	СКЗ, нм^2	N_{ws}	$N_{ws,x} < 100 >$
Ar, багаточастинковий	0,2	1,0	5,8	4,7
Xe, багаточастинковий	0,04	0,7	5,2	4,7
Ar, Морзе	0,5	1,0	9,5	5,2

Для багаточастинкового атомного потенціалу, величини середньоквадратичного зміщення атомів Cu у каскаді становлять 1,0 нм^2 і 0,7 нм^2, відповідно, для іонів Ar і Xe. Аналітична теорія теплових піків Ліконена (Likonen), Копонена (Koponen) і Хаутали (Hautala) [319] у інтерпретації Кінга дає середньоквадратичне зміщення атомів у випадку субкаскаду з енергією 100 еВ $\sim 4,0$ нм^2 для міді, що в чотири рази більше, ніж результати нашого молекулярно-динамічного моделювання (див. таблицю 12.1. Така значна різниця може бути наслідком положень теорії ЛКХ [319] про сферичну симетрію субкаскаду в наближенні термічних піків, що виконується тільки у ідеальному випадку, а також знаходження речовини у каскаді в формі рідини - розплаву, що також залишається нез'ясованим.

Необхідність врахування термічної стадії каскаду, зокрема в цьому моделюванні, добре видно з рис.12.1. Врахування тільки стадії зіткнень у випадку бомбардування кристала Cu іонами Ar з енергією 100 еВ, де максимальна енергія атомів віддачі не перевищувала 2 – 5 еВ, призводить до зменшення середньоквадратичного зміщення атомів у 1,5 - 4,0 рази, хоч ця оцінка може бути перебільшеною. При цьому, відповідні часи для розвитку стадії зіткнень оцінювалися як 0,1 - 0,25 пс. Для бомбардування кристала Cu іонами Xe з такою самою енергією неврахування термічної стадії каскаду давало, відповідно, зменшення середньоквадратичного зміщення атомів віддачі в $\sim 3,5$ рази, якщо розрахунок каскаду припинявся після 0,1 пс еволюції каскаду, коли максимальна енергія каскадних атомів становила не більше 2 еВ.

12.3.2 Коефіцієнт перемішування, середня швидкість дрейфу атомів віддачі та релокаційна функція при бомбардуванні Cu(100) іонами Ar і Xe з енергією 100 еВ і температурі кристала 0 К.

Залежності коефіцієнта іонного перемішування, середньої швидкості дрейфу атомів віддачі та релокаційної функції від глибини кристала були отримані на основі молекулярно-динамічного моделювання атомних переміщень у каскадах, а також рівнянь (12.7),(12.8) і (12.9), які являються елементами каскадної теорії перемішуван-

ня і представлені на рис.12.2 для густини току бомбардуючих іонів 200 мкА/см^2. Використовуючи багаточастинковий атомний потенціал [278], отримано, що іони Ar генерують приблизно вдвічі більше вакансій і ад-атомів на поверхні кристала Cu порівняно з іонами Xe, що видно зі значень функції релокації поблизу поверхні. З іншого боку, кількість стабільних міжвузлових атомів у середині кристала виявляється трохи більшою у випадку бомбардування іонами Xe. Від'ємне значення середньої швидкості дрейфу атомів віддачі в першому атомному прошарку у випадку іонів Ar пов'язується з великою кількістю атомних стрибків з першого атомного прошарку до ад-прошарку. Більш повільне зменшення коефіцієнта іонного перемішування з глибиною модельного кристала для іонів Xe пояснюється більш глибоким проникненням іонів Xe до кристала Cu і значно меншим коефіцієнтом зворотного розсіювання порівняно з іонами Ar. Використання атомного потенціалу Морзе показало якісну кореляцію результатів з даними, що були отримані з багаточастинковим атомним потенціалом. Цей збіг пояснюється ідентичністю атомних потенціалів взаємодії для енергій зіткнень вище декількох електронвольт. Істотна різниця з даними, отриманими для чистого потенціалу Борна-Майера, у першу чергу, стосується відсутності ад-прошарку, якого немає на поверхні модельного кристала у випадку атомних потенціалів без частини притягання.

12.3.3 Моделювання пошарового іонного профілювання

Пошарові профілі концентрації псевдомаркера, який на початку розпилення був розташований на дальній межі області перемішування, отримані шляхом розв'язання інтегро-диференціального рівняння іонного перемішування (12.1) – (12.2) з функціями переміщень атомів $F(x, z)$, які моделювалися молекулярно-динамічним методом. Спеціально модифікована функція атомних переміщень $F(x, z)$ без врахування переходів атомів у прошарок ад-атомів використовувалася для розв'язання рівняння іонного перемішування. Було припущено, що поверхневі дефекти матеріалів, що подібно міді, мають високу мобільність поверхневих атомів, відпалюються швидше, ніж наступний іон потрапить у цю область поверхні. Як результат, у

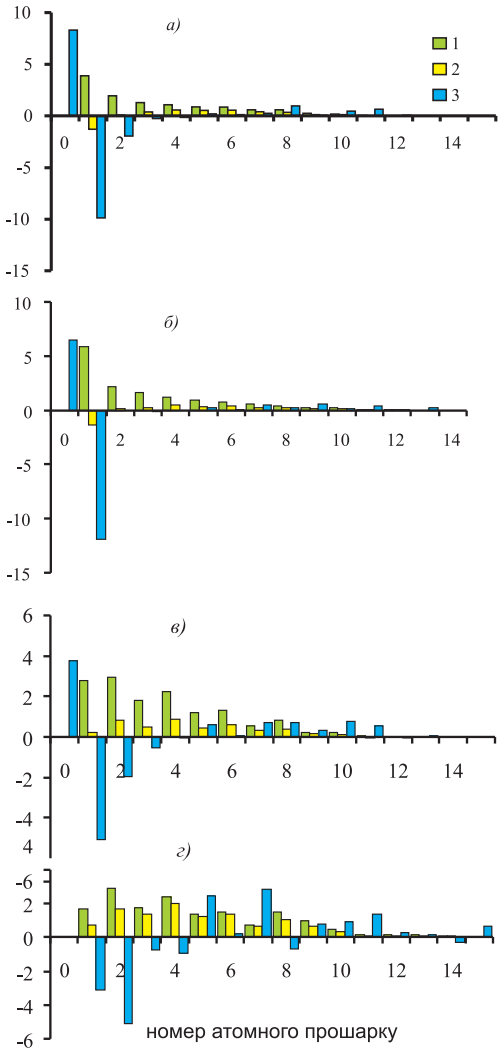


Рис. 12.2. Коефіцієнт іонного перемішування (*1*), середня швидкість дрейфу атомів віддачі (*2*) та релокаційна функція (*3*) при бомбардуванні Cu(100) іонами Ar і Xe з енергією 100 еВ і температурі 0 К. *а*) Ar, багаточастинковий потенціал [278], *б*) Ar, потенціал Морзе[254], *в*) Xe, потенціал [278], *г*) Ar, відштовхуючий потенціал Борн-Майер. Густина току іонів 200 мкА/см^2 [273].

межах такої моделі, ад-атоми не приймають участі в атомних переміщеннях у напрямку [100]. На рис. 12.3 показані результати розрахунків пошарових профілів відносної концентрації псевдомаркера для різних атомних потенціалів взаємодії при модельній температурі кристала 0 К (у випадку потенціалів із складовою притягання).

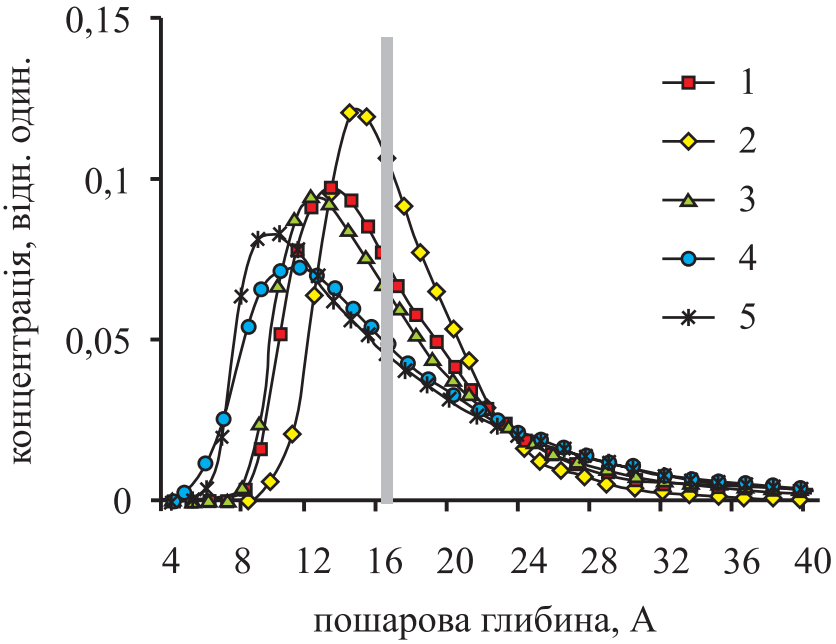


Рис. 12.3. Пошарові профілі $(0, V_f t)$ для різних потенціалів взаємодії при бомбардуванні кристала Cu(100) іонами Ar і Xe з енергією 100 еВ і при температурі кристала 0 К [273]. Криві: *1* – Ar-Cu, багаточастинковий потенціал [278], *2* – Ar-Cu, потенціал Морзе, *3* – Xe-Cu, $Y = Y(\mathrm{Ar})$, багаточастинковий потенціал [278], *4* – Ar-Cu, потенціал Борна-Майера (Гібсон 2), Xe-Cu, багаточастинковий потенціал [278].

Більше перекручення псевдомаркера іонами Xe порівняно з іонами Ar пов'язано з малим коефіцієнтом розпилення для іонів Xe (див. таблицю 12.1). Якщо коефіцієнт розпилення міді іонами Xe замінити на більший коефіцієнт розпилення міді іонами Ar у матриці атомних переміщень $F(x, z)$, то можна порівнювати розбіжності пошарових профілів, що пов'язані тільки з об'ємними атомними переміщеннями у напрямку [1 0 0], ініційованими іонами Ar і Xe. Як видно з рис.12.3, ці пошарові профілі являються, практично, ідентичними. Профілі, що були отримані для атомних потенціалів Морзе (коефіцієнт розпилення – див. таблицю 12.1) та Гібсон 2, також представлені на рис.12.3. Профіль концентрації у випадку потенціалу Гібсон 2 (коефіцієнт розпилення $\sim 0,2$ атомів/іон) демонструє значне перекручення початкового псевдомаркера, незважаючи на те, що для цього моделювання була обрана велика енергія зупинки

розрахунку найбільш енергетичного іона – 5 еВ. Швидкості розпилення не відрізняються істотно одна від одної. Отже, у випадку використання окремого потенціалу Гібсон 2 має місце занадто висока інтенсивність внутрішніх переміщень атомів у каскадах. Причиною такої значної інтенсивності являється відсутність складової притягання в атомному потенціалі взаємодії і, відповідно, сил, які б могли частково повернути каскадні атоми до своїх початкових положень.

12.3.4 Каскадні переміщення атомів при підвищених температурах

Розрахунки залежностей середньоквадратичного зміщення атомів і кількості атомних переміщень з однієї комірки Вігнера-Зейтца в іншу від часу кристала Cu при температурах 0 К, 300 К і 500 К під дією бомбардуючих іонів Ar з енергією 100 еВ наведені на рис.12.4. Подібно до результатів, отриманих при температурі кристала 0 К, перша стадія каскаду (до 0,3 пс) складається із зіткнень атомів, що мають значну енергію і генерації значної кількості нестабільних дефектів (вакансій, міжвузлових атомів, ад-атомів). При цьому значення функцій N_{ws} і R^2 значно збільшуються, що видно також з даних, наведених у таблиці 12.2. Із зростанням рівноважної температури кристала час досягнення максимумів обох функцій N_{ws} і R^2 збільшується, хоч середньоквадратичне зміщення атомів не має чітко окресленого абсолютного максимуму. Друга стадія розвитку каскаду (0,3 – 1,0 пс) характеризується рекомбінацією найбільш нестабільних дефектів всередині кристала і на його поверхні. Як результат, N_{ws} і кількості різних дефектів зменшуються на цій стадії, тоді як середньоквадратичне зміщення атомів віддачі продовжує збільшуватися. Третя стадія каскаду (після 1,0 – 1,5 пс) характеризується, практично, сталими значеннями N_{ws} і R^2. Каскад охолоджується, нові дефекти більше не генеруються і тільки незначні переміщення атомів у кристалі мають місце, за винятком поверхневих ад-атомів, які залишаються досить мобільними навіть на стадії охолодження каскаду. На цій стадії спостерігається також просторовий розподіл стабільних дефектів по глибині кристала.

Як видно з рис.12.4, середньоквадратичне зміщення атомів і N_{ws} збільшуються із зростанням температури. Функція N_{ws} демонструє

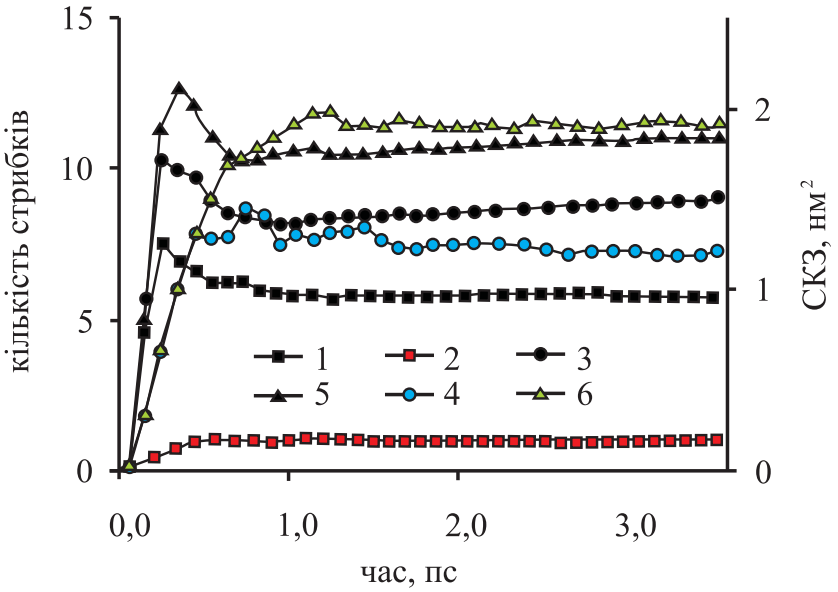


Рис. 12.4. Залежності СКЗ і кількості атомних переміщень з одної комірки Вігнера-Зейтца до іншої N_{ws} від часу кристала Cu(100) при температурах 0 К, 300 К і 500 К під дією бомбардуючих іонів Ar з енергією 100 еВ. Криві: *1* - N_{ws} при 0 К, *2* - СКЗ атомів при 0 К, *3* - N_{ws} при 300 К, *4* - СКЗ атомів при 300 К, *5* - N_{ws} при 500 К, *6* - СКЗ атомів при 500 К [274].

тенденцію до незначного збільшення навіть на третій стадії каскаду при температурах 300 К і 500 К, що являється наслідком термічно активованих переміщень внутрішніх міжвузлових атомів до поверхні, а також ад-атомів по поверхні, що бомбардується. При цьому, однак середньоквадратичне зміщення атомів у каскаді не збільшується, а при температурі кристала 300 К навіть трохи зменшується. Іншим наслідком врахування температури кристала є збільшення кількості зворотних переміщень атомів із зростанням температури. Переміщення атомів у зворотному напрямку до поверхні, що бомбардується, мають значно більшу інтенсивність при підвищених температурах, що видно на рис. 12.5, де порівнюються атомні переміщення в каскадах при температурах 0 К і 300 К. Це проявляється в збільшенні від'ємних значень середньої швидкості дрейфу атомів віддачі в першому атомному прошарку та появою від'ємних значень у другому і третьому прошарках. Ми пояснюємо цей температурний ефект збільшенням перекручення ґратки кристала, пригніченням послідовностей атомних зіткнень заміщення

від поверхні в глибину кристала, а також збільшенням випадковості у розвитку каскаду із зростанням температури. На рис. 12.5 добре видно збільшення кількості зворотних переміщень атомів у 1 - 4-му атомних прошарках і появою їх значної кількості в 5-му прошарку, а також у 6 - 9-му атомних прошарках. При цьому, добре видно зменшення кількості довгих атомних переміщень $N_{x,long}$ з прошарку n в прошарок $n+2$ у напрямку [100], що також може бути інтерпретовано, як результат збільшення фактора випадковості під час розвитку каскаду у температурному кристалі.

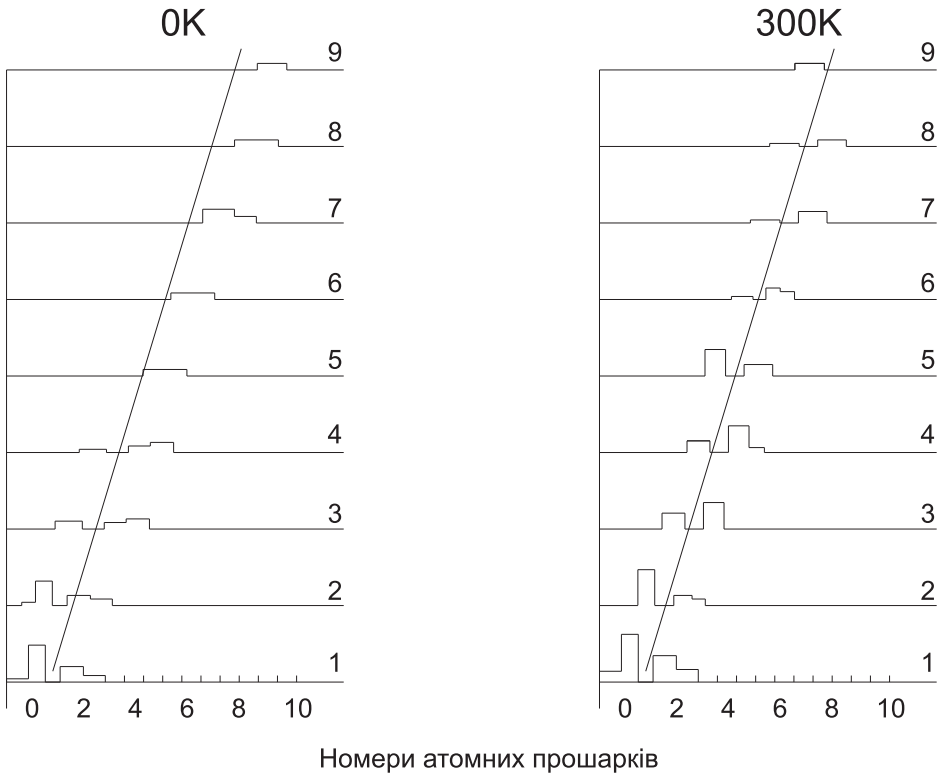


Рис. 12.5. Атомні каскадні переміщення в кристалі Cu(100) уздовж напрямку [100] з прошарку в прошарок, що викликані іонами Ar з енергією 100 еВ при температурі кристала 0 К і 300 К [316]. По вертикалі показані номери атомних прошарків, з яких переміщуються атоми.

Табл. 12.2. Переміщення атомів у каскадах при температурах 0 К, 300 К, 500 К

Параметри	0 К	300 К	500 К
N_{ws}	5,8	9,0	11,0
$N_{ws,x}$	4,8 (3,5)^a	7,0 (5,7)^a	8,0 (6,0)^a
$N_{x,long}$	1,1	1,2	0,4
N_x/N	0,8 (0,6)^a	0,8 (0,65)^a	0,7 (0,55)^a
L, нм	1,80	1,80	1,25
σ^2_{cct}, нм^2	0,9	0,7	0,5
σ^2_{dif}, нм^2	0,7	0,5	0,35
σ^2_{int},нм^2	1,1	0,9	0,5
D_m/V_f, нм	0,3	0,2	0,25
R^2, нм^2	1,05	1,2	1,9
R^2_x, нм^2	0,3 (0,2)^a	0,35 (0,30)^a	0,3 (0,25)^a
R^2_{yz}, нм^2	0,8	0,85	1,6
k	2,0	2,.0	1,8

Примітка: у таблиці 12.2 (...)^a – якщо внесок ад-атомів не брався до уваги.

12.3.5 Поширення псевдомаркера в Cu при іонному перемішуванні

Представляє інтерес розгляд і порівняння розв'язань інтегро- диференціального рівняння іонного перемішування (12.1) - (12.3) і його дифузійного наближення (12.10) у випадку псевдоізотопної двокомпонентної системи, коли балістичні якості атомів різних компонентів не відрізняються у випадку низьких енергій бомбардування. Використовуючи результати молекулярно-динамічного моделювання атомних переміщень у каскадах для чисельного розв'язання рівнянь (12.1) і (12.10), були отримані профілі C(0,V_ft) концентрації псевдодомішки, яка в початковий момент розпилення, у вигляді псевдомаркера товщиною в один атомний прошарок, знаходилася в 17-му прошарку. Густина потоку іонів Ar, що падали нормально на поверхню Cu(100) з енергією 100 еВ була $1{,}25 \cdot 10^{15}$ іонів/(см^{2}с). Профілі розраховувалися для температур 0 К, 300 К і 500 К. Атомні переміщення в ад-прошарок не були взяті до уваги при розв'язанні рівнянь перемішування завдяки причинам, які вже обговорювалися. У випадку іонного бомбардування поверхні Pt(111) експериментально було встановлено, що ад-атоми з поверхневими вакансіями відпалюються при температурах вище 550 К. На кристалі Cu з набагато меншою температурою плавлення і у випадку обмеженої кількості модельних випробувань з часом одного випробування 100 пс вже при 300 К спостерігалося відпалювання поверхневих дефектів [329]. Як видно з рис. 12.6 при усіх температурах, що розглядалися, розв'язання рівняння іонного перемішування в дифузійному наближенні (12.10) давало менше перекручення псевдомаркера порівняно з розв'язанням повного інтегро-диференціального рівняння іонного перемішування (12.1), оскільки дифузійне наближення бере до уваги тільки перші два члени розкладання правої частини рівняння (12.1) в ряд по малому параметру $z - x$, де z - довжина переміщення атома віддачі в каскаді, x - характерний розмір області перемішування. Оцінка параметра z/x: з врахуванням даних таблиці 12.2 дає 0,1 - 0,2. Таке значення параметра z/x не повністю відповідає умові $(z - x)/z \ll 1$, яка гарантує достовірність дифузійного наближення. Таким чином, при таких низьких енергіях бомбардування, застосовність дифузійного наближення для опису іонного перемішуван-

ня знаходиться на межі своєї достовірності.

Було встановлено, що дифузійні пошарові профілі при кожній температурі стають ідентичними точним профілям глибини, що були отримані з розв'язання інтегро-диференціального рівняння (12.1), якщо у коефіцієнті іонного перемішування $D(x)$ врахувати фактор k, значення якого для кожної температури приблизно дорівнюють 2 незалежно від температури кристала Cu.

При цьому, дифузійне рівняння дає точний пошаровий профіль концентрації з коефіцієнтом перемішування $k\Delta D(x)$ при тих самих умовах бомбардування. Також було встановлено, що при таких значеннях k профілі концентрації співпадають не тільки для тонких псевдомаркерів, але й для товстих псевдопрошарків. Розрахунки виконувалися згідно інтегро-диференціального рівняння перемішування (рис. 12.6 (*а*)) і його дифузійного наближення (рис. 12.6 (*б*)) [274]. Ми не встановлювали загальної закономірності, наскільки ця залежність має фундаментальну основу і проявляється в інших випадках.

Поширення пошарових профілів концентрації σ^2_{int} і σ^2_{dif} псевдомаркера при різних температурах були отримані згідно формул часових моментів (12.6) – (12.8), де функції $C_{dif,int}(0,V^f\mathrm{t})$ були розраховані, відповідно, за результатами розв'язання інтегро-диференціального рівняння іонного перемішування та його дифузійного наближення.

Поширення псевдомаркера σ^2_{cct}, який являвся дельта-функцією на початку бомбардування і був розташований на дальній межі області перемішування може бути оцінено згідно "сходинкового" наближення для значення коефіцієнта іонного перемішування [308]. Тут однорідний коефіцієнт іонного перемішування оцінювався згідно середньоарифметичного значення пошарових коефіцієнтів перемішування $D_i(x_i)$), що моделювалися методом молекулярної динаміки у всій області перемішування L, значення якої також наведені в таблиці 12.2. Кількість пошарових значень $D_i(x_i)$, що враховувалися у виразі (12.9) оцінювалася згідно критерію значення $D_i(x_i)$ по відношенню до максимального значення пошарового коефіцієнта іонного перемішування $D_{max}/D(L+d) < 10$. Слід зазначити, що головний терм $2LD/V_f$ не залежить від кількості прошарків, що беруть участь у розрахунку однорідного коефіцієнта перемішування

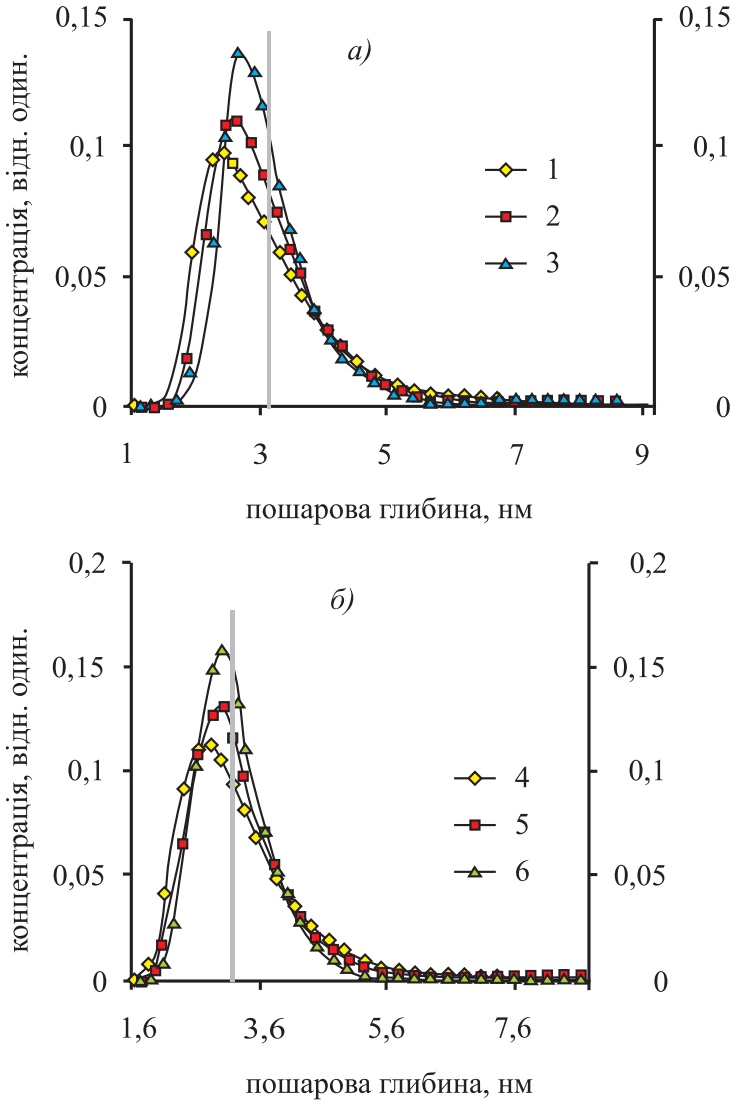


Рис. 12.6. Розрахунок пошарового профілювання у випадку однокомпонентної системи Cu(100) з псевдоізотопним прошарком товщиною в один моноатомний прошарок при бомбардуванні іонами Ar з енергією 100 еВ і температурами 0, 300 і 500 К (відповідно, криві *1*- *6*). *а*) Інтегро-диференціальне рівняння ІП; *б*) дифузійне наближення.

D. Результати обчислення поширень σ^2_{cct}, σ^2_{int} і σ^2_{dif} представлені для порівняння в таблиці 12.2. Розрахункові значення σ^2_{cct} і σ^2_{dif} є подібними і показують зменшення поширення псевдомаркера з температурою кристала. Така ж тенденція має місце і для σ^2_{int}, хоч ці величини являються значно більшими. Задовільна взаємна відповід-

ність значень σ^2_{cct} і σ^2_{dif} дає можливість пояснити якісно зменшення поширення профілю концентрації псевдомаркера з температурою.

Значне зменшення поширення профілю σ^2 при температурі 300 К порівняно з випадком моделювання при температурі 0 К відбувається завдяки зростанню коефіцієнта розпилення Y і, відповідно, швидкості поверхні V_f, що розпилюється, практично, в два рази, незважаючи, при цьому, на деяке незначне збільшення коефіцієнта іонного перемішування D і середньоквадратичного зміщення атомів у напрямку [100] R^2_x із зростанням температури (див. таблицю 12.2). Додаткове зменшення поширення профілю σ^2 при температурі 500 К порівняно з 300 К пов'язане, головним чином, зі зменшенням області перемішування L (див. таблицю (12.2) і значним зменшенням коефіцієнтів D_i з глибиною кристала при 500 К. Коефіцієнти розпилення і, відповідно, швидкість V_f також значно змінюються. Сильне зростання загального середньоквадратичного зміщення атомів R^2 відбувається за рахунок збільшення значення бічного компонента середньоквадратичного зміщення - R^2_{yz}, але не за рахунок збільшення R^2_x. Зростання R^2_{yz} відбувається також завдяки значним переміщенням ад-атомів по поверхні, що бомбардується, при підвищених температурах кристала.

Різні варіації параметрів при різних температурах і енергії іонів Ar 100 еВ дають верхню межу оцінки (12.6) - 1,5 нм^2 при кількості атомів віддачі $N_A = 2,0$ атомів/іон згідно формули Кінчина-Піза [285]. Коефіцієнт розпилення був оцінений як 0,5 атомів/іон. Така оцінка, згідно формули Андерсена непогано описує порядок, але, в цілому, значно більша, порівняно з нашими оцінками, що були отримані шляхом молекулярно-динамічного моделювання. Слід, однак зазначити, що оцінка Андерсеном середнього переміщення каскадного атома R^2_A виглядає дещо завищеною ([301] $\sim 1,0$ нм для усіх металів), зокрема в низькоенергетичних каскадах.

Інша аналітична оцінка поширення профілю для нормального бомбардування була запропонована Залмом (Zalm) і Вріземою (Vriezema) [330]:

У випадку кристала Cu, U_0=H_{coh}, де H_{coh}= 3,5 еВ. Оцінка поширення дельта-профілю згідно з [330] дорівнює σ^2_{zv} = 30 – 60 A^2, що трохи менше, ніж σ^2_{int} при температурі 300 К. Таким чином, результати молекулярно-динамічного моделювання досить добре відповідають

аналітичним чисельним оцінкам згідно формул Андерсена, а також Залма і Вріземи, між якими вони знаходяться.

Середньоквадратичне зміщення атомів у каскадах незначним чином збільшується із зростанням температури від 0 К до 300 К, але в інтервалі температур між 300 К і 500 К спостерігається значне збільшення, що видно з даних таблиці 12.2. Збільшення середньоквадратичного зміщення на $\sim 15\%$ від 0 К до 300 К може бути віднесене за рахунок зростання активності переміщень вакансій в металах із збільшенням температури. Значне зростання середньоквадратичного зміщення при температурі 500 К супроводжується зменшенням кількості стабільних міжвузлових атомів, оскільки вони рекомбінують з вакансіями завдяки зростанню їх мобільності і критичному зменшенню довжини послідовностей атомних зіткнень заміщення при температурі 500 К. Крім того, зростання кількості ад-атомів і середньоквадратичного зміщення атомів може бути пов'язане зі збільшенням компонента середньоквадратичного зміщення в бічних напрямках R_{yz}^2 за рахунок переміщення ад-атомів по поверхні твердого тіла, що може бути інтерпретовано, як внесок елементарних актів поверхневої дифузії ад-атомів при високій температурі. З іншого боку, зростання бічних переміщень R_{yz}^2 не впливає безпосередньо на ефект перемішування в напрямку [100].

12.3.6 Каскадні переміщення в Cu поблизу від порогу розпилення.

Переміщення при температурі кристала 0 К. У роботі [276] були розглянуті атомні переміщення в кристалі Cu(100) при нормальному бомбардуванні іонами Ar з енергіями 25, 40 і 50 еВ і нульовій температурі кристала. На рис. 12.7 подані часові залежності кількості атомів, що залишили свої початкові комірки Вігнера-Зейтца N_{ws} в процесі еволюції каскаду. Видно, що випадкам бомбардування міді іонами Ar і Xe відповідають два різновиди кривих. При бомбардуванні кристала міді іонами Ar, максимуми N_{ws} у момент часу $\sim 0,25$ пс були помітно більшими ніж значення функції N_{ws} до початку стадії охолодження каскаду (~ 2 пс), порівняно з випадком бомбардування кристала іонами Xe. Це пов'язано зі значною різницею мас іона Xe і атома Cu, що в процесі гальмування іона,

спричиняє до передачі енергії від іона Xe більшому числу атомів мішені, ніж у випадку бомбардування іонами Ar.

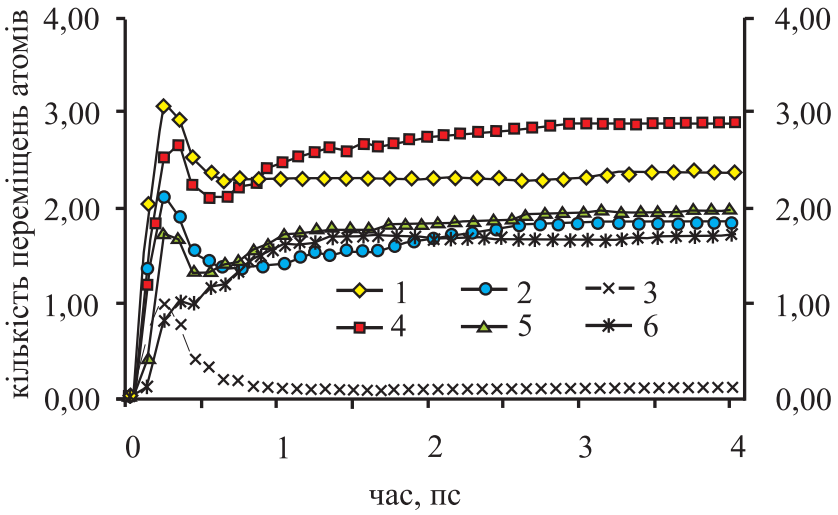


Рис. 12.7. Залежність кількості атомів, що залишили свої початкові комірки Вігнера-Зейтца в кристалі Cu(100) при температурі 0 K від часу еволюції каскаду при бомбардуванні іонами Ar і Xe з енергіями 25, 40 і 50 еВ: *1* - 50 еВ (Ar), *2* - 40 еВ (Ar), *3* - 25 еВ (Ar), *4* - 50 еВ (Xe), *5* - 40 еВ (Xe), *6* - 25 еВ (Xe) [276].

Як наслідок, менше число атомів Cu при бомбардуванні кристала іонами Xe одержують необхідну енергію для переміщення в сусідні комірки у початковий період розвитку каскаду. У випадку бомбардування іонами Xe з енергією 25 еВ, локальний максимум в області $\sim 0,25$ пс, практично, відсутній і майже монотонне зростання (крім незначного максимуму в інтервалі 1 - 2 пс) функції N_{ws} спостерігається аж до її виходу на насичення після 2 пс еволюції каскаду. Для обох типів іонів має місце зростання кількості переміщень атомів у каскадах зі збільшенням енергії бомбардування, принаймні до стадії охолодження каскаду. При цьому, різниця між випадками бомбардування мішені іонами з різними енергіями може бути незначною. Так наприклад, при бомбардуванні міді іонами Xe з енергіями 25 і 40 еВ різниця в значеннях функції N_{ws} на стадії охолодження каскаду становить $\sim 0,25$ переміщень/іон. Слід зазначити, що у випадку енергії 25 еВ, іони Xe викликають значно більше переміщень атомів у каскаді, ніж іони Ar. При цьому, значна їх частина відбувається

всередині кристала, тоді як іони Ar викликають переміщення атомів тільки з першого атомного прошарку в ад-прошарок.

У таблиці 12.3 наведені значення усереднених по кількості випробувань компонентів середньоквадратичного зміщення атомів у каскадах після 4 пс еволюції при різних умовах бомбардування. У цілому, середньоквадратичне зміщення атомів у каскадах R^2, ініційованих іонами Ar з енергіями 40 і 50 еВ в 1,6 - 1,8 разів більше, ніж у каскадах, ініційованих іонами Xe, тоді як при енергії 25 еВ спостерігається протилежна залежність. Це пов'язано з генерацією іонами Ar з енергією 25 еВ тільки атомних переміщень з першого атомного прошарку в ад-прошарок і повною відсутністю переміщень атомів всередині кристала, які, в свою чергу, спостерігалися при бомбардуванні міді іонами Xe з такою самою енергією. З цієї ж причини, середньоквадратичне зміщення атомів у напрямку [100] R_x^2 при енергії 25 еВ було значно більшим для іонів Xe, тоді як при енергії 40 і 50 еВ розходження в значеннях R_x^2 виявилися менш значними.

Істотні розходження між переміщеннями атомів у каскадах ініційованих іонами Ar і Xe, як видно з таблиці 12.3, мають місце також для бічних зміщень ад-атомів $R_{yz,ad}^2$ відносно напрямку [100], що неможливо пояснити меншою кількістю ад-атомів, які генеруються іонами Xe, оскільки розходження в бічних зміщеннях занадто значне. Для початкової енергії іонів 25 еВ, кількості ад-атомів, що генеруються іонами Ar і Xe, практично, однакові. Очевидно, у випадку бомбардування міді іонами Xe, ад-атоми одержують мен-

Табл. 12.3. атомів віддачі в кристалі Cu(1 0 0) іонами Ar і Xe при 0 К

Енергія іона		R^2, нм^2	R_x^2, нм^2	$R_{x,ad}^2$, нм^2	$R_{yz,ad}^2$, нм^2
Ar	50 еВ	0,4	0,15	0,01	0,2
	40 еВ	0,27	0,1	0,01	0,15
	25 еВ	0,04	0,004	0,004	0,03
Xe	50 еВ	0,25	0,17	0,007	0,006
	40 еВ	0,17	0,1	0,003	0,002
	25 еВ	0,15	0,1	0,003	0,002

Табл. 12.4. Кількість атомних переміщень уздовж напрямку [100]

	50eB,Ar	40eB,Ar	25eB,Ar	50eB,Xe	40eB,Xe	25eB,Xe
1	1,1	1,15	0,0	1,64	1,16	1,1
2	0,75	0,4	0,0	0,86	0,65	0,6
1(зв)	0,4	0,7	0,0	1,0	0,6	0,5
2(зв)	0,02	0,0	0,0	0,04	0,01	0,01
L_{eff}	9	7	0	11	11	9

1 - переміщення з прошарку n в $n+1$ (або $n-1$) довжиною $d/2$.
2 - переміщення з прошарку n в $n+2$ (або $n-2$) довжиною d.
1(зв) - переміщення з прошарку n в $n-1$ (до поверхні) довжиною $d/2$.
2(зв) - переміщення з прошарку n в $n-2$ (до поверхні) довжиною d.
L_{eff} - ефективний розмір каскаду (в прошарках $d/2$ у напрямку [100]).

шу енергію, у порівнянні з випадком бомбардування мішені іонами Ar. Це також може бути викликане тим, що ксенон, практично, не втрачає енергію в ад-прошарку на відміну від аргону. Переміщення ж атомів всередині кристала в бічних напрямках без врахування переміщень ад-атомів відрізняються неістотно, за винятком випадку енергії іонів 25 еВ. У таблиці 12.4 наведені значення сумарних переміщень атомів у x-напрямку після 4 пс еволюції каскаду в розрахунку на один іон. Дані таблиці 12.4 показують, що іон Xe створює більший ефект перемішування уздовж початкового напрямку іонного потоку при усіх енергіях бомбардування порівняно з Ar. У випадку Ar, зниження енергії іонів з 50 еВ до 40 еВ призводить до зменшення кількості довгих переміщень атомів типу 2 майже в два рази, тоді як кількість коротких переміщень типу 1 залишається, практично, без зміни. Несподіваним виявилося значне збільшення кількості зворотних коротких переміщень атомів до поверхні зі зниженням енергії іонів Ar від 50 до 40 еВ, що може бути пов'язано зі зниженням ймовірності виникнення послідовності атомних зіткнень заміщення від поверхні в глибину кристала. У випадку бомбардування іонами Xe, кількість коротких і довгих переміщень при енергіях 40 еВ і 25 еВ залишається, практично, без зміни. При енергії іонів Xe 50 еВ, кількості коротких і довгих переміщень, а також зворотних переміщень до поверхні кристала, помітно більші в порівнянні з випадками енергій іонів 40 і 25 еВ. Наведені в таблиці 12.4 дані

про глибину поширення каскадів у кристалі міді показують, що у випадку бомбардування мідної мішені іонами Xe, глибини поширення каскаду, а отже, і перемішування являються більшими, ніж у випадку бомбардування іонами Ar. Зі зменшенням енергії іонів ця різниця зростає. При цьому, атомні переміщення можуть бути результатом як випадкових зіткнень, так і фрагментами послідовностей атомних зіткнень заміщення в напрямках <110> і [100], супроводжуваних випадковими або спрямованими коливаннями атомів ґратки [282]. Отримані дані про глибину розвитку каскадів зіткнень при таких низьких енергіях бомбардування непогано якісно узгоджуються з іншими результатами молекулярно-динамічного моделювання, наприклад для кристалів кремнію та германію [299, 300], що бомбардуються іонами Ar з енергіями 25 - 200 еВ.

Переміщення в кристалі Cu при температурі 300 К. У роботі [324] були розглянуті атомні переміщення в кристалі Cu(100) при нормальному бомбардуванні іонами Ar з енергією 25 - 50 еВ і температурі кристала 300 К. На рис. 12.8 наведені залежності кількості атомів N_{ws}, що залишили свої комірки Вігнера-Зейтца від часу розвитку каскаду. Різниця між кривими N_{ws} для Ar і Xe детермінується співвідношенням висоти максимуму, розташованого в інтервалі часу до 1 пс і значень функції N_{ws} після 2,5 пс. У випадку іона Ar, висота максимуму є помітно більшою значень функції в області насичення, тоді як для іона Xe, ці величини відрізняються неістотно. Падаючий на поверхню кристала іон Xe передає енергію атомам Cu меншими частками у порівнянні з іоном Ar. Тому, у випадку Ar, ймовірність первинного атома віддачі залишити свою комірку вище, ніж у випадку іона Xe, з чим і пов'язане розходження форм кривих N_{ws}. Як видно з таблиці, кількість атомів, що залишили свої комірки після 4 пс еволюції каскадів не залежить від типу іона для енергій 40 і 50 еВ. При 25 еВ, відношення значень функції N_{ws} для іонів Ar і Xe N_{ws}(Xe) $\div N_{ws}$(Ar) $\approx$ 3,5, що є наслідком відсутності переміщень атомів у об'ємі кристала при його бомбардуванні іонами Ar.

У таблиці 12.5 наведені компоненти середньоквадратичного зміщення атомів уздовж напрямку [100] з врахуванням ад-атомів - R_x^2, тільки ад-атомів - $R_{x,ad}^2$, а також зміщень ад-атомів у бічних на-

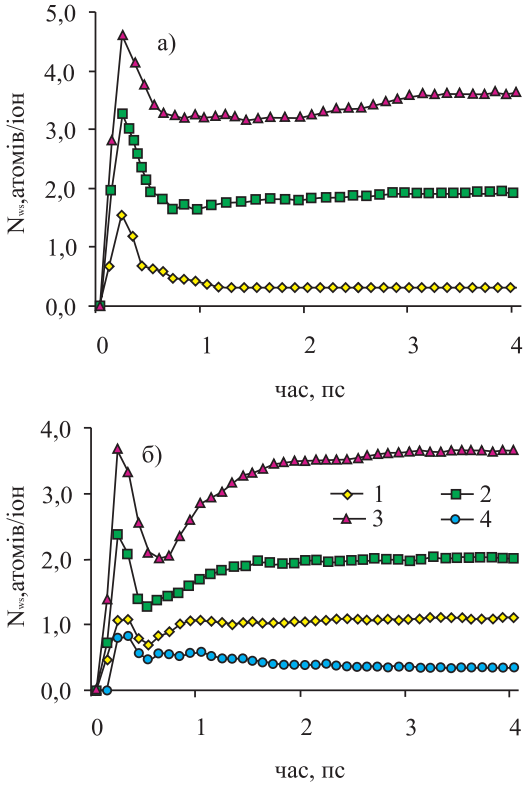


Рис. 12.8. Залежність кількості атомів, що залишили свої комірки Вігнера-Зейтца в кристалі Cu(100) при температурі 300 К від часу розвитку каскаду при бомбардуванні іонами *а*) Ar, *б*) Xe з енергіями *1* - 25, *2* - 40, *3* - 50 і *4* - 15 еВ [324].

прямках відносно напрямку [100] - $R^2_{yz,ad}$. Видно, що R^2 більше у випадку іонів Ar при енергіях 40 і 50 еВ. При енергії іонів 25 еВ, різниця між величинами R^2 для іонів Ar і Xe є незначною. Коефіцієнт перемішування $D \sim (R^2_x - R^2_{x,ad})$ у напрямку [100], в 1,2 - 1,5 рази більший для іонів Xe, за винятком випадку енергії іона 25 еВ. Розходження між значеннями $R^2_{x,ad}$ для іонів Ar і Xe визначаються кількістю ад-атомів, яких більше у випадку іонів Ar. Дані таблиці 12.5 показують значну різницю між значеннями $R^2_{yz,ad}$ для іонів Ar і Xe, яка пов'язана з різною ефективністю передачі енергії від іона атомам мішені, а також з меншими пружними втратами енергії іонів Xe у першому прошарку, якщо враховувати втрати енергії в ад-прошарку, як частина втрат в першому прошарку. При падінні іона Xe, атоми Cu, переходячи до ад-прошарку, одержують меншу

Табл. 12.5. СКЗ (нм^2) атомів у каскаді і кількість переміщень атомів N_{ws}

Тип иона	Енергія иона	R^2	R^2_x	$R^2_{x,ad}$	$R^2_{yz,ad}$	N_{ws}
Ar	50 еВ	0,45	0,15	0,015	0,2	0,04
Xe		0,3	0,2	0,01	0,01	0,04
Ar	40 еВ	0,2	0,1	0,01	0,10	0,02
Xe		0,15	0,10	0,003	0,005	0,02
Ar	25 еВ	0,05	0,007	0,007	0,05	0,003
Xe		0,08	0,05	0,003	0,004	0,01
Xe	15 еВ	0,03	0,01	0,003	0,01	0,004

енергію і демонструють, відповідно, менший розкид по поверхні. Після 0,2 - 0,3 пс з початку каскаду, максимальна кінетична енергія атомів віддачі стає меншою за 1 еВ. При цьому, для обох іонів з енергіями 40 і 50 еВ протягом термічної стадії ($\sim (0,2-4,0)$ [276] відбувається зростання R^2 в 1,1 - 1,5 раза, тоді як R^2_x залишалося незмінним або зменшувалося. Нормальні переміщення ад-атомів $R^2_{x,ad}$ зменшуються в 2 - 4 рази у випадку іонів Ar і зростають у 3 - 6 разів у випадку іонів Xe, що пов'язано з різною швидкістю розвитку початкової стадії каскаду. Бічні зміщення $R^2_{yz,ad}$ зростають для обох іонів у 2 - 10 разів. Зростання середньоквадратичного зміщення атомів на цьому етапі відбувається, головним чином, за рахунок бічних зміщень ад-атомів для випадку іонів Ar, а також бічних і нормальних зміщень ад-атомів для іонів Xe. У випадках іонів Ar з енергією 25 еВ і Xe з енергією 15 еВ на термічній стадії каскаду середньоквадратичне зміщення атомів майже не змінюється через взаємну компенсацію R^2_x, що зменшується в 6 разів для іонів Ar і в 2,5 рази для іонів Xe (релаксація кристалу) і відповідного збільшення $R^2_{yz,ad}$ (ад-атоми продовжують віддалятися від місця народження). Компонент $R^2_{x,ad}$ зменшується у випадку іонів Ar і зростає у випадку іонів Xe. Для іонів Xe з енергією 25 еВ зміщення R^2 зростає в 1,2 рази за рахунок збільшення компонента ад-атомів $R^2_{yz,ad}$, тоді як компонент R^2_x мало змінюється. У таблиці 12.6 наведені кількості коротких, довжиною $d/2$ (1) і довгих, довжиною d (2) переміщень атомів у каскадах уздовж напрямку [100], за винятком переміщення з об'єму кристала до його поверхні в розрахунку на один іон, а також кількості коротких (1(зв)) і довгих (2(зв)) пере-

міщень атомів з об'єму кристала до поверхні після 4 пс еволюції каскаду. Переміщення атомів до ад-прошарку в таблиці 12.6 не враховувалися. При усіх енергіях, у каскадах, викликаних іонами Xe, відбувається більша кількість переміщень атомів уздовж напрямку [100], що пов'язано з більшим перерізом зіткнень іона Xe порівняно з іоном Ar. Виняток складає тип переміщень 2(зв), що має недостатню для аналізу статистику і тип 2 при енергії іона 50 еВ, для якого іони Ar і Xe показали майже ідентичні результати. Внесок переміщень типу 2 в іонне перемішування у випадку іонів Ar являється більшим, ніж внесок переміщень типу 1. Для іонів Xe внески обох типів переміщень у перемішування приблизно однакові при енергіях 40 еВ і 50 еВ, тоді як при енергії іона 25 еВ домінують переміщення типу 1. При енергії іонів 15 еВ спостерігалися тільки взаємні переміщення типу 1 між першим і другим атомними прошарками. Іони Xe викликають у 2 - 3 рази більше переміщень атомів типу 1(зв) при енергіях 40 і 50 еВ у порівнянні з іонами Ar, що пов'язується з більш глибоким проникненням іонів Xe у кристал Cu і його зворотним рухом у кристалі до поверхні. Порівняння кількості переміщень з прошарку в прошарок у напрямку [100] з відповідними значеннями функції N_{ws} показує, що для іонів Ar, кількість чисто бічних переміщень атомів відносно напрямку [100] без врахування ад-атомів складає 20% при 50 еВ, 10% при 40 еВ і 7% при 25 еВ від загальної кількості переміщень атомів, тоді як для Xe ці величини дорівнюють, відповідно, 5%, 1% і менше 1%, що пов'язано з більшим перерізом зіткнення іона Xe порівняно з іоном Ar. Цей результат також є непрямим поясненням причини утворення більшої кількості ад-атомів у випадку іонів Ar, оскільки чисто бічні приповерхневі переміщення можуть викликати наступні переміщення атомів з першого прошарку до ад-прошарку. При енергії іонів 15 еВ (випадок Xe) не спостерігалося переміщень атомів у чисто бічних напрямках. Для енергій іонів 40 - 50 еВ, послідовності атомних зіткнень заміщення в напрямку [100], які порівняно з послідовностями у напрямках <110> , є енергетично більш вигідними у кристалах Cu, роблять тільки 1-2 кроки і другий крок являється в 3 - 5 разів менш ймовірний ніж перший. Не зважаючи на енергетичні міркування, частіше, як показало моделювання в Cu, переміщення атомів, включаючи окремі атомні переміщення, відбуваються в напрямках

типу <110>, що свідчить про існування у каскаді, поряд з послідовностями зіткнень заміщення, значного відсотку переміщень згідно інших механізмів.

12.4 Атомні каскадні переміщення в Ni і Al при температурі 0 К

Середньоквадратичне зміщення атомів віддачі в кристалах Al і Ni у різних напрямках наведене у таблиці 12.7. Як видно з наведених даних, середньоквадратичне зміщення атомів віддачі в кристалі Ni виявилося приблизно в три рази меншим ніж у кристалі Al, а також трохи меншим ніж при аналогічних умовах бомбардування в кристалі Cu (див. підрозділ 12.2.1 і таблицю 12.1).

Кількість атомних переміщень N_{ws} демонструє якісно таку ж тенденцію: функція N_{ws} в кристалі Ni, практично, в два рази менша, ніж у кристалі Al. Менша активність переміщень атомів у кристалі Ni порівняно з кристалом Al добре корелює з величинами відповідних *енергій когезії* (3,3 еВ для Al і 4,4 еВ для Ni, що знаходиться у відповідності до відомих літературних даних [223]) [282, 316]. Зменшення перемішування і генерації дефектів із зростанням енергії когезії обговорювалося і раніше, наприклад у [296], для значно більших енергій бомбардування. Однак, з іншого боку, енергія когезії Cu - 3,4 еВ є ближчою до енергії когезії кристала Al ніж Ni. У

Табл. 12.6. Кількість переміщень атомів у каскаді уздовж напрямку [100]

	Ar			Xe			
Тип переміщення	50 еВ	40 еВ	25 еВ	50 еВ	40еВ	25 еВ	15 еВ
1	1,8	1,0	0,0	2,6	1,4	0,85	0,2
2	0,6	0,3	0,0	0,7	0,45	0,15	0,0
1(зв)	0,6	0,4	0,0	1,6	0,8	0,5	0,1
2(зв)	0,02	0,01	0,0	0,07	0,04	0,01	0,0
L_{eff}	9	9	0,0	8	8	6	2

Табл. 12.7. СКЗ (нм^2) у Al і Ni при бомбардуванні іонами 100 еВ Ar і температурі 0 К

Кристали	R^2	R^2_x	$R^2_{x,ad}$	$R^2_{yz,ad}$	N_{ws}
Ni	0,7	0,3	0,03	0,3	6,0
Al	2,2	1,1	0,1	0,3	13,0

випадку кристала Cu, модельовані значення середньоквадратичного зміщення атомів були більш близькими до випадку кристала Ni ніж до кристала Al. Таким чином, зокрема для кристалів Cu, Ni і Al нема кореляції з енергіями когезії при низьких енергіях бомбардування, про що раніше повідомлялося в [296] на основі експериментальних даних. Це підтримує версію про відсутність термічних піків у каскадах при таких низьких енергіях бомбардування, зокрема в Ni. Додаткові моделювання для мішені псевдо-Al з масою атомів, що дорівнює атомній масі Ni, показують результати для середньоквадратичного зміщення, які є близькими до реального кристала Al, демонструючи, таким чином, практичну незалежність цього параметра від маси атомів мішені.

Абсолютний внесок ад-атомів у загальне середньоквадратичне зміщення атомів віддачі являється неістотно більшим у кристалі Al порівняно з Ni, але відносний внесок ад-атомів у загальне середньоквадратичне зміщення атомів являється в два рази більшим у кристалі Ni (відповідно, 40% і 20%, див. таблицю 12.7. Бічний компонент $R^2_{yz,ad}$ ад-атомів не дуже відрізняється в кристалах Ni і Al, тоді як нормальний компонент середньоквадратичного зміщення $R^2_{x,ad}$ ад-атомів Al значно більший, ніж $R^2_{x,ad}$ для кристала Ni, завдяки більшій кількості ад-атомів і тому, що атоми з більших глибин кристала Al можуть стати ад-атомами. У кристалі Ni бічні зміщення атомів віддачі без врахування внеску ад-атомів складають 20% від загального середньоквадратичного зміщення атомів у каскаді, тоді як у Al це значення складає $\sim 40\%$. Таким чином, у кристалі Ni головний внесок у внутрішню частку середньоквадратичного зміщення атомів віддачі вносять нормальні до поверхні зміщення атомів, тоді як у кристалі Al внески бічних і нормальних до поверхні внутрішніх переміщень мало відрізняються між собою і являються домінуючими. Часові залежності різних компонентів загального се-

редньоквадратичного зміщення, а також N_{ws} для Ni і Al наведені на рис.12.9 (а,б). Повна релаксація обох кристалів Al і Ni наступає після 1,5 - 2,0 пс еволюції каскаду. Максимальні значення середньоквадратичного зміщення атомів віддачі для обох кристалів на ранніх стадіях еволюції каскаду тільки неістотно ($\sim 6\%$) більші, ніж кінцеві відповідно стабільні значення загального середньоквадратичного зміщення. Максимум еволюції кількості атомних стрибків N_{ws} має місце після 0,2 пс у кристалі Ni і після 0,5 пс у кристалі Al. 70% атомів Ni і 90% атомів Al, що залишили свої початкові комірки у кристалах, не повертаються до них після закінчення каскаду.

Таким чином, у Ni проявляється сильніша тенденція повернення атомів до своїх початкових комірок, що збігається з більшою енергією зв'язку атомів у кристалі Ni. При цьому, загальне значення середньоквадратичного зміщення атомів віддачі не демонструє значного зменшення величин, показуючи, що зменшення N_{ws} компенсується додатковими зміщеннями ад-атомів. Як уже говорилося вище, при енергіях бомбардуючих іонів 100 еВ і менше, послідовності атомних зіткнень заміщення є головним транспортним механізмом перенесення маси і енергії в низькоенергетичних атомних каскадах. Для кристалів Al і Ni існує суттєва різниця в реалізації цього механізму. На рис. 12.10(*а,б*) наведені усереднені переміщення атомів у кристалах Ni і Al у напрямках "до поверхні"і "від поверхні"з одного атомного прошарку в інший. Послідовності атомних зіткнень заміщення в напрямках <110> навколо напрямку [100] характеризуються атомними переміщеннями з прошарку n в прошарок $n+1$ у кожному атомному прошарку n. Такі переміщення спостерігаються в обох кристалах Al і Ni і показані лінією на рис. 12.10. Послідовності атомних зіткнень заміщення у напрямку [100] характеризуються переміщеннями з атомного прошарку n до прошарку $n+2$. Відповідні атомні переміщення, що проявляються, як зміна високих і низьких елементів діаграми від прошарку до прошарку також показані на рис. 12.10. Послідовності атомних зіткнень заміщення в напрямку [111] в Ni повинні проявлятися аналогічним чином, але ймовірність їх появи значно менша ніж послідовностей в напрямку [100] завдяки значній пороговій енергії зміщення E_d в напрямку [111] для кристала Ni. Ці висновки також мають оціночний характер, оскільки у нашій молекулярно-динамічній програмі

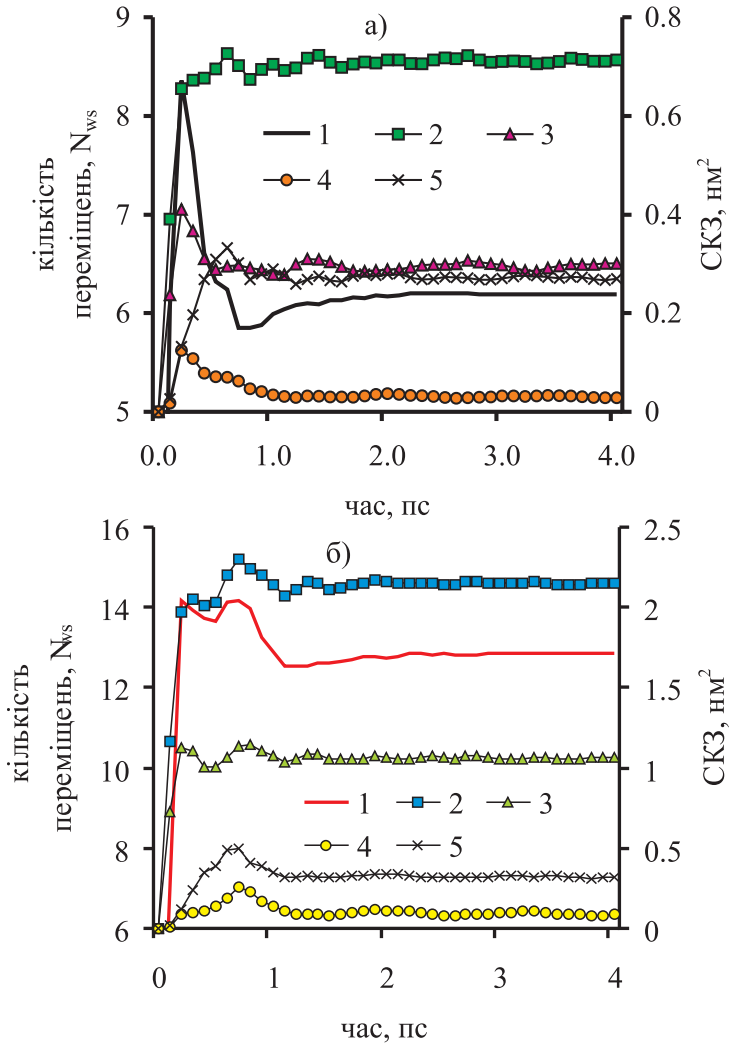


Рис. 12.9. Залежності компонентів СКЗ, а також кількості атомних переміщень N_{ws} у каскадах для кристалів *а*) Ni і *б*) Al від часу розвитку каскаду. Криві: *1* - кількість стрибків N_{ws}, *2* - СКЗ, *3* - СКЗ у напрямку [100], *4* - СКЗ ад-атомів у напрямку [100], *5* - СКЗ ад-атомів у бічних напрямках. Енергія іонів Ar - 100 еВ, температура кристала 0 К [282].

послідовності атомних зіткнень заміщення спеціально не ідентифікувалися відносно напрямку розповсюдження, і, таким чином, не кожний атомний стрибок, обов'язково повинен був бути складовою частиною послідовності атомних зіткнень заміщення.

Однак, ці висновки підтримуються даними для середньоквадратичних зміщень атомів віддачі, оскільки було встановлено, що нор-

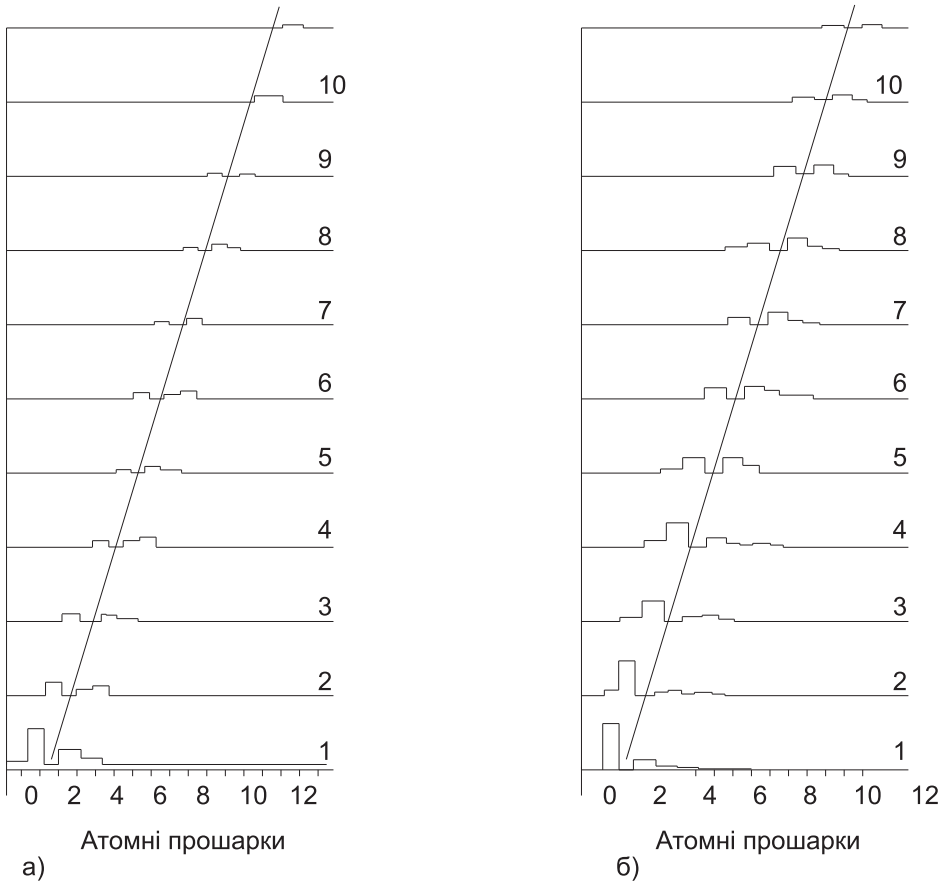


Рис. 12.10. Переміщення атомів у кристалах *а*) Ni і *б*) Al у напрямку [100] з прошарку в прошарок. Енергія бомбардуючих іонів Ar - 100 еВ, температура кристала 0 К. По вертикалі показані номери атомних прошарків, з яких переміщаються атоми [282].

мальний до поверхні компонент зміщень R_x^2 без врахування внеску ад-атомів у кристалі Ni дає $\sim 35\%$ внеску в загальне середньоквадратичне зміщення атомів віддачі. У цілому ж, дані, наведені на рис. 12.10 підтверджують значно більшу активність переміщень атомів віддачі в Al порівняно з Ni. Порівняння атомних переміщень у кристалах Al і Ni на рис. 12.10 показує, що ймовірність зворотних переміщень у напрямку до поверхні протягом атомного каскаду значно більша в кристалі Al ніж у кристалі Ni. Велика кількість зворотних переміщень у Al може забезпечуватися гвинтовими послідовностями атомних зіткнень заміщення, що мали початковий напрямок <110> [322]. Послідовності атомних зіткнень заміщення можуть

бути також причиною атомних переміщень з глибини кристала до її поверхні. Цей механізм виглядає реалістичним в Al, оскільки порогова енергія зміщення атома E_d в напрямку <110> дорівнює 6 еВ. Для енергій, що розглядаються, області перемішування є більшими, ніж відповідні глибини проникнення іонів у кристал, що видно з рис. 12.10. Особливо це стосується кристала Ni. На значну різницю між областями проникнення іонів і іонного перемішування при низьких енергіях іонів було звернуто також увагу в роботі [331]. З рис. 12.10 видно також, що в Al кількість атомних переміщень з першого атомного прошарку в глибину кристала менша, ніж навпаки (різниця дорівнює 0,30 атомів/іон), тоді як у кристалі Ni має місце протилежна залежність (різниця кількості переміщених атомів складає - 0,30 атоми/іон). Ця різниця в приповерхневих переміщеннях у Ni і Al найбільш ймовірно пов'язана з більш глибоким проникненням іонів Ar у кристал Al ніж у кристал Ni і тим, що приблизно 20% бомбардуючих іонів зупиняються в кристалі Al в 4 - 5-му атомних прошарках, тоді як більшість іонів Ar відбиваються від поверхні кристала Ni. При цьому, іони Ar в Al можуть бути причиною додаткової напруженості гратки, що і призводить до виникнення потоку атомів з об'єму кристала Al до його поверхні в процесі розвитку каскаду.

12.5 Каскадні переміщення атомів в Ni/Al і Al/Ni при температурі 0 К

12.5.1 Двошарова система Al/Ni

Матриця атомних переміщень у двошаровій системі Al/Ni при бомбардуванні іонами Ar з енергією 100 еВ наведена на рис. 11.19(a). Сума атомних переміщень з першого атомного (Al) прошарку в підкладинку (Ni), в ад-прошарок, а також атомів, що були розпилені за один каскад, дорівнює 5.5 переміщень/іон. З іншого боку, N_{ws} атомів Al становить 13.0 переміщень/іон, що наведено в таблиці 12.8. Таким чином, значна кількість атомних переміщень з одної комірки Вігнера-Зейтца до іншої, повинна відбуватися у першому атомному прошарку паралельно поверхні, що бомбардується. При-

близно два атоми Al за один каскад переміщуються до підкладинки. Аналогічна величина в однокомпонентних матеріалах і псевдоізотопних системах в $\sim 2,5$ рази менше, за винятком тільки двошарової системи Ni/Al, що видно на рис. 11.19(*б*). Кількість переміщень з першого атомного прошарку до ад-прошарку в Al/Ni дорівнює 3,0 атомів/іон, що є найвищим значенням для кількості атомних переміщень у ад-прошарок серед усіх розглянутих систем. У псевдоізотопній системі Al/Ni(Ni), спостерігалися значно менші величини атомних переміщень. Таким чином, велика активність переміщень атомів Al у системі Al/Ni не може бути пояснена тільки різницею атомних мас Al і Ni.

Процедура розрахунку загальної потенціальної енергії кристала для різного атомного оточення була використана для пояснення високої активності переміщення приповерхневих атомів у двошаровій системі Al/Ni [282]. Потенціальна енергія ідеального кристала (без дефектів) була порівняна з потенціальною енергією системи, де n поверхневих найближчих сусідніх атомів з першого атомного прошарку взаємно заміщені n найближчими сусідніми атомами з другого атомного прошарку. Розрахунки були виконані для n = 1, 2, 3 без врахування релаксації ґратки. Була отримана наступна різниця потенціальних енергій кристалів, відповідно: -0,6; -1,1 і -1,65 еВ. Ці результати показали, що обмін атомами першого прошарку (Al) з атомами підкладинки (Ni) являється енергетично вигідним для двошарової системи Al/Ni. У свою чергу, бомбардуючі іони активізують цей обмінний процес загального зниження потенціальної енергії двошарової системи за рахунок привнесеної ними енергії. Велика кількість ад-атомів у Al/Ni (3,0 ад-атомів/іон) формується завдяки низькій поверхневій енергії зв'язку і значним енергетичним втратам іонів Ar у першому прошарку двошарової системи Al/Ni. Інша причина полягає в тому, що атоми Al розташовані на поверхні кристала Ni з відносно важкими атомами [282]. Значна генерація ад-атомів спостерігалася також в однокомпонентному Al завдяки низькій поверхневій енергії, але максимум енергетичних втрат у кристалі Al був розташований в другому атомному прошарку, що впливає таким чином, що кількість ад-атомів у кристалі Al все ж менша, ніж у двошаровій системі Al/Ni. Пряма залежність генерації ад-атомів від поверхневої енергії зв'язку і енергетичних

Табл. 12.8. СКЗ атомів (нм^2) в Al/Ni, Ni/Al, Al/Ni(Ni), Ni/Al(Al) при 100 еВ Ar, 0 К

Системи	R^2	R^2_x	$R^2_{x,ad}$	$R^2_{yz,ad}$	N_{ws}
Al/Ni					
Al атоми	1,0	0,2	0,1	0,4	13,0
Ni атоми	0,4	0,17	0,005	0,003	6,0
Al/Ni(Ni)					
Al атоми	0,4	0,07	0,03	0,03	2,6
Ni атоми	0,3	0,2	0,0025	0,001	4,0
Ni/Al					
Ni атоми	1,2	0,5	0,01	0,10	9,0
Al атоми	2,0	1,0	0,25	0,08	19,0
Ni/Al(Al)					
Ni атоми	1,0	0,3	0,05	0,5	3,5
Al атоми	1,5	0,8	0,02	0,01	10,0

втрат іона в першому прошарку підтверджується додатковими модельними розрахунками, що були виконані для псевдоізотопної системи Al/Ni(Al). У цьому випадку, кристал описувався потенціалом Al, але атоми підкладинки мали масу атомів Ni. Знову було встановлено великий вихід ад-атомів (2,7 ад-атомів/іон, див. таблицю 12.8) завдяки низькій поверхневій енергії зв'язку і великим втратам енергії в першому атомному прошарку (атоми великого розміру з малою масою на поверхні підкладинки з великою атомною масою і малим розміром). Додатковий вплив на активність переміщень атомів у кристалі Al/Ni має механічна напруженість у двошаровому кристалі, що являється наслідком різниці сталих гратки Al і Ni. Вона також сприяє більш значним змінам у двошаровому кристалі порівняно з однокомпонентними і псевдоізотопними кристалами, однак ці зміни відбуваються, головним чином, уздовж поверхні кристала.

12.5.2 Двошарова система Ni/Al

Матриця атомних каскадних переміщень у Ni/Al показує значну різницю атомних переміщень порівняно з двошаровою системою

Al/Ni. Сума атомних переміщень атомів Ni за межі першого атомного прошарку в двошаровому кристалі Ni/Al дорівнює 7,0 атомів/іон, тоді як N_{ws} атомів першого атомного прошарку становить 9,0 переміщень/іон. Таким чином, кількість атомних переміщень з одної комірки у іншу в межах першого атомного прошарку становить 1,7 переміщень/іон. Отже, основний потік каскадних атомів Ni спрямовується до ад-прошарку і підкладинки. Для порівняння N_{ws} для атомів першого атомного прошарку в псевдоізотопній системі Ni/Al(Al) становить тільки 3,5 переміщень/іон. Таким чином, значна величина N_{ws} і значна кількість атомних переміщень з першого атомного прошарку Ni всередину двошарового кристала Ni/Al не являється наслідком різниці атомних мас компонентів, про що вже говорилося на прикладі двошарової системи Al/Ni. Кількість переміщень атомів Ni до ад-прошарку (N_{ad} для Ni) неістотно відрізняється від N_{ad} у однокомпонентному кристалі Ni (див. таблицю 12.8). Поверхневі атоми Ni у двошаровому кристалі Ni/Al проявляють сильнішу тенденцію до переміщення в Al підкладинку, порівняно з іншими системами, що розглядаються. Спостерігається також значний потік атомів віддачі Al з другого атомного прошарку (Al) в перший (Ni). Як і у випадку двошарового кристала Al/Ni, були виконані аналогічні розрахунки потенціальної енергії ідеального кристала і кристала з взаємно обміняними найближчими сусідніми атомами у першому і другому атомних прошарках. Модельні розрахунки були виконані для $n = 1 - 5$ атомів найближчих сусідів з одного прошарку. Знову було виявлено зменшення потенціальної енергії від -0.2 еВ ($n = 1$) до -1.9 еВ ($n = 5$). Таким чином, велика кількість атомних переміщень атомів між першим і другим атомними прошарками у двошаровій системі Ni/Al також являється енергетично вигідним процесом і спричиняється за рахунок енергії, що привноситься до системи бомбардуючими іонами.

12.5.3 Особливості атомних переміщень у кристалах Al/Ni і Ni/Al

З усього сказаного вище видно, що для обох двошарових систем обмін між атомами першого атомного прошарку і підкладинкою є енергетично вигідним. Більша інтенсивність обміну була показана

системою Ni/Al завдяки більш низькій енергії переміщення [298], як наслідок більшої сталої ґратки Al порівняно зі сталою ґратки Ni [288, 292]. Більше того, потенціальна енергія, що була розрахована для двошарової системи Ni/Al показує, що обмінні переміщення зв'язаних груп поверхневих сусідніх атомів Ni з відповідними атомами Al з другого атомного прошарку являються енергетично більш вигідним процесом, ніж обмін між першим і другим атомними прошарками такої самої кількості окремих атомів Ni і Al. У випадку двошарової системи Al/Ni має місце протилежна тенденція. Іншою особливістю системи Ni/Al є критично велика кількість атомних переміщень атомів Al з підкладинки до ад-прошарку. Цей ефект, ймовірніше за все, пов'язаний з деградацією поверхневого потенціального бар'єру завдяки значній кількості приповерхневих атомних переміщень. Мала величина $R^2_{yz,ad}/N_{ad}$ для атомів Al показує, що ад-атоми Al розташовуються дуже близько до точки, де вони вийшли з поверхневого прошарку на поверхню кристала. Аналогічну тенденцію демонструють ад-атоми, що вийшли з підкладинки у псевдоізотопних системах Al/Ni(Ni) і Ni/Al(Al), що видно з даних розрахунків, наведених у таблиці 12.8. Непрямі свідчення утворення послідовностей атомних зіткнень заміщення в напрямках <110> навколо напрямку [100] в обох двошарових кристалах були отримані шляхом комп'ютерного моделювання. Послідовності атомних зіткнень заміщення в напрямку [100] не були помічені в кристалах Al/Ni і Ni/Al, незважаючи на те, що вони генеруються в однокомпонентному кристалі Ni. Ідея домінуючої ролі послідовності атомних зіткнень у напрямках <110> навколо напрямку [100] підтримується тим, що різниця компонентів $R^2_x - R^2_{x,ad}$ (нормальний до поверхні внутрішній компонент загального середньоквадратичного зміщення атомів віддачі) і $R^2 - R^2_x - R^2_{yz,ad}$ (бічний внутрішній компонент середньоквадратичного зміщення) є, практично, ідентичними між собою як у випадку системи Al/Ni, так і у випадку системи Ni/Al, що можна бачити з даних, наведених у таблиці 12.8. У кристалі Al/Ni послідовності атомних зіткнень заміщення в напрямку [100] як і в однокомпонентному кристалі Al не мали домінуючого характеру. Навпаки, у випадку кристала Ni послідовність у напрямку [100] мала домінуючий характер. Однією з можливих причин зменшення ймовірності утворення послідовності зіткнень заміщення атомів

з поверхні двошарового кристала Al/Ni до підкладинки є великий розмір атома Al порівняно з атомом Ni. При цьому, в ГЦК кристалі геометрично вигідніше атому Al переміщуватися в напрямку <110>, ніж у напрямку [100]. Таке переміщення може супроводжуватися виникненням ад-атома Al, яким стає один з найближчих сусідніх атомів Al на поверхні. Атомні переміщення з глибини кристала до поверхні обмежені у випадку кристала Al/Ni 2 – 4-м атомними прошарками і 2 – 8-м атомними прошарками у кристалі Ni/Al. Цей останній результат співпадає з даними для однокомпонентних кристалів, що наведені на рис. 12.10. Часові залежності середньоквадратичного зміщення атомів віддачі і їх компонентів для двошарових кристалів Al/Ni і Ni/Al наведені на рис. 12.11(а,б). Стабільність двошарової системи Al/Ni досягається після 1,3 – 1,5 пс еволюції каскаду, а системи Ni/Al - після 2 – 3 пс. Однак деякі флуктуації зберігаються в двошаровому кристалі Ni/Al до кінця розрахунку каскаду. У двошаровому кристалі Ni/Al для функцій N_{ws} атомів Ni і Al з'являється слабкий максимум у момент часу ~ 1 пс, тоді як у випадку кристала Al/Ni такий максимум, практично, не спостерігається. У кристалі Ni/Al бічні і нормальні внутрішні компоненти середньоквадратичного зміщення атомів віддачі обох типів атомів роблять головний внесок у загальне значення зміщення атомів віддачі. У кристалі Al/Ni головний внесок роблять бічний і нормальний до поверхні компоненти середньоквадратичного зміщення атомів Ni, а також бічний внутрішній компонент зміщень і бічний компонент зміщень Al ад-атомів. Середньоквадратичні зміщення атомів віддачі компонентів у Al/Ni і Ni/Al зростають від моменту часу 0,2 пс до кінця розрахунку каскаду в 1,5 – 3,0 рази, тоді як у однокомпонентних металах Al і Ni або в псевдоізотопних двошарових системах середньоквадратичне зміщення атомів неістотно зростає на цьому етапі розвитку каскаду. У Al/Ni зміщення атомів віддачі зростає, головним чином, завдяки значному зростанню бічної внутрішньої і ад-атомної компонентів зміщення атомів Al, а також завдяки зростанню бічного компонента зміщення атомів підкладинки (Ni), що видно з рис. 12.11(*а*).

У Ni/Al середньоквадратичне зміщення зростає завдяки збільшенню внутрішнього бічного компонента зміщення Ni атомів, а також зростанню бічного і нормального компонентів зміщення атомів

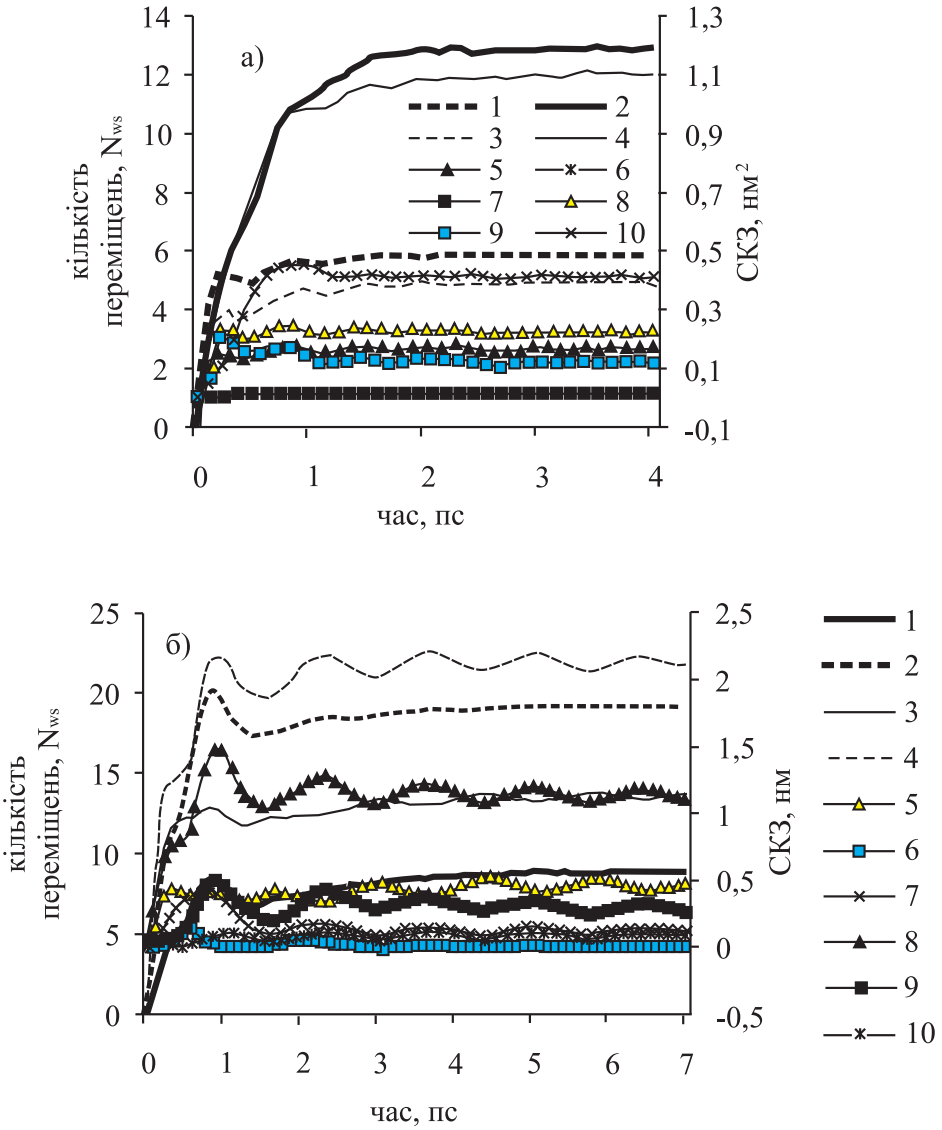


Рис. 12.11. Залежність компонентів СКЗ для *а*) Al/Ni і *б*) Ni/Al при енергії іонів Ar - 100 еВ і температурі 0 К. *1* і *2* – переміщення атомів N_{ws}, відповідно, Ni і Al; *3* і *4* – СКЗ атомів Ni і Al; *5* – СКЗ [100] атомів Ni, *6* – СКЗ [100] ад-атомів Ni, *7* – СКЗ ад-атомів Ni у бічних напрямках, 8 - СКЗ [1 0 0] атомів Al, 9 - СКЗ [100] ад-атомів Al, *10* – СКЗ ад-атомів Al у бічних напрямках [290].

Al, що видно з рис. 12.11 (б). Нами було запропоновано, що переважне зростання бічного компонента середньоквадратичного зміщення на термічній стадії каскаду в обох кристалах пов'язано з довгоі-

снуючими низькоенергетичними процесами релаксації міжатомних латеральних напруженостей в кристалах, викликаних розбіжностями сталих гратки Al і Ni. Отже, хімічні сили взаємного розчинення, а також різниця сталих ґратки, що є наслідком різних міжатомних потенціалів, інтенсифікують атомні транспортні процеси на протязі термічних стадій каскадів, що відмічалося в [298] для інших двошарових систем.

Кількість атомних переміщень атомів підкладинки в напрямку [100], а також відповідні середньоквадратичні зміщення і N_{ws} атомів віддачі в підкладинці виявляються більшими у Ni/Al порівняно з Al/Ni. Цей результат співпадає з даними для однокомпонентних кристалів Al і Ni і відбиває залежність кількості переміщених атомів від енергії зв'язку атомів у матеріалі [315, 290]. У доповнення, обидві двошарові системи Al/Ni і Ni/Al показують значно більшу активність переміщень поблизу поверхні порівняно з відповідними псевдоізотопними двошаровими системами або чистими металами, що виглядає цілком природно виходячи з вищесказаного.

12.5.4 Особливості охолодження каскадів

Існують деякі особливості процесу охолодження каскадів, які відрізняють модельні кристали один від одного. Найнижчий максимум кінетичної енергії частинок у каскадах після 4 пс еволюції каскадів має місце в кристалах з ґраткою Ni (однокомпонентний Ni і Al/Ni(Ni)). У системах з ґраткою Al (однокомпонентний Al і Ni/Al(Al)) найбільш енергетична частинка після 4 пс еволюції каскаду має істотно більшу кінетичну енергію. Це добре корелює з ідеєю різної швидкості охолодження каскаду в матеріалах з різними якостями когезії і пружності ґратки [317, 318]. Було виконано також додаткове моделювання для псевдоізотопних систем Al/Ni(Al) і Ni/Al(Ni) з метою з'ясування залежності процесів перенесення енергії в кристалі від маси атомів компонентів. Ці моделювання виявили значну роль потенціалу по відношенню до швидкості охолодження каскаду. Енергія когезії і відповідна модельна температура плавлення кристала, яка залежить прямо пропорційно від енергії когезії [318], являються меншими у кристалі Al порівняно з кристалом Ni. Відповідно, порушення в ґратці Al після 4 пс еволюції

каскаду будуть значно більшими, ніж у ґратці Ni, завдяки більш низькій температурі плавлення, а також меншій швидкості охолодження. Порівняння рис. 12.11 (*а*) і рис. 12.11 (*б*) ясно показує, що для двошарового кристала Ni/Al осциляції існують навіть після 7 пс еволюції каскаду, що говорить про те, що система не досягла стадії рівноваги з навколишнім середовищем порівняно з двошаровою системою Al/Ni. Подібне порівняння було також виконано для стадій охолодження каскадів з початковою енергією 5 кеВ у кристалах Cu і Ni [317].

12.6 Каскадні переміщення атомів в Al, Ni і Al/Ni при 300 К

12.6.1 Кількість переміщень атомів віддачі при 0К і 300 К

Кількості атомних переміщень з одної комірки Вігнера-Зейтца до іншої N_{ws} при 0 К і 300 К у кристалах Al, Ni і Al/Ni наведені в таблицях 12.7, 12.8, 12.9. Як видно з таблиць, N_{ws} демонструє зростання на 20 - 40% з підвищенням температури від 0 К до 300 К. Збільшення на 10-40% являється також справедливим для компонентів середньоквадратичного зміщення атомів віддачі, за виключенням значення внутрішнього зміщення атомів віддачі в нормальному до поверхні напрямку: $R_x^2 - R_{x,ad}^2$, яке залишається незмінним. Найбільше зростання на 40 - 60% має місце в усіх випадках для внутрішнього бічного компонента середньоквадратичного зміщення: $R^2 - R_x^2 - R_{yz,ad}^2$. Рис. 12.12 (*а,б*) надає інформацію про атомні переміщення в кристалах Al і Ni при 300 К. Видно, що послідовності атомних зіткнень заміщення в напрямках <110> генеруються в обох кристалах, тоді як послідовності зіткнень заміщення в напрямку [100] мають переважне значення тільки у кристалі Ni. Вони також були ідентифіковані в двошаровому кристалі Al/Ni при температурі 300 К.

Ці результати якісно співпадають з аналогічними результатами при температурі 0 К. Однак, порівняння з моделюванням при 0 К

Табл. 12.9. СКЗ атомів віддачі в Al, Ni і Al/Ni при 300 К і енергії іонів Ar 100 еВ

Кристали	R^2	R^2_x	$R^2_{x,ad}$	$R^2_{yz,ad}$	N_{ws}
Ni	0,9	0,3	0,05	0,4	7,7
Al	2,8	1,3	0,1	0,38	17,6
Al/Ni[Al]	1,5	0,3	0,15	0,5	16,0
Al/Ni[Ni]	0,5	0,2	0,005	0,004	7,3

Примітка. [...] – СКЗ або N_{ws} якого компонента системи приведено.

показує, що довжина послідовності зіткнень заміщення в напрямку [100] в кристалі Ni значно зменшується із зростанням температури.

Взагалі, спостерігається зростання активності перемішування атомів із зростанням температури. Кількість внутрішніх зворотних атомних переміщень у напрямку до поверхні являється також більшою на $\sim 60\%$ для обох кристалів Al і Ni при температурі 300 К порівняно з температурою 0 К, що пов'язано із загальним зростанням інтенсивності зворотного розсіювання атомів віддачі на термічно активованих неоднорідностях кристалічної ґратки.

Для двошарового кристала Al/Ni це зростання становило тільки $\sim 20\%$. Порівнюючи кристали Al і Ni було встановлено, що загальна кількість внутрішніх зворотних атомних переміщень у кристалі Al була в 4,5 рази більшою ніж в Ni при обох температурах 0 К і 300 К. Це пов'язано з різницею енергій когезії кристалів Al і Ni [282]. Більша частина коротких зворотних (з атомного прошарку n в прошарок $n-1$) переміщень атомів віддачі в двошаровому кристалі Al/Ni має місце на межі розподілу компонентів Al-Ni і пов'язана з внеском хімічної складової в ефект перемішування. Подібні внутрішні зворотні атомні переміщення в Ni підкладинці в системі Al/Ni відбуваються поблизу поверхні в другому і третьому атомних прошарках і їх кількість значно більша ніж у кристалі Ni. Це зростання в кристалі Al/Ni, порівняно з кристалом Ni є, практично, температурно-незалежним, оскільки, головним чином, пов'язано з впливом взаємного розчинення компонентів двошарового кристала. Різниця кількостей атомних переміщень у кристалах Al і Ni з першого атомного прошарку в глибину кристала і навпаки з глибини

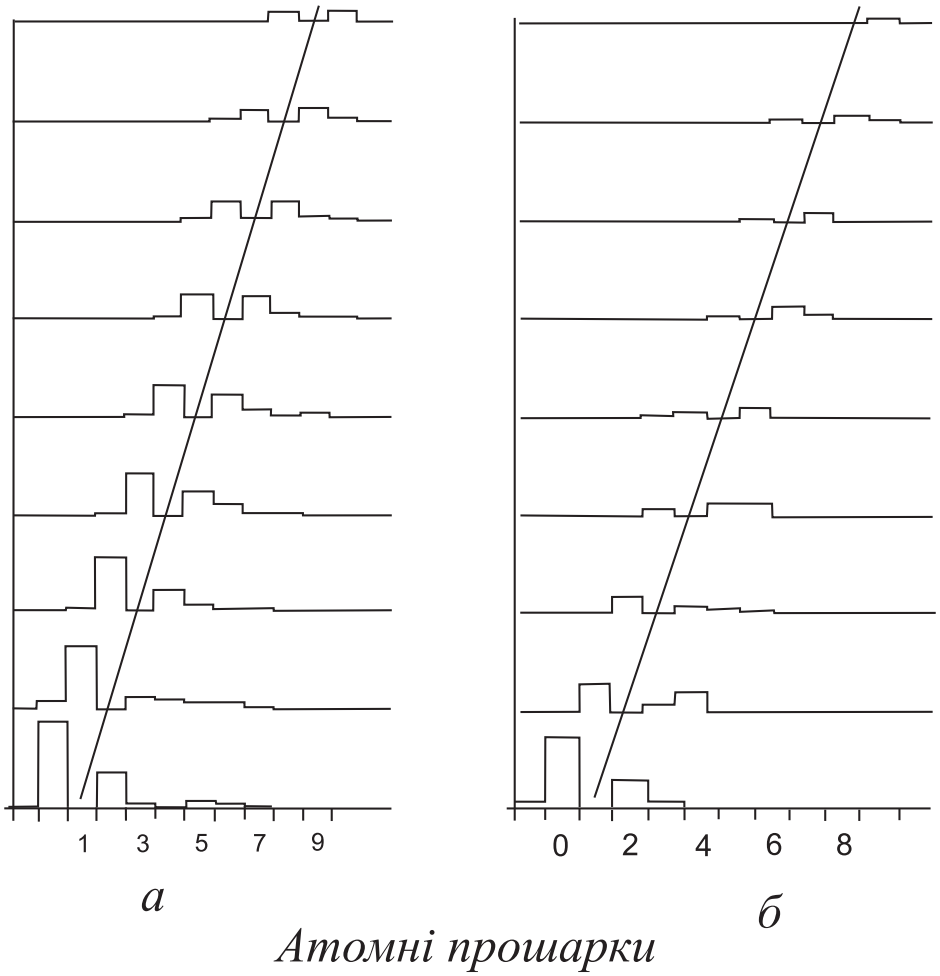


Рис. 12.12. Переміщення атомів у кристалах а) Al і б) Ni уздовж напрямку [1 0 0]. Енергія бомбардуючих іонів Ar - 100 еВ, температура кристала 300 К. По вертикалі показані номери атомних прошарків, з яких переміщуються атоми віддачі [316].

кристала до першого атомного прошарку при температурі 300 К становить +0,46 атомів/іон у кристалі Al і – 0,7 атомів/іон у кристалі Ni. Якісно аналогічні залежності мають місце також при температурі кристалів 0 К. Отже, потік атомів між поверхневим прошарком і об'ємом зменшує кількість поверхневих вакансій в кристалі Al і збільшує їх кількість у кристалі Ni. Відповідний потік атомів віддачі в двошаровому кристалі Al/Ni є відносно малим і лише неістотно збільшує кількість поверхневих вакансій.

12.6.2 Каскади в Ni і Al/Ni при 300 К для іонів Ar і Xe 25 і 50 еВ

У роботі [332] були розглянуті каскадні переміщення атомів через межу розподілу в кристалі Al/Ni при його нормальному бомбардуванні іонами Ar і Xe з енергіям 25, 40 і 50 еВ і температурі кристала 300 К. Як видно з таблиці 12.10 і таблиці 12.11, кількість переміщень атомів з першого прошарку (Al) до підкладинки (Ni) і навпаки, у двошаровій системі Al/Ni, відповідно в 2,5 і 3,0 рази більше, ніж у монокристалі Ni для іонів Ar з енергією 50 еВ. Переміщення в кристалах Ni і Al/Ni з першого прошарку в об'єм, компенсуються послідовностями атомних зіткнень заміщення, що призводить до зворотних переміщень атомів з об'єму кристала в перший прошарок, включаючи обмінні переміщення атомів між першим і другим прошарками. Ці переміщення складали, відповідно, 75% і 95%, в тому числі, обмінні переміщення між першим і другим прошарками складали 70% і 80% від загального числа переміщень з першого прошарку в об'єм кристала. При бомбардуванні іонами Xe з енергією 50 еВ, кількість переміщень атомів Al до Ni підкладинки і навпаки у двошаровій системі Al/Ni, була, відповідно, в 2,7 і 4,5 разів більшою, ніж у відповідних прошарках монокристала Ni.

При цьому, атоми Al у двошаровому кристалі Al/Ni і атоми першого прошарку в монокристалі Ni перетинали межу між першим і другим прошарками, відповідно, в 98% і 60% випадків у результаті компенсованих переміщень атомів різних типів, у тому числі, в 85% і 60% випадків у результаті обмінних атомних переміщень. Бомбардування монокристала Ni іонами Xe з енергією 25 еВ призводило до утворення в два рази більшої кількості переміщень атомів між першим і другим прошарками, 96% яких були обмінними, у порівнянні з іонами Ar, для яких усі переміщення атомів у кристалі Ni - обмінні.

При цьому, атоми Al у двошаровому кристалі Al/Ni і атоми першого прошарку в монокристалі Ni перетинали межу між першим і другим прошарками, відповідно, в 98% і 60% випадків у результаті компенсованих переміщень атомів різних типів, у тому числі, в 85%

Табл. 12.10. Зміщення атомів у Cu(100) при бомбардуванні іонами 100 еВ Ar і 0 K

Ni		$1 \leftrightarrow 2$	$1 \rightarrow$ об'єм	$1 \leftarrow$ об'єм
Ar	50 еВ	0,3	0,5	0,3
	25 еВ	0,1	0,1	0,1
Xe	50 еВ	0,3	0,6	0,3
	25 еВ	0,3	0,3	0,3

Табл. 12.11. Зміщення атомів у Cu(100) при бомбардуванні іонами 100 еВ Ar і 0 K

Al/Ni		$1 \leftrightarrow 2$	$1 \rightarrow$ об'єм	$1 \leftarrow$ об'єм
Ar	50 еВ	0,95	1,2	1,0
	25 еВ	0,3	0,3	0,3
Xe	50 еВ	1,3	1,5	1,5
	25 еВ	0,5	0,5	0,5

і 60% випадків у результаті обмінних атомних переміщень. Бомбардування монокристала Ni іонами Xe з енергією 25 еВ призводило до утворення в два рази більшої кількості переміщень атомів між першим і другим прошарками, 95% яких були обмінними, у порівнянні з іонами Ar, для яких усі переміщення атомів у кристалі Ni - обмінні.

У двошаровому кристалі Al/Ni при такій енергії іонів Ar також спостерігалися тільки обмінні переміщення атомів між першим і другим прошарками, кількість яких перевищувала кількість аналогічних переміщень у монокристалі Ni більш, ніж у 2 рази. Для іонів Xe крім обмінних переміщень атомів у двошаровому кристалі Al/Ni між прошарком Al і підкладинкою Ni, кількість яких була в 2 рази більшою, ніж кількість відповідних переміщень при бомбардуванні кристала Ni іонами Xe і кристала Al/Ni іонами Ar, спостерігалося 0,05 переміщень/іон у самій підкладинці.

Для обох іонів з енергією 50 еВ з 3 – 6-го атомних прошарків двошарової системи Al/Ni, утворювалося в $\sim 4,0$ рази більше зворотних переміщень атомів Ni до поверхні в порівнянні з переміщеннями атомів у кристалі Ni. Така різниця в кількості зворотних переміщень атомів всередині кристалів пов'язана із значною кіль-

кістю необмінних приповерхневих переміщень атомів у кристалі Al/Ni, що спричиняють до атомних переміщень у більш глибоких атомних прошарках кристала. Модельний розрахунок середньоквадратичного зміщення атомів із своїх комірок Вігнера-Зейтца говорить про значні переміщення атомів Al у межах першого атомного прошарку кристала Al/Ni. У випадку бомбардування Al/Ni іонами Ar і Xe з енергією 25 еВ, середньоквадратичне зміщення каскадних атомів Al у першому прошарку складало в обох випадках $\sim 0,05$ нм^2, тоді як бічні зміщення атомів у площині (100) в усьому кристалі Ni без врахування ад-атомів при такій самій енергії іонів дорівнювали, відповідно, 0.01 нм^2 і 0,02 нм^2. Бічні зміщення, як і відповідні кількості атомних переміщень N_{ws}, у монокристалі Ni і в Ni підкладинці двошарового кристала Al/Ni відрізнялися неістотно. При енергії іонів Ar і Xe - 50 еВ, середньоквадратичне зміщення атомів Al у межах першого атомного прошарку кристала Al/Ni дорівнювало, відповідно, 0,3 нм^2 і 0.35 нм^2. У монокристалі Ni бічні зміщення атомів у каскаді без врахування переміщень ад-атомів були, відповідно $\sim 0,1$ нм^2. У всіх розглянутих випадках зворотнорозсіяні іони виносили 10% енергії при початковій енергії іонів 50 еВ і 20% при енергії 25 еВ, крім випадку бомбардування монокристала Ni іонами Ar, в якому енергія, що виноситься, становила, відповідно, 20% і 40%. При цьому, іони не проникали у кристали глибше першого атомного прошарку, крім іонів Xe з енергією 50 еВ, які залишали у другому прошарку, в середньому, $\sim 8,0$ еВ початкової енергії. Таким чином, розходження в розподілах пружних втрат енергії іонів у кристалах Ni і Al/Ni можуть тільки незначним чином, як наприклад у випадку іонів Ar і кристала Ni, впливати на результуючу різницю в кількості переміщень атомів. З іншого боку, моделювання двошарової системи Al/Ni при температурі 0 К показало, що взаємний обмін однієї пари атомів Al і Ni місцями у першому-другому прошарках призводить до зниження потенціальної енергії двошарового кристала Al/Ni на 0,6 еВ, про що докладніше говорилося в [282]. Це якісно узгоджується з від'ємним значенням *теплоти перемішування* для системи Al-Ni [297, 314]. Таким чином, активований іонами з енергіями поблизу від порогу розпилення, процес обмінних і взаємно компенсованих переміщень атомів Al і Ni між першим і другим прошарками у Al/Ni є енергетично вигідним, що сприяє загально-

му зростанню кількості переміщень атомів з першого прошарку Al в підкладинку і навпаки. При цьому, обмінні і компенсовані переміщення в двошаровому кристалі Al/Ni складають більш значну частку від загальної кількості переміщень з першого атомного прошарку в підкладинку в порівнянні з аналогічними переміщеннями у монокристалі Ni при енергії іонів 50 еВ, що якісно узгоджується з результатами, отриманими завдяки молекулярно-динамічному моделюванню двошарової системи Ni/Au [295], а також з нашими результатами для енергії іонів Ar 100 еВ. У розглянутих умовах, іони Xe генерують, звичайно, більше ад-атомів і атомних переміщень у кристалах Ni і Al/Ni, ніж іони Ar. Це, значною мірою, є результатом ушкоджень атомної ґратки, які утворюються іонами Xe на початковій стадії каскадів і призводять до локального протягом $\sim 0,5$ пс зниження потенціальних бар'єрів на шляху міграції атомів у каскадах зіткнень.

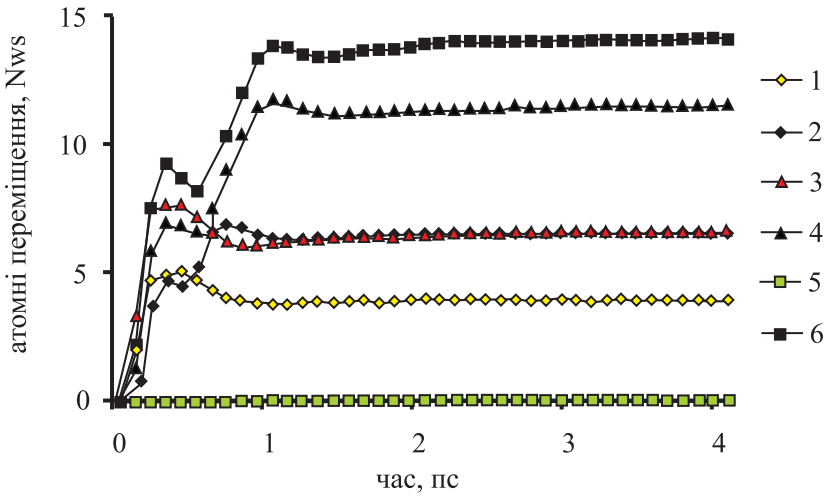


Рис. 12.13. Кількість атомів N_{ws}, що залишили свої комірки Вігнера-Зейтца в кристалі Al(100) за час розвитку каскаду при енергії іонів Ar (криві *1*, *3*, *5*) і Xe (криві *2*, *4*, *6*) з енергіями, відповідно, 25, 40 і 50 еВ і температурі кристала 300 К [326, 327].

12.6.3 Переміщення атомів при бомбардуванні Al іонами Xe

У роботах [326, 327] був розглянутий випадок нормального бомбардування кристала Al(100) іонами Ar і Xe з енергіями 25-50 еВ при температурі кристала 300 К. На рис. 12.13 подані кількості атомів N_{ws}, що залишили свої комірки Вігнера-Зейтца за час розвитку каскаду. Кількість переміщень атомів на стадії релаксації каскаду була більшою у випадку іонів Xe при усіх енергіях бомбардування. Для іонів Ar стабілізація N_{ws} досягається через 0,9 – 1,3 пс, тоді як у випадку Xe - через 1,5 – 2,0 пс. У каскадах, ініційованих іонами Xe, спостерігаються два максимуми N_{ws}, тоді як у каскадах, ініційованих іонами Ar - один. Моменти досягнення максимальних значень N_{ws} збігаються з моментами досягнення максимумів кількості поверхневих і об'ємних вакансій $N_{v,s}$ і $N_{v,b}$. Перший максимум N_{ws} визначається переміщеннями атомів на стадії зіткнень каскаду, коли іон входить у кристал, тоді як другий - зворотним рухом іона Xe і пов'язаним з цим колективним переміщенням атомів до поверхні. У випадку іонів Ar, обидва етапи руху іона в кристалі відрізняються за часом на $\sim 0,1$ пс, що призводить до появи одного максимуму величини N_{ws}, оскільки ґратка не встигає релаксувати у інтервалі часу між роботою цих двох механізмів. При цьому, ймовірність переміщень атомів, пов'язаних з рухом іона Ar з кристала є меншою у порівнянні з ймовірністю аналогічного процесу у випадку іонів Xe по енергетичним розумінням, а також завдяки тому, що іони Ar, практично, не проникають всередину кристала. Так при енергії іонів 50 еВ, кількість атомних переміщень з прошарку в прошарок у напрямку [100] всередину кристала Al становить $\sim 3,0$ переміщень/іон для обох типів іонів, тоді як кількість зворотних переміщень до поверхні становить $\sim 6,0$ і 2,0 переміщень/іон, відповідно, для іонів Xe і Ar.

Залежності компонентів середньоквадратичного зміщення атомів віддачі від часу розвитку каскаду при бомбардуванні іонами Ar і Xe з енергією 50 еВ на рис. 12.14 (*а,б*) ілюструють зроблені вище висновки відносно атомних переміщень. У випадку іонів Ar в перші 0,2 пс відбувається різке збільшення компонентів середньоквадратичного зміщення атомів віддачі в напрямку [100] R_x^2 і в площині

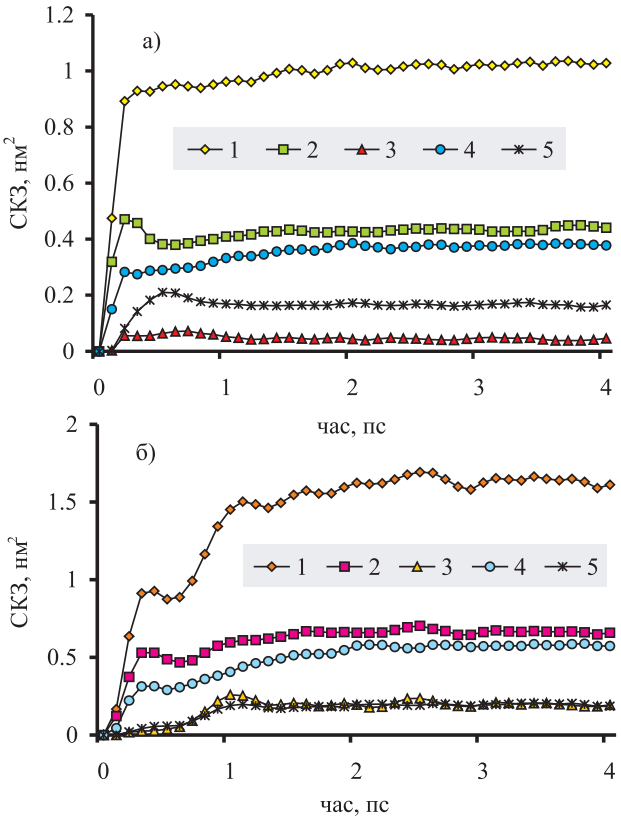


Рис. 12.14. Залежність компонентів СКЗ атомів віддачі в кристалі Al(1 0 0) від часу розвитку каскаду при бомбардуванні іонами а) Ar і б) Xe з енергією 50 еВ: *1* - R^2, *2* - R^2_x; *3* - $R^2_{x,ad}$; *4* - R^2_{yz}; *5* - $R^2_{yz,ad}$. Температура кристала 300 К [326, 327].

(100) R^2_{yz} всередині кристала. Зміщення ад-атомів $R^2_{yz,ad}$ на поверхні (100) зростають після 0,1 пс з початку каскаду і досягають максимального значення протягом 0,5 пс, тоді як нормальні до поверхні зміщення ад-атомів $R^2_{x,ad}$ не мають помітного впливу на R^2. На рис. 12.14 (б) слабкі максимуми R^2_x і R^2_x мають місце в інтервалі часу 0,3 – 0,4 пс, у випадку іонів Xe і відповідають за часом першим максимумам $N_{v,s}$ і $N_{v,b}$ і максимуму міжвузлових атомів N_{in}. Внесок ад-атомів у середньоквадратичне зміщення R^2 за перші 0,5 пс розвитку каскаду є неістотним, хоч і зростає починаючи з 0,1 пс. Друге різке зростання R^2 на рис. 12.14 (б) відбувається в інтервалі часу 0,5 – 1,0 пс завдяки, у першу чергу, зростанню компонентів $R^2_{x,ad}$ і $R^2_{yz,ad}$ для ад-атомів, хоч компоненти середньоквадратичного

зміщення R_x^2 і R_{yz}^2 також зростають у цьому інтервалі часу. При бомбардуванні іонами Xe з енергією 25 еВ, головний внесок у зростання зміщення R^2 за перші 0,3 пс роблять компоненти R_x^2 і R_{yz}^2, тоді як внесок зміщень ад-атомів є незначним. У інтервалі часу 0,5 – 1,0 пс домінуючий внесок у зростання R^2 роблять зміщення ад-атомів ($R_{x,ad}^2 + R_{yz,ad}^2 \sim 20$ Å^2), тоді як компоненти R_x^2 і R_{yz}^2 складають, відповідно, тільки 2 Å^2 і 4 Å^2. Середньоквадратичне зміщення атомів у випадку іонів Ar з енергією 25 еВ досягає свого єдиного максимуму за час 0,5 пс. При енергії іонів Ar і Xe 40 еВ компоненти середньоквадратичного зміщення атомів якісно повторюють результати, що були отримані при початковій енергії іонів 50 еВ.

12.6.4 Переміщення атомів у Al на стадії зіткнень каскаду при температурах від 0 К до 500 К

У роботі [325] виконано молекулярно-динамічне моделювання каскадів, викликаних нормальним падінням іонів Ar з енергією 100 еВ на поверхню кристала Al(100) при температурах кристала від 0 К до 500 К через кожні 100 К з метою розгляду температурної залежності кількості каскадних переміщень атомів. У всіх випадках було проведено по 500 розрахунків каскадів зіткнень, кожний з яких моделювався в початковому кристалі протягом 1 пс. На рис. 12.15 (*а,б*) наведені діаграми атомних переміщень при температурах кристала *а*) 0 К і *б*) 500 К після 1 пс еволюції каскаду. Діаграми показують значне зростання кількості зворотнорозсіяних атомів у каскадах зі збільшенням температури, що співпадає з результатами, отриманими при температурах 100 К – 400 К. Таке зростання є наслідком термічних порушень кристалічної ґратки, які призводять до зменшення її фокусуючих можливостей відносно *послідовностей атомних зіткнень заміщення* і до зростання розсіювання атомів у каскадах, що узгоджується із скороченням послідовностей зіткнень заміщення атомів при зростанні температури [323]. Кількість атомних переміщень з першого прошарку в прошарок ад-атомів на протязі 1 пс зростає в $\sim 7,0$ разів при збільшенні температури від 0 К до 500 К, тоді як коефіцієнт розпилення кристала Al(100) залишається, практично, сталим ($\sim 0,5$ атомів/іон), що співпадає з іншими даними про його температурну незалежність [223]. Найбільша кількість

атомних переміщень у глибину кристала (додатних) відбувається з другого атомного прошарку незалежно від температури. При зростанні температури від 0 К до 500 К сумарна кількість додатних атомних переміщень зростає в 1,3 рази, тоді як кількість зворотних переміщень до поверхні (від'ємних) без врахування переміщень до прошарку ад-атомів - у 6,0 разів.

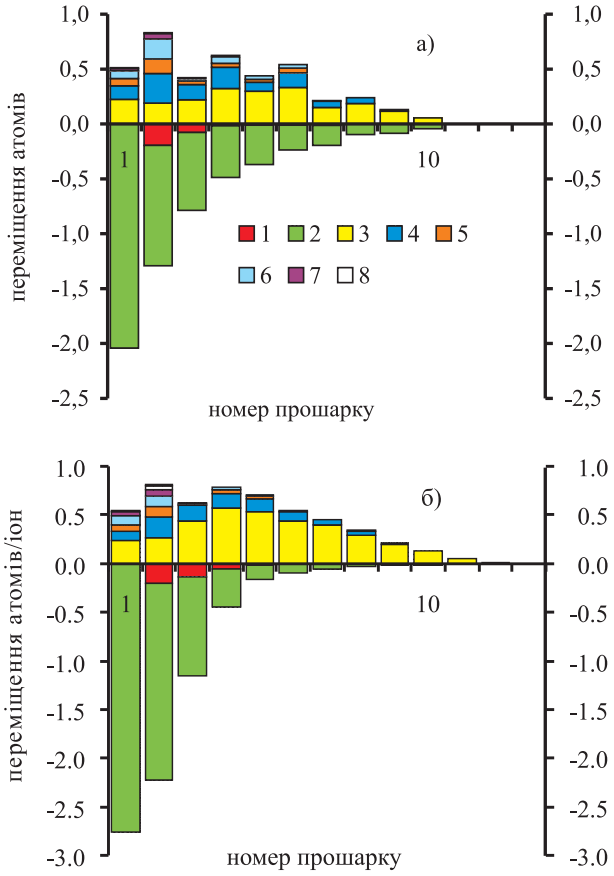


Рис. 12.15. Пошарова кількість атомних переміщень з кожного прошарку уздовж напрямку [100] у каскаді зіткнень при температурі кристала Al *а*) 0 К і *б*) 500 К і енергії бомбардуючих іонів Ar 100 еВ. Штриховкою позначені від'ємні та додатні переміщення атомів на -2 атомні прошарки (1), -1 (2), 1 (3), 2 (4), 3 (5), 4 (6), 5 (7), 6 (8). Від'ємні переміщення на рисунку б) зменшені в 5 разів порівняно з отриманими модельними результатами [325].

Пошарова кількість від'ємних атомних переміщень монотонно зменшується з глибиною, тоді як пошарова кількість додатних пе-

реміщень при низьких температурах у інтервалі 0 К – 300 К має періодичний характер у залежності від номера прошарку, що пов'язано з внеском послідовностей атомних зіткнень заміщення в напрямку [100] на фоні поступового зменшення кількості атомних переміщень уздовж 6-го - 10-го атомних прошарків [282]. При температурі 500 К періодичність кількості додатних переміщень стає менш виразною і зберігається уздовж перших 4 атомних прошарків, що відповідає температурній залежності послідовностей заміщення [321, 323].

12.6.5 Атоми віддачі в Ni при енергії іонів Ar 100 еВ і температурі 750 К

На рис. 12.16 наведені атомні переміщення в кристалі Ni при температурі 750 К, які були викликані бомбардуючими з енергією 100 еВ іонами Ar [321]. На рисунку не було зареєстровано послідовностей атомних зіткнень заміщення [100] при температурі 750 К, тоді як вони були чітко ідентифіковані при температурах 0 К і 300 К [282, 316]. Як і при 300 К, при температурі 750 К було встановлено збільшення кількості атомних переміщень N_{ws} від 6 до 11 переміщень/іон із зростанням температури від 0 К до 750 К. Середньоквадратичне зміщення атомів віддачі також показує, практично, подвійне зростання в цьому температурному інтервалі, що видно з таблиць 12.12, 12.9, 12.8. Детальний аналіз показав, що компонент середньоквадратичного зміщення атомів віддачі в напрямку нормалі до поверхні, що бомбардується, R_x^2 тільки незначним чином залежить від температури, завдяки генерації ад-атомів, тоді як внутрішній нормальний до поверхні компонент $R_x^2 - R_{x,ad}^2$ залишається незалежним від температури. У цілому, для атомних переміщень у напрямку [100] було отримано, що кількість, так званих, "довгих атомних переміщень"з прошарку n до прошарку $n+2$ або $n-2$, зменшується із зростанням температури від 0 К до 750 К майже у два рази, що може бути інтерпретовано, як зменшення довжини і кількості послідовностей атомних зіткнень заміщення [100] із зростанням температури [283]. Кількість, так званих, "коротких атомних переміщень"з атомного прошарку n до прошарку $n+1$ або $n-1$, зростає в два рази із збільшенням температури, але при температурі

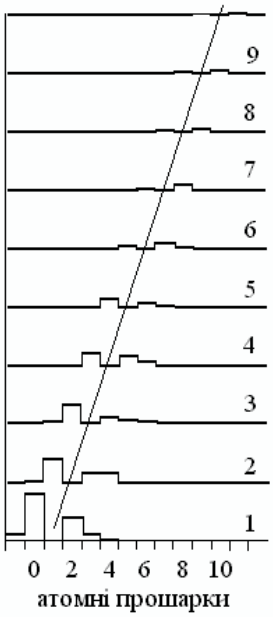


Рис. 12.16. Переміщення атомів у кристалі Ni уздовж напрямку [100] з прошарку в прошарок при енергії іонів Ar – 100 еВ і температурі кристала 750 К. По вертикалі показані номери атомних прошарків, з яких переміщаються атоми віддачі [321].

750 К послідовності зіткнень заміщення атомів, ймовірніше за все, складаються тільки з одного кроку. Це зростання має місце завдяки збільшенню кількості зворотних атомних переміщень до поверхні кристала майже у три рази.

Для загальної кількості внутрішніх переміщень у напрямку [100] без врахування переміщень атомів у ад-прошарок, було отримано зростання кількості переміщень з 4,0 переміщень/іон при температурі 0 К до 6.0 переміщень/іон при температурі 750 К. Це зростання є значно меншим, ніж збільшення значення величини N_{ws}, яка на-

Табл. 12.12. СКЗ (нм^2) атомів віддачі при температурі Ni 750 К і енергії іонів Ar 100 еВ

Температура	R^2	R_x^2	$R_{x,ad}^2$	$R_{yz,ad}^2$	N_{ws}
750 К	1,3	0,3	0,05	0,5	11,0

ведена в таблиці 12.12, що може бути віднесено за рахунок значного збільшення кількості бічних внутрішніх атомних переміщень. Цей висновок підтверджується відповідним значенням компонента середньоквадратичного зміщення атомів віддачі $R^2 - R_x^2 - R_{yz,ad}^2$, який зростає в 3,5 рази у температурному інтервалі від 0 К до 750 К. Зростання бічного середньоквадратичного зміщення атомів віддачі відбувається завдяки збільшенню ефективності розсіювання атомів віддачі на термічно утворених неоднорідностях атомної ґратки кристала Ni, або іншими словами, завдяки скороченню довжини послідовностей атомних зіткнень заміщення, особливо в напрямку [100].

12.6.6 Перемішування в кристалі Ni при енергії іонів Ar 100 еВ і температурі 750 К

З використанням матриці атомних переміщень (див. рис. 12.16), були розраховані коефіцієнт іонного перемішування (12.7), середня швидкість дрейфу атомів віддачі (12.8) та релокаційна функція для однокомпонентних матеріалів. Результати наведені на рис. 12.17 (*а-в*) для температур 0 К, 300 К і 750 К. При температурах 0 К і 300 К коефіцієнт іонного перемішування і середня швидкість дрейфу атомів віддачі демонструють значні осциляції на фоні поступового зменшення своїх значень з глибиною кристала. Ці осциляції пов'язуються з довгими атомними переміщеннями атомів віддачі в напрямку [100]. При 750 К, осциляції коефіцієнта іонного перемішування зникають і спостерігається тільки монотонне зменшення коефіцієнта з глибиною. Причиною відсутності осциляцій є низька ймовірність виникнення послідовностей атомних зіткнень заміщення в напрямку [100] при температурі 750 К. У випадку середньої швидкості дрейфу атомів віддачі, осциляції також значно зменшуються, але не зникають при 750 К. Положення максимуму коефіцієнта перемішування не змінювалося з температурою. Від'ємна величина швидкості дрейфу атомів віддачі в третьому атомному прошарку при температурі 300 К і, особливо, при температурі 750 К демонструє зростання кількості зворотних переміщень атомів до поверхні із збільшенням температури. Від'ємна величина швидкості дрейфу атомів віддачі в першому атомному прошарку показує

домінуючу роль атомних переміщень з першого прошарку до адпрошарку.

Для всього температурного інтервалу спостерігається збіднення атомами трьох поверхневих прошарків кристала, а також збагачення поверхневими атомами об'єму кристала (див. рис. 12.17 (*в*)). Рівняння іонного перемішування (12.1) – (12.3) було розв'язане чисельно з використанням функцій атомних переміщень $F(x,z)$ при температурах 0 К, 300 К і 750 К, що наведені на рис. 12.10 (а), 12.12 (*а*) і 12.16. На рис. 12.18 порівнюються результати розрахунку пошарового аналізу псевдомаркера, що був початково розміщений у 17-му атомному прошарку кристала Ni, за межами області перемішування. Додатково були також розраховані *пошарові профілі* в дифузійному наближенні. Виходячи з числових значень пошарових профілів, були отримані поширення профілів концентрації у дифузійному наближенні σ^2_{dif} та в наближенні транспортного рівняння іонного перемішування σ^2_{int}, результати яких наведені в таблиці 12.13.

Як видно з таблиці 12.13, при усіх температурах, поширення σ^2_{int} більше ніж σ^2_{dif} на 25 – 40%. Це збігається з результатами, наведеними у п. 12.2.4 для міді при аналогічних умовах бомбардування і температурах 0 К – 500 К. Для випадку температури 750 К, коефіцієнт $k = 1,45$ (див. п. 12.2.4). При цьому значенні k, пошаровий профіль концентрації, обчислений в дифузійному наближенні (12.10), співпадає з розв'язанням повного інтегро-диференціального рівняння (12.1). Результати також показують, що поширення псевдомаркера в дифузійному наближенні не залежить від температури, тоді як поширення псевдомаркера σ^2_{int} показує слабку залежність від температури (див. таблицю 12.13). Така ж температурна тенденція була отримана для поширення профілю концентрації у випадку Cu (див. п.12.2.5). Таке співвідношення поширення в дифузійному наближенні та у випадку розв'язання повного інтегро-диференціального рівняння іонного перемішування витікає з врахування дифузійним наближенням тільки дифузійно-подібних каскадних процесів, які мають, у середньому, ізотропний характер. З цього видно, що широко розповсюджена думка про неістотність рекойлового іонного перемішування, яка наводилася в п.12.1.1, що має анізотропний характер і не враховується дифузійним наближенням не завжди від-

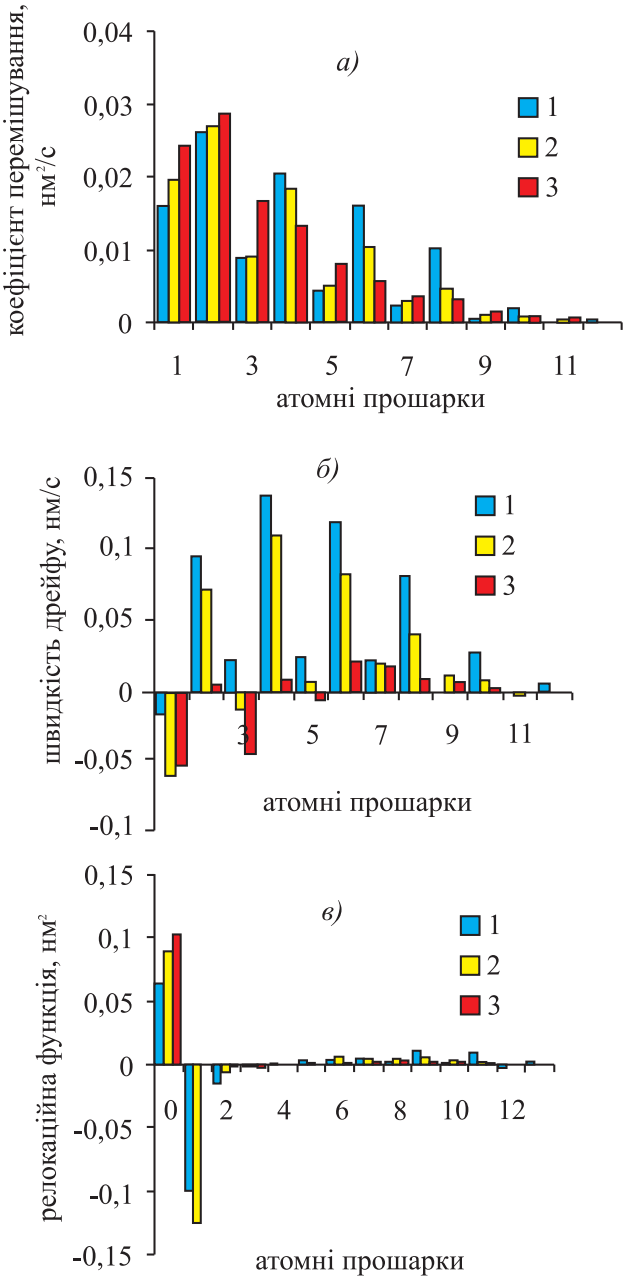


Рис. 12.17. Залежність *а*) коефіцієнта іонного перемішування, *б*) середньої швидкості дрейфу атомів віддачі та *в*) релокаційної функції від глибини кристала Ni(100) при 0 К (*1*), 300 К (*2*), 750 К (*3*) і енергії іонів Ar – 100 еВ. Густина потоку іонів – 1,25·1015 іонів/(см^{2}с) [321].

повідає дійсності при низьких енергіях іонного бомбардування.

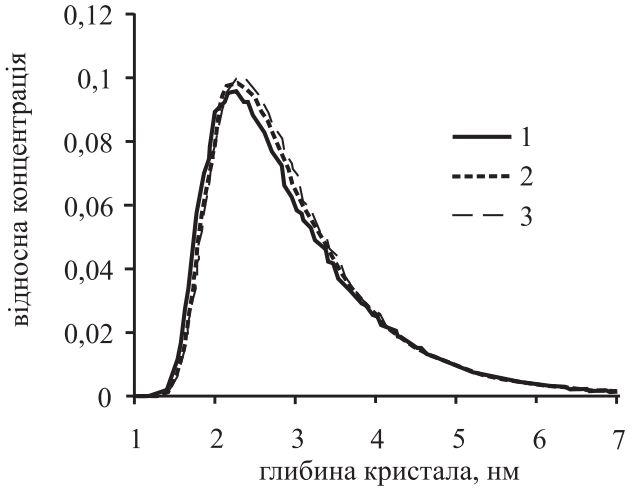


Рис. 12.18. Результати розрахунку пошарового профілю псевдомаркера, що був початково розміщений у 17-му атомному прошарку (початково, за межами області перемішування) кристала Ni(100) при температурах 0 К (*1*), 300 К (*2*) і 750 К (*3*). Густина потоку іонів Ar з енергією 100 еВ – 1,25·1015 іонів/(см^{2}с) [321].

Табл. 12.13. Поширення псевдомаркера завдяки іонному перемішуванню

Температура	V(нм/с)	σ^2_{dif} (нм^2)	σ^2_{int} (нм^2)
0 К	0,035	0,8	1,2
300 К	0,03	0,8	1,2
750 К	0,025	0,8	1,1

Порівняння отриманих результатів поширення псевдомаркера непогано відповідає аналітичним оцінкам згідно формули Андерсена. У формулі (12.6 величина атомних переміщень складає 1,0 нм згідно [301]. Кількість атомів віддачі оцінюється згідно формули Кінчіна-Піза $N_A = 0.42E/E_{d,eff}$, де $E_{d,eff} = 40$ еВ з використанням оцінки $E_{d,eff} = 1.67E_{d,min}$ ($E_{d,min} = 24$ еВ) [301]. Коефіцієнт розпилення Ni приблизно дорівнює 0,2 – 0,3 атомів/іон, що видно з даних [223] і наших молекулярно-динамічних розрахунків. Отже, поширення псевдомаркера в кристалі Ni згідно формули (12.6) складає 1.2 - 1.6 нм^2, що задовільно відповідає нашим модельним результатам, хоч оцінка Андерсена відносно середнього значення атомних пе-

реміщень виглядає дещо завищеною, про що вже говорилося при розрахунках поширення для псевдопрошарку в Cu.

Основні питання до розділу:

1. Що таке іонне перемішування?
2. З чого складається двоетапний метод моделювання іонного перемішування?
3. Як температура мішені впливає на поширення профілю концентрації тільки за рахунок іонного перемішування?
4. Як співвідносяться пошарові профілі, отримані шляхом розв'язання диференціального і інтегро-диференціального рівняння іонного перемішування.
5. Як співвідносяться розміри області перемішування з глибиною проникнення бомбардуючих іонів?
6. Як впливає взаємна розчинність компонентів двошарової системи на її перемішування межі розділу компонентів під дією іонного пучка?
7. Як коефіцієнт іонного перемішування і середня швидкість дрейфу атомів віддачі залежіть від глибини (від прошарку до прошарку?)

Розділ 13

Розрахункові моделі росту тонких плівок

Сучасна технологія мікро- та наноелектроніки широко використовує тонкі плівки. З їх допомогою створюється більшість мікросхем та інших виробів, оскільки плівки дозволяють створити необхідну, часто дуже складну структуру з широким спектром властивостей. Крім того плівки використовуються для створення спеціального покриття багатьох поверхонь. Сучасне суспільство неможливо уявити без плівкових технологій.

13.1 Дифузійна модель росту плівок

Існують різновиди моделювання напилювання плівок: атомно-дискретний (Монте-Карло, молекулярна динаміка) та неперервнні. Перевагами дифузійної моделі, яка належить до неперервних моделей, є можливість створювати швидкі алгоритми, які не потребують ресурсоємних розрахунків. Це дає можливість, наприклад скорегувати параметри напилювання по ходу технологічного процесу.

Багато процесів виробництва приладів електронної техніки для напилювання плівок використовують обробку матеріалів іонними пучками, у тому числі й низькоенергетичними іонами. При осадженні плівки з іонного пучка в приповерхневих областях підкладинки, зокрема, на границі плівка-підкладинка відбуваються наступні основні процеси:

- Прилипання частини іонів пучка до поверхні;
- Розпилення підкладинки і осаджених частинок іонами, що бомбардують;
- Дифузія та іонне перемішування всіх компонентів системи по поверхні та в глибину підкладинки.

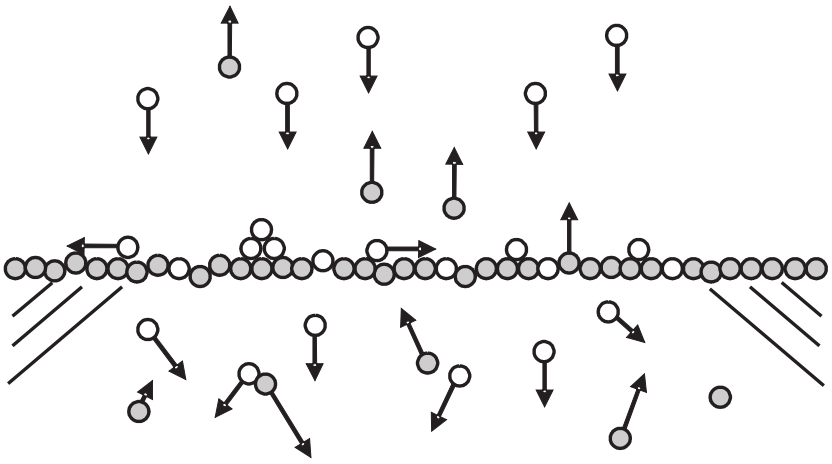


Рис. 13.1. Основні процеси, які відбуваються при бомбардуванні підкладинки

Наведені процеси можна описати за допомогою дифузійних рівнянь. Розглянемо докладно наступний випадок. Модель процесу напилювання припускає підкладинку з ідеальною кристалічною ґраткою, що піддається низькоенергетиному бомбардуванню іонами плівки, що утворюється.

Щільність вузлів ґратки підкладинки припустимо постійною, тобто атоми перебувають тільки у вузлах ґратки. Отже до безрозмірних концентрацій атомів плівки C_1 і підкладинки C_2 можна застосувати наступну умову нормування:

$$C_1(x,t) + C_2(x,t) = 1, \tag{13.1}$$

де x – координата, що відлічується від миттєвої поверхні зразка вглиб мішені; t – час бомбардування.

Ці наближення будуть справедливі якщо модель розрахована на матеріали плівки й підкладинки із близькими параметрами ґратки, наприклад Ni-Cu.

Для опису еволюції концентраційного профілю матеріалу, що напилюється, й підкладинки, яка розпилюється, запишемо наступну систему рівнянь:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + V \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} I_c C_i, \tag{13.2}$$

де індекс i розрізняє атоми плівки ($i = 1$) і підкладинки ($i = 2$), D_i – коефіцієнти іонного перемішування атомів плівки й підкладинки, V – швидкість руху поверхні, яка піддається бомбардуванню, I_c – колективний потік [295, 306]. Рівняння (13.2) враховує тільки процеси, які відбуваються в глибині підкладинки, в при поверхневих шарах. Що до процесів на самій поверхні, то вони закладаються в граничні умови.

Для урахування одночасних процесів напилювання й розпилення, будемо використовувати наступний вираз для швидкості руху поверхні:

$$V(t) = \frac{I}{N_0}(-\alpha_{11} C_1 - \alpha_{12} C_2 + Y_{11} C_1 + Y_{12} C_2), \tag{13.3}$$

де α_{11} і α_{12} – коефіцієнти прилипання атомів плівки до підкладинки й друг до друга, відповідно; Y_{11} і Y_{12} – коефіцієнти розпилення атомів плівки й атомів підкладинки; I – щільність іонного потоку; N_0 – щільність вузлів ґратки.

Третій доданок у рівнянні (13.2) забезпечує виконання нормувального співвідношення (13.1) у всьому зразку. У рамках такої моделі колективний потік дозволяє підтримувати незмінною сумарну концентрацію речовини, і є чисто математичною спробою врахування релаксації мішені в каскадах зіткнень атомів при бомбардуванні.

Використовуючи рівняння (13.1)-(13.3) шляхом простих математичних перетворень отримаємо наступне співвідношення для опису колективного потоку:

$$I_c = (D_1 - D_2) \frac{\partial C_1}{\partial x}. \tag{13.4}$$

Для розв'язання системи дифузійних рівнянь необхідні початкові умови. Будемо вважати, у початковий момент часу поверхню підкладинки ідеально чистою:

$$C_1(x, 0) = 0, \;\; C_2(x, 0) = 1. \tag{13.5}$$

Розглянемо граничні умови на поверхні для системи (13.2). Гранична умова для поверхні підкладинки є найважливішою частиною аналітичного опису в даному разі і описує всі процеси, враховані цією моделлю. Оскільки, в залежності від умов бомбардування в різні моменти часу може переважати як напилювання, так розпилювання (причому зміна напрямку руху поверхні може відбуватися протягом одного процесу, оскільки буде змінюватися, наприклад співвідношення поверхневих концентрацій компонентів). Таким чином, для граничних умов необхідно врахувати випадки: переважного напилювання і переважного розпилення. За додатне значення швидкості руху поверхні приймемо випадок з переважним розпиленням. Тоді для переважного напилювання ($V < 0$) гранична умова на поверхні буде мати такий вигляд:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial C_1(0,t)}{\partial t} = \left[\dfrac{I}{N_0}(\alpha_{12}C_2(0,t) + \alpha_{11}C_1(0,t) - Y_{11}C_1(0,t)) + \right. \\ \qquad \left. + D_1\dfrac{C_1(0,t)}{\partial x} + VC_1(0,t) - C_1(0,t)I\right]\dfrac{1}{\Delta x} \\ \dfrac{\partial C_2(0,t)}{\partial t} = \left[-\dfrac{IY_{12}}{N_0}C_2(0,t) + D_2\dfrac{\partial C_2(0,t)}{\partial x} + \right. \\ \qquad \left. + VC_2(0,t) - C_2(0,t)I_c\right]\dfrac{1}{\Delta x} \end{cases} \tag{13.6}$$

У рівняннях (13.6) члени з коефіцієнтами прилипання й розпилення описують потоки атомів, що приходять на поверхню й залишають її, члени із коефіцієнтами перемішування й швидкістю руху поверхні описують дифузійні (за рахунок енергії, що привноситься іонами) і конвективні потоки речовини, відповідно. Члени рівнянь (13.6) з колективним потоком опосередковано враховують вплив релаксації речовини. Δx - мінімальний крок по координаті, що використовується у чисельній схемі.

Для переважного розпилення ($V > 0$) граничну умову на поверхні запишемо таким чином:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial C_1(0,t)}{\partial t} = \left[\dfrac{I}{N_0}(\alpha_{12}C_2(0,t) + \alpha_{11}C_1(0,t) - Y_{11}C_1(0,t)) + \right. \\ \qquad \left. + D_1\dfrac{C_1(0,t)}{\partial x} + VC_1(0,t) - C_1(0,t)I\right]\dfrac{1}{\Delta x} \\ \dfrac{\partial C_2(0,t)}{\partial t} = \left[-\dfrac{IY_{12}}{N_0}C_2(0,t) + D_2\dfrac{\partial C_2(0,t)}{\partial x} + \right. \\ \qquad \left. + VC_2(\Delta x,t) - C_2(0,t)I_c\right]\dfrac{1}{\Delta x} \end{cases} \tag{13.7}$$

де $C_i(\Delta x, t)$ – концентрація на обчислювальному шарі, на крок Δx віддаленому від поверхні в глибину.

Так само, для опису еволюції концентрації речовини на дальній границі в глибині зразка необхідно розглядати два випадки - з переважним напилюванням і переважним розпиленням речовини на поверхні, що бомбардується. Система рівнянь для масоперенесення на дальній границі ($x = L$) у першому випадку була записана так:

$$\frac{\partial C_i(L,t)}{\partial t} = \left[-D_i\frac{\partial C_i(L,t)}{\partial x} - VC_i(L-\Delta x,t) + \right. \\ \left. + VC_i(L,t) + C_i(L,t)I_c\right]\frac{1}{\Delta x}, \tag{13.8}$$

де $C_i(L,t)$ – значення відносних концентрацій на дальній границі області перемішування, $C_i(L-\Delta x,t)$ – значення концентрацій компонентів перед дальньою границею.

Для випадку з переважним розпиленням речовини з поверхні, що бомбардується, система рівнянь масоперенесення на дальній границі запишемо у вигляді:

$$\frac{\partial C_i(L,t)}{\partial t} = \left[VC_i(L+\Delta x,t) - D_i\frac{\partial C_i(L,t)}{\partial x} - \right. \\ \left. - VC_i(L,t) + C_i(L,t)I_c\right]\frac{1}{\Delta x}, \tag{13.9}$$

де $C_i(L+\Delta x, t)$ – значення концентрацій за границею області перемішування, тобто в тій частині підкладинки, де іонне перемішування в цей момент часу ще не відбувається.

Значення профілів концентрації речовини глибше області перемішування розраховувалися, використовуючи систему (13.2) без дифузійної складової й колективного потоку.

13.2 Алгоритми розрахунку для дифузійної моделі, результати моделювання

13.2.1 Чисельні рівняння

Для чисельного розв'язання системи (13.2) застосуємо *метод скінченних різниць* [339, 340]. На рис. 13.2 показана явна двошарова схема, що використовується для розрахунків.

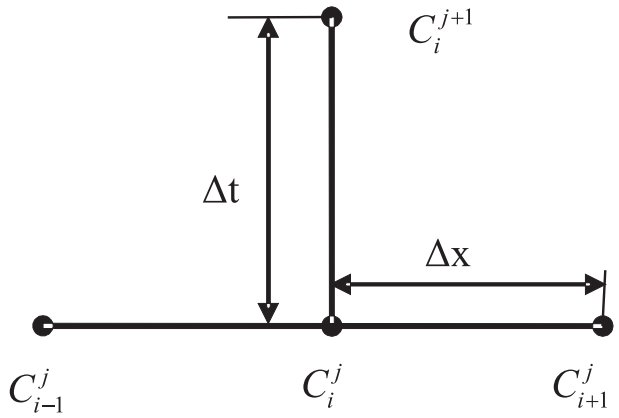


Рис. 13.2. Явна двошарова чисельна схема. Δt - крок схеми за часом, Δx – крок схеми по координаті, C_i^j – концентрація на координатному кроці i, і часовому кроці j. C_i^{j+1} – концентрація в наступний момент часу, C_{i-1}^j,C_{i+1}^j – концентрація на один крок ближче й на один крок далі по координаті.

Використовуючи дану схему, шляхом математичних перетворень із системи рівнянь (13.2), (13.4) отримаємо рівняння у вигляді скінченних різниць:

$$\begin{aligned}\frac{C_i^{j+1}-C_i^j}{\tau} &= \frac{D_i}{h}(C_i j+1-2C_i^j+2C_{i-1}^j)+\\ &+\frac{V}{h}(C_i^j-C_{i-1}^j)-\frac{(D_1-D_2)}{h^2}\left[(C_i^j-C_{i-1}^j)^2+\right.\\ &\left.+C_i^j(C_i^{j+1}-2C_i^j+2C_{i-1}^j)\right]\end{aligned} \tag{13.10}$$

де $\tau=\Delta t, h=\Delta x, C_i^{j+1}$.

Завдяки тому, що передбачається, що щільність вузлів ґратки постійна, і $C_1+C_2=1$, в алгоритмі досить обчислити C_1 як в основному рівнянні, так і в граничних умовах.

У чисельній формі граничні умови (13.6), (13.7) (для першого рівняння) мають вигляд:

$$\begin{aligned}\frac{C_0^{j+1}-C_0^j}{\tau} &= \left[\frac{I}{N_0}(\alpha_{12}(1-C_0^j)+\alpha_{11}C_0^j-Y_{11}C_0^j)+\right.\\ &\left.+\frac{D_1}{h}(C_1^j-C_0^j)+VC_{0/1}^i-I_cC_0^j\right]\frac{1}{h},\end{aligned} \tag{13.11}$$

де C_0^{j+1}, C_0^j – концентрація на поверхні на часовому кроці j і $j+1, C_1^j$ – концентрація на один шар під поверхнею, $C_{0/1}^j$ – на поверхні для переважного напилювання $(V<0)$, і на крок під поверхнею для переважного розпилення $(V>0)$.

У кінцево-різницевій формі рівняння для концентрації компонента C_1 на дальній границі (13.8), (13.9) буде виглядати так:

$$\frac{C_0^{j+1}-C_0^j}{\tau}=\left[-\frac{D_1}{h}(C_d^j-C_{d-1}^j)-VC_{d-1}^j+VC_d^j+I_cC_d^j\right]\frac{1}{h}, \tag{13.12}$$

де C_d^{j+1}, C_d^j – концентрація на дальній границі на часовому кроці j і $j+1$, C_{d-1}^j – концентрація на один крок перед дальньою границею.

$$\frac{C_0^{j+1}-C_0^j}{\tau}=\left[-\frac{D_1}{h}(C_d^j-C_{d-1}^j)+VC_{d+1}^j-VC_d^j+I_cC_d^j\right]\frac{1}{h}, \tag{13.13}$$

C_{d-1}^j – концентрація на один крок за дальньою границею.

Крім того, по мірі напилювання область перемішування буде зміщуватися до поверхні, а матеріал плівки - занурюватися нижче

дальньої границі. Опис еволюції концентраційних профілів можна зробити за допомогою наведених вище рівнянь без члена, відповідального за іонне перемішування:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = V\frac{\partial C_i}{\partial x}. \tag{13.14}$$

Для цього випадку ближня до поверхні границя буде кінцем області перемішування (13.8), (13.9), а для значення дальньої границі (максимально зануреної в підкладинку) приймемо за константу.

13.2.2 Алгоритм розв'язання системи

Алгоритм, що реалізує дану чисельну схему, представлений на рис. 13.3.

Час процесу бомбардування задається, як вихідне значення T. Процес йде протягом цього часу. Отже, досягнення заданого часу є критерієм закінчення розрахунку. τ – крок за часом, t – час, що пройшов від початку процесу: $t = t + \tau$. При $T = \tau$ розрахунок закінчується й відбувається вивід інформації. Це зовнішній цикл. $C[i][j]$ – двовимірний масив (координата | час) концентрацій.

У внутрішньому циклі розраховується концентрація в один і той самий момент часу на різній глибині від 0 до $Total_deep$ - глибини підкладинки, до якої ведеться розрахунок. Причому від 0 до L розрахунок іде з урахуванням перемішування (L – глибина області перемішування), далі тільки з урахуванням руху поверхні. Спочатку (або наприкінці), обчислюється значення концентрації C_1 на поверхні відповідно до граничної умови на ближній границі $x = 0$. Далі, із кроком h розраховується C_1 по загальній формулі еволюції домішки, доти, поки $x \leq L$. $x = x + h$. Потім C_1 розраховується по формулі де присутні тільки потік поверхні, аж до глибини $x < Total_deep$, $x = x + h$. На глибині $x = Total_deep$ покладемо $C_1 = 0$ – граничну умову для дальньої границі. d – змінна, що зберігає індекс для максимальної глибини досліджуваного процесу.

13.2.3 Результати розрахунків

Зовнішні параметри моделі - це параметри, які задаються в якості вхідних даних для розрахунку і впливу цих даних на систему, що розглядається.

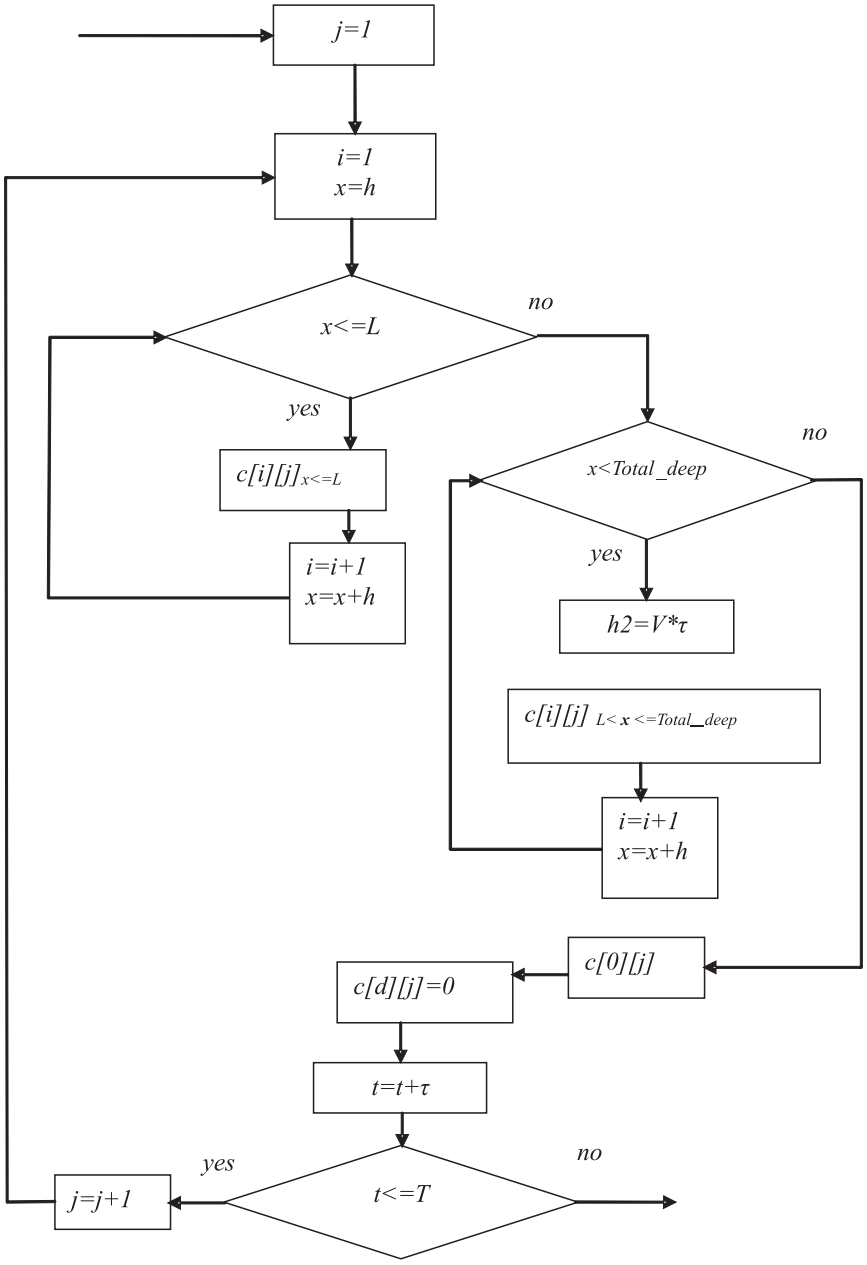


Рис. 13.3. Алгоритм обчислення концентрацій компонентів в системі, що вивчається

У даній моделі до зовнішніх параметрів належать коефіцієнти прилипання й розпилення, коефіцієнти перемішування й глибина області перемішування, а так ож щільність іонного потоку й енергія частинок, що бомбардують підкладинку. Розглянемо розрахунок

для наступних компонентів: плівка – нікель й підкладинка – мідь.

Для визначення коефіцієнтів напилювання, прилипання та значення глибини проникнення частинок у підкладинку можна використовувати відомі табличні данні, або аналітичні формули, а також готові спеціалізовані розрахункові програми.

Скористуємося допомогою відомих програм SUSPRE [341] і SRIM - 2003 [342]. Перша використовує аналітичний підхід, друга заснована на методі Монте-Карло. Оцінка коефіцієнтів прилипання проводилася за формулою:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{2}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{x_0}{\sqrt{2}\sigma}\right), \tag{13.15}$$

де x_0 і σ - максимальне значення профілю концентрації і його стандартне відхилення, отримані за допомогою програми SUSPRE. Розрахункові значення коефіцієнтів прилипання для різних енергій частинок, що бомбардують, показані в таблиці 13.1. Видно, що відмінність енергії частинок, що бомбардують підкладинку, у діапазоні, що розглядається, неістотно впливає на числові значення коефіцієнтів прилипания, які для всіх випадків близькі до одиниці.

Значення коефіцієнтів розпилення розрахуємо за допомогою обох вищевказаних програм. Для атомів Ni на поверхні підкладинки Cu результати обчислень відрізняються приблизно у два рази, тоді як у випадку чистої міді коефіцієнт розпилення відрізняється неістотно у випадках використання обох програм. Дані розрахунку коефіцієнтів розпилення наведені в таблиці 13.2.

Значення коефіцієнта перемішування розраховувалися по формулі (13.16) [343] :

$$D = \frac{0.07}{N_0} I F_D \gamma \frac{\langle r^2 \rangle}{E_d}, \tag{13.16}$$

Табл. 13.1. Значення коефіцієнтів прилипания

Енергія	100 eB	200 eB	400 eB
α_{11}	0.916	0.919	0.911
α_{12}	0.91	0.905	0.905

Табл. 13.2. Значення коефіцієнтів розпилення для програм SRIM і SUSPRE

Енергія	100 еВ		200 еВ		400 еВ	
Програма	SRIM	SUSPRE	SRIM	SUSPRE	SRIM	SUSPRE
Y_{11}	0,315	0,21	0,686	0,54	1,32	1,02
Y_{12}	0,53	0,24	1,04	0,6	1,893	1,14
$L'10^{-8}$ [см]	4	4,14	6	5,56	8	7,61

де E_d — енергія переміщення атома зі свого вузла ґратки на відстань r (4 Å), що звичайно лежить у межах 15 еВ для більшості матеріалів [258], F_D — функція розподілу виділеної в пружних зіткненнях енергії іонів по глибині мішені, γ – коефіцієнт передачі енергії.

$$\gamma = \frac{4m_i m_m}{(m_i + m_m)^2}, \tag{13.17}$$

де m_i і m_m — маса бомбардуючого іона, і атома матриці, відповідно. F_D можна приблизно, нехтуючи непружними втратами, оцінити за формулою $F_D \approx E/L$. Тут E - енергія частинок, що бомбардують, L - глибина області перемішування. Розраховані значення коефіцієнтів перемішування наведені в таблиці 13.3.

Глибину області перемішування будемо оцінювати виходячи зі значень максимуму розподілу бомбардуючих частинок по глибині L', що розраховується обома програмами, причому отримані значення збігаються з точністю до одного ангстрема (таблиця 13.2). Однак обидві програми, створені для випадку середовища з випадковим розподілом атомів, не враховують, що при низьких енергіях на розмір області перемішування в кристалічному середовищі значним чином впливають ланцюжки заміщення атомів, що виникають у каскадах зіткнень і спрямовані із центральної області каскаду в зовнішні атомні шари [316, 344].

Ланцюжки збільшують область перемішування приблизно на 10^{-7} см за даних умов. Прийняті в такий спосіб величини L наведені в 13.3. Енергії іонів E, що напилюються, були обрані 100, 200 і 400 еВ. Щільність потоку іонів I для розрахунку візьмемо 10^{15}, 10^{16} і 10^{17} см$^{-2}$ с$^{-1}$. Використовуючи наведені дані та алгоритм виконаємо розрахунки, за результатами яких побудуємо концентраційні

Табл. 13.3. Значення коефіцієнтів перемішування

D_1 (Ni-Ni)[см^{2}с$^{-1}$]				
E [eV]		100	200	400
I [см$^{-2}$ с$^{-1}$]	10^{17}	$5,84 \cdot 10^{-15}$	$1,02 \cdot 10^{-14}$	$1,82 \cdot 10^{-14}$
	10^{16}	$5,84 \cdot 10^{-16}$	$1,02 \cdot 10^{-15}$	$1,82 \cdot 10^{-15}$
	10^{15}	$5,84 \cdot 10^{-17}$	$1,02 \cdot 10^{-16}$	$1,82 \cdot 10^{-16}$
D_2 (Ni-Cu)[см^{2}с$^{-1}$]				
I [см$^{-2}$ с$^{-1}$]	10^{17}	$6,30 \cdot 10^{-15}$	$1,10 \cdot 10^{-14}$	$1,96 \cdot 10^{-14}$
	10^{16}	$6,30 \cdot 10^{-16}$	$1,10 \cdot 10^{-15}$	$1,96 \cdot 10^{-15}$
	10^{15}	$6,30 \cdot 10^{-17}$	$1,10 \cdot 10^{-16}$	$1,96 \cdot 10^{-16}$
$L'10^{-8}$ [см]		14	16	18

профілі плівки. На наведених рисунках побудовані профілі концентрацій для випадків коефіцієнтів розпилення, розрахованих програмою SRIM (пунктирна лінія), і програмою SUSPRE (неперервна лінія). З рисунків 13.4 - 13.7 видно, що при низьких значеннях іонного потоку відмінності в профілях концентрацій для даних цих програм невеликі, які, однак, поступово накопичуються зі збільшенням часу напилювання. Отримано, що чим вище значення щільності потоку частинок, що бомбардують (і, відповідно, швидкості руху поверхні), тим більші відмінності відповідних профілів концентрацій мають місце.

Залежності концентрацій компонентів від глибини для різних значень енергії частинок, що бомбардують, показані на рис. 13.4, 13.7, 13.8. Видно, що форма об'ємного профілю концентрації при енергії плівки 400 еВ, принципово відрізняється від профілів при 100 і 200 еВ. Це обумовлено тим, що при енергії іонів 400 еВ розпилення поверхні переважає над напилюванням. У цьому випадку плівка на поверхні утвориться тільки за рахунок іонного перемішування й перехідний шар на границі плівка-підкладинка буде дуже вузький через те, що за межами області перемішування при переважному травленні поверхні, перенесення речовини домішки не відбувається. Слід зазначити, що в рамках даної моделі перехідний шар у цьому випадку не виникає, тому що коефіцієнти перемішування D_i прийняті незалежними від глибини по всій області перемішування L.

Профілі концентрації для енергій бомбардування 100 і 200 еВ

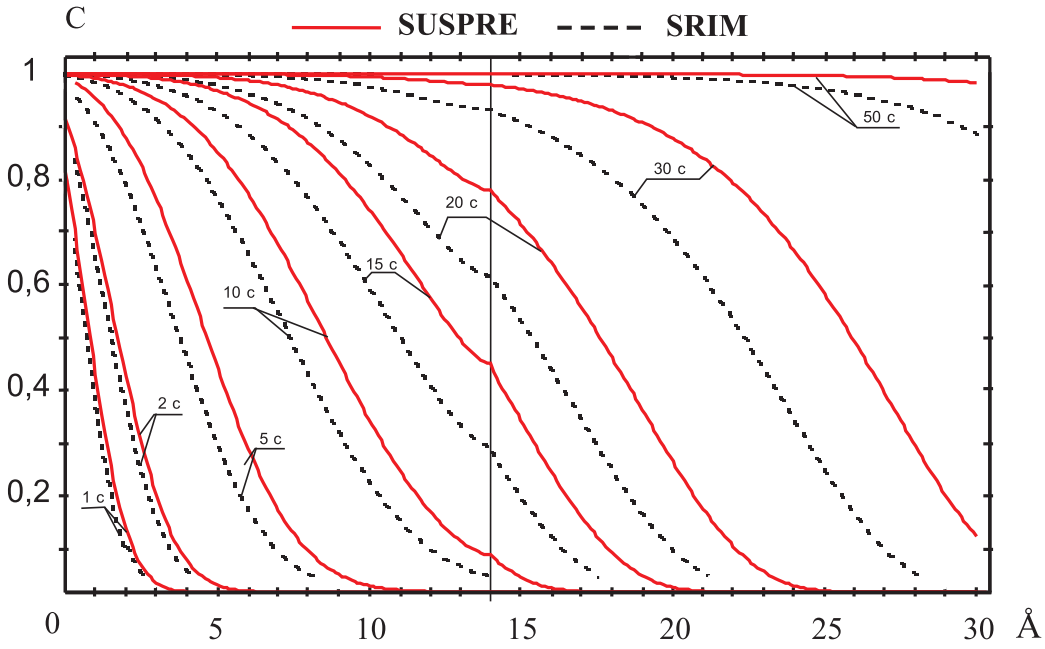


Рис. 13.4. Об'ємні профілі концентрації домішки в різні моменти часу для $E = 100$ еВ, $I = 10^{15}$ см$^{-2}c^{-1}$, $\alpha_1 = 0,916$ атом/іон, $\alpha_2 = 0,91$ атом/іон, $Y_1 = 0,21$ атом/іон, $Y_2 = 0,24$ атом/іон (SUSPRE), $Y_1 = 0,315$ атом/іон, $Y_2 = 0,53$ атом/іон (SRIM), $D_1 = 5,84 \cdot 10^{-17}$ см^{2}с$^{-1}$, $D_2 = 6,30 \cdot 10^{-17}$ см^{2}с$^{-1}$

(13.4, 13.7), при інших рівних параметрах на початковій стадії бомбардування подібні між собою. Крім того, у другому випадку (при 200 еВ) розширення профілю більше, а глибина перехідного шару (за межами області перемішування) менше. Більше розширення пов'язане з більшими значеннями коефіцієнта перемішування (таблиця 13.3) для 200 еВ. Зменшення області переходу при цій енергії, так само, як і більший час утворення аналогічних профілів, викликано зменшенням швидкості напилювання плівки через ріст коефіцієнтів розпилення (таблиця 13.2). Відмінність об'ємних профілів концентрації для різних величин іонного потоку (10^{15}, 10^{16} і 10^{17} см$^{-2}$с$^{-1}$.), за інших рівних умов (рис. 13.4, 13.5, 13.6) викликана значною зміною швидкості руху поверхні. Показано, що приблизно однакові по глибині й концентрації плівки у випадку різних потоків бомбардуючих частинок, відмінних, наприклад, на порядок, будуть утворюватися через час бомбардування так само відмінний на порядок. Якщо для потоку $I = 10^{15}$ см$^{-2}$с$^{-1}$, час напилювання

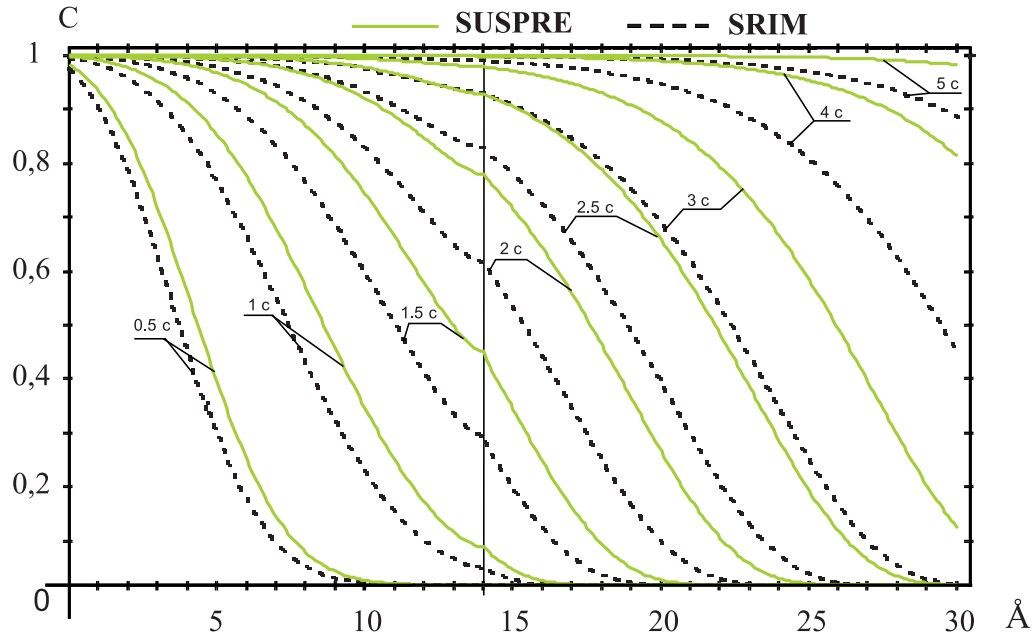


Рис. 13.5. Об'ємні профілі концентрації домішки в різні моменти часу для E = 100 еВ, $I = 10^{16}$ см$^{-2}c^{-1}$, α_1 = 0,916 атом/іон, α_2 = 0,91 атом/іон, Y_1 = 0,21 атом/іон, Y_2 = 0,24 атом/іон (SUSPRE), Y_1 = 0,315 атом/іон, Y_2 = 0,53 атом/іон (SRIM), $D_1 = 5,84 \cdot 10^{-16}$ см^{2}с$^{-1}$, $D_2 = 6,30 \cdot 10^{-16}$ см^{2}с$^{-1}$

плівки із відповідною концентрацією має значення порядку десятків секунд, то для $I = 10^{16}$ см$^{-2}$с$^{-1}$ це значення буде відповідно на порядок менше, а для $I = 10^{17}$ см$^{-2}$с$^{-1}$ час напилювання плівки лежить у межах однієї десятої секунди, що дає можливість говорити в останньому випадку про можливості імпульсного напилювання. Зміни коефіцієнтів перемішування під дією різних параметрів можуть значно вплинути на форму концентраційного профілю. Були проведені розрахунки, які показали, що при зростанні коефіцієнта перемішування на один порядок, профілі, що відповідають продемонстрованим, мають значно більше поширення, більший перехідний шар, і відповідно, більшу передбачувану адгезію.

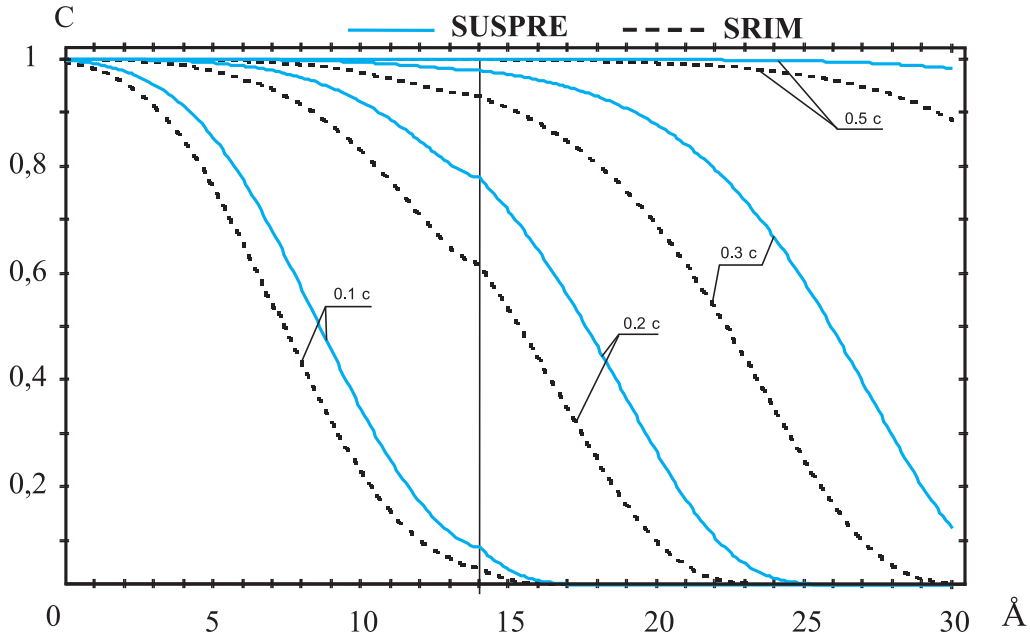


Рис. 13.6. Об'ємні профілі концентрації домішки в різні моменти часу для $E = 100$ еВ, $I = 10^{17}$ см$^{-2}c^{-1}$, $\alpha_1 = 0{,}916$ атом/іон, $\alpha_2 = 0{,}91$ атом/іон, $Y_1 = 0{,}21$ атом/іон, $Y_2 = 0{,}24$ атом/іон (SUSPRE), $Y_1 = 0{,}315$ атом/іон, $Y_2 = 0{,}53$ атом/іон (SRIM), $D_1 = 5,84 \cdot 10^{-15}$ см^{2}с$^{-1}$, $D_2 = 6,30 \cdot 10^{-15}$ см^{2}с$^{-1}$

13.3 Моделювання сполук: оксиди

13.3.1 Математична модель

В минулому розділі ми розглядали моделювання простої двокомпонентної системи плівка-підкладинка. На практиці часто використовуються декілька компонентів або різні сполуки. Розглянемо таку систему. Нехай це буде такий самий випадок, як в минулому розділі, але і матеріал плівки, і матеріал підкладинки по ходу процесу піддаються окисленню. Таким чином в системі буде чотири компонента.

Як і раніше будемо вважати, що щільність вузлів ґратки зразка, що піддається бомбардуванню, постійна, і атоми плівки, підкладинки, і їх окислених компонентів перебувають тільки у вузлах ґратки, а вільний кисень, що проникнув у приповерхневі шари - у міжвузлових просторах. Таким чином, безрозмірні щодо вузлів ґратки концентрації атомів плівки C_1, атомів оксиду плівки C_{10}, підкладин-

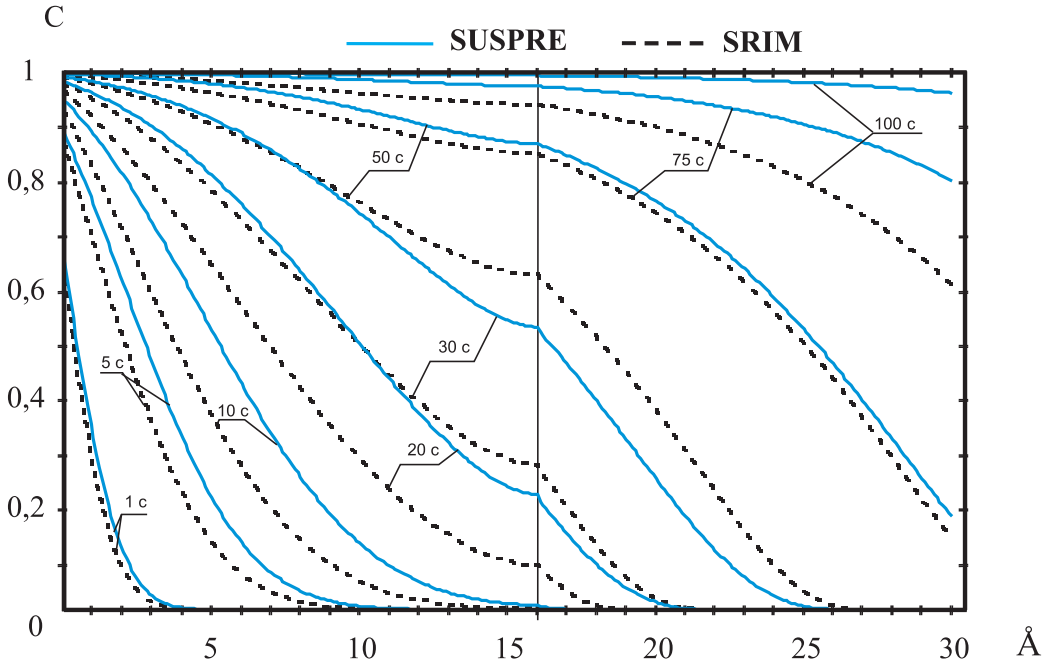


Рис. 13.7. Об'ємні профілі концентрації домішки в різні моменти часу для E = 200 еВ, $I = 10^{15}$ см$^{-2}c^{-1}$, α_1 = 0,919 атом/іон, α_2 = 0,905 атом/іон, Y_1 = 0,54 атом/іон, Y_2 = 0,6 атом/іон (SUSPRE), Y_1 = 0,686 атом/іон, Y_2 = 1,04 атом/іон (SRIM), $D_1 = 1,02 \cdot 10^{-16}$ см^{2}с$^{-1}$, $D_2 = 1,10 \cdot 10^{-16}$ см^{2}с$^{-1}$

ки C_2, і оксиду підкладинки C_{20} будемо нормувати співвідношенням:

$$C_1(x,t) + C_2(x,t) + C_{10}(x,t) + C_{20}(x,t) = 1, \tag{13.18}$$

де x – координата, що відлічується від миттєвої поверхні зразка в глибину мішені; t – час бомбардування.

Швидкість руху поверхні зразка, аналогічно з розділом 13.1 буде визначатися наступним виразом:

$$V(t) = \frac{I}{N_0}(-\alpha_{11}C_1 - \alpha_{12}C_2 - \alpha_{110}C_{10} - \alpha_{120}C_{20} + Y_{11}C_1 + \\ + Y_{12}C_2 + Y_{110}C_{10} + Y_{120}C_{20}), \tag{13.19}$$

де α_{11} і α_{12} — коефіцієнти прилипания атомів, що налітають (плівки), до підкладинки й друг до друга, відповідно; α_{110} і α_{120} — коефіцієнти прилипания атомів плівки до окислу плівки й оксиду речовини підкладинки, відповідно; Y_{11} і Y_{12} — коефіцієнти розпилення атомів

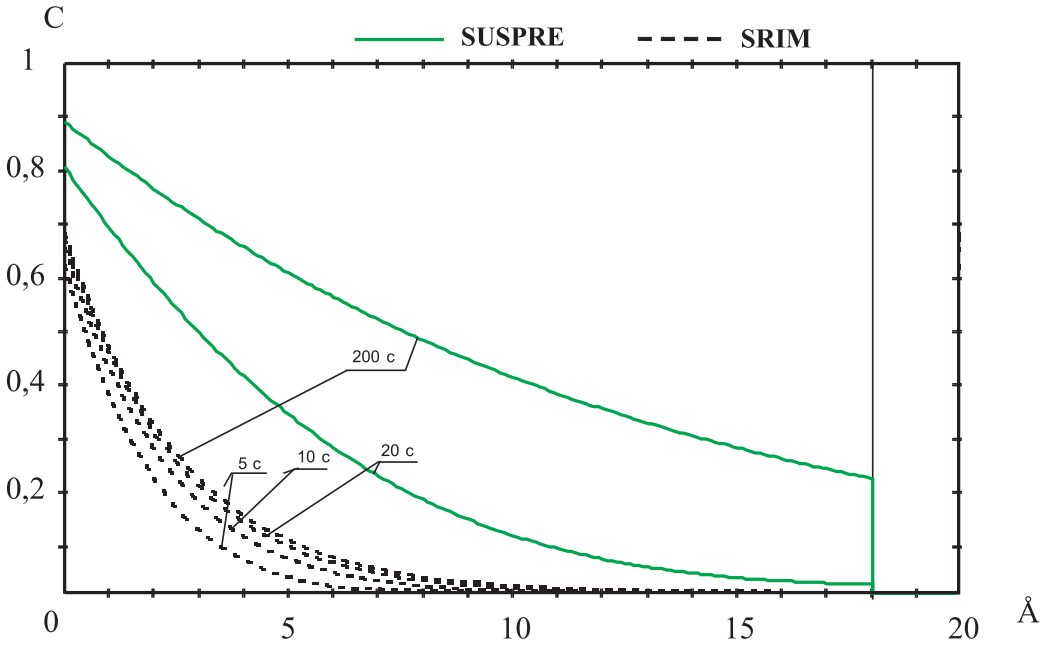


Рис. 13.8. Об'ємні профілі концентрації домішки в різні моменти часу для E = 400 еВ, $I = 10^{15}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$, α_1 = 0,911 атом/іон, α_2 = 0,905 атом/іон, Y_1 = 1,02 атом/іон, Y_2 = 1,14 атом/іон (SUSPRE), Y_1 = 1,32 атом/іон, Y_2 = 1,893 атом/іон (SRIM), $D_1 = 1,82 \cdot 10^{-16}$ см^{2}с$^{-1}$, $D_2 = 1,96 \cdot 10^{-16}$ см^{2}с$^{-1}$

плівки й атомів підкладинки; Y_{11O} і Y_{12O} - коефіцієнти розпилення молекул оксиду плівки й підкладинки; I - щільність іонного потоку матеріалу плівки; N_0 — щільність вузлів ґратки.

У початковий момент часу поверхню підкладинки будемо вважати ідеально чистою: $C_1(x,0) = 0, C_2(x,0) = 1$.

Рівняння масоперенесення для області під поверхнею, будуть мати наступний вигляд:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \dfrac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + V \dfrac{\partial_i}{\partial x} - \dfrac{\partial}{\partial x}(I_c C_i) - \gamma_i N C_i \\ \\ \dfrac{\partial C_i}{\partial t} = V \dfrac{\partial C_i}{\partial x} - \dfrac{\partial}{\partial x}(I_c C_j) + \gamma_i N C_i, \end{cases} \tag{13.20}$$

де індекс i розрізняє атоми плівки ($i = 1$) і підкладинки ($i = 2$), j індекс окислених компонентів плівки ($j = 1O$) і підкладинки ($j = 2O$), D_i - коефіцієнти іонного перемішування атомів плівки й підкладинки, I_c - колективний потік речовини мішені, N - концентрація кисню

в об'ємі зразка, γ_i – константа реакції окислювання і-го компонента.

Як видно із системи (13.20), у рамках моделі окислені компоненти безпосередньо не беруть участь в іонному перемішуванні, тому що оксиди мають набагато меншу рухливість. Однак, за рахунок процесів релаксації ґратки, представленої у вигляді колективного потоку речовини, вони теж піддаються переміщенню.

Для колективного потоку з рівнянь (13.18), (13.20) отримаємо наступне співвідношення:

$$I_c = (D_1 - D_2)\frac{\partial C_1}{\partial x} - D_2\frac{\partial}{\partial x}(C_{10} + C_{20}) \tag{13.21}$$

Область перемішування й глибинного окислювання спрощено будемо представляти у вигляді „прямокутної сходинки", тобто коефіцієнт іонного перемішування й константа реакції окислювання передбачаються однорідними у всій області перемішування:

$$D_{1,2}(x) = \begin{cases} D_1, D_2 & \rightarrow \quad 0 \le x \le L \\ 0 & \rightarrow \quad x > L \end{cases} \tag{13.22}$$

Граничні рівняння (умови) для ближньої границі (поверхні) враховують процеси напилювання, розпилення, а також окислювання компонентів системи за рахунок частинок кисню, що налітають. Як і раніше, залежно від зовнішніх параметрів у різні моменти процесу, що моделюється, може переважати напилювання або розпилення компонентів, що у свою чергу спричиняється рухом поверхні по напрямку назустріч частинкам, що бомбардують ($V < 0$), або від них ($V > 0$). Граничні умови для поверхні у випадку переважного напилювання ($V < 0$) мають такий вигляд:

$$
\begin{cases}
\dfrac{\partial C_1(0,t)}{\partial t} = \left[\dfrac{I}{N_0}\big(\alpha_{12}C_1(0,t) + \alpha_{11}C_1(0,t) + \alpha_{120}C_{20}(0,t) + \right. \\
\qquad + \alpha_{110}C_{10}(0,t) - Y_{11}C_1(0,t)\big) + D_1\dfrac{C_1(0,t)}{\partial x} + \\
\qquad \left. + VC_1(0,t) - C_1(0,t)I\right]\dfrac{1}{\Delta x} - I_0\sigma\chi_1 C_1 \\
\dfrac{\partial C_2(0,t)}{\partial t} = \left[-\dfrac{IY_{12}}{N_0}C_2(0,t) + D_2\dfrac{\partial C_2(0,t)}{\partial x} + VC_2(0,t) - \right. \\
\qquad \left. - C_2(0,t)I_c\right]\dfrac{1}{\Delta x} - I_0\sigma\chi_2 C_2 \\
\dfrac{\partial C_j(0,t)}{\partial t} = \left[-\dfrac{IY_{1j}}{N_0}C_j(0,t) + VC_j(0,t) - C_i(o,t)I_c\right]\dfrac{1}{\Delta x} + \\
\qquad + I_0\sigma\chi_i C_i
\end{cases}
\tag{13.23}
$$

де $C_1(0,t)$ і $C_2(0,t)$ - компоненти плівки й підкладинки на поверхні; відповідно до індексу j: $C_{1O}(0,t)$ і $C_{2O}(0,t)$ - компоненти оксиду плівки й оксиду підкладинки на поверхні, відповідно; Δx - координатний крок обчислювальної схеми, що вибирається порядку міжатомної відстані в мішені; χ_1 і χ_2 - імовірність окислення компонентів плівки й підкладинки; I_0 - потік атомів кисню; σ- переріз реакції окислення.

Для випадку переважного розпилення ($V > 0$) поверхневі грани-

чні умови представимо у вигляді:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial C_1(0,t)}{\partial t} = \Big[\dfrac{I}{N_0}\left(\alpha_{12}C_1(0,t) + \alpha_{11}C_1(0,t) + \alpha_{120}C_{20}(0,t) + \right. \\ \qquad \left. + \alpha_{110}C_{10}(0,t) - Y_{11}C_1(0,t)\right) + D_1\dfrac{C_1(0,t)}{\partial x} + \\ \qquad + VC_1(\Delta x,t) - C_1(0,t)I\Big]\dfrac{1}{\Delta x} - I_0\sigma\chi_1 C_1 \\ \dfrac{\partial C_2(0,t)}{\partial t} = \Big[-\dfrac{IY_{12}}{N_0}C_2(0,t) + D_2\dfrac{\partial C_2(0,t)}{\partial x} + VC_2(\Delta x,t) - \\ \qquad - C_2(0,t)I_c\Big]\dfrac{1}{\Delta x} - I_0\sigma\chi_2 C_2 \\ \dfrac{\partial C_j(0,t)}{\partial t} = \Big[-\dfrac{IY_{1j}}{N_0}C_j(0,t) + VC_j(\Delta x,t) - C_i(o,t)I_c\Big]\dfrac{1}{\Delta x} + \\ \qquad + I_0\sigma\chi_i C_i \end{cases} \tag{13.24}$$

де $C_1(\Delta x,t), C_2(\Delta x,t), C_{1O}(\Delta x,t)$ і $C_{2O}(\Delta x,t)$ - концентрації компонентів плівки, підкладинки, оксиду плівки й оксиду підкладинки, що на крок Δx віддалені від поверхні в глибину мішені.

Система рівнянь для масоперенесення на дальній границі $(x = L)$ буде окремо описувати випадки переважного напилювання й переважного розпилення речовини на поверхні, що бомбардується. У випадку переважного напилювання $(V < 0)$, систему запишемо в такий спосіб:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i(L,t)}{\partial t} = &\Big[D_i\frac{\partial C_i(L,t)}{\partial x} - V_0C_i(L-\Delta x,t) + V_0C_i(L,t) + \\ &+ C_i(L,t)I_c\Big]\frac{1}{\Delta x} - \gamma_i N C_i(L,t) \\ \frac{\partial C_j(L,t)}{\partial t} = &\Big[-V_0C_j(L-\Delta x,t) + V_0C_j(L,t) + C_j(L,t)I_{cL}\Big]\frac{1}{\Delta x} + \\ &+ \gamma_i N C_i(L,t) \end{aligned} \tag{13.25}$$

де $i = 1$ для компонента плівки, $i = 2$ для компонента підкладинки, $j = 1$ для оксиду плівки, $j = 2$ для оксиду підкладинки;

$C_{ij}(L-\Delta x,t)$ - концентрація компонентів перед дальньою границею, $C_{ij}(L,t)$- концентрація компонентів на дальній границі.

Для випадку з переважним розпиленням (V > 0) запишемо систему таким чином:

$$\frac{\partial C_i(L,t)}{\partial t} = \left[D_i\frac{\partial C_i(L,t)}{\partial x} + V_0C_i(L-\Delta x,t) - V_0C_i(L,t) + \right.$$
$$\left. + C_i(L,t)I_c\right]\frac{1}{\Delta x} - \gamma_i N C_i(L,t) \tag{13.26}$$

$$\frac{\partial C_j(L,t)}{\partial t} = \Big[V_0C_j(L+\Delta x,t) - V_0C_j(L,t) + C_j(L,t)I_{cL}\Big]\frac{1}{\Delta x} +$$
$$+ \gamma_i N C_i(L,t)$$

де $C_{ij}(L+\Delta x,t)$- концентрація компонентів за дальньою границею.

13.3.2 Результати моделювання.

Використовуючи наведену в попередньому підрозділі методику, проведемо розрахунки для системи з чотирма компонентами, два з яких – оксиди.

На всіх графіках неперервними лініями показані профілі концентрації нікелю, штрих-пунктирною лінією – оксиду нікелю, пунктирною – концентраційні значення оксиду міді. Відносну концентрацію чистої міді можна не розраховувати, бо вона дорівнює залишку від суми трьох інших компонентів. Вертикальна лінія позначає границю області перемішування й окислення.

Вплив потоку атомних частинок кисню. У цій частині обчислень за інших рівних умов мінялося значення щільності потоку кисню, що падає на поверхню. Були використані наступні значення зовнішніх параметрів: коефіцієнти прилипания атомів Ni до Ni і Ni до Cu: α_{11} = 0,92 атом/іон і α_{12} = 0,91 атом/іон, коефіцієнти розпилення атомів Ni і Cu: Y_{11} = 0,22 атом/іон і Y_{21} = 0,25 атом/іон, коефіцієнти прилипания атомів Ni до Ni_2O_3 і Ni до CuO : α_{110} = 0,97 атом/іон і α_{120} = 0,97 атом/іон, коефіцієнти розпилення оксиду нікелю й міді Y_{110} = 0,39 атом/іон і Y_{201} = 0,5 атом/іон, відповідно; коефіцієнти перемішування для компонентів $D_1 = 5,84\cdot10^{-17}$ см^{2}с$^{-1}$, и $D_2 = 6,30\cdot10^{-17}$ см^{2}с$^{-1}$, глибина області перемішування $L = 14\cdot10^{-8}$ см,

глибина області, що досліджується, $30 \cdot 10^{-8}$ см, енергія частинок Ni, що бомбардують: E = 100 еВ.

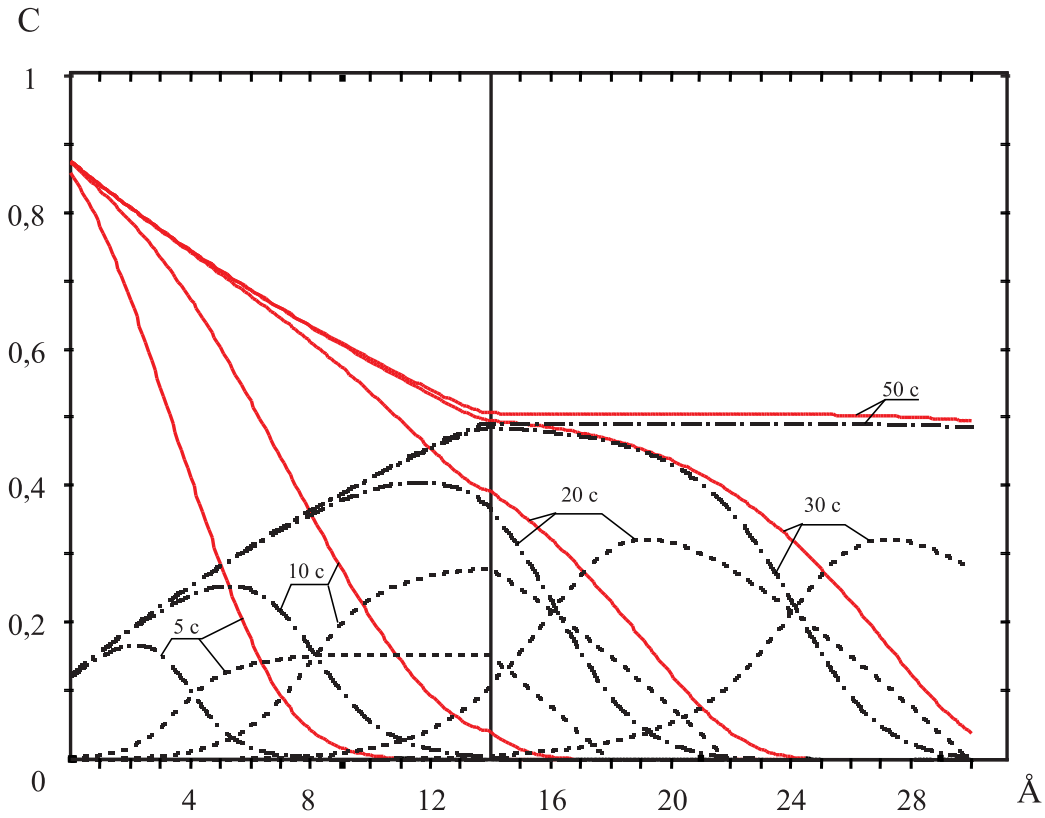


Рис. 13.9. Профілі концентрації компонентів у різні моменти часу для E = 100 еВ, $I = 10^{15}$ см$^{-2}$с$^{-1}$, $I_O = 10^{16}$ см$^{-2}$с$^{-1}$.

Як видно з рис. 13.9 при щільності потоку $I_O = 10^{16}$ см$^{-2}$с$^{-1}$ ближче до поверхні згодом переважає плівка чистого нікелю. Відносна концентрація оксиду нікелю не перевищує 0,15 від загального значення. Однак глибше концентрація чистого нікелю падає й відповідно до цього росте концентрація Ni_2O_3. Останнє обумовлено окисленням нікелю киснем, що проникає у підкладинку. Подібне відбувається й для міді, тому що видно рост концентрації CuO по ходу процесу. Однак, при поступовому заміщенні частинок підкладинки частинками плівки і її оксиду, профіль CuO зміщається в глибину матриці, виходить із області перемішування й окислення, після чого перестає змінювати форму, і згодом просто ”поринає”у підкладинку.

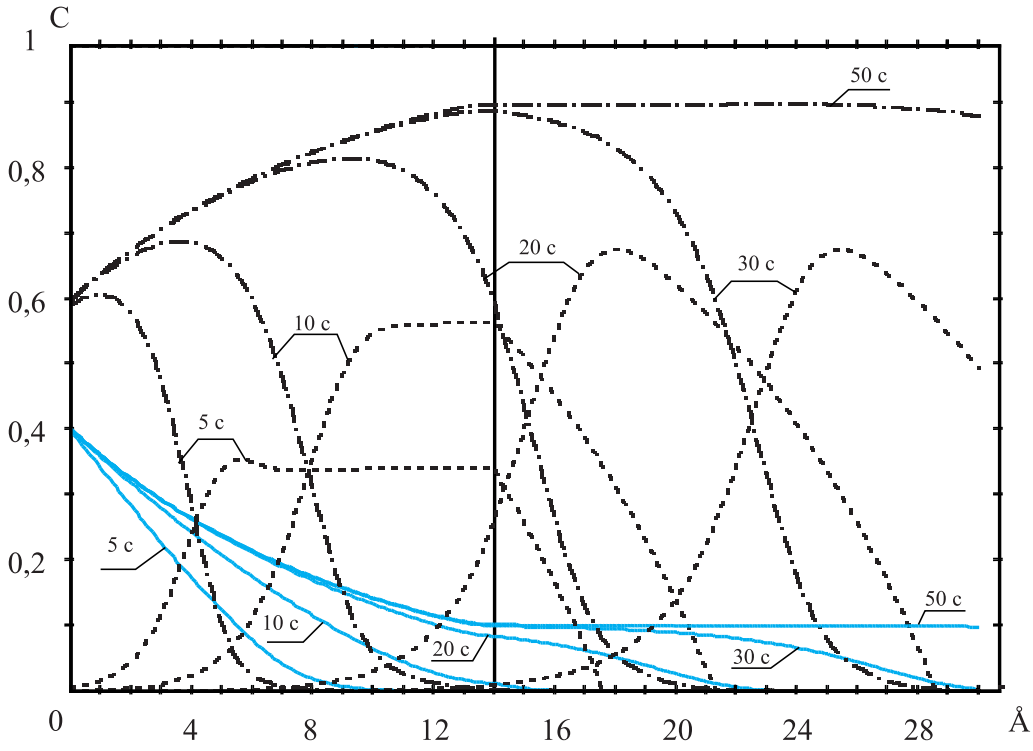


Рис. 13.10. Профілі концентрації компонентів у різні моменти часу для E = 100 еВ, $I = 10^{15}$ см$^{-2}$с$^{-1}$, $I_O = 10^{17}$ см$^{-2}$с$^{-1}$.

Із рис. 13.10 видно, що при збільшенні щільності потоку атомів кисню до $I_O = 10^{17}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$, складова оксиду нікелю помітно зростає й при досягненні рівноваги, співвідношення концентрацій поблизу поверхні приблизно рівні, а при збільшенні потоку ще на порядок $I_O = 10^{18}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$ (рис. 13.11), у мішені переважає оксид нікелю. На цьому рисунку добре видно утворення початкового піка концентрації оксиду підкладинки. Він утворюється на початку бомбардування, коли на поверхні практично відсутні компоненти плівки й підкладинка інтенсивно окисляється киснем, що падає на неї. Коли поверхнева концентрація міді падає за рахунок напилювання плівки нікелю, поверхневий пік Ni_2O_3 йде в глибину матриці. Очевидно, що чим більше щільність потоку атомних частинок кисню, тим більше початковий пік оксиду матеріалу підкладинки.

Вплив потоку атомів нікелю, що бомбардує підкладинку. Результати розрахунків, виконаних для оцінки впливу потоку атомів нікелю, що бомбардує, наведені на рис. 13.11, 13.12. На даних гра-

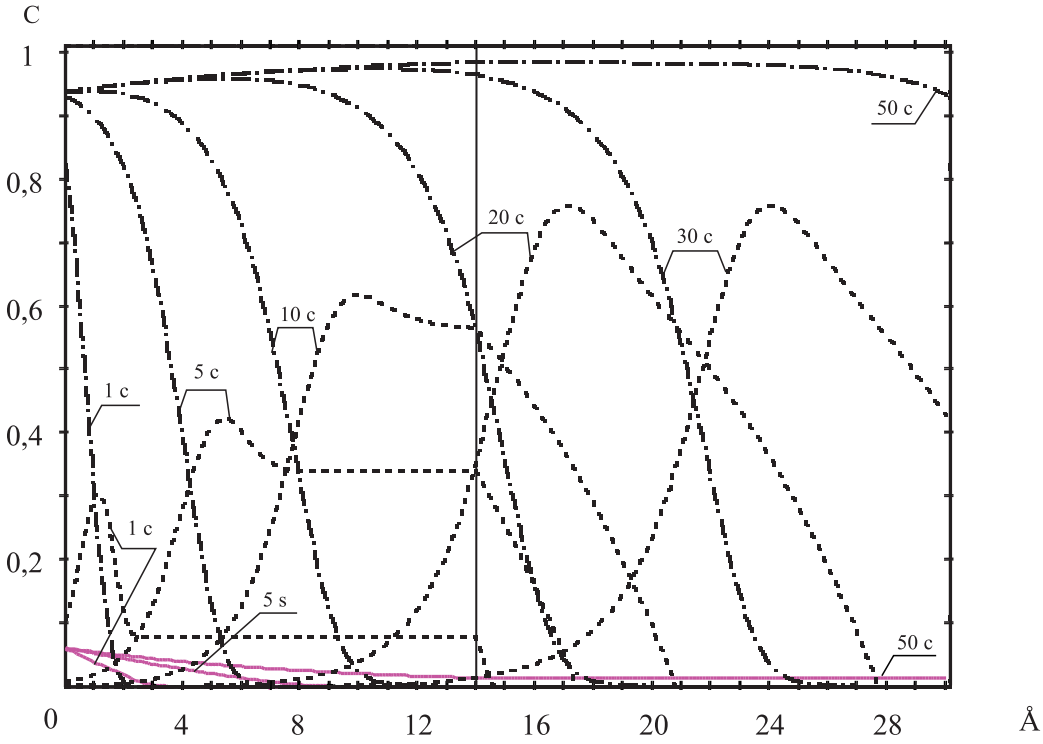


Рис. 13.11. Профілі концентрації компонентів у різні моменти часу для E = 100 еВ, $I = 10^{15}$ см$^{-2}$с$^{-1}$, $I_O = 10^{18}$ см$^{-2}$с$^{-1}$

фіках представлені розрахунки з аналогічними параметрами, але на рис. 13.12 величина щільності потоку атомів нікелю на порядок більше ($I = 10^{16}$ см$^{-2}$с$^{-1}$), чим на рис. 13.11. З даних графіків видно, що зі збільшенням щільності потоку частинок нікелю, що бомбардує, рівноважна концентрація чистого нікелю на поверхні стає більше, а швидкість напилювання плівки зростає так само, приблизно, на порядок.

Вплив енергії частинок, що бомбардують. На рис. 13.13 представлені пошарові графіки концентрації атомів плівки й підкладинки для випадку, аналогічного рис. 13.9, але з енергією бомбардування 200 еВ. З рисунків видно, що при росту енергії бомбардування, поверхневі концентрації приблизно рівні, але в міру просування в глибину матриці відносна концентрація оксиду плівки стає помітно більшою. Це відбувається завдяки тому, що при більшій енергії бомбардування, коефіцієнти розпилення зростають і, відповідно, швидкість росту плівки падає. Процес внутрішнього окислення в

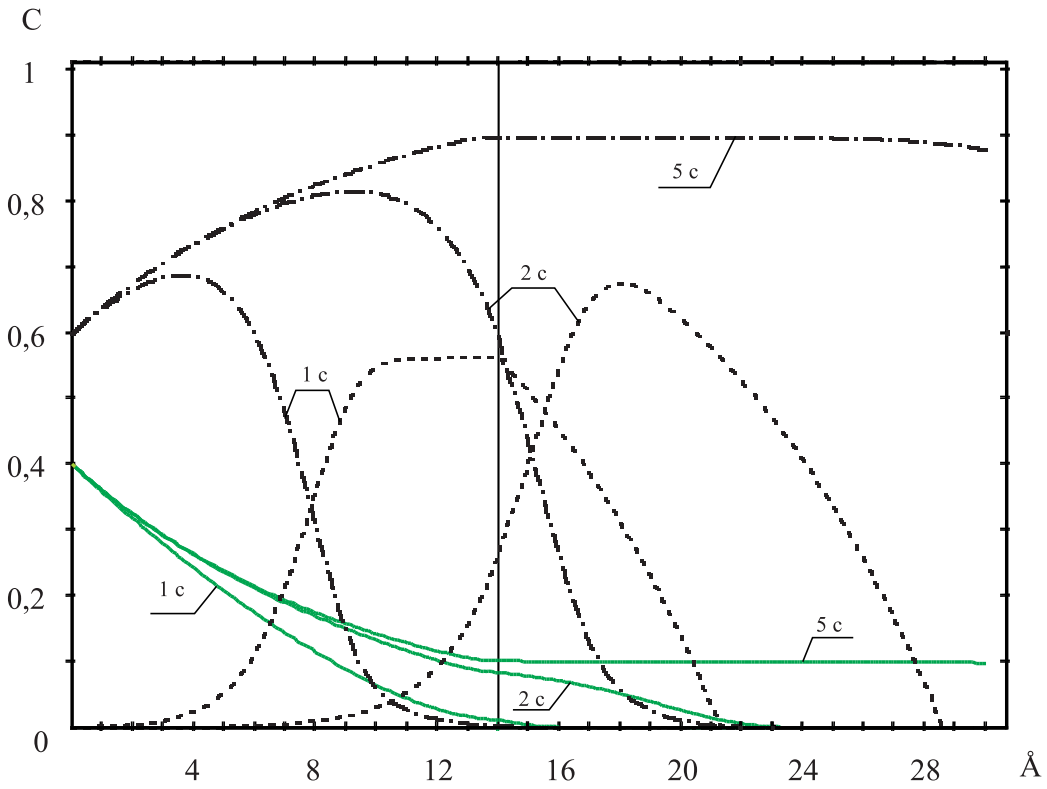


Рис. 13.12. Профілі концентрації компонентів у різні моменти часу для E = 100 еВ, $I = 10^{16}$ см$^{-2}$с$^{-1}$, $I_O = 10^{18}$ см$^{-2}$с$^{-1}$

цьому випадку представляється ефективнішим через збільшення часу взаємодії кисню з даним об'ємом плівки.

Загальні тенденції. З рис. 13.9 - 13.13 видно, що в процесі напилювання й окислення плівки згодом, при досягненні певних поверхневих концентрацій компонентів, в області перемішування встановлюється постійне співвідношення між напилюванням, розпиленням і окисленням компонентів і процес стає стаціонарним, а форми профілів концентрацій в області перемішування перестають змінюватися.

13.4 Структуровані плівки: віскери

Використовуючи розглянутий раніше підхід можна моделювати структуровані плівки, тобто покриття із складною геометрією.

Розглянемо приклад росту нановіскерів. Ниткоподібними нано-

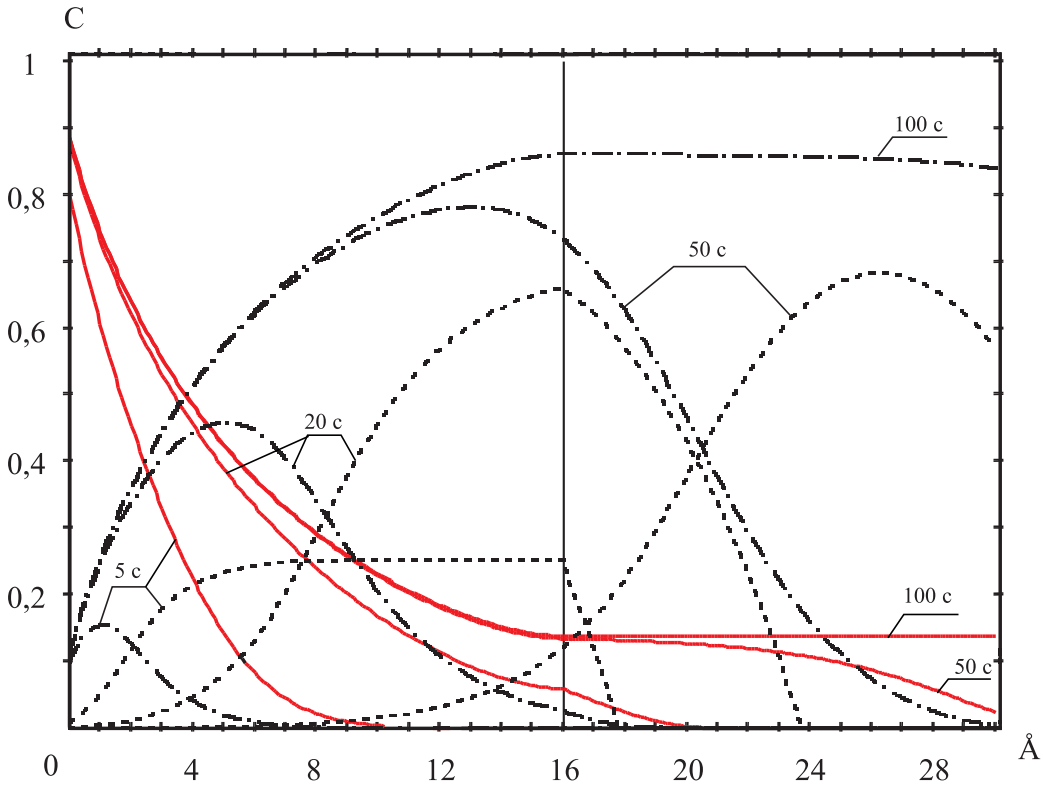


Рис. 13.13. Профілі концентрації компонентів у різні моменти часу для E = 200 еВ, $I = 10^{15}$ см$^{-2}$с$^{-1}$, $I_O = 10^{17}$ см$^{-2}$с$^{-1}$

кристалами або нановіскерами називають кристали з поперечним розміром $\sim 10 - 100$ нм та на порядок більшою довжиною [345]. Нановіскери мають унікальні властивості, які є перспективними в багатьох галузях прикладної фізики та електроніки.

Моделювання динаміки процесів масоперенесення, які відбуваються при напилюванні складної текстури, розглянемо матеріал TaB_2. Це з'єднання з класу боридів представляється перспективним по ряду параметрів для подальшого розвитку технологій електроніки. Нам потрібно описати наступі процеси:

- Осадження атомів обох компонентів на поверхні текстури;
- Розпилення атомів компонентів, які закріпилися у відповідній кристалічній лозинці;
- Дифузію атомів з підкладинки по боковій поверхні текстури на торець.

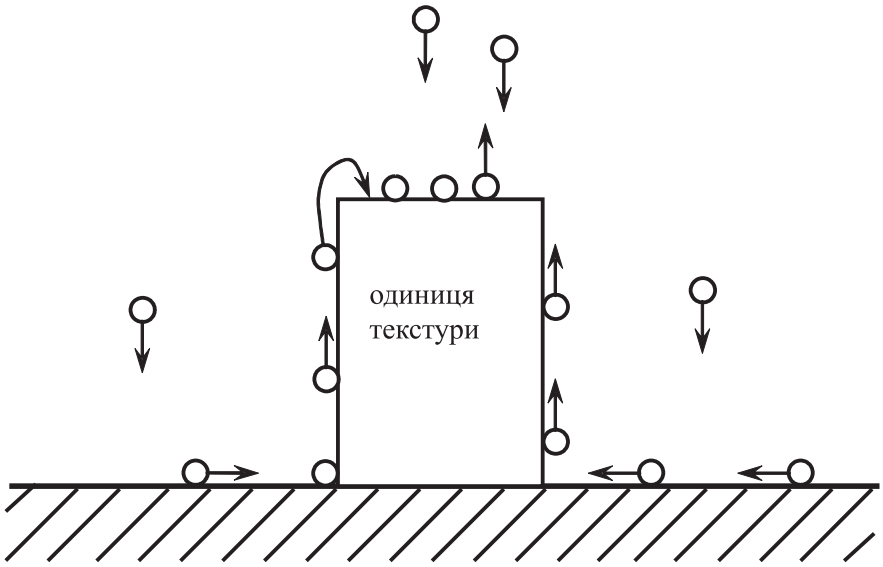


Рис. 13.14. Диффузійно-подібна модель росту текстури

Наведені процеси опишемо наступною системою рівнянь (13.27). Перші два рівняння описують еволюцію концентрації для торця текстури (тантал і бор відповідно). Останні два рівняння описують дифузію відповідних компонентів на торець по бічній грані.

$$\begin{cases} \dfrac{\partial C_{sf}^{\mathrm{Ta}}}{\partial t} = \dfrac{I_{\mathrm{Ta}}}{N_0}\left[\alpha_{11}C_{sf}^{\mathrm{Ta}} + \alpha_{12}C_{sf}^{B} - Y_{11}C_{sf}^{\mathrm{Ta}}\right] - \\ \qquad - \dfrac{I_{\mathrm{B}}Y_{12}}{N_0}C_{sf}^{\mathrm{Ta}} + D_s^{\mathrm{Ta}}\dfrac{\partial^2 C_s^{\mathrm{Ta}}}{\partial x^2} \\ \dfrac{\partial C_{sf}^{\mathrm{B}}}{\partial t} = \dfrac{I_{\mathrm{Ta}}}{N_0}\left[\alpha_{21}C_{sf}^{\mathrm{Ta}} + \alpha_{22}C_{sf}^{\mathrm{B}} - Y_{22}C_{sf}^{\mathrm{B}}\right] - \\ \qquad - \dfrac{I_{\mathrm{Ta}}Y_{21}}{N_0}C_{sf}^{\mathrm{B}} + D_s^{\mathrm{B}}\dfrac{\partial^2 C_S^{\mathrm{B}}}{\partial x^2} \\ \dfrac{\partial C_s^{\mathrm{Ta}}}{\partial t} = D_s^{\mathrm{Ta}}\dfrac{\partial^2 C_s^{\mathrm{Ta}}}{\partial x^2} - A_1 C_s^{\mathrm{Ta}} - \rho C_s^{\mathrm{B}} \\ \dfrac{\partial C_s^{\mathrm{B}}}{\partial t} = D_s^{\mathrm{B}}\dfrac{\partial^2 C_s^{\mathrm{B}}}{\partial x^2} - A_2 C_s^{\mathrm{B}} - \rho C_s^{\mathrm{Ta}} \end{cases} \tag{13.27}$$

де C_{sf}^{Ta} - поверхнева концентрація на торці текстури для атомів Та;

C_s^{Ta} - поверхнева концентрація на бічній поверхні текстури для атомів Ta;
C_{sf}^{B} - поверхнева концентрація на торці текстури для атомів B;
C_s^{B} - поверхнева концентрація на бічній поверхні текстури для атомів B;
α_{11} - коефіцієнт прилипання атомів Ta до Ta на торці текстури;
α_{12} - коефіцієнт прилипання атомів Ta до B;
α_{21} - коефіцієнт прилипання атомів B до Ta;
α_{22} - коефіцієнт прилипання атомів B до B;
D_s^{Ta} - коефіцієнт поверхневої дифузії для атомів Ta;
D_s^{B} - коефіцієнт поверхневої дифузії для атомів B;
N_0 - поверхнева концентрація повністю заповненого шару атомів на торці текстури;
Y_{11} - коефіцієнт розпилення частинок Ta-Ta з торця текстури;
Y_{12} - коефіцієнт розпилення частинок Ta-B з торця текстури;
Y_{21} - коефіцієнт розпилення частинок B-Ta з торця текстури;
Y_{22} - коефіцієнт розпилення частинок B-B з торця текстури;
A_1, A_2 - імовірність вильоту атомів Ta і B з бічної поверхні текстури;
ρ - імовірність осадження Ta і B на бічній поверхні текстури.

При досягненні стехіометричного співвідношення компоненти утворюють кристалічну ґратку, і більше не піддаються розпиленню при таких низьких енергіях бомбардування. Коли зв'язаних атомів компонентів стає достатньо для утворення ще одного кристалічного шару, довжина текстури збільшується.

У початковий момент часу $C_{sf} = 0$ і $C_s = 0$.

Будемо вважати концентрацію вхідних частинок на початку текстури за константу.

Проведемо тестові розрахунки моделі, що розглядається. На рис. 13.15. показані залежності росту текстури для різних співвідношень потоків обох компонентів, що бомбардують поверхню.

З наведених графіків можна побачити, що з ростом потоку швидкість зростання текстури (для 100 еВ) збільшується. Це пов'язано з тим, що осадження частинок переважає над розпилюванням.

На рис. 13.16 показано еволюцію поверхневої концентрації ком-

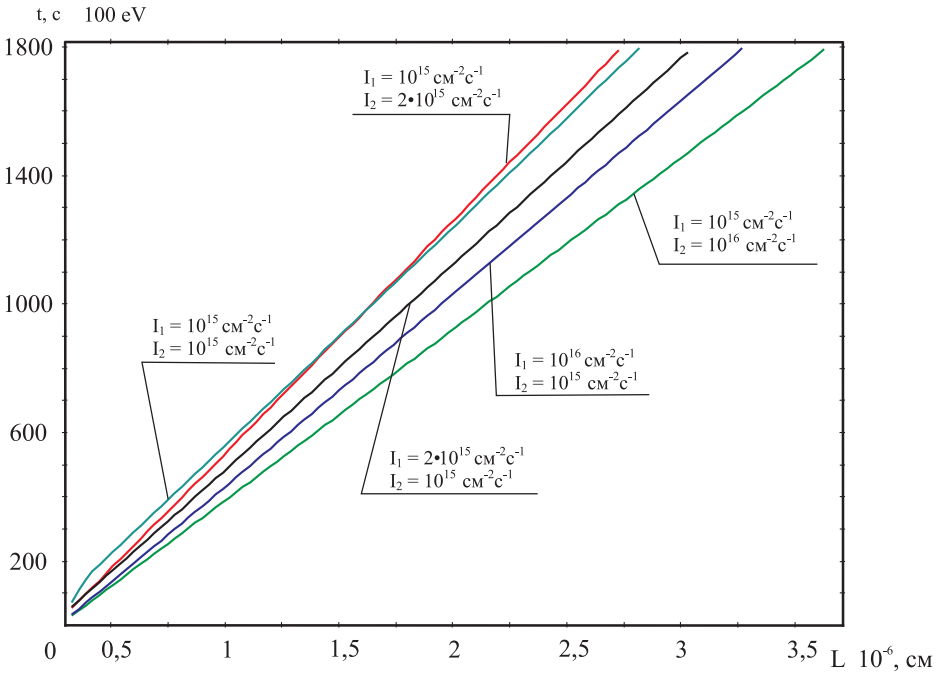


Рис. 13.15. Залежність динаміки росту текстури від потоків атомів компонентів, що бомбардують поверхню для 100 эВ

понентів на бічній поверхні текстури. При цьому точка дотику графіків з віссю абсцис є довжиною текстури (над поверхнею) у відповідний момент часу. Однаковим кольором показані графіки для Та (неперервна лінія) та В (штрих-пунктирна лінія).

На рис. 13.17 показаний розподіл концентрації Та (пунктирна лінія) та В (неперервна лінія) на торці текстури. Коливання концентрації обумовлені тим, що в рамках моделі при накопиченні відповідних значень її в стехіометричному відношенні відбувається утворення нового шару текстури і компоненти починають накопичуватись знову. Для всіх графіків на рис. 13.17 прийняті наступні вхідні значення: $I_1 = 10^{15}$ см$^{-2}c^{-1}$ та $I_2 = 10^{15}$ см$^{-2}c^{-1}$, E = 100 еВ.

На рис. 13.18 можна побачити залежність динаміки росту текстури від поверхневої концентрації компонентів на підкладинці (N_{01}, N_{02}). Цей параметр визначає вплив на ріст дифузії компонентів по бічній поверхні текстури. Зменшення швидкості росту з часом пов'язано з тим, що чим довша текстура, тим більше часу необхідно атомам компонентів щоб продифундувати на торець текстури. На прикла-

Табл. 13.4. Коефіцієнти прилипання та розпилення

	E, еВ	100	200	400
Ta-Ta	α_{11}	0,92	0,92	0,90
	Y_{11}	0,14	0,34	0,66
Ta-B	α_{12}	0,67	0,67	0,67
	Y_{12}	0,03	0,07	0,13
B-Ta	α_{21}	1	1	0,999
	Y_{21}	0,06	0,14	0,27
B-B	α_{22}	0,65	0,96	0,97
	Y_{22}	0,07	0,15	0,23

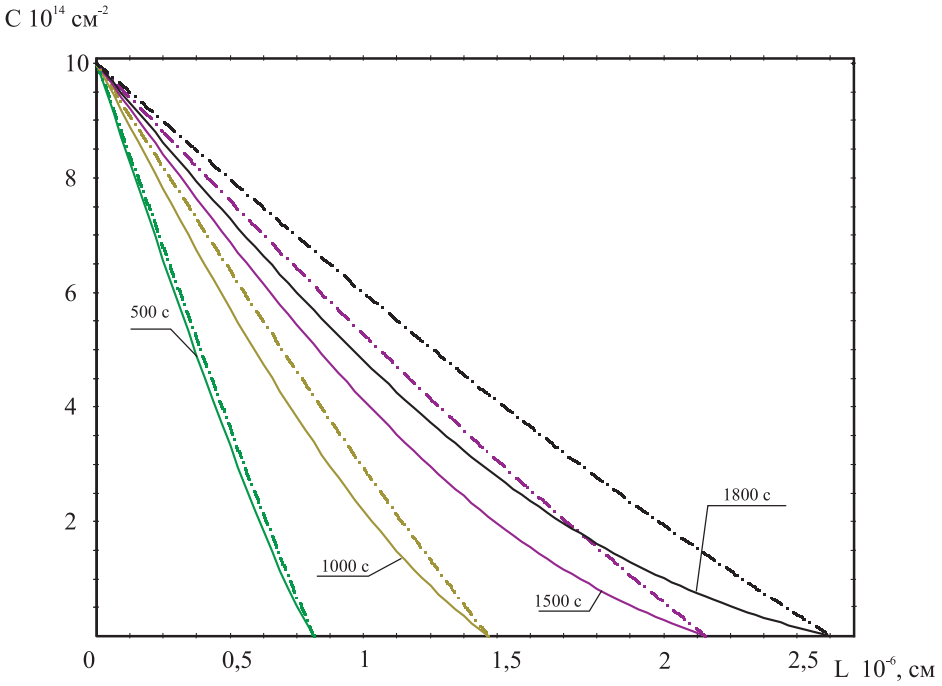


Рис. 13.16. Розподіл концентрації Ta (неперервна лінія) та B (штрихпунктирна лінія) на бічній грані текстури

ді випадку $N_{01} = 10^{15}$ см$^{-2}$ та $N_{02} = 10^{15}$ см$^{-2}$ можна побачити, що вплив дифузійної компоненти значний до 500 с, а далі майже не помітний. Для більших значень концентрації частинок на підкладинці вплив дифузії зберігається на весь час чисельного експерименту. Для всіх графіків на 13.18 були прийняті наступні вхідні значення: $I_1 = 10^{15}$ см$^{-2}$с$^{-1}$ та $I_2 = 10^{15}$ см$^{-2}$с$^{-1}$, E = 100 еВ.

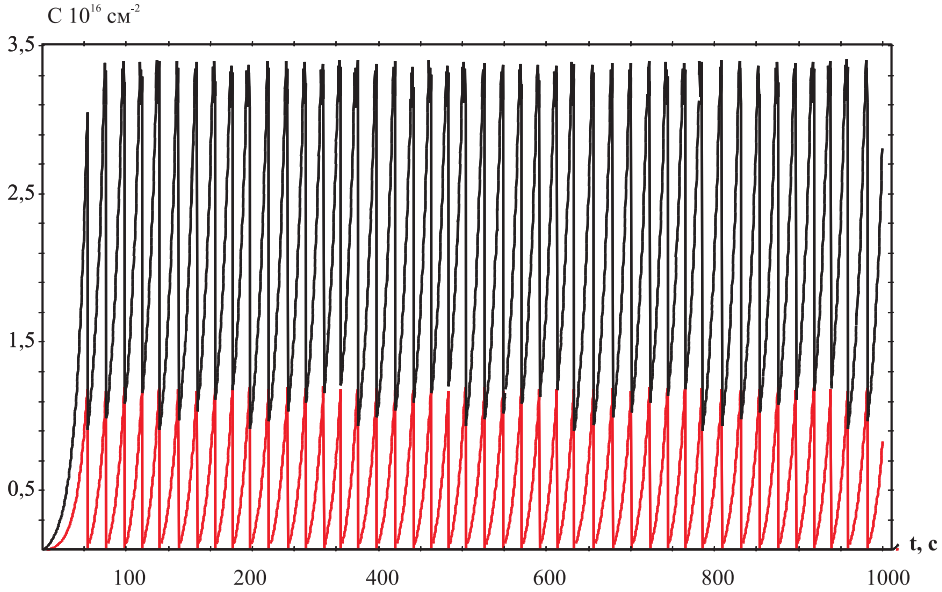


Рис. 13.17. Розподіл концентрації Та (пунктирна лінія) та В (неперервна лінія) на торці текстури

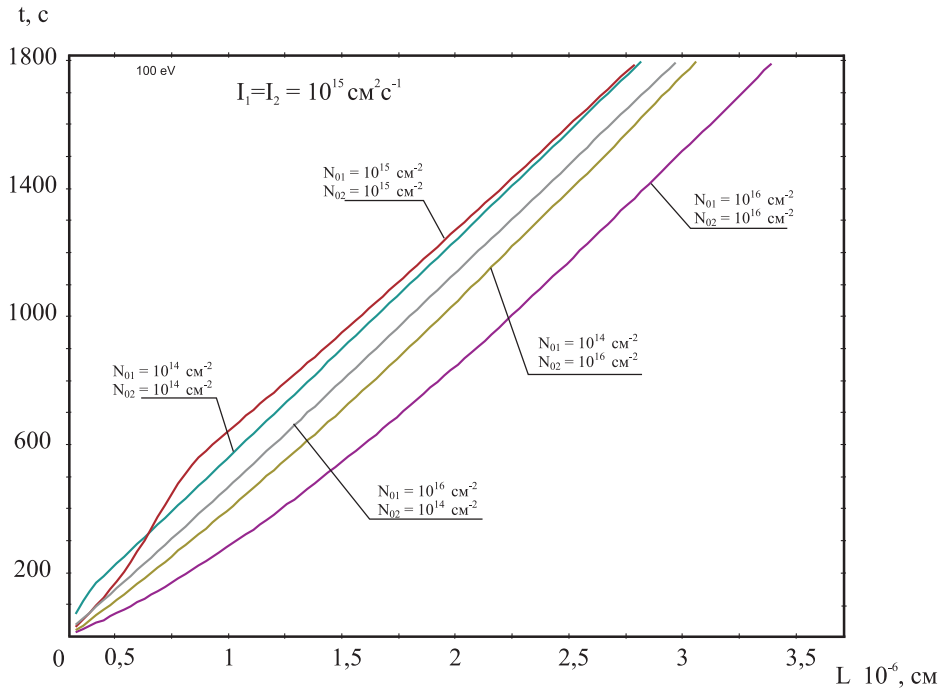


Рис. 13.18. Залежність динаміки росту текстури від концентрації компонентів на підкладинці

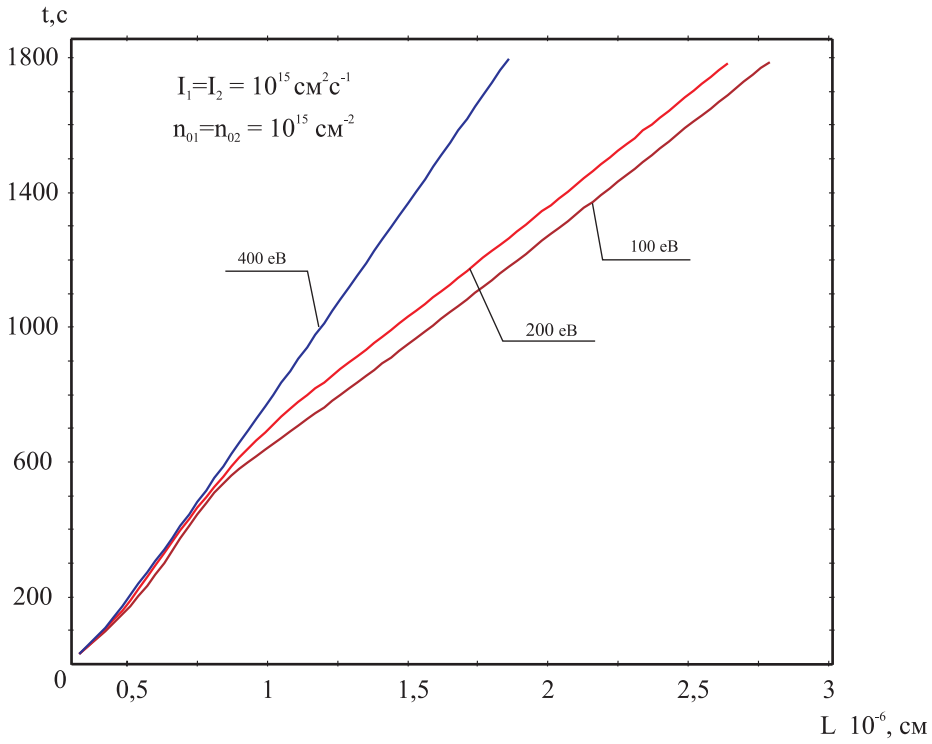


Рис. 13.19. Залежність динаміки росту текстури від енергії частинок, що бомбардують поверхню

На рис.13.19 наведена залежність динаміки росту текстури від енергії бомбардуючих частинок. Як видно з цих графіків, чим більша енергія компонентів, тим менша швидкість росту текстури. Це пов'язано з тим, що чим більша енергія, тим більше йде розпилення текстури и тим менше осадження частинок на її торець. Для всіх графіків на рис. 13.19 прийняті наступні вхідні значення: $N_{01} = 10^{15}$ см$^{-2}$ та $N_{02} = 10^{15}$ см$^{-2}$, $I_1 = 10^{15}$ см$^{-2}$с$^{-1}$ та $I_2 = 10^{15}$ см$^{-2}$с$^{-1}$.

Основні питання до розділу:

1. Назвіть основні положення дифузійної моделі осадження тонких плівок.

2. Що таке "колективний поток"? Який його фізичний зміст?

3. Які можливості існують для обчислення зовнішніх параметрів

дифузійної моделі? Які додаткові модельні уявлення слід залучати до опису процесу напилювання?

4. Що таке текстурована плівка? Назвіть модельні уявлення про зростання ниткоподібного кристала і умовах утворення тонкої плівки.

5. Що таке ниткоподібний кристал - віскер?

6. Як оцінюється коефіцієнт прилипання в моделі, що розглянута?

7. Чому в початковій версії моделі використовується комбінація Ni (плівка) – Cu (підкладинка)?

Розділ 14

Напилювання і розпилення: нанооб'єкти і нанотехнології

14.1 Сучасний стан проблеми

Дослідження процесів взаємодії прискорених частинок з твердим тілом на нанорозмірному рівні виступає одним з актуальних напрямків сучасної науки і представляє практичний інтерес для біомолекулярних технологій, керованої нанорозмірної модифікації поверхонь, гетерогенного каталізу, а також потенційно здатне задовольнити потреби сучасного матеріалознавства в нових матеріалах для створення елементної бази наноелектроніки.

Внаслідок ускладненості теоретичних розрахунків і недоступності деяких аспектів дослідження безпосередньому експерименту, значна увага приділяється роботам, присвяченим комп'ютерному моделюванню відповідних процесів і систем. У цьому розділі обговорюються напрями досліджень, завдяки яким можливе використання процесів взаємодії прискорених частинок з твердим тілом для вирішення задач нанотехнологій. Це такі напрями, як бомбардування поверхонь потоком енергетичних кластерів і його застосування в процесах модифікації поверхонь, росту тонких плівок, приповерхневої імплантації; емісія кластерів при розпиленні; а також розпилення нанорозмірних мішеней: вуглецевих нанотрубок і металевих нанорозмірних кластерів.

14.2 Взаємодія прискорених кластерів з поверхнею твердого тіла

14.2.1 Основні характеристики

Фізика *кластерів* є одним з найбільш перспективних напрямків сучасної фізики. Серед областей її практичного застосування можна назвати синтетичну хімію, промисловий каталіз, термоядерний синтез. Кластери використовують при виготовленні спектральних фільтрів, детекторів випромінення, елементів оптичної пам'яті і т. п. Бомбардування поверхонь твердих тіл кластерами має унікальні характеристики порівняно з моноатомним бомбардуванням. Коли кластер, що складається з 1000 частинок, прискорюється до 10 кеВ, енергія кожної окремої частинки(еквівалентна енергія) складає лише 10 еВ. Взаємодія кластера з поверхнею відбувається в межах малої області ($\sim$ декількох нм^2) за короткий час ($\sim$ декількох фс) і, таким чином, характеризується низькою еквівалентною енергією, але надзвичайно високою густиною енергії і речовини, тому взаємодію з поверхнею кластера, що складається з n частинок, неможливо розглядати як лінійну суперпозицію n незалежних зіткнень мономерів з поверхнею. При дослідженні кластерного бомбардування важливо враховувати нелінійні ефекти, їх залежність від типу, енергії, структури і розміру бомбардуючого кластера [346, 347, 348, 349, 350].

Коефіцієнти розпилення (КР) і кутовий розподіл розпиленої речовини для кластерного і атомного бомбардування принципово відрізняються. Великий розмір бомбардуючого кластера зумовлює бічну спрямованість розпилених частинок, так зване «латеральне розпилення» (рис. 14.1), а КР при кластерному бомбардуванні суттєво перевищують значення, характерні для бомбардування мономерами [427, 428, 429].

Розпилення мішені при кластерному бомбардуванні відбувається в режимі теплових піків, про які вже згадувалося раніше. Як було вже сказано у главі 8, в теорії розпилення розрізняють три режими розпилення внаслідок атомних зіткнень: режим прямого вибивання, режим лінійних каскадів та режим теплових піків. Режим прямого вибивання виникає поблизу порога розпилення, довжина каскадів невелика, переважний значний внесок у розпилення дають первин-

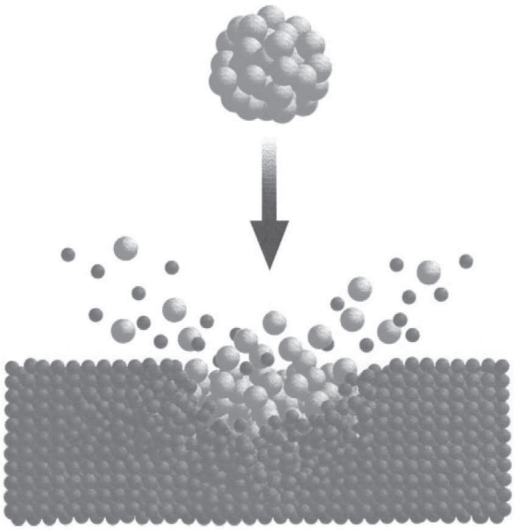


Рис. 14.1. Взаємодія бомбардуючого кластера з поверхнею твердого тіла [428]

но вибиті атоми. У режимі лінійних каскадів атоми, вибиті в результаті іон-атомних зіткнень з рівноважних положень, отримують енергію, достатню для того, щоб створити каскад вибитих атомів (атомів віддачі). Для режиму теплових піків характерна настільки висока густина атомів віддачі, що більшість атомів усередині деякого об'єму (об'єм теплового піка) знаходиться в русі [351, 223]. До об'єму теплового піка належать атоми, кінетична енергія яких дорівнює $3/2k_BT_p$, де k_B – стала Больцмана, T_p – температура плавлення мішені [350], тобто в об'ємі теплового піка утворюється область локального розплаву. Підвищені значення температури ($\sim 10^4 - 10^5$ K) і тиску ($\sim$ десятків ГПа) в області теплового піка сприяють значному збільшенню КР [427, 428, 429, 352, 353, 354]. Дефектоутворення в підкладинці, пов'язане з підвищенням температури в області взаємодії, є незначним, оскільки енергія окремих частинок складає лише декілька еВ, і її недостатньо для розповсюдження високоенергетичного каскаду зіткнень в глибину кристала. Отже, кластерне бомбардування є більш «м'яким» порівняно з бомбардуванням мономерами.

Характер типової залежності КР від розміру бомбардуючого кластера (рис. 14.2) аналогічний залежності КР від енергії бомбар-

дування, де КР з ростом енергії спочатку збільшується, а потім зменшується за рахунок збільшення ефективності каналювання і зменшення густини теплового піку [351]. При кластерному бомбардуванні зменшення КР зі збільшенням розміру кластера відбувається внаслідок зростання втрат енергії на деформацію кластера при взаємодії з поверхнею [350]. Для опису розмірної і енергетичної залежностей КР в [355] була запропонована формула $Y(n,E) = kn^p(E/n - E_{\text{th}})$, де E – енергія бомбардуючого кластера, E_{th} – гранична енергія розпилення, p – розмірний коефіцієнт, k – деяка стала.

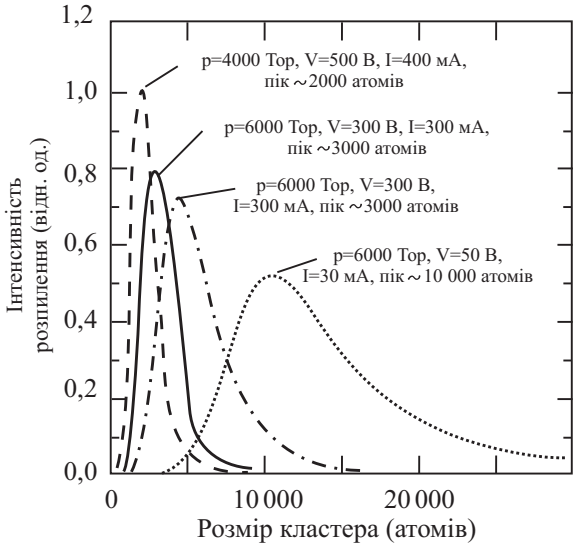


Рис. 14.2. Залежність інтенсивності розпилення Si від розміру бомбардуючих кластерів Ar при різних значеннях тиску газового потоку p, напруги іонізації V і струму емісії I [355]

14.2.2 Процеси поверхневої модифікації

Результати досліджень бомбардування поверхонь твердих тіл кластерами на сьогоднішній день успішно застосовуються в процесах керованої нанорозмірної модифікації поверхонь. Характерною рисою розвитку сучасних технологій є тенденція до збільшення співвідношення поверхня/об'єм виробів електронної техніки, що зумовлює ту підвищену увагу, яка приділяється дослідженню поверхні.

Процеси, що протікають в приповерхневих областях, визначають надійність роботи і електронні властивості приладів. Якість обробки поверхонь має безпосередній вплив на електричну ємність, провідність й опір елементів інтегрованої схеми [356]. Кластерне бомбардування дозволяє ефективно обробляти поверхні навіть таких твердих матеріалів як діамант [357, 358]; якщо до обробки кластерами середня шорсткість кристалічної поверхні складає десятки сотень ангстрем, то після обробки її значення не перевищує декількох ангстрем [427, 428, 429]. На рис. 14.3 представлено зображення, отримане за допомогою атомного силового мікроскопа (AFM, Atomic Force Microscope), тонкої плівки NiFe до і після кластерного бомбардування [428].

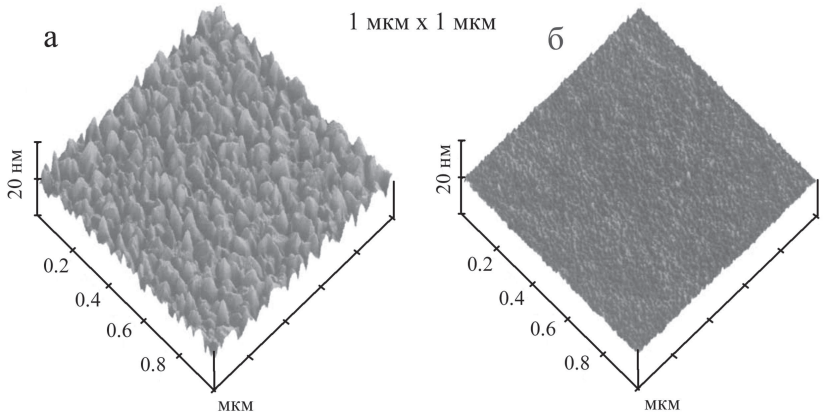


Рис. 14.3. AFM зображення поверхні тонкої плівки NiFe: а – до кластерного бомбардування середня шорсткість поверхні 10,1Å; б – після бомбардування кластерами Ar середня шорсткість 2,3Å[428]

Механізмом, за рахунок якого здійснюється згладження поверхні твердого тіла при кластерному бомбардуванні, є утворення макродефектів у вигляді *кратерів* . Зображення такого кратера на поверхні Si, отримане за допомогою просвітлюючого електронного мікроскопу (HRTEM, High-resolution Transmission Electron Microscope), представлено на рис. 14.4. Глибина кратера h, енергія бомбардуючого кластера E і шорсткість поверхні B співвідносяться як $h = 1.45(E/B)^{1/3}$ [354]. Фундаментальні розходження між бомбардуванням поверхонь пучками кластерів і мономерів мають місце і при утворенні кратерів. Для утворення кратера необхідно,

щоб енергетична густина потоку бомбардуючих частинок була достатньо високою для формування каскаду зіткнень високої щільності. При бомбардуванні мономерами необхідна для утворення кратера густина каскаду досягається лише при використанні важких іонів на матеріалах з високою густиною атомного пакунку. При кластерному бомбардуванні енергія розсіюється лише на поверхні, що призводить до виникнення поверхневих зон локального розплаву (теплових піків), для яких характерна настільки висока щільність атомів віддачі, що на поверхні матеріалів з низькою щільністю атомної упаковки можливо дефектоутворення у вигляді кратера [360]. Зі збільшенням щільності атомної упаковки, інтенсивність утворення кратерів зменшується разом зі зменшенням ефективності проникнення кластера в мішень [361].

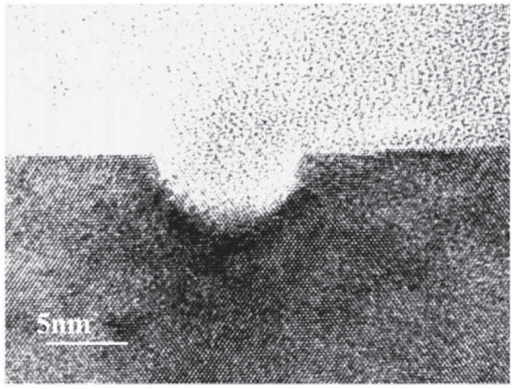


Рис. 14.4. HRTEM зображення кратера, який утворився на поверхні (1 1 1) Si після взаємодії з кластером молекулярного кисню з енергією 24 кеВ [359]

Молекулярно-динамічне (МД) моделювання показало наявність лінійної залежності між об'ємом кратера і енергією бомбардування. Утворення кратерів починається після деякого граничного значення енергії бомбардуючого кластера. При низьких енергіях кратери формуються неглибокими, зі збільшенням енергії вони поглиблюються і набувають напівсферичної форми (рис. 14.4). Внаслідок утворення області локального розплаву, достатньо довгий час після взаємодії кластера з поверхнею ($\sim$ десятків пс) кратер знаходиться в нерівноважному стані: зі стінок кратера відбувається випаровування частинок, розплавлена оправа кратера залишається рухомою.

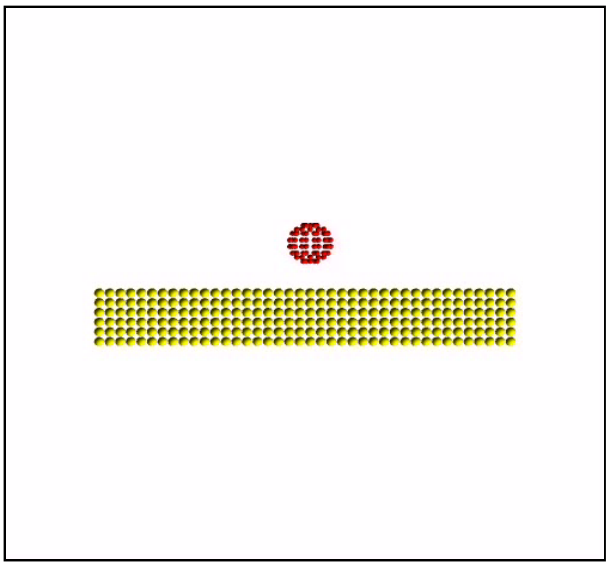
Якщо мішень має кристалічну структуру, на стінках кратера утворюються фаски – це відхилення від напівсферичної симетрії пов'язане з анізотропією енергії кристалізації при застиганні розплаву. Зі збільшенням розміру бомбардуючого кластера, кратери стають все більш мікроскопічними, але фактором, що визначає об'єм кратера, залишається енергія бомбардування [360]. Практично лінійна залежність відмічена між енергією бомбардуючого кластера і швидкістю ерозії поверхні: швидкість ерозії може бути представлена як лінійна функція від енергії бомбардування мінус гранична енергія розпилення, значення якої не залежить від розміру кластера [357].

Кластери розміром до декількох тисяч атомів, при проникненні в мішень утворюють нелінійні каскади, на протязі існування яких кінетична енергія передається мішені ізотропно і утворюються напівсферичні кратери з круглою оправою. Зі збільшенням розміру кластера густина енергії зменшується, інтенсивність проникнення кластерів спадає, вони переважно розпадаються на поверхні мішені і глибина кратера зменшується. Таким чином, для згладження поверхні, тобто видалення приповерхневих шарів без суттєвого дефектоутворення в більш глибоких шарах мішені, необхідно використовувати великі кластери, тоді як взаємодія з поверхнею малих кластерів призводить до збільшення шорсткості [362, 363]. До того ж, важливо враховувати той факт, що поверхня реальної мішені являє собою сукупність нанорозмірних опуклостей і поглиблень, тому кластер, співрозмірний з масштабом поверхневих нерівностей, буде по-різному впливати на стан поверхні в залежності від рельєфу в точці взаємодії. При взаємодії бомбардуючого кластера з поверхнею в області поверхневого піку, поверхня згладжується, якщо ж взаємодія відбувається в області поверхневого кратера, його звуження і заглиблення погіршує стан поверхні [364].

Є експериментальні свідоцтва, що під впливом кластерного бомбардування на поверхні мішені можуть утворюватися нанорозмірні бугорки [354, 359, 365, 366], що, на перший погляд, суперечить даним про утворення кратерів. Однак більш детальні дослідження показали, що формування бугорків при кластерному бомбардуванні характерно для матеріалів з сильним ковалентним зв'язком, як, наприклад, кремній [359, 365], або сапфір [366],

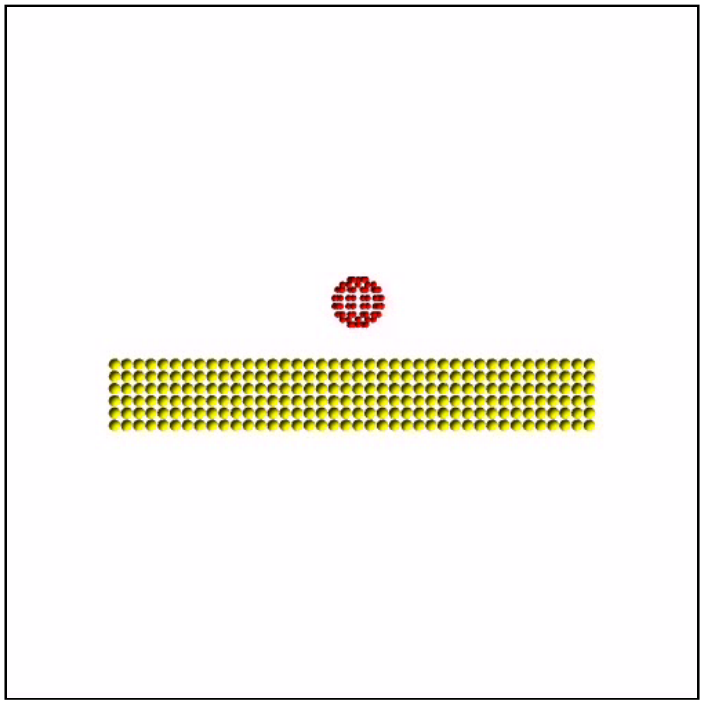
$\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla$

АНІМАЦІЯ: (C60-on-Cu-200eV) *200 еВ фулерен C_{60} (потенціал AIREBO) налітає на поверхню (100)Cu і відбивається від неї практично без істотної зміни геометричної форми. На поверхні залишається точковий дефект – ад-атом і, відповідно, вакансія, яку однак не видно на рисунку. Видно також розповсюдження пружної хвилі у підкладинці. Анімація виконана на базі розрахунків О.А. Єрмоленко і Г.В. Корніча*



△△△△△△△
▽▽▽▽▽▽▽

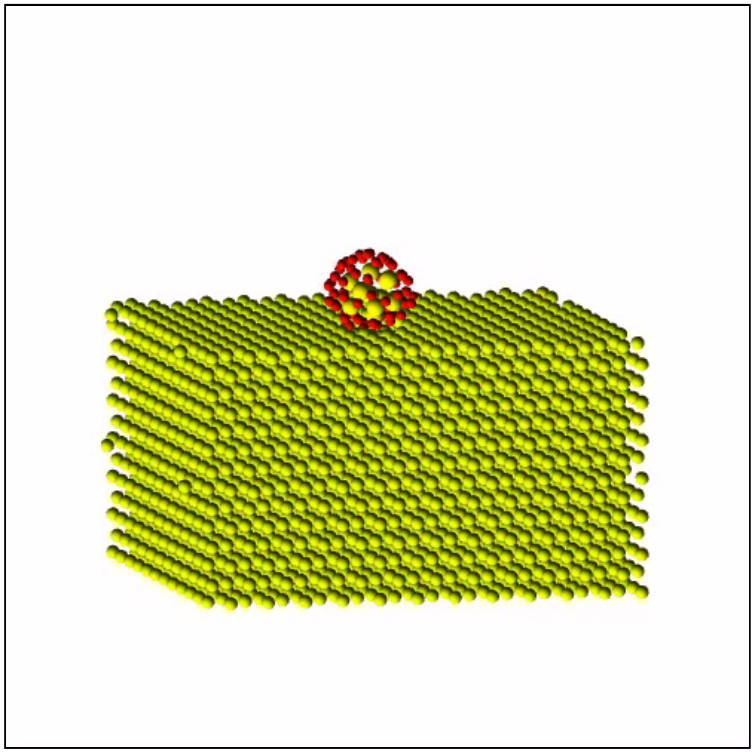
АНІМАЦІЯ: (C60-on-Cu-400eV) *400 еВ фулерен C_{60} (потенціал AIREBO) налітає на поверхню (100)Cu і розвалюється на окремі фрагменти в результаті взаємодії з поверхнею. Видно також розповсюдження пружної хвилі у підкладинці, а також два ад-атома на поверхні кристала міді. Анімація виконана на базі розрахунків О.А. Єрмоленко і Г.В. Корніча*



△△△△△△△

▽▽▽▽▽▽▽

АНІМАЦІЯ: (Cu13-in-C60-400eV-Cu(100)) *400 еВ фулерен C_{60} з кластером Cu_{13} в середині налітає на поверхню (100)Cu, проникає в глибину кластера і знову повертається на поверхню. Видно також розповсюдження пружних хвиль у кристалі і утворення дефектів. На рисунку відтворено нерівноважна стадія еволюції системи. [Молекулярно-динамічне програмне забезпечення, що виконує розрахунки для цього процесу засновано на long-range потенціалі AIREBO, складається з більше, ніж 7000 програмних строк, розташованих в 10 програмних файлах і створювалося протягом приблизно п'яти років] Анімація виконана на базі розрахунків О.А. Єрмоленко і Г.В. Корніча*



△△△△△△△

при малих дозах бомбардуючих кластерів. Під впливом бомбардуючого кластера в сильно зв'язаних приповерхневих шарах мішені формується хвиля віддачі як результат пружної реакції кристалічної ґратки матеріалу, внаслідок чого на поверхні утворюється бугорок. При збільшенні щільності потоку кластерів, інтенсивність про-

цесу розпилення збільшується, і при досягненні щільності потоку деякої критичної дози, приповерхневі шари мішені стають слабко зв'язаними и легко видаляються [354].

14.2.3 Приповерхнева імплантація

Імплантація шляхом кластерного бомбардування поверхонь представляє інтерес як метод виготовлення приповерхневих $p-n$ переходов. Проникнення кластера в глибину мішені визначається не загальною енергією бомбардування ($\sim$ кеВ), а еквівалентною енергією кожного атома ($\sim$ еВ), при низькому значенні якої суттєво зменшується дефектоутворення [427, 428]. Між глибиною імплантації D, енергією E і розміром n бомбардуючого кластера встановлено наступне співвідношення: $D \sim E/n^{2/3}$ [426].

Характеристики іонної і кластерної імплантації суттєво відрізняються навіть при однакових значеннях еквівалентної енергії. Значення відштовхуючої сили, яка діє на частинку при проникненні в глибину мішені, для кластерів значно нижче, ніж для одиничних атомів [367, 368], що пояснюється, так званим, ефектом "звільнення шляху"[367, 369], який вперше був описаний Р. Зігмундом і В.І. Шульгою. Сутність полягає у тому, що ближчі до мішені атоми кластера штовхають атоми мішені, які, рухаючись попереду кластера, звільняють шлях для бомбардуючої частинки.

Проникнення високоенергетичних ($\sim$ МеВ) кластерів вглиб мішені супроводжується утворенням поверхневих дефектів у вигляді нанорозмірних бугорків (рис. 14.5) – ефект, який вважають перспективним для використання у виробництві електронно-емісійних приладів [370, 371].

Модельні представлення про механізм формування бугорків засновуються на тому, що високоенергетичний кластер, проникаючи в мішень, передає їй свою кінетичну енергію вздовж траєкторії проникнення, внаслідок чого виникає трек-шар локального розплаву, який при рекристалізації підіймається над поверхнею і застигає, утворюючи бугорок. При низьких енергіях імплантації кластери розпадаються на фрагменти на поверхні мішені, а потім проникають в неї, утворюючи бугорки з декількома піками (рис. 14.5, *б*). При збільшенні енергії кластер проникає в підкладинку як єдина ча-

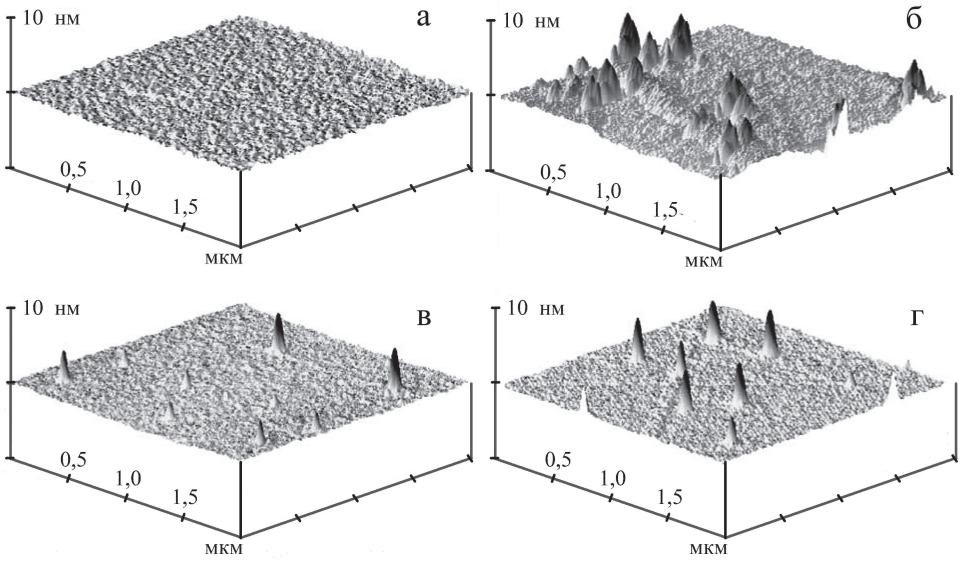


Рис. 14.5. AFM зображення поверхні Si: *а* – до кластерного бомбардування; *б* – після бомбардування кластерами O_2 з енергією 3 кеВ; *в* - після бомбардування кластерами O_2 з енергією 6 кеВ; *г* - після бомбардування кластерами O_2 з енергією 10 кеВ [370]

стинка, утворюючи при цьому бугорок з одним піком, при чому висота піка збільшується зі збільшенням розміру кластера (рис. 14.5, *в-г*). Встановлено, що формування бугорків спостерігається лише при інтенсивній передачі енергії, тобто при великих енергетичних втратах розпиленої частинки [370].

14.2.4 Ріст тонких плівок

Ефекти, що виникають при взаємодії кластера з поверхнею твердого тіла, можуть бути використані для реактивного росту тонких плівок при низьких температурах. в тому числі плівки зі специфічними властивостями. Високі значення густини енергії і речовини значно прискорюють швидкість хімічних реакцій при низькій температурі підкладинки, наприклад, реакції окислення при формуванні плівок оксидів [372, 373]. Дослідження Гілмера (Gilmer) та ін. [374] показали, что при використанні потоку кластерів плівки з кристалічною структурою можна отримати навіть при кімнатній температурі. За рахунок ефекту згладження, характерного для

кластерного бомбардування [427, 428, 429, 354, 433, 358], епітаксійні плівки формуються гладкими, їх середня шорсткість не перевищує декількох ангстрем [372]. Крім того, оскільки властивості кластерів займають проміжне положення між властивостями ізольованих атомів і твердого тіла, використання кластерів в епітаксійних технологіях дозволяє отримати унікальні метастабільні структури і сплави, які неможливо отримати методом звичайної епітаксії з атомними або молекулярними пучками[375, 376, 394]. Відомі численні дослідження впливу енергії [427, 374, 376, 377, 381, 419, 435], розміру [378] і типу [376] бомбардуючого кластера, параметрів потоку кластерів [379], температури підкладинки [374, 379], а також хімічної активності поверхні [373, 380] на епітаксійні властивості плівок.

Властивості тонких плівок є похідними від їх морфології, атомної структури, кристалічності, які, в свою чергу, визначаються процесами плівкоутворення. Важливим критерієм реалізації пошарового росту є однорідне розповсюдження кластерів по підкладинці [389]. Бісвас (Biswas) та ін. [374, 390] висунули припущення, що для формування бездефектної епітаксійної плівки необхідно високе значення коефіцієнту поверхневої дифузії для однорідного розповсюдження кластерів по підкладинці. Результати, отримані Бісвасом, лягли в основу подальших досліджень Квона (Kwon) та ін. [374, 391], які отримали епітаксійний ріст при високому і формування аморфної плівки при низькому коефіцієнтах дифузії, відповідно. З цієї точки зору, елементарні процеси взаємодії кластера з підкладинкою, які призводять до епітаксійного росту плівки, аналогічні процесам при напиленні плівок окремими атомами, а саме: адсорбції, поверхневій міграції, утворенню зародків, їх росту, коалесценції і т.і. [375, 393].

Існують різні погляди щодо специфіки поверхневої дифузії у випадку кластерного бомбардування, яка, як стверджують одні дослідники, не залежить від енергії кластера і є наслідком звичайних термічних процесів на поверхні підкладинки [419], а згідно іншим даним – збільшення енергії бомбардування призводить до покращення поверхневої дифузії і сприяє однорідному розповсюдженню кластерів по підкладинці [392]. Тарус (Tarus) і Норлунд (Nordlund) [374] запропонували модель, згідно якої поверхнева дифузія не є необхідною умовою епітаксійного росту. По результатам

їх досліджень, для росту високоякісних тонких плівок необхідно, щоб температура локальної області взаємодії кластера з поверхнею була вище температури плавлення. Формування епітаксійної плівки відбувається внаслідок змішування речовини кластера і мішені в приповерхневих шарах області локального розплаву. Необхідно враховувати, що чим нижча температура підкладинки, тим більш високі енергії бомбардування необхідні для епітаксійного росту, але, з іншого боку, зростання енергії призводить до збільшення дефектоутворення. Отже, енергія кластера повинна бути обрана таким чином, щоб не допускати ні випаровування речовини (розпилення), ні проникнення кластера в глибокі шари мішені (імплантації) [381, 419]. Типовим енергетичним діапазоном використання потоку кластерів в епітаксійних технологіях вважають 10-100 еВ/атом. Кластери, енергія яких лежить в цьому діапазоні, взаємодіють з мішенню, не проникаючи глибоко в об'єм, що пояснює відносно низьке дефектоутворення [373].

При низькоенергетичній кластерній епітаксії поверхня розплавленого стану не досягає і, відповідно, змішування не відбувається, тому деякі дослідники вважають діапазон низьких енергій неперспективним для епітаксійних технологій [381]. Однак на сьогоднішній день встановлено, що отримані при осадженні потоку низькоенергетичних кластерів (так званий метод LECBD, low energy cluster beam deposition) поверхневі наноструктурні шари проявляють стійку тенденцію до епітаксійного росту [435, 394].

Морфологія поверхневих кластерів і, відповідно, властивості епітаксійної плівки, залежать не тільки від енергії кластера і температури підкладинки, але і від багатьох інших факторів, серед яких кут падіння пучка кластерів на підкладинку. Плівки, отримані методом звичайної молекулярно-променевої епітаксії, при збільшенні кута падіння (відносно нормалі до підкладинки), формуються пористими, тобто густина плівок зменшується [373, 395], а сформована плівка має шорстку поверхню, що пояснюється формуванням прямокутних островків при осадженні молекулярного потоку під ковзаючим кутом на відміну від квадратних при нормальному падінні, що призводить до хвилястої структури поверхні [389]. При кластерній епітаксії збільшення кута падіння дещо зменшує адгезію кластерів, але суттєвого впливу на структури плівки не має. Результати

МД моделювання свідчать про збільшення дефектоутворення при збільшенні кута. Якщо розкласти деформацію поверхні на дві складові – горизонтальну і вертикальну, то з ростом кута нормальна складова зменшується, тобто зменшується глибина ерозії поверхні, але одночасно зростає латеральна деформація, і, оскільки глибина ерозії при кластерному бомбардуванні відносно невелика внаслідок низької еквівалентної енергії, загальний рівень дефектоутворення виявляється більшим, ніж при осадженні потоку кластерів з цією ж енергією під нормальним кутом [373].

14.2.5 Масиви поверхневих кластерів

На протязі останнього десятиріччя дослідження поверхневих нанорозмірних кластерів стає перспективною областю дослідження для створення одноелектронних приладів, промислового каталізу, та біомолекулярних технологій. Наближення класичного методу літографії до фізичної межі його роздільної здатності призвело до того, що використання процесів самоорганізації у твердому тілі стало одним з найбільш поширених методів отримання поверхневих наноструктур [396, 425]. В багатьох роботах встановлено, що дефекти поверхні кристалічної підкладинки виступають центрами переважного зародження конденсованої фази [401]. Цікавий механізм зародкоутворення спостерігається при осадженні на поверхню Si підкладинки молекул, що містять вуглець, які при термічному відпалі в надглибокому вакуумі окрім адсорбції демонструють зародкоутворення з наступним ростом нанорозмірних островків. Центрами зародкоутворення в цьому випадку виступають так звані "пустоти", тобто вільні від окислу області, які утворюються при видаленні поверхневого шару SiO_2 внаслідок термічної обробки [397]. Саме ці пустоти і стають центрами зародкоутворення наноструктур. Ріст зародків супроводжується радіальним збільшенням пустот, доки окисний шар не видаляється повністю [398].

Підвищена каталітична активність розмірно-селективних кластерів робить поверхневі кластери перспективною областю дослідження для промислового каталізу. Технологічна складність полягає в отриманні масиву поверхневих кластерів саме однакового розміру. Низькі енергії нанесення кластерів попереджають їх фра-

гментацію, але не запобігають їх дифузії та об'єднанню у більш великі кластери та островки. Зниження робочих температур запобігає дифузії, але звужує область експериментальних досліджень щодо хімічної та каталітичної активності кластерів [434].

Розуміння процесів, що лежать в основі взаємодії кластера з поверхнею твердого тіла, дозволило розробити метод отримання монодисперсних масивів розмірно-селективних кластерів стабільних при кімнатній температурі. Ключовим моментом методу є «прикріплення» кластера до підшарка, що запобігає подальшій дифузії та об'єднанню кластерів. При певних значення енергії нанесення, внаслідок взаємодії кластера з поверхнею підкладинки утворюється поверхневий точковий дефект, який зв'язує кластер з підшарком та попереджає дифузію. На рис.14.6 наведено зображення масиву поверхневих кластерів Au_{70} на графітовій підкладинці, отримане за допомогою скануючого тунельного мікроскопу (STM, Scanning Tunneling Microscope). Одиночні поверхневі кластери однакового розміру є стабільними при кімнатній температурі і виявляють тенденції до об'єднання [434].

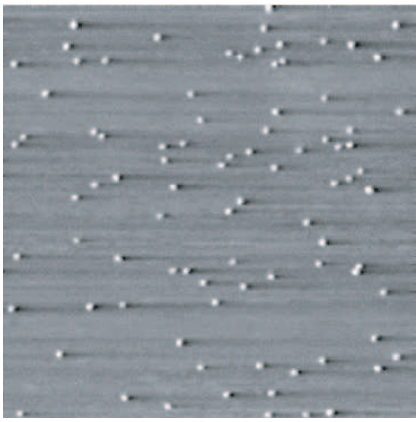


Рис. 14.6. STM зображення (300 нм $\times$ 300 нм) масиву поверхневих кластерів Au_{70} на поверхні графітового підшарку [434]

Встановлено, що гранична енергія створення точкового поверхневого дефекту, тобто «енергія прикріплення», лінійно збільшується з розміром кластера [399]. Теоретичні та експериментальні дослідження показали, що для кластерів срібла така енергія складає значення порядку 10 еВ/атом, що для кластерів великих розмірів

($\sim$ декількох тисяч атомів) перевищує граничні значення, при яких можливе прикріплення кластеру до підкладинки. Тому для великих кластерів додатково було розроблено метод, який базується на створенні точкових дефектів прикріплення шляхом попереднього іонного бомбардування підкладинки [434].

14.3 Емісія кластерів при розпиленні

Серед практичних застосувань розпилення важливе місце займає формування потоку атомів твердого тіла [351]. Відомо, що потік розпиленої речовини складається не лише з моноатомних частинок мішені, але, в залежності від умов експерименту, містить нейтральні або іонізовані кластери. Розпилення твердих тіл вперше спостерігалося Гроувом (Grove) в 1852 році, про емісію кластерів вперше доповів Хоніг (Honig) тільки в 1958, і, якщо розпилення одиничних атомів розглядається як наслідок виходу каскаду зіткнень на поверхню, то пояснення емісії кластерів залишається відкритим питанням. Зокрема, довгий час залишалася незрозумілою стабільність розпилених кластерів при тому, що енергія зв'язку в кластері складає лише декілька еВ, а енергія бомбардуючої частинки в сотні разів перевищує її.

Нижче наведені деякі з механізмів емісії кластерів, що обговорюються в літературі. По-перше, це так званий механізм прямої емісії (single-emission mechanism, direct emission, emission as such), характерний для матеріалів, у яких значення енергії дисоціації значно перевищує енергію сублімації. Пряма емісія характерна для адсорбатів, твердих тіл з молекулярною структурою, заморожених газів. Відбувається у випадках, коли багатоатомна молекула отримала енергію, меншу за енергію дисоціації, але вищу за енергію поверхневого зв'язку, тоді її розпилення відбувається без порушення міжатомного зв'язку. Існують експериментальні спостереження прямої емісії в чистій сірці, в якій під впливом іонного бомбардування кільця S_8 розпадаються, переважно, на молекули S_2, енергія дисоціації яких більша, ніж енергія зв'язку з сусідніми атомами [418].

У металів і напівпровідників енергія дисоціації димерів нижча за енергію сублімації. Навіть якщо імпульс передається центру мас

димера, розпилення відбувається у вигляді одиничних атомів. В цьому випадку емісія кластерів відбувається згідно механізму подвійних зіткнень (double collision mechanism, recombination model, atomic combination, statistical model), згідно якому димери і більш великі кластери формуються з атомів, розпилених незалежно один від одного, якщо їх відносна кінетична енергія нижче, ніж енергія зв'язку кластера [418]. Емісії кластерів малого розміру ($n < 10$) відбувається в режимі лінійних каскадів [351] внаслідок узгодженого руху атомів у каскаді зіткнень, коли сусідні поверхневі атоми отримують співспрямовані значення імпульсу. Вся група атомів залишає тверде тіло майже одночасно, через долі пікосекунд після взаємодії з бомбардуючою частинкою, час емісії при цьому збільшується з розміром кластера [418].

Для кластерів $n \leq 40$ КР залежить від n як $Y_n \sim n^{\delta}$, де δ залежить від умов бомбардування, типу мішені і зменшується з ростом загального КР [418, 352, 400]. Енергетичний розподіл розпилених кластерів апроксимується степеневою залежністю $E^{-\gamma}$, де γ зростає з розміром кластера [418]. І хоча теоретичний опис і розрахунки процесів емісії кластерів ускладнені багаточастинковим характером задачі на стадії формування продуктів розпилення, теорія розпилення металу у вигляді нейтральних і заряджених кластерів Матвєєва та ін. заснована на простих фізичних припущеннях і знаходиться в узгодженні з експериментальними даними. Згідно цій теорії, залежність $E^{-\gamma}$ підтверджується лише шляхом кількісного порівняння, оскільки її аналітичний вигляд має інший характер. Треба також відмітити, що, якщо загальний потік розпиленої речовини на 92% складається з атомів поверхні, то для малих кластерів домінуючий внесок поверхневих атомів виражений ще більше [418].

Емісія великих кластерів (n може досягати декількох сотень) інтенсивно відбувається в режимі теплових піків [351], коли вся енергія бомбардуючої частинки зосереджується в приповерхневій області. При досягненні фронтом теплового піку поверхні, відбувається розрив зв'язків між атомами, що може призвести до розпилення великих фрагментів речовини мішені. МД моделювання дозволяє оцінити час розвитку теплового піка від декількох пс до декількох десятків пс [350, 418]. МД моделювання температурного розподілу на поверхні мішені свідчать про найбільшу ймовірність емісії кла-

стерів на тих ділянках поверхні, де температура близька до температури плавлення, тобто розпилення великих кластерів пов'язане з наявністю рідкої фази, що знаходиться в центрі теплового піка. Між ростом температури на поверхні и розміром розпиленого кластера помічена слабка кореляція [352]. Після розпилення великих кластерів досить часто має місце їх фрагментація [402].

Таким чином, емісія великих кластерів практично завжди має місце у випадках, коли перекриття каскадів зіткнень призводить до утворення теплового піка, що в режимі лінійних зіткнень відбувається доволі рідко. Саме тому в режимі лінійних зіткнень спостерігається стійка позитивна кореляція між часткою малих кластерів і КР, тоді як емісія великих кластерів призводить до суттєвого збільшення КР відносно середнього. При розпиленні в режимі теплових піків, характерного для бомбардування поверхонь важкими іонами і кластерами, ймовірність емісії великих кластерів досить висока, тому кореляція між загальним КР і часткою кластерів відсутня [400].

Експериментальні дослідження кутових розподілів розпиленого матеріалу показали, що емісія наночастинок має місце при всіх кутах, але частка багатоатомних продуктів розпилення значно збільшується у напрямку, паралельному поверхні підкладинки, що пояснюється тим, що найбільш інтенсивно розпилення кластерів йде по краям кратерів [359, 360], утворення яких характерно для режиму теплових піків.

При розпиленні багатокомпонентних матеріалів і сплавів деяка частина кластерів має нестехіометричний склад, властивості нестехіометричних наноструктур різко відрізняються від об'ємних і сильно залежать від елементного складу. Зазначимо, що отримання кластерів з нестехіометричним складом є неможливим шляхом звичайних термохімічних реакцій через нетермічний характер поверхневих процесів, викликаних бомбардуючою частинкою [431].

14.4 Розпилення нанорозмірних мішеней

Експериментальні та теоретичні дослідження свідчать, що при використанні нанорозмірних структур в якості мішеней бомбардування прискореними частинками, наноструктури демонструють ряд

унікальних явищ, які можуть бути використані в наноінженерії, як, наприклад, ефекти, що виникають у вуглецевих *нанотрубках* (НТ) під дією електронного, іонного і плазмового бомбардування: утворення міжатомних зв'язків і переходів між сусідніми НТ, коалесценція, формування тунельного бар'єру та фазові переходи.

Конкретизуємо механізми взаємодії НТ з бомбардуючими частинками. Ідеальна одношарова НТ представляє собою порожній циліндр, отриманий шляхом звертання плоскої гексагональної сітки графіту без швів. Багатошарові НТ відрізняються від одношарових більш широким різноманіттям форм і конфігурацій, але для всіх структур середня відстань між шарами, як і у кристалічному графіті, дорівнює 0.34 нм. Взаємна орієнтація гексагональної сітки графіту і повздовжньої осі НТ визначає її хіральність. Хіральність характеризується двома цілими числами (m, n), які вказують на місцезнаходження того шестикутника сітки, який в результаті звертання повинен співпасти з шестикутником, який знаходиться у початку координат. Хіральність визначає енергетичні й електричні властивості НТ [425].

Зіткнення бомбардуючої частинки з НТ призводить до зміщення з положень рівноваги атомів і утворення вакансій. Деякі з первинно вибитих атомів розпилюються, а з тих, що залишились в НТ, високоенергетичні утворюють каскад зіткнень, а низькоенергетичні атоми адсорбуються на стінках і на поверхні НТ. Бомбардуючі іони теж можуть адсорбуватися на НТ и виступати в якості домішок [406].

Розглянемо вплив адатомів на магнітні властивості НТ на прикладі адсорбції атома на поверхні одношарової НТ. Атом вуглецю має чотири валентних електрона, зв'язки між якими упорядковані таким чином, що атоми формують сітку шестикутників, і кожен атом має трьох найближчих сусідів. Це означає, що три з чотирьох валентних електронів утворюють sp^2-зв'язки в площині графіту, а перпендикулярна поверхні p-орбіталь залишається незайнятою і утворює вільний зв'язок. Сили взаємодії між шарами графіту слабкі, Ван-дер-Ваальсового типу. Оскільки НТ представляють собою звернутий плоский лист графіту, адсорбція атомів на поверхні НТ відбувається аналогічно адсорбції на поверхні плоского графіту. Адатоми на поверхні НТ утворюють перпендикулярні поверхні

«мостові» структури.

Розглянемо структуру зв'язків адатома с поверхнею на електронному рівні (рис. 14.7). Чотири валентних електрона адатома розподіляються наступним чином: два електрона приймають участь у формуванні ковалентного зв'язку з поверхневими атомами НТ, один залишається на sp^2-орбіталі, а останній розподіляється між цією sp^2-орбіталлю і p_z-орбіталлю. p_z орбіталь перпендикулярна поверхневим орбіталям і не може приймати участь в утворенні атомних зв'язків і залишається локалізованою, внаслідок чого відбувається поляризація спіну, і, відповідно, намагнічення. Таким чином, бомбардування НТ прискореними частинками призводить до зміни магнітних властивостей НТ [404, 405].

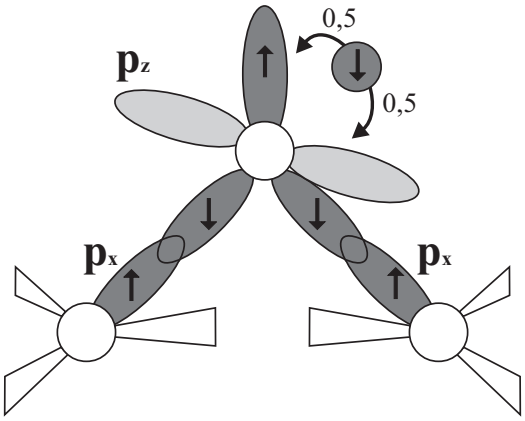


Рис. 14.7. Розподіл валентних електронів адатома на поверхні НТ [404]

НТ порожні зсередини, що попереджає миттєву рекомбінацію, тому концентрація пар вакансія-адатом (рис. 14.8, *а*) може досягати суттєвих значень навіть при низьких енергіях бомбардування. Відкрита структура НТ дозволяє навіть атомам, які отримали енергію близьку до граничної енергії зміщення (за даними різних джерел від 15 до 30 еВ), пересуватися досить далеко від положення рівноваги. Утворення пар вакансія-адатом є найбільш поширеним дефектоутворенням при низьких енергіях бомбардування (до 1 кеВ) [430, 407]. Наряду с простими дефектами, спостерігається утворення переходів між сусідніми НТ (рис. 14.8, *б*) і зв'язків у багатошарових НТ (рис. 14.8, в), формування негексагональних кілець, пар п'ятикутник-семикутник або так званих дефектів Стоуна-Вейлса

(Stone, Wales) і аморфних комплексів [430].

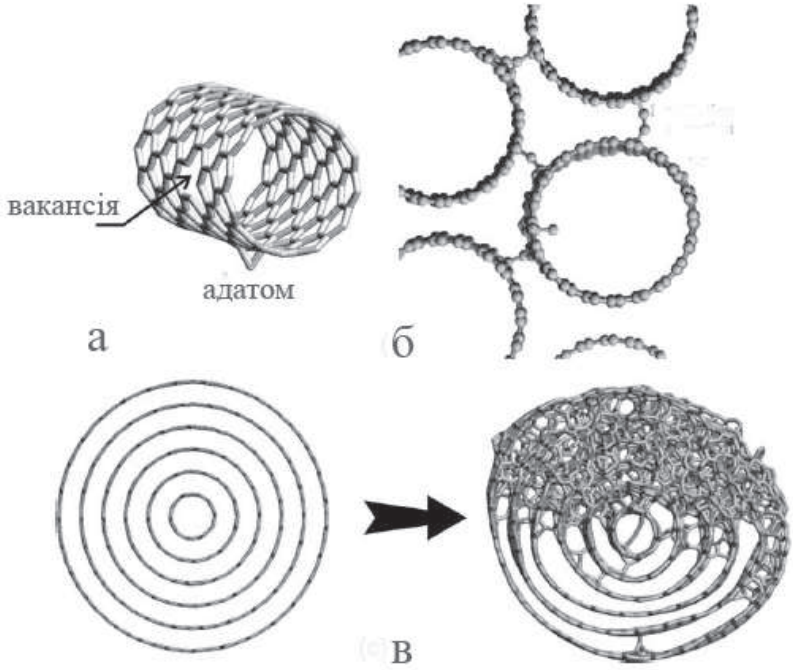


Рис. 14.8. Дефектоутворення в НТ при взаємодії з прискореними частинками: *а* – пара вакансія-адатом; *б* – зв'язки між сусідніми НТ; *в* – дефектоутворення у багатошаровій НТ [430]

При утворенні пари Стоуна-Вейсла, хіральність НТ в області дефекту стає рівною $(7, 1)$, тоді як хіральність ідеальної одношарової НТ $(8, 0)$. НТ с хіральністю $(8, 0)$ є напівпровідником з шириною забороненої зони 1.2 еВ, а НТ с хіральністю $(7, 1)$ – напівметалом. Отже, НТ с дефектом Стоуна-Вейлся може розглядатися як гетероперехід метал-напівпровідник і використовуватися як основа для нанорозмірного напівпровідникового елемента [408].

Явище каналювання іонів в твердому тілі вже довгий час використовується в мікроелектроніці для глибокої імплантації при характерно малому дефектоутворенні кристалічної ґратки [417] і для керування потоками іонів: для відхилення, фокусування і ін. [409]. Дослідження каналювання легких іонів в НТ орієнтовано на створення методу керування пучками високоенергетичних ($\sim$ ГеВ) протонів як альтернативного сучасним коштовним і габаритним магнітним системам. Не зважаючи на інтенсивні теоретичні і експери-

ментальні дослідження, незрозумілою залишається практична реалізація методу через швидке руйнування НТ при взаємодії з протонами [403]. З іншого боку, важкі низькоенергетичні іони можуть каналювати через порожню зсередини НТ з низькою ймовірністю деканалювання. При малих енергіях бомбардування іони практично завжди залишаються у НТ, викликаючи при цьому лише локальне підвищення тиску і температури. Збільшення енергії бомбардуючого іона призводить до розпилення НТ, але іони все ще залишаються зсередини, а при деякому граничному значенні енергії (енергії деканалювання) іони пробивають наскрізь стінку НТ [403]. Можливість отримання НТ різної кривизни дозволяє розглядати ефект каналювання з перспективою створення нанорозмірних з'єднань твердотільної квантової електроніки [387]. Встановлено, що енергетичні втрати бомбардуючого іона при зіткненні з однією оболонкою НТ складають 0,3 кеВ. Таким чином, багатошарові НТ можуть зупиняти іони з енергією порядку декількох кеВ [407].

Надзвичайні механічні властивості НТ [407] дозволяють використовувати їх в якості захисної маски при виготовленні ультратонких металевих наноз'єднань як альтернативу електронно-променевій літографії [430, 386]. Також відомо, що взаємодія з прискореними електронами сприяє додатковому зміцненню НТ за рахунок утворення ковалентних зв'язків зсередини НТ [432].

Структурні особливості нанорозмірних кластерів роблять їх цікавими в якості мішеней бомбардування прискореними частинками і дають підстави вважати, що розпилювальні процеси в нанорозмірній області, яку представляє собою кластер, протікатимуть дещо інакше, ніж в напівнескінчених системах с плоскою поверхнею. І хоча розпилення вільних кластерів важкодоступно безпосередньому експериментальному вивченню, результати МД моделювання розпилення вільного кластера Au_{15784} високоенергетичними атомами Au (100 кеВ) свідчать про великі флуктуації виходу розпилених частинок: мали місце граничні випадки від розпилення декількох атомів до повного розпаду кластера [410]. Результати МД моделювання іонного розпилення поверхневих кластерів [421, 420, 422, 412, 415, 413, 414] показали, що при низьких енергіях бомбардуючих іонів (100-400 еВ), малі Cu кластери (від 13 до 200 атомів) демонструють ефект переважного виходу розпилених ча-

стинок вздовж певних напрямків, характерний для монокристалів [416, 351, 417, 424, 388, 423], а КР кластерів суттєво залежить від структури поверхневого кластера [413].

Особливий інтерес представляє взаємодія прискорених частинок з поверхневими кластерами. Оскільки кластери на поверхні твердого тіла відповідають початковій фазі процесу росту тонких плівок [411], аналіз частинок, розсіяних на поверхневих кластерах, надає інформацію щодо початку плівкоутворення, в процесі якого визначаються майже всі властивості плівок. З експериментальних досліджень відомо, що розпилення кластерів з поверхні нанодисперсної мішені під впливом високоенергетичного ($\sim$ МэВ) бомбардування відбувається у вигляді десорбції кластерів. Експерименти, виконані для широкої групи матеріалів, серед яких були метали (Au, Pt, Ag, In, Pd), напівметали (Bi) і напівпровідники (Ge, PbS, UO_2), показали, що десорбція поверхневих кластерів під впливом високоенергетичного бомбардування є універсальним явищем [383, 382, 385]. Розподіл розпилених частинок за розмірами, незалежно від типу бомбардуючої частинки, практично відображує їх розподіл за розмірами на поверхні мішені (розпилювалися нанограмули діаметром 2-100 нм) [383, 382]. Невелике зміщення в бік менших кластерів (діаметром 2-10 нм) пов'язане з тим, що, хоч великі кластери і займають більшу площу на поверхні мішені внаслідок чого збільшується частота влучення в них бомбардуючої частинки [383], взаємодія високоенергетичної бомбардуючої частинки з кластером супроводжується плавленням гранули. Це призводить до розпилення окремих атомів, або до відокремлення від гранули кластерів менших розмірів [383, 382]. В ряді випадків десорбція поверхневих кластерів супроводжується зміною їх форми: після десорбції кластери трансформуються в структури сферичної форми, що пов'язано з плавленням кластера. Згідно [384] тривимірна форма десорбованих кластерів близька до ідеально сферичної, якщо десорбція відбувається з краплини рідкого метала. Починаючи з діаметра гранули 15-20 нм, з'являється невеликий процент десорбованих кластерів (10-30% для різних типів бомбардуючих частинок), форма яких подібна тій, яку вони мали на поверхні мішені. Це свідчить про те, що зі збільшенням розмірів поверхневого кластера енергія бомбардуючої частинки повністю витрачається на десорбцію гранули і не

є достатньою для її плавлення [383].

Основні питання до розділу:

1. Назвіть характерні особливості нанокластерів, фулеренів, нанотрубок.
2. Де в сучасних технологіях застосовуються нанотрубки, фулерени і масиви нанкластерів?
3. Якими змінами фізичних властивостей нанотрубок супроводжується їх бомбардування прискореними частинками?
4. Які особливості і механізми процесу розпилення поверхні багатоатомними частинками?
5. Розкажіть про процеси розпилення матеріалу у вигляді кластерів, механізми такого розпилення.
6. За яких умов інтенсивність розпилення матеріалу у вигляді кластерів зростає?
7. Які характерні особливості розпилення поверхневих кластерів?

ПІСЛЯМОВА. НАНОЕЛЕКТРОНІКА?

У якості фінальної репліки приведемо концентровану інформацію з листопадного (2007р.) випуску ПерсТа [33].

Під час дискусій учені прийшли до єдиної думки, що класифікувати виріб як нанотехнологічний можна, якщо, принаймні, один з його розмірів знаходиться в діапазоні від 1 до 100 нм, і цей розмір істотний для функцій виробу, який класифікується. Саме по собі досягнення розміру від 1 до 100 нм – недостатня умова, хоча б тому, що усі вихідні природні і штучні матеріали мають структуру наномасштабного діапазону. Нанотехнологія - це здатність розуміти, контролювати і маніпулювати матерією на рівні індивідуальних атомів, молекул чи кластерів молекул (розміром від 1 до 100 нм) для того, щоб створювати матеріали, прилади і системи з фундаментально новими властивостями і функціями завдяки саме малим розмірам (див., наприклад, визначення в [436]). З цього погляду освоєна в сучасній електроніці 90-, 65- і 45 нм технологія може бути віднесена до нанотехнології лише умовно. В дійсності ці розміри досягнуті на традиційному в мікроелектроніці шляху масштабування, а виготовлені в результаті інтегральні схеми мають традиційно поліпшені параметри (щільність упакування, розсіювана потужність, швидкодія) без принципової зміни функцій. На думку координатора європейського проекту PullNano Gilles Thomas (компанія STMicroelectronics) властиві нанооб'єктам нові властивості (наприклад, квантоворозмірний ефект) і функції можуть проявитися лише на шляху 32-, 22-, 16- і 11 нм технологій. Але і це – не за горами... У ситуації неоднозначного тлумачення поняття "нанооб'єкт" і чисельних заяв про виготовлені нанооб'єкти надзвичайно актуальна

задача – створення бази даних за результатами нанотехнологічних досліджень і розробок у світі з єдиним стандартним підходом до класифікації нанооб'єктів. Один з варіантів рішення такої задачі представлений на Інтернет сайті, сформованому Woodrow Wilson International Center for Scholars (Washington, США) в рамках проекту "Emerging Nanotechnologies" – "Народжувані нанотехнології" [437]. Для добору нанооб'єктів для цієї бази даних використовуються наступні критерії: споживачі готові легко їх купувати; вони ідентифіковані виготовлювачем чи іншим суб'єктом як виготовлені з застосуванням нанотехнології.

На сьогоднішній день на сайті представлені наноб'єкти в наступних категоріях:

1) побутові прилади (прилади для нагрівання й охолодження, великі кухонні прилади, машини для прання і чищення одягу);

2) автомобільного призначення (техобслуговування й аксесуари для автомобіля);

3) товари для дітей (іграшки й ігри);

4) електроніка і комп'ютери (аудіо і відео-апаратура, фототехніка, елементи комп'ютера, дисплеї, мобільні прилади, телебачення);

5) харчові продукти і напої (кулінарія, продукти, збереження продуктів);

6) здоров'я і фітнес (одяг, косметика, фільтри, персональні засоби догляду, спорттовари, засоби захисту від сонячних променів);

7) будинок і сад (засоби для чищення, конструкційні матеріали, предмети обстановки, предмети розкоші, фарби);

8) багатофункціонального призначення (покриття).

Категорії і підкатегорії можуть додаватися в міру надходження нової інформації про нанооб'єкти, що не вписуються в запропоновану класифікацію. Наповнення сайта ведеться в динамічному режимі. Пошук наноб'єктів в Інтернеті проводить адміністрація сайта, а також передбачене надходження інформації від розроблювача і виготовлювача. Останнє оновлення сайта було проведено у вересні

2007 р. На сьогодні на сайті представлена інформація про більш ніж 600 нанооб'єктів. На діаграмі – розподіл кількості нанооб'єктів за категоріями (див. рис. 14.9).

Такий розподіл визначається, у першу чергу, ставкою авторів сайта на споживчі нанотовари, але, з іншого боку, можливо і близький до істинної ситуації в цій області досліджень і розробок, оскільки відбиває готовність на сьогоднішній день, в основному, нанопорошкових технологій. Нас цікавить досить скромне положення об'єктів, представлених у категорії "Електроніка і комп'ютери" (46 об'єктів з 600 зареєстрованих). Тут, звичайно, чемпіоном виглядає 16 Гб флеш-пам'ять компанії Samsung, виконана в масовому виробництві за 51 нм технологією. Samsung поставляє ці схеми компанії Apple, зокрема, для пристрою iPod Nano. У процесорних чипах намічається перехід від 90 нм до 65 нм технології. За 90 нм технологі-

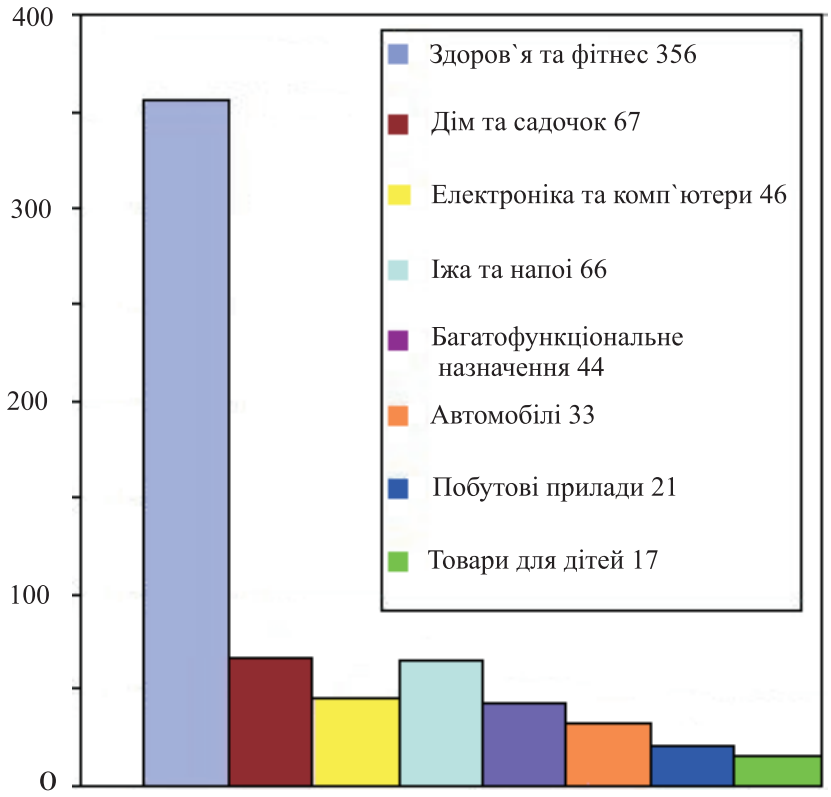


Рис. 14.9. Розподіл 600 наіменувань нанопродуктів по напрямам їх реалізації [33].

єю виконані схеми процесорів PowerPC 970FX (IBM); Athlon 64 FX (AMD); Celeron 4 Pentium (Intel). Новий 65 нм процес використаний у чипах процесорів Intel Core 2 Duo, Intel Core Solo і Intel Pentium D. 65 нм технологія усе більш використовується для флеш-пам'яті мобільних пристроїв (наприклад, Intel StrataFlash Cellular Memory; Samsung 65-nm 8-Gbit флеш у iPhone компанії Apple). У червні 2007 року компанія Panasonic першою у світі приступила до масового виробництва чипів, виготовлених за 45 нм технологією, для своєї системи UniPhier. До речі, у жовтні 2007 р. компанія Intel також оголосила про початок масового виробництва процесорних чипів за 45 нм технологією, а компанія Hewlett-Packard уже використовує ці чипи у своїх робочих станціях. Наступний крок також не за горами: компанія Intel повідомила про виготовлення перших зразків чипів за 32 нм технологією; компанії Sony, IBM і Toshiba анонсували початок спільних досліджень для розробки промислової 32 нм (і менше) технології. Більшість сьогоднішніх твердих комп'ютерних дисків використовують зчитувальні голівки на базі магнітних багатошарових структур з ефектом гігантського магнітоопору. Такі голівки виготовляються з застосуванням нанотехнологій. Енергонезалежну оперативну пам'ять (динамічну і статичну) на основі вуглецевих нанотрубок розробляє компанія Nantero. Motorola заявила про виготовлення прототипу 5 дюймового кольорового відеодисплея з використанням вуглецевих нанотрубок, однак, про виробництво таких дисплеїв повідомлень немає. Відносно просунуті до широкого масового виробництва органічні світлодіоди (OLED) для сонячних батарей і дисплеїв, зокрема, для дисплеїв мобільних телефонів. У їх нановерсіях використовують електроди з полімерних наноструктурованих плівок. Дисплеї на базі OLED мають тривалий термін служби, задовільну роздільну здатність, високий контраст, велику яскравість при меншій потужності і при значно меншій вартості в порівнянні, наприклад, з рідкокристалічними дисплеями. Ринок OLED виріс від 112 млн. дол. у 2002 році до 3,1 млрд.дол. у 2007 р. Про виробництво наноOLED заявили: у США DuPont; Universal Display Corp.; NanoHorizons; Pioneer Company; у Китаї - Ri Display Corp.; у Кореї - Samsung; у Японії - Sony Corp. Якщо можна прийняти розміщення в категорії "Електроніка і комп'ютери"зміцнюючих наноструктурованих покрить високої оптичної якості для телевізій-

них екранів і OLED дисплеїв (компанія Ecology Coatings зі США), то трохи "притягнутими за вуха" у цій категорії постають нанопокриття для гітарних струн (Elixir і Siemens Hearing Instruments, США) і антибактеріальні покриття (в основному, на базі наносрібла) для мобільних телефонів (LG Electronics і Samsung, Корея), комп'ютерних мишок (компанія IOGEAR, США) і комп'ютерних клавіатур (Samsung). На цьому тлі навіть скромне число зареєстрованих на сайті наноелектронних об'єктів (46) виглядає трохи завищеним. Хоча, мабуть, сайт організований нещодавно, на ньому відсутня, наприклад, інформація про нітридні світлодіоди. Будемо чекати чергового оновлення. Якщо піти з категорії "Електроніка і комп'ютери" і заглянути в розділ "Косметика" категорії "Здоров'я і фітнес", то зустрінемо "знайомі все обличчя" – фулерени і цинкіти. Компанія Zelens з Великобританії випускає цілу серію косметичних кремів – нічні, денні і для вік – з добавками фулеренів C_{60}, що мають істотні протиокислювальні властивості. Ключовою є форма фулеренів – кулеподібна з 32 гранями, що притягають, нейтралізують і знищують вільні радикали – дійсні збирачі сміття з обличчя. Австралійська фірма Advanced Nanotechnology випускає косметичний крем на основі наночастинок оксиду цинку, який очищає і захищає від сонячних променів.

Список літератури

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

[1] *Ando T., Fowler A.B., Stern F.* – Rev. Mod. Phys., 1982, **54**, p. 437.

[2] *Смирнов Б.М.* Кластерные ионы.–Москва: Наука,1983.–150 с.

[3] *Непийко С.А.* Физические свойства малых металлических частиц.– Киев: Наукова Думка, 1985.–247 с.

[4] *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы.– Москва: Наука, 1986.–367с.

[5] *Halperin W.P.*– Rev. Mod. Phys, 1986, **58**, P. 533.

[6] *Губин С.П.* Химия кластеров.–Москва: Наука, 1987.–292 с.

[7] *Люксютов И.Ф., Наумовец А.Г., Покровский В.Л.* Двумерные кристаллы.– Киев: Наукова Думка, 1988.–220 с.

[8] *Нагаев Э.Л.* – УФН, 1992, **162**, С. 49.; Phys. Rep., 1992, **222**, P. 201.

[9] *de Heer W.A.* – Rev. Mod. Phys., 1993, **65**, P. 611.

[10] *Brack M.* – Ibidem, P. 677.

[11] *Likharev K. K.*.– Proc. IEEE, 1999, **87**, P. 606.

[12] *Венгер Е.Ф., Гончаренко А.В., Дмитрук М.Л.* Оптика малых частиц и дисперсных сред.– Киев: Наукова думка, 1999.–348 с.

[13] *Fedorovich R.D. Naumovets A.G., Tomchuk P.M.* – Phys. Rep., 2000, **328**, P. 73.

[14] *Валиев К.А., Кокин А.А.* Квантовые компьютеры: надежды и реальность.– Москва–Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2002.–319 с.

[15] *Имри Й.* Введение в мезоскопическую физику.– Москва: Физматлит, 2002.–304 с.

[16] *Фортов В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы.–Москва: Наука, 2004.–457 с.

[17] *Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н., Богатыренко С.И.* Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках.– Харьков: ХНУ, 2004.–275 с.

[18] *Находкін М.Г., Шека Д.І.* Фізичні основи мікро- та наноелектроніки.–Київ: КНУ ім. Т.Г. Шевченка, 2005.–431 с.

[19] *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.–Москва: КомКнига, 2005.–589 с.

[20] *Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А.* – Основы наноэлектроники.–Москва: Логос, 2006.–496 с.

[21] *Погосов В.В.* Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы.– Москва: Физматлит, 2006.–328 с.

[22] *Шпак А.П., Погосов В.В., Куницкий Ю.А.* Введение в физику ультрадисперсных сред 2006.–Киев: Академпериодика, 2006.–424 с.

[23] http://www.pa.msu.edu/ tomanek/

[24] http://www.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS-EC1/simulation/data/index.html

[25] http://www.ipt.arc.nasa.gov/index.html;
http://www.ipt.arc.nasa.gov/gallery.html;
http://www.ipt.arc.nasa.gov/nanotechnology.html

[26] *Елецкий А.В.* – СОЖ, 1999, №4, С. 86.

[27] *Hou J.G., Zhao A.* – NANO: Brief Reports and Reviews, 2006, **1**, P. 15.

[28] *Лозовик Ю.Е, Попов А.М.* – УФН, 2007, **177**, P. 786.

[29] *Drexler K.E.* Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. K.E. Drexler. Fourth State, 1990); Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation. – A Wiley - Interscience publ. 1992.

[30] http://www.pa.msu.edu/ tomanek/

[31] *Ternes M., Lutz C.P., Hirjibehedin C.F., Giessibl F.J., Heinrich A.J.* – Science, 2008, **319**, no. 5866, P.1066.

[32] *Gaudin S.* – ComputerWorld, 22.02.2008

[33] http://perst.isssph.kiae.ru/Inform/perst.htm

[34] http://www.zntu.edu.ua/base/i3/rpf/k2/int-lib.htm; http://www.pereplet.ru/cgi/sej/ – Статьи Соросовского образовательного журнала (СОЖ).

[35] http://www.nano.gov/

[36] http://www.nanoforum.org/

[37] http://www.phantomsnet.com/

[38] http://www.nanonet.de/

[39] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча.–Москва: Мир, 1987.–400 с.

[40] *Кацнельсон А.А., Степанюк В.С., Фарберович О.Ф., Сас А.* Электронная теория конденсированных сред.–Москва: МГУ, 1990.–277 с.

[41] *Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В.* – УФН, 1975, **117**, С. 3.

[42] *Hohenberg P., Kohn W.* – Phys. Rev., 1964, **136**, P. B864.

[43] *Mermin N.D.* – Phys. Rev., 1965, **137**, P. A1441.

[44] *Dirac P.A.M.* – Proc. Camb. Phil. Soc., 1930, **26**, P. 376.

[45] *Wigner E.P., Seitz F.* – Phys. Rev., 1933, **43**, P. 804.

[46] *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твердых телах.– Москва: Мир, 1965.–382 с.

[47] *Горобченко В.Д., Максимов Е.Г.* – УФН, 1980, **130**, с. 65.

[48] *Weizsäcker C.* – Z. Phys., 1935, **96**, P. 431.

[49] *Киржниц Д.А.* – ЖЭТФ, 1957, **32**, С. 115.

[50] *Hodges C.H.* – Can. J. Phys., 1973, **51**, P. 1428.

[51] *Perdew J.P., Burke K., Wang Y.* – Phys. Rev., 1996, **B54**, P. 16533.

[52] *Kohn W., Sham L. J.* – Phys. Rev., 1965, **A140**, P. 1133.

[53] *Lang N.D., Kohn W.* – Phys. Rev., 1971, **B3**, P. 1215; 1973, **B8**, p. 6010.

[54] *Perdew J.P.* – Prog. Surf. Sci., 1995, **48**, P. 245.

[55] *Лось В.Ф., Репецкий С.П.* Методы теории неупорядоченных систем: электронные свойства сплавов.–Киев: Наукова Думка, 1995.–175 с.

[56] *Shuttleworth R.* – Proc. Phys. Soc., 1950, **A63**, P. 444.

[57] *Cammarata R.C.* – Prog. Surf. Sci., 1994, **46**, P. 1.

[58] *Pogosov V.V., Kurbatsky V.P.* – ЖЭТФ, 2001, **119**, С. 350.

[59] *Pogosov V.V., Shtepa O.M.* – УФЖ, 2002, **47**, С. 1065.

[60] *Smith I.R.* – Phys. Rev., 1968, **181**, P. 522.

[61] *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* – ЖФХ, 1995, **69**, С. 515.

[62] *Tolman R.C.* – J. Chem. Phys., 1948, **16**, P. 758; 1949, **17**, P. 333.

[63] *Kirkwood J.G., Buff F.P.* – Ibidem, 1949, **17**, P. 338.

[64] *Buff F.P., Kirkwood J.G.* – Ibidem, 1950, **18**, P. 991.

[65] *Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Дукаров С.В., Зильберварг В.Е., Ларин В.И., Нагаев Э.Л., Чижик С.П.* – ФТТ, 1989, **31**, С. 13.

[66] *Роулисон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капилярности.–Москва: Мир, 1986.–376 с.

[67] *Щербаков Л.М., Самсонов В.М.* – Поверхность, 1995, № 3, с. 95.

[68] *Vogelsberger W., Fritsche H.G., Müller E.* – Phys. Stat. Sol., 1988, **b148**, P. 155.

[69] *Haberland H.* In Springer Series in Chemical Physics.– Berlin: Springer, 1994, **56**.

[70] *Martins J.L., Car R., Buttet J.* – Surf. Sci., 1981, **106**, P. 265.

[71] *Perdew J.P, Wang Y., Engel E.* – Phys. Rev. Lett., 1991, **66**, P. 508.

[72] *Pogosov V.V.* – Sol. St. Commun., 1994, **89**, P. 1017.

[73] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей: Собр.избр. тр. Т. 3.–Москва–Ленинград: Изд–во АН СССР, 1959, 460 с.

[74] *Langmuir I.* – Chem. Rev., 1933, **13**, P. 147.

[75] *Орлов А.Н., Трушин Ю.В.* Энергии точечных дефектов.– Москва: Энергоатомиздат, 1983.–81 с.

[76] *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.– Москва: Наука, 1972.–720 с.

[77] Positrons in solids / ed. P. Hautojärvi.– Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer–Verlag, 1979.–195 p.

[78] *Puska M.J., Nieminen R.M.* – Rev. Mod. Phys., 1994, **66**, P. 841.

[79] *Дехтяр И.Я., Михаленков В.С., Левина Д.А.* – Доклады АН СССР, 1964, (Soviet Physics Doklady, **9**, P. 492).

[80] Positron Annihilation (Material Science Forum) / Eds. Zs. Kajcsos, Cs. Szeles. – Aedermannsdorf - Switzelend: Trans Tech Publications, 1995.

[81] *Погосов В.В., Якубов И.Т.* – ФТТ, 1994, **36**, С. 2343.

[82] *Iakubov I.T., Pogosov V.V.* – in [80], **105–110**, Pt. 1, P. 169.

[83] *Boronski E., Nieminen R.M.* – Phys.Rev., 1986, **B34**, P. 3820.

[84] *Kiejna A., Pogosov V.V.* – Phys. Rev., 2000, **B62**, P. 10445.

[85] *Li W., Li D.Y.* – Phil. Mag., 2004, **84**, P. 3717.

[86] *Li W., Li D.Y.* –Phys. Stat. Sol., 2004, **a201**, P. 2005.

[87] *Ashcroft N.W., Mermin N.D.* Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, 1976 [*Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. Т.1, 2, М.: Мир, (1979)].

[88] *Smoluchowski R.* – Phys. Rev., 1941, **60**, P. 661.

[89] *Bottlomey D.J., Ogino T.* – Phys. Rev., 2001, **B63**, 165412.

[90] *Sanfeld A., Steinchen A.* – Surf. Sci., 2000, **463**, P. 157.

[91] *Perdew J.P., Zunger A.* – Phys. Rev., 1981, **B23**, P. 5048.

[92] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства химических элементов и их соединений.– Киев: Наукова думка, 1980.– 339 с.

[93] Таблицы физических величин / Под ред. И.К.Кикоина.– Москва: Атомиздат, 1976. 1006 с.

[94] *Tyson W.R., Miller W.A.* – Surf. Sci., 1977, **62**, P. 267.

[95] *de Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K.* Cohesion in Metals, Amsterdam: North-Holland, 1988.

[96] *Michaelson H.B.* – J. Appl. Phys. 1977, **48**, P. 4729.

[97] *Moore C.E.* Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analysis of Optical Spectra.– Natl. Bur. Stand. (U.S.), Nat. Stand. Ref., No. 34 (U.S., GPO, Washington, D.C.), 1970.

[98] *Hotop H., Lineberger W. C.* – J. Phys. Chem. Ref., 1985, **14**, P. 731.

[99] *Модинос А.* Авто–, термо– и вторичная эмиссионная спектроскопия / Под ред. Г.Н. Фурсея.– Москва: Наука, 1990.–319 с.

[100] *Елецкий А.В.* – УФН, 2002, **172**, С. 401.

[101] *Шкляев А.А., Ичикава М.* – УФН, 2006, **176**, С. 913.

[102] *Батыгин В.В., Топтыгин И.Н.* Сборник задач по электродинамике.– Москва–Наука: 1970.– 503 с. [Современная электродинамика. Часть 1. Микроскопическая теория.– Москва–Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2003.–454 с.]

[103] *Фихтенгольц Г.М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т.2 – 1959 – Москва: Физматлит, с. 220.

[104] *Koopmans T.C.* – Physica, 1933, **1**, P. 104.

[105] *Cini M.* – J. Catal., 1975, **37**, P. 187.

[106] *Snider D.R., Sorbello R.S.* – Sol. St. Commun., 1983, **47**, P. 845.

[107] *Ekardt W.* – Phys. Rev., 1984, **B29**, P. 1558.

[108] *Brack M.* – Sci. Amer., 1997, **277**, P. 30.

[109] *Snider D.R., Sorbello R.S.* – Phys. Rev., 1983, **B28**, P. 5702.

[110] *Boyen H.G., Ethirajan A., Kastle G., Weigl F., Ziemann P., Schmid G., Garnier M.G., Buttner M., Oelhafen P.* – Phys. Rev. Lett., 2005, **94**, 016804.

[111] *Pogosov V.V.* – Chem. Phys. Lett., 1992, **193**, P. 473; ФТТ, 1993, **35**,С. 1010; ФТТ, 1994, **36**, С. 2521.

[112] *Васютин Е.В., Погосов В.В.* – ФТТ, 2004, **46**, С. 526; *Курбацкий В.П., Погосов В.В.* – ФТТ, 2004, **46**, С. 1861; *Pogosov V.V., Kurbatsky V.P., Vasyutin E.V.* – Phys. Rev., 2005, **B71**, 195410.

[113] *Kiejna A., Pogosov V.V.* – J. Phys.: Cond. Matter,1996, **8**, P. 4245

[114] *Perdew J. P.* – Phys. Rev., 1988, **B37**, P. 6175.

[115] *Smith J.R.* – J. Am. Inst. Aer. Astr., 1965, **3**, P. 648.

[116] *Wood D.M.* – Phys. Rev., 1981, **46**, P. 749.

[117] *Ohgi T., Sheng H.Y., Dong Z.C., Nejoh H., Fujita D.* – Appl. Phys. Lett., 2001, **79**, P. 2453.

[118] *Ohgi T., Fujita D.* – Phys. Rev., 2002, **B66**, 115410.

[119] *Ohgi T., Sakotsubo Y., Ootuka Y., Fujita D.* – Appl. Phys. Lett., 2004, **84**, P. 604.

[120] *Wang B., Xiao X., Huang X., Sheng P., Hou J.G.* – Ibidem, 2000, **77**, P. 1179.

[121] *Hou J.G., Wang B., Yang J., Wang X.R., Wang H.Q., Zhu Q., Xiao X.* – Phys. Rev. Lett., 2001, **86**, P. 5321; **87**, 049903.

[122] *Флюгге З.* Задачи по квантовой механике. Т.1.–Москва: Мир, 1974.–341 с.

[123] *Kawabata A., Kubo R.* – J. Soc. Jap., 1966, **21**, P. 17.

[124] *Kurkina L.I., Farberovich O.V.* – Sol. St. Commun., 1996, **98**, P. 469.

[125] *Vieira A., Fiolhais C.* – Phys. Lett., 1996, **A220**, P. 231.

[126] *Näher U., Göhlich H., Lange T., Martin T.P.* – Phys. Rev. Lett., 1992, **68**, P. 3416.

[127] *Näher U. Bjornholm S., Frauendorf S., Garcias F., Guet C.* – Phys. Rep., 1997, **285**, P. 245.

[128] *Mukherjee S., Bennetmann K.H.* – Surf. Sci., 1985, **156**, P. 580.

[129] *Pfau P., Sattler K., Pflaum R., Recknagel E.* – Phys. Lett., 1984, **A104**, P. 262.

[130] *Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Э.Л., Чижик С.П.* – ФТТ, 1987, **29**, С. 1517.

[131] *Васютин Е.В., Погосов В.В.* – Известия РАН. Серия физическая, 2006, **70**, С. 1214.

[132] *Смогунов А.Н., Куркина Л.И., Фарберович О.В.* – ФТТ, 2000, **42**, С. 1848.

[133] *Погосов В.В., Бабич А.В.* – ЖТФ, 2008, **78**, с. 116.

[134] *Белл Дж.Ф.* Экспериментальные основы механики твердых тел. Часть I (Малые деформации).–Москва: Наука, 1984, С. 505.

[135] *Лифшиц И.М.* – ЖЭТФ, 1960, **38**, С. 1569.

[136] *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* – УХ, 2005, **174**, С. 539.

[137] *Захарченя Б.П., Коренев В.Л.* – УФН, 2005, **175**, С. 629.

[138] *Hubert A., Schafer R.* Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures.–Berlin: Springer, 1998.–696 p.

[139] *Шейко Л.М., Багрийчук А.С., Милюкова И.Р.* – ФММ, 2005, **99**, С. 14.

[140] *Шутый А.М., Семенцов Д.И.* – ФТТ, 2004, **46**, С. 271.

[141] *Fidler J., Schrefl T., Tsiantos V.D., Scholz W., Suess D.* – Comp. Mater. Sci., 2002, **24**, P. 163.

[142] *Suess D.* – J. Magn. Magn. Mater., 2007, **308**, P. 183.

[143] *Багрійчук А.С., Погосов В.В., Куницкий Ю.А.* – Металлофизика и новейшие технологии, 2008 **30**, №11, С.444.

[144] *Шикин В.Б., Монарха Ю.П.* Двумерные заряженные системы в гелии.–Москва: Наука, 1989.–250 с.

[145] *Погосов В.В., Храпак А.Г.* – ТВТ, 1988, **28**, С. 209.

[146] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика.–Москва: Наука, 1976.–583 с.

[147] *Haberland H., Kolar T., Reiners T.* – Phys. Rev. Lett., 1989, **63**, P. 1219.

[148] *Hernandez J.P.* – Rew. Mod. Phys., 1991, **63**, P. 675.

[149] *Iakubov I. T., Pogosov V.V.* – Phys. Rev., 1995, **B51**, P. 14941.

[150] *Iakubov I. T., Pogosov V.V.* – Phys. Rev., 1996, **B53**, P. 13362.

[151] *Iakubov I. T., Pogosov V.V.* – J. Chem. Phys., 1997, **106**, P. 2306.

[152] *Pogosov V.V., Pogosov W.V., Kotlyarov D.P.*– ЖЭТФ, 2000, **117**, P. 1043.

[153] *Кубо Р.* Термодинамика.–М.: Мир, 1970.

[154] Туннельные явления в твердых телах (Ред. Э.Бурнштейн и С. Лундквист). – М.: Мир, 1973.

[155] *Кузьмин Л. С., Лихарев К. К.* – Письма в ЖЭТФ, 1987, **45**, С. 389.

[156] *Gubin S.P., Gulayev Yu.V., Khomutov G.B., Kislov V.V., Kolesov V.V., Soldatov E.S., Sulaimankulov K.S., Trifonov A.S.* – Nanotechnology, 2002, **13**, P. 185.

[157] *Wang J., Guo H., Mozos J.L., Wan C.C., Taraschi G., Zheng Q.* – Phys. Rev. Lett., 1998, **80**, P. 4277.

[158] *König J., Schoeller H.* – Phys. Rev. Lett., 1998, **80**, P. 4277.

[159] *Semrau S., Schoeller H., Wenzel W.* – Phys. Rev., 2005, **B72**, 205443.

[160] *Korotkov A.N., Likharev K.K.* – J. Appl. Phys., 1998, **84**, P. 6114.

[161] *Kitada M.* – http:lt.px.tsukuba.ac.jp/users/kitada

[162] *Averin D., Korotkov A.N., Likharev K.K.* – Phys. Rev., 1991, **B44**, P. 6199.

[163] *Petrov E.G., May V., Hanggi P.* – Phys.Rev., 2006, **B73**, 045408.

[164] *Погосов В.В., Васютин Е.В., Бабич А.В.* – Письма в ЖТФ., 2007, **33**, N17, С. 1.

[165] *Азбель М.Я.* – УФН, 1998, **168**, С. 613.

[166] *Лафлин Р.Б.* – УФН, 2000, **170**, С. 292.

[167] *Курбацкий В.П., Погосов В.В.* – Письма в ЖТФ, 2000, **26**, С. 84.

[168] *Фудзита С.* Введение в неравновесную квантовую статистическую механику /Пер. с англ.–Москва: Мир, 1969.–207 с.

[169] *Pogosov V.V., Vasyutin E.V.* – Nanotechnology, 2006, **17**, P.3366; *Погосов В.В., Васютин Е.В., Курбацкий В.П., Коротун А.В.* – ФТТ, 2006, **48**, С.1849; *Васютин Е.В., Погосов В.В.* – Микроэлектроника, 2007, **36**, С. 119.

[170] *Millo O., Katz D., Steiner D., Rothenberg E., Mokari T., Kazes M., Banin U.* – Nanotechnology, 2004, **15**, R1.

[171] *Томчук П.М., Томчук Б.П.* – ЖЭТФ, 1997, **112**, С. 661.

[172] *Paggel J.J., Wei C.M., Chou M.Y., Luh D.A., Miller T., Chiang T.C.* – Phys. Rev., 2002, **B66**, 233403.

[173] *Otero R., de Parga A.V., Miranda R.* – Ibidem, 115401.

[174] *Ogando E., Zabala N., Chulkov E., Puska, M.J.* – Phys. Rev., 2005, **B71**, 205401.

[175] *Rubio–Bollinger G., Bahn S.R., Agraït N., Jacobsen K.W., Vieira S.* – Phys. Rev. Lett., 2001, **87**, 026101.

[176] *Agraït N., Yeyati A.L., van Ruitenbeek J.M.* – Phys. Rep., 2003, **377**, P. 81.

[177] *Комник Ю.Ф.* Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты.–М.: Атомиздат, 1979.–264 с.

[178] *Gasparini J.P., Fraisse R.* – Thin Solid Films, 1975, **30**, P. 11.

[179] *Dryzek J., Czapla A.* – Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, P. 721.

[180] *Ortega J.E., Himpsel F.J.* – Phys. Rev., 1993, **B47**, P. 16441.

[181] *Evans D.A., Alonso M., Cimino R., Horn K.* – Phys. Rev. Lett., 1993, **70**, P. 3483.

[182] *Melnichuk B.L., Lopatinsky A.I., Stasyuk Z.V.* – Phys. Status Sol., 1999, **a171**, p. 495.

[183] *Henning P.F., Homes C.C., Maslov S., Carr G.L., Basov D.N., Nicolic B., Strongin M.* – Phys. Rev. Lett., 1999, **83**, P. 4880.

[184] *Fahsold G., Bartel A., Krauth O., Magg N., Pucci A.* – Phys. Rev., 2000, **B61**, P. 14108.

[185] *Tu J.J., Homes C.C., Strongin M.* – Phys. Rev. Lett., 2003, **90**, 017402.

[186] *Fahsold G., Priebe A., Magg N., Pucci A.* – Thin Solid Films, 2003, **428**, P. 107.

[187] *Bonod N., Enoch S., Li L., Popov E., Neviere M.* – Optics Express, 2003, **11**, P. 482.

[188] *Vilfan I., Phur H.* – Eur. Phys. J., 2003, **B36**, P. 281.

[189] *Ding S., Wang X., Chen D.J., Wang Q.Q.* – Optics Express, 2006, **14**, P. 1541.

[190] *Pucci A., Kost F., Fahsold G., Jalochowski M.* – Phys. Rev., 2006, **B74**, 125428.

[191] *Болтаев А.П., Пенин Н.А., Погосов А.О., Пудонин Ф.А.* – ЖЭТФ, 2003, **123**, С. 1067; ЖЭТФ, 2004, **126**, С. 954.

[192] *Wood D.M., Ashcroft N.W.* – Phys. Rev., 1982, **B25**, P. 6255.

[193] *Trivedi N., Ashcroft N.W.* – Phys. Rev., 1988, **B38**, P. 12298.

[194] *Fishman G., Calecki D.* – Phys. Rev. Lett., 1989, **62**, P. 1302; Phys. Rev., 1991, **B43**, P. 11581.

[195] *Ponomarev I.V., Meyerovich A.E.* – Phys. Rev., 2002, **B65**, 155413.

[196] *Cheng Y., Meyerovich A.E.* – Phys. Rev., 2006, **B73**, 085404.

[197] *Дехтярук Л.В., Пазуха И.М., Проценко С.И., Чешко И.В.* – ФТТ, 2006, **48**, С. 1729.

[198] *Курбацкий В.П., Коротун А.В., Погосов В.В., Васютин Е.В.* – ФТТ, 2008, **50**, С. 909.

[199] *Mermin N.D.*, Phys. Rev., 1970, **B1**, P. 2362.

[200] *Rogers III J.P., Cutler P.H., Feuchtwang T.E., Lucas A.A.* – Surf. Sci., 1987, **181**, P. 436.

[201] *Pogosov V., Kotlyarov D. P., Kiejna A., Wojciechowski K. F.* – Surf. Sci., 2001, **472**, P. 172.

[202] *Кастнер М.А.* Искусственные атомы // Phys. Today. 1993. Jan. P. 24.

[203] *Hoffmann M., Schmidt K., Fritz T., Hasche T., Agranovich V.M., Leo K.* – Chem. Phys., 2000, **258**, P. 73.

[204] *Combescot M., Pogosov W.V.* –Phys. Rev., 2008, **B77**, 085206.

[205] *Херман М.* Полупроводниковые сверхрешетки. М.: Мир, 1989

[206] *Тавгер Б.А., Демиховский В.Я.* – УФН, 1968, **96**, С. 61.

[207] *Демиховский В.Я.* – СОЖ, 1997, №5, С. 80.

[208] *Шпак А.П., Покутний С.И., Куницкий Ю.А.* Спектроскопия электронных и экситонных состояний в низкоразмерных системах.–Киев: Академпериодика, 2005.–224 с.

[209] *Clark A.M., Miller N.A., Williams A., Ruggiero S.T., Hilton G.C., Vale L.R., Beall J.A., Irwin K.D., Ullom J.N.* – Appl. Phys. Lett., 2005, **86**, 173508.

[210] *Brownlee C.* – Sci. News, 2005, **168**, № 8, С. 117.

[211] *Mao C., Solis D.J., Reiss, B.D., Kottmann S.T., Sweeney R.Y., Hayhurst A., Georgiou G., Iverson B., Belcher A.M.* – Science, 2003, **303**, № 5655, P. 213.

[212] *Scheible D., Weiss C., Blick R.H.* – J. Appl. Phys., 2004, **96**, P. 1757.

[213] *Scheible D., Weiss C., Kotthaus J.P., Blick R.H.* – Phys. Rev. Lett., 2004, **93**, 186801.

[214] *Смирнов Б.М.* Проблема шаровой молнии.–Москва: Наука,1988.–208 с.

[215] *Корум К.Л., Корум Дж.Ф.* – УФН, 1990, **160**, С. 47.

[216] *Смирнов Б.М.* – УФН, 1991, **161**, С. 141.

[217] *Егоров А.И., Степанов С.И., Шабанов Г.Д.* – УФН, 2004, **171**, С. 107.

[218] *Фуров Л.В.* – ЖТФ, 2005, **75**, С. 98.

[219] *Стаханов И.П.* О физической природе шаровой молнии.– Москва: Научный мир, 1996.–264 с.

[220] *Mandelbrot B.B.* Fractals: Form, Chance and Dimension. – San Francisco: Freeman, 1977; The Fractal Geometry of Nature.– San Francisco: Freeman, 1982.

[221] *Лушников А.А., Пахомов А.В., Черняева Г.А.* – Доклады АН, 1987, **292**, С. 86.

[222] *Егоров А.И., Степанов С.И.* – ЖТФ, 2008, **78**, С. 15.

[223] *Бериш Р., Зигмунд П., Робинсон М., Андерсен Х., Бай Х., Розендал Х./ Под. ред. Р.Бериша* Распыление твердых тел ионной бомбардировкой, -Москва: Мир, 1984, -336 с.

[224] *Экштайн В.* Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела, -Москва: Мир, 1995, -320 с.

[225] *Robinson M.T.* – Radiat. Effects and Defects in Solids., 1997, **141**, p. 1.

[226] *Caturla M-J., de la Rubia T. D., Marques L.A., Gilmer G.H.* – Phys. Rev. B., 1996, **54**, p. 16683.

[227] *Finnis M.W., Sinclair J.E.* – Phil. Mag.A., 1984, **50**, p. 45.

[228] *Daw M.S., Baskes M.I.* – Phys. Rev. Lett., 1983, **50**, p. 1285.

[229] *Daw M.S., Baskes M.I.* – Phys. Rev. B., 1984, **29**, p.6443.

[230] *Tersoff J.* – Phys. Rev. Lett., 1986, **56**, p. 632.

[231] *Tersoff J.* – Phys. Rev.B., 1988, **37**, p. 6991.

[232] *Tersoff J.* – Phys. Rev. B., 1988, **38**, p. 9902.

[233] *Tersoff J.* – Phys. Rev.B., 1989, **39**, p. 5566.

[234] *Brenner D.W.* – Phys.Rev. B., 1990, **42**, p. 9458.

[235] *E. Schrödinger* – Phys. Rev., 1926, **28**, p. 1049.

[236] *Allen M., Tildesley D.* Computer simulation of liquids, -Oxford: Clarendon press, 1987

[237] *Haile J.* Molecular dynamics simulation – Elementary methods, -New York: University press, 1992.

[238] *Eckstein W.* Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. – Berlin: Springer-Verlag, 1991.

[239] *Ziegler J., Biersack J., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids, The Stopping and Range of Ions in Matters. –New York: Pergamon, 1985.

[240] *Еремеев С., Потекаев А.* – Известия ВУЗов. Физика, 2005, **6**, p. 82.

[241] *Кон В.* – УФН, 2002, **172**, p. 336.

[242] *Daw M., Baskes M.* – Phys. Rev. Lett., 1983, **50**, p. 1285.

[243] *Finnis M., Sinclair J.* – Phil. Mag. A, 1984, **50**, p. 45.

[244] *Корнич Г.В., Бетц Г., Запорожченко В., Бажан А.* – Письма в ЖТФ, 2003, **29**, p. 33.

[245] *Chladek J., Betz G.* – Radiation effects and deffects in solids, 1997, **142**, p. 51.

[246] *Pafii-Tabar H., Kamiyama H., Cross M.* – Surf. Sci., 1997, **385**, p. 187.

[247] *Meinander K., Nordlund K., Keinonen J.* – Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 2006, **242**, p. 161.

[248] *Xu Y., Pan Z., Wang Y.* – Surf. Mod. Phys. Lett. B, 2001, **15**, p. 455.

[249] *Karolewski M.* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004, **225**, p. 217.

[250] *Betz G., Husinsky W.* – Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 1995, **102**, p. 281.

[251] *Betz G., Husinsky W.* – Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 1997, **122**, p. 311.

[252] *Lei H., Hou Q., Hou M.* – Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 2000, **164-165**, p. 537.

[253] *Gades H., Urbassek H.* – Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 1992, **69**, p. 232.

[254] *Betz G., Pellin M.J., Burnett J.W., Gruen D.M.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1991, **58**, p. 429.

[255] *Harrison D.E.* – Radiat. Effects, 1983, **70**, p. 1.

[256] *Коноплев В.М.* – Поверхность, 1990, с. 81.

[257] *Konoplev V.M.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1989, **42**, p. 229.

[258] *Webb R.P., Wilson I.H.* – Proc. 2nd International. Conf. on Simulation of Semiconductor Devices and Processes, Swansea, UK: Pineridge Press, 1986, p. 249.

[259] *Корнич Г.В., Пинчук В.П.* – Поверхность, 1993, N12, с. 51.

[260] *Галкуте Л.Й., Пранявичюс Л.Й.* – Литовский физический сборник, 1986, **26**, с. 559.

[261] *Galkute L., Pranevicius L., Zubauskas G.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1987, **21**, p. 46.

[262] *Корнич Г.В.* – Поверхность, 1995, N2, с. 107.

[263] *Корнич Г.В.* – Поверхность, 2000, N3. с. 90.

[264] *Finnis M.W., Sinclair J.E.* – Phil. Mag.A., 1984, **50**, p. 45.

[265] *Daw M.S., Baskes M.I.* – Phys. Rev. Lett, 1983, **50**, p. 1285.

[266] *Daw M.S., Baskes M.I.* – Phys. Rev. B, 1984, **29**, p. 6443.

[267] *Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S.* – Phys. Rev.B, 1986, **33**, p.7983.

[268] *Корнич Г.В.* – Металлофизика и Новейшие Технологии, 1998, **20**, с. 76-80.

[269] *Karetta F., Urbassek H.M.* – J. Appl. Phys. 1992, **71**, p. 5410.

[270] *Корнич Г.В., Пинчук В.П.* – Труды Международного совещания-семинара "Диагностика поверхности ионными пучками", Запорожье: АТЦ ЗГУ, 1992, с. 27.

[271] *Kornich G.V., Pintchuk V.P.* – Vacuum, 1994, **45**, p. 487.

[272] *Konoplev V., Gras-Marti A., Andribet E.P., Perez-Martin A.M.C., Jimenez-Rodriguez J.J.* – Radiat. Eff. and Def. in Solids. 1995, **133**, p. 179.

[273] *Kornich G.V., Betz G., King B.V.* – Nucl. Instr. and Meth.B. 1996, **115**, p. 461.

[274] *Kornich G.V., Betz G.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1996, **117**, p. 81.

[275] *Smith R., King B.V., Beardmore K.* – Radiat. Eff. Defects in Solids.A, 1997, **141**, p. 425.

[276] *Корнич Г.В., Бетц Г., Бажин А.И.* – Металлофизика и новейшие технологии, 2000, **22**, с. 53.

[277] *Корнич Г.В.* – Металлофизика и Новейшие Технологии, 1999, **21**, с. 33.

[278] *Gades H., Urbassek H.M.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1992, **69**, p. 232.

[279] *Gao F., Bacon D.J., Ackland G.J.*– Philos. Mag.A, 1993, **67**, p. 275.

[280] *Ackland G.J., Tichy G., Vitek V., Finnis M.W.* – Philos. Mag.A, 1987, **56**, p. 735.

[281] *Laegreid N., Wehner G.K.* – J. Appl. Phys. 1961, **32**, p. 365.

[282] *Kornich G.V., Betz G.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1998, **143**, p. 455.

[283] *Foreman A.J.E., Phythian W.J., English C.A.* – Phil. Mag.A, 1992, **66**, p. 671.

[284] *Gades H., Urbassek H.M.* – Phys. Rev.B, 1994, **50**, p. 11167.

[285] *Averback R.S.* – Nucl. Instr. and Meth. B, 1986, **15**, p. 675.

[286] *Hsieh H., de la Rubia T.D., Averback R.S., Benedek R.* – Phys. Rev.B, 1989, **40**, p. 9986.

[287] *Новиков И.И.* Дефекты кристаллического строения металлов, - М.:Металлургия, 1983. – 232 с.

[288] *Gao F., Bacon D.J., Ackland G.J.* – Philos. Mag.A, 1993, **67**, p. 275.

[289] *Ackland G.J., Tichy G., Vitek V., Finnis M.W.* – Philos. Mag.A, 1987, **56**, p. 735.

[290] *Корнич Г.В., Бетц Г.* – Известия РАН. Серия физическая, 1998, **62**, с. 1401.

[291] *Bacon D.J., Deng H.F., Gao F.* – J. Nucl. Mater. 1993, **205**, p. 84.

[292] *Gao F., Bacon D.J.* – Phil. Mag.A, 1993, **67**, p. 289.

[293] *Littmark U., Hofer W.O.* – Thin Film and Depth Profile Analisis. - Berlin: Springer-Verlag, 1984, p. 159.

[294] *Sigmund p. , Gras-Marti A.* – Nucl. Instr. and Meth. B, 1980, **168**, N1-3. - p. 389.

[295] *Collins R.* – Radiat. Eff, 1986, **98**, p. 1.

[296] *Cheng Y.-T.* – Materials Science Reports, 1990, **5**, p. 45.

[297] *Miotello A., Kelly R.* – Surf.Sci. - 1994, **314**. - p. 275.

[298] *Gilmore C.M., Sprague J.A.* – Thin Solid Films, 1996, **272**, p. 244.

[299] *Hensel H., Urbassek H.M.* – Phys. Rev.B, 1998, **58**, N4. - p. 2050.

[300] *Hensel H., Urbassek H.M.* – Phys. Rev.B, 1990, **57**, N8, p. 4756.

[301] *Andersen H.H.* – Appl. Phys, 1979, **18**, p. 131.

[302] *Ishitani T., Shimizu R.* – Appl. Phys, 1975, **6**, N2, p. 241.

[303] *Nakagawa S.T., Yamamura Y.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1988, **33**, N2-3, p. 780.

[304] *Littmark U.* – Vacuum, 1991, **42**, N1/2, p. 169.

[305] *Sigmund P., Oliva A., Falcone G.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1982, **194**, N1-3, p. 541.

[306] *Collins R.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1984, **2**, p. 809.

[307] *Collins R., Carter G.* – Radiat. Effects, 1981, **54**, p. 235.

[308] *Carter G., Collins R., Thompson D.A.* – Radiat. Effects, 1981, **55**, p. 99.

[309] *King B.V., Tonn D.G., Tsong I.S.T., Leavitt J.A.* – Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 1984, **27**, p. 103.

[310] *King B.V., Tonn D.G., Tsong I.S.T.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1985, **7**/**8**, N1-3, p. 607.

[311] *Tonn D.G., Sankey O.F., Tsong I.S.T.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1986, **15**, N2, p. 193.

[312] *King B.V., Puranik S.G., Sobhan M.A., MacDonald R.J.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1989, **39**, N3, p. 153.

[313] *Войтусик С.С., Корнич Г.В., Запорожченко В.И., Теплов С.В.* – Поверхность, 1993, N1, с.26.

[314] *Miedema A.R.* – Philips Technische Rundschau, 1976/77, **36**, N8, p. 233.

[315] *Chladek J., Betz G.* – Radiat. Effects and Defects in Solids, 1997, **142**, p. 51.

[316] *Kornich G.V., Betz G., Bazhin A.I* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1999, **153**, N4, p. 383.

[317] *De la Rubia T.D., Averback R.S., Hsieh H., Benedek R.* – J. Mater. Res, 1989, **4**, N3- p. 579.

[318] *Averback R.S., de la Rubia T.D., Benedek R.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1988, **33**, p. 693.

[319] *Likonen M., Hautala M., Koponen I.* – J. Appl. Phys, 1992, **72**, N12- p. 5898.

[320] *Kornich G.V., Betz G.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1997, **129**, N4, p. 459.

[321] *Kornich G.V., Betz G., Bazhin A.I.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1999, **152**, N3, p. 437.

[322] *Mazzone A.M.* – Phil. Mag. Lett. - 1994, **70**, N2, p. 93.

[323] *Foreman A.J.E., English C.A., Phythian W.J.* – Philos. Mag.A, 1992, **66**, N5, p. 655.

[324] *Корнич Г.В., Бетц Г., Бажин А.И.* – Известия вузов. Физика. 2000, **43**, N10. - с.59.

[325] *Корніч Г.В., Бетц Г.* – Український фізичний журнал, 2000, **45**, N10, с.1244.

[326] *Корнич Г.В., Бетц Г., Бажин А.И.* – Физика Твердого Тела, 2001, **43**, Вып.1, с.30.

[327] *Корнич Г.В., Бетц Г., Бажин А.И.* – Письма в Журнал Технической Физики, 2000, **26**, Выпуск 11, с.18.

[328] *Корнич Г.В., Бетц Г., Бажин А.И.* – Письма в Журнал Технической Физики, 2000, **26**, Выпуск 10, с.60.

[329] *Michely T., Cosma G* – Nucl. Instr. and Meth. B, 1993, **82**, N2, p. 207-219.

[330] *Zalm P. C., Vriezema C.J.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1992, **67**, N5, p. 495.

[331] *Mazzone A.M.* – Thin Solid Films, 1992, **216**, p. 145.

[332] *Корнич Г.В., Бетц Г., Бажин А.І.* – Письма в Журнал Технической Физики, 2000, **26**, Выпуск 9, с.31.

[333] *Littmark U., Hofer W.O.* – Nucl. Instr. and Meth.B, 1980, **168**, N1-3, p.329.

[334] *Sigmund P., Gras-Marti A.* – Nucl. Instr. and Meth. B., 1981, **182**/**183**, N1-3, p.25.

[335] *Gras-Marti A., Sigmund P.*– Nucl. Instr. and Meth. B, 1981, **180**, N1, p.211.

[336] *Conrad U., Urbassek H.M.* – Surf. Sci., 1992, **278**, p.414.

[337] *Jimenez-Rodriguez J.J., Conrad U., Urbassek H.M., Abril I., Gras-Marti A.* – Nucl. Instr. and Meth.B., 1992, **67**, N1-2, p.527.

[338] *Oliva A., Kelly R., Falcone G.* – Surf. Sci, 1986, **166**, N2/3, p.403.

[339] *Бахвалов Н. С., Жидков Н. П., Кобельков Г. А.* Численные методы. - М.: Наука, 1987. - 600 с.

[340] *Турчак Л. И.* Основы численных методов: Учеб. Пособие. - М.: Наука, 1987. - 320 с.

[341] www.ee.surrey.ac.uk/ibc/index.php?target=6:35

[342] www.srim.org/

[343] *King B.V. and Tsong I.S.T.* – Ultramicroscopy, 1984, **14**. p.75.

[344] *Foreman A.J.E., Phythian W.J. and English C.A.* – Philos. Mag., 1981, **180**, p.211.

[345] *Г.Э.Цырлын, В.Г.Дубовский, Н.В.Сибирев, И.П.Сошников и др.* – Физика и техника полупроводников, 2005, **39**, p.587.

[346] *J.R. Liu and X.M. Wang and L. Shao and H. Chen and W.K. Chu* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, **197**,P.101.

[347] *X.M. Wang and H. Chen and L. Shao and J.R. Liu and W.K. Chu* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, **196**,P.100.

[348] *G. Palasantzas and S.A. Koch and J.Th.M. De Hosson* – Reviews on Advanced Materials Science, 2003, **5**, N1, P.57.

[349] *T. Aoki and J. Matsuo and G. Takaoka* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **202**, P.278.

[350] *E. Salonen and K. Nordlund and, J. Keinonen* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **212**,P.286.

[351] *Е.С. Машкова* – Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Сб. науч. статей : Пер. с англ.,1989, с.349.

[352] *T.J. Colla and H.M. Urbassek* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, **164**, P.687.

[353] *J. Matsuo and C. Okubo and T. Seki and T. Aoki and N. Toyoda and I. Yamada* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004, **219**, P.463.

[354] *J.-H. Song and D.-K. Choi and W.-K. Choi* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, **196**, P.268.

[355] *T. Seki and T. Murase and J. Matsuo* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2006, **242**, P.17.

[356] *R.M. Patrikar* – Applied Surface Science, 2004, **228**, P.213.

[357] *Y. Yamaguchi and J. Gspann* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, **228**, P.309.

[358] *A. Nakai and T. Aoki and T. Seki and J. Matsuo and G.H. Takaoka and I. Yamada* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.842.

[359] *Z. Insepov and L.P. Allen and C. Santeufemio and K.S. Jones and I. Yamada* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.846.

[360] *R. Aderjan and H.M. Urbassek* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, **164**, P.697.

[361] *R.C. Birtcher and A.W. McCormick and P.M. Baldo and N.Toyoda and I. Yamada and J. Matsuo* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.851.

[362] *T. Aoki and J. Matsuo* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, **228**, P.46.

[363] *T. Aoki and J. Matsuo and G. Takaoka and I. Yamada* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.861.

[364] *T. Aoki and J. Matsuo* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004, **216**, P.185.

[365] *Z. Insepov and L.P. Allen and C. Santeufemio and K.S. Jones and I. Yamada* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,2000, **202**, P.261.

[366] *T. Aoki and T. Seki and J. Matsuo and Z. Insepov and I. Yamada* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, **153**, P.164.

[367] *J. Peltola and K. Nordlund and J. Keinonen* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.61.

[368] *V.I. Shulga and P. Sigmund*, – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1990, **47**, P.236.

[369] *Y. Yamamura* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1988, **33**, P.493.

[370] *V.N. Popok and S.V. Prasalovich and E.E.B. Campbell* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **207**,P.145.

[371] *P. Thevenard and J.P. Dupin and Vu. Thien Binh and S.T. Purcell and V. Semet* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, **166**, P.788.

[372] *O. Nakatsu and J. Matsuo and K. Omoto and T. Seki and G. Takaoka and I. Yamada* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.866.

[373] *Y. Hu and S.B. Sinnott* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,2002, **195**, P.329.

[374] *J. Tarus and K. Nordlund* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **212**, P.281.

[375] *P. Jensen and N. Combe* – Computational Materials Science, 2002,**24**, P.78.

[376] *L. Qi and S.B. Sinnott* – Journal of Vacuum Science and Technology A, 1998, **16**, P.1293.

[377] *L. Qi and S.B. Sinnott* – Surface Science, 1998, **398**, P.195.

[378] *L. Qi and S.B. Sinnott* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, **140**, P.39.

[379] *T.A. Plaisted and B. Ni and J.D. Zahrt and S.B. Sinnott* – Thin Solid Films, 2001, **381**, P.73.

[380] *L. Qi and W.L. Young and S.B. Sinnott* – Surface Science, 1999, **426**, P.83.

[381] *J. W. Kang and H. J. Hwang* – Computational Materials Science, 2002, **23**, P.105.

[382] *I.Baranov and A.Brunelle and S.Della-Negra and D.Jacquet and S.Kirillov and Y.Le Beyec and A.Novikov and V.Obnorskii and A.Pchelintsev and K.Wien and S.Yarmiychuk* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, **193**, P.809.

[383] *I. Baranov and A. Brunelle and S. Della-Negra and D. Jacquet and S. Kirillov and Y. Le Beyec and A. Novikov and V. Obnorskii and A. Pchelintsev and K. Wien and S. Yarmijchuk* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, **187**, P.451.

[384] *I.Baranov and A.Brunelle and S.Della-Negra and D.Jacquet and S.Kirillov and Y.Le Beyec and A.Novikov and V.Obnorskii and A.Pchelintsev and K.Wien and S.Yarmiychuk* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, **146**, P.154.

[385] *I. Baranov and P. Hakansson and S. Kirillov and J. Kopniczky and A. Novikov and V. Obnorskii and A. Pchelintsev and A.P. Quist and G. Torzo and S. Yarmiychuk and L. Zennaro* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, **193**, P.798.

[386] *Yu.I. Prylutskyy and S.S. Durov and O.V. Ogloblya and E.V. Buzaneva and P. Schar* – Computational Materials Science, 2000, **17**, P.352.

[387] *D.N. Jamieson and S. Prawer and I. Andrienko and D.A. Brett and V. Millar* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, **175**, P.744.

[388] *С. Поп and І.Шароді* – Євросвіт, 2001, с.248.

[389] *A.M. Mazzone* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, **196**, P.51.

[390] *R. Biswas and G.S. Grest and C.M. Soukoulis* – Physical Review B, 1988, **38**, P.8154.

[391] *I. Kwon and R. Biswas and G.S. Grest and C.M. Soukoulis* – Physical Review B, 1990, **41**, P.3678.

[392] *Q. Xie and J.Y. Feng* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, **142**, P.77.

[393] *D.A. Robbie and P.A. Mulheran* – Computational Materials Science, 2000, **17**, P.500.

[394] *Г.Н. Макаров* – Успехи физических наук, 2006, N2, **176**, С.164.

[395] *S.W. Levine and J.R. Engstrom and P. Clancy* – Surface Science, 1998, **401**, P.112.

[396] *F. Frost and B. Ziberi and T. Höche and B. Rauschenbach* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004, **216**,P.9.

[397] *R. Tromp and G.W. Rubloff and P. Balk and F.K. LeGoues and E.J. Van Loenen* – Physical Review Letters, 1985, **55**, P.2332.

[398] *V. Palermo and D. Jones* – Applied Surface Science, 2004, **226**, P.191.

[399] *S.J. Carroll and S. Pratontep and M. Streun and R.E. Palmer and S. Hobday and R. Smith* – The Journal of Chemical Physics, 2000, **113**, P.7723.

[400] *R. Heinrich and A. Wucher* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **207**, P.136.

[401] *В.М. Иевлев and Е.В. Шведов* – Физика твердого тела, 2006, **48**, N1, С.133.

[402] *E.F.C. Haddeman and B.J. Thijsse* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **202**, P.161.

[403] *A.V. Krasheninnikov and K. Nordlund* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, **228**, P.21.

[404] *P. O. Lehtinen and A.S. Foster and A. Ayuela and T.T. Vehvilainen and R M. Nieminen* – Physical Review B, 2004, **69**, P. 1554221.

[405] *A. V. Krasheninnikov and K. Nordlund and P.O. Lehtinen and A.S. Foster and A. Ayuela and R.M. Nieminen* – Physical Review B , 2004, **69**, P.0734021.

[406] *J. Kotakoski and J.A.V. Pomoell and A.V. Krasheninnikov and K. Nordlund* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, **228**, P.31.

[407] *J. Pomoell and A.V. Krasheninnikov and K. Nordlund and J. Keinonen* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.18.

[408] *И.В. Золотухин* – Соросовский обозревательный журнал, 1999, N3, С.111.

[409] *S. Bellucci and V.M. Biryukov and Yu.A. Chesnokov and V. Guidi and W. Scandale* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **202**, P.236.

[410] *R. Kissel and H.M. Urbassek* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, **180**, P.293.

[411] *Н.А. Леванов and В.С. Степанюк and В. Хергерт and А.А. Кацнельсон and А.Э. Мороз and К. Кокко* – Физика твердого тела, 1999, **41**, N7, С.1329.

[412] *Г.В. Корнич and Г.Бетц and В.И.Запорожченко and А.И. Бажан* – Известия РАН. Серия физическая, 2004, N3, С.304.

[413] *G.V. Kornich and G. Betz and V. Zaporojtchenko and A.I. Bazhin and F. Faupel* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, **227**, P.261.

[414] *G.V Kornich and G. Betz and V. Zaporojtchenko and K.V. Pugina and F. Faupel* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, **228**, P.41.

[415] *Г.В. Корнич and Г. Бетц and В.И. Запорожченко and Ф. Фаупел and Л.И. Лозовская* – Физика твердого тела, 2005, **47**, N10, С.1907.

[416] *G.K. Wehner* – Phis.Rew, 1954, **93**, N3, P.633.

[417] *M. Nastasi and J.W. Mayer and J.K. Hirvonen* – University press, Cambridge, 1996, N540

[418] *G. Betz and W. Husinsky* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1995, **102**, P.281.

[419] *G. Betz and W. Husinsky* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, **122**, P.311.

[420] *Г.В. Корнич and Г. Бетц and В.И. Запорожченко and А.И. Бажан* – Письма в журнал технической физики, 2003, **29**, N22, С.33.

[421] *Г.В. Корнич and Г. Бетц and В.И. Запорожченко and Н.И. Белая* – Письма в журнал технической физики, 2004, **30**, N13, С.34.

[422] *Г.В. Корнич and Г.Бетц and В.И.Запорожченко and Е.В.Пугина* – Письма в журнал технической физики, 2004, **30**, N16, С.13.

[423] *H. Gnaser* – Springer, Berlin, 1996, N294.

[424] *W. Eckstein* – Springer-Verlag , Berlin, 1991, N296.

[425] – Нанотехнологии в электронике. — Москва:Техносфера, 2005, N446.

[426] *S.J. Carroll and D.P. Nellist and R.E. Palmer and S. Hobday and R. Smith* – Physical Review Letters, 2000, **84**, P.2654.

[427] *I. Yamada and J. Matsuo and N. Toyoda* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.820.

[428] *A. Kirkpatrick* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.830.

[429] *N. Toyoda and J. Matsuo and I. Yamada* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004, **216**, P.379.

[430] *A.V. Krasheninnikov and K. Nordlund* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004, **216**, P.355.

[431] *H. Yamamoto and T. Saito* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.42.

[432] *M. Sammalkorpi and A.V. Krasheninnikov and A. Kuronen and K. Nordlund and K. Kaski* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, **228**, P.142.

[433] *J. Matsuo and T. Seki and T. Aoki and I. Yamada* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **206**, P.838.

[434] *C. Xirouchaki* – Vacuum, 2004, **73**, P.123.

[435] *H. Lei and Q. Hou and M. Hou* – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, **164**, P.537.

[436] http://www.nanotechproject.org/143/the-nanotech-future-a-conversation-with-mihail-roco

[437] http://www.nanotechproject.org/consumerproducts

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Алгоритм ідентифікації вакансій і міжвузлових атомів, 434
Багаточастинковий потенціал, 443
Дисипація енергії, 441
Дисипативний шар, 407
Домішковий прошарок, 458
Двовимірний кристал, 424
Ефект “очистки шляху”, 456
Ефективність іонного перемішування, 482
Енергія когезії, 507
Флюєнс, 476
Функція Лагранжа, 404
Імплантація, 401
Кластер, 572
Коефіцієнт іонного перемішування, 481
Коефіцієнт розпилення, 386, 395
Колективний потік, 479
Кратер, 575
Лінійні каскади, 388
Метод Верлета, 405
Метод скінченних різниць, 543
Міжвузлові атоми типу “гантель”, 461
Нанотрубки, 589
Область перемішування, 548
Перемішування, 401
Переріз зіткнення, 389
Переважне розпилення, 401
Періодичні граничні умови, 406
Первинне вибивання атомів, 388
Послідовності атомних зіткнень заміщення, 529
Пошаровий профіль, 534
Проективний пробіг, 393
Програма SRIM, 547
Програма SUSPRE, 431, 547
Радіаційно-адсорбовані атоми, 439
Радіаційно-прискорена дифузія, 401
Релаксація, 478
Рівняння Больцмана, 394
Рівняння Фокера-Планка, 482
Рівняння Лагранжа, 404
Сегрегація, 401
Середній пробіг, 392
Середньоквадратичні зміщення атомів, 483
Список найближчих сусідів, 408
Теплота перемішування, 525
Теплові піки, 388
Транспортне рівняння іонного перемішування, 477
Віскер, 562
анізотропія роботи виходу, 72
аномальна електрострикція, 165
цикл Борна, 156
час релаксації, 333
час життя позитрона, 66
діелектрична функція плівки, 332

дробовий заряд, 230
екситон Френкеля, 287
екситон Ванье-Мотта, 287
екситоном великого радіуса, 287
еквімолекулярна поверхня, 121
енергія прилипання електрона, 125
енергія утворення вакансії, 56
енергія зв'язку екситона, 290
феромагнітне впорядкування, 175
керуюче рівняння, 244
коефіцієнт поглинання, 336
комірка Вігнера–Зейца, 46
контактна різниця потенціалів, 322
кореляційна енергія, 39
крапельна модель кластера, 181
критичний розмір кластера, 193
крижинки Аткінса, 184
кулонівська блокада, 210
квант опору, 218
квантова точка, 24
магічні числа атомів, 135
магічні значення товщини плівки, 315
магнітна жорсткість, 168
матриця густини, 330
метод Адамса, 172
метод Кельвіна, 68
мікроелектромеханічна система, 16
модель стабільного желе, 45
модель желе, 42
обмінна дірка, 40
обмінна енергія, 39
одноелектронний транзистор, 19
оператор струму, 330
парна кореляційна функція, 41
перший потенціал іонізації, 125
питома поверхнева енергія, 47
підзона, 326
пікоелектроніка, 16
плазма з конденсованою дисперсною фазою, 180
поправка Борна, 194
потенціал іонізації, 106
поверхневий стрес (натяг), 47
правило Френкеля-Ленгмюра, 57
принцип Ле-Шательє, 58
псевдопотенціал, 44
робота виходу електронів, 47
робота виходу позитрона, 61
робота виходу позитронія, 66
скануючий тунельний мікроскоп, 96
струмова щілина, 230
шаттл для електронів, 27
швидкість анігіляції позитрона, 66
теорема Купменса, 115
теорія Максвелл–Гарнет, 313
теорія Вуда і Ашкрофта, 328
тунельні матричні елементи, 242
задача Релея, 109





