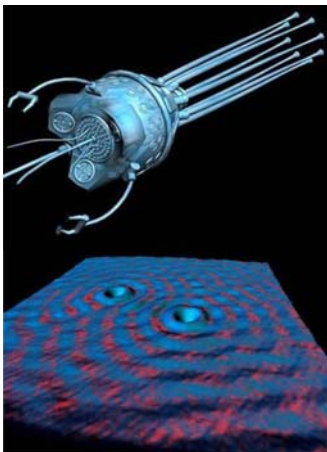


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ**

**Запорізький національний технічний університет  
Технічний центр НАНУ**

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

# **ЕЛЕМЕНТИ ФІЗИКИ ПОВЕРХНІ, НАНО- СТРУКТУР І ТЕХНОЛОГІЙ**



Запоріжжя: ЗНТУ - 2010

УДК 539.21  
ББК 22.37  
П-43

## Монографія

*Рекомендовано вченою радою  
Запорізького національного технічного університету  
(Протокол №5 від 28 грудня 2009 р.)*

Рецензенти: Член-кореспондент НАНУ, доктор хімічних наук,  
професор *В.М. Огенко*  
доктор фізико-математичних наук, професор *С. П. Репецький*  
доктор фізико-математичних наук, професор *В.А. Татаренко*

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

П43 Елементи фізики поверхні, нано- структур і технологій: Моно-  
графія. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2010. – 366 с.  
ISBN 978-611-529-013-0

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

ISBN 978-611-529-013-0

ББК 22.37

© Запорізький національний  
технічний університет (ЗНТУ),  
2010

# Зміст

<b>Передмова</b>	<b>6</b>
<b>Вступ. Сучасні напрямки нанотехнологій і наноелектроніки</b>	<b>8</b>
<b>1. Вуглецеві наноматеріали</b>	<b>23</b>
1.1. Загальні відомості про вуглець . . . . .	23
1.2. Класифікація алотропних модифікацій вуглецю . . . . .	25
1.3. Кристалічні алотропи . . . . .	28
1.4. Наноалотропи вуглецю . . . . .	35
1.4.1. Фулерени . . . . .	35
1.4.2. Трубки . . . . .	39
1.4.3. Графен . . . . .	43
1.4.4. Інші $sp^2$ -алотропи вуглецю . . . . .	45
1.4.5. Алмази . . . . .	46
1.4.6. Алотропи зі змішаними електронними конфігураціями . . . . .	48
<b>2. Відомості про квантові точки і кластери</b>	<b>51</b>
2.1. Утворення острівців – квантових точок . . . . .	51
2.2. Експериментальні методи . . . . .	55
2.3. Кулонівська нестійкість крапель . . . . .	64
2.4. Застосування кластерних пучків . . . . .	68
<b>3. Квантові стани у потенціальних ямах</b>	<b>72</b>
3.1. Основні співвідношення . . . . .	72
3.2. Класифікація наноструктур . . . . .	74
3.3. Одновимірні ями . . . . .	76
3.4. Яма-паралелепіпед . . . . .	82
3.5. Сферично-симетрична яма . . . . .	84
3.6. Яма-циліндр . . . . .	86
3.7. Густина станів . . . . .	88

<b>4. Метод функціоналу густини</b>	<b>90</b>
4.1. Концепція Хоенберга–Кона–Мерміна . . . . .	91
4.2. Методи Томаса–Фермі та Хартрі–Фока . . . . .	94
4.3. Моделі металу . . . . .	95
4.4. Характеристики поверхні . . . . .	99
4.5. Аналітичне розкладання енергії . . . . .	101
4.6. Варіаційні обчислення плоскої поверхні . . . . .	103
4.7. Поверхневий натяг нанокрапельок . . . . .	104
4.8. Вакансійні стани позитрона і позитронію . . . . .	110
4.9. Тензоємісійний ефект в металевих зразках . . . . .	117
4.10. Вплив діелектричного покриття на роботу виходу . . . . .	130
4.11. Методи обчислення властивостей кластерів . . . . .	137
<b>5. Модельні розрахунки характеристик кластерів</b>	<b>141</b>
5.1. Функціональне розкладання енергії . . . . .	142
5.2. Енергетичний спектр електронів . . . . .	147
5.2.1. Кластер-паралелепіед . . . . .	149
5.2.2. Сферично симетричні кластери . . . . .	150
5.2.3. Кластери дископодібної форми . . . . .	152
5.3. Еволюція потенціалу іонізації кластера . . . . .	153
5.4. Хімічний потенціал електронів . . . . .	158
<b>6. Зарядові ефекти в кластерних системах</b>	<b>162</b>
6.1. Кулонівський вибух заряджених кластерів . . . . .	162
6.2. Електрострикція кластерів у нанокompозитах . . . . .	172
6.3. Самоорганізація кластерної плазми . . . . .	176
6.3.1. Іонізаційна рівновага . . . . .	178
6.3.2. Розрахунок провідності суміші . . . . .	180
6.4. $e^-$ і $e^+$ в діелектричних кластерах . . . . .	184
6.4.1. Електрони і позитрони в рідинах . . . . .	185
6.4.2. Нейтральні кластери благородних газів . . . . .	188
6.4.3. Критичні розміри заряджених кластерів . . . . .	192
<b>7. Одноелектроніка</b>	<b>194</b>
7.1. Принципи одноелектроніки . . . . .	194
7.2. Одноелектронний транзистор (ОЕТ) . . . . .	199
7.2.1. Експериментальні приклади . . . . .	199
7.2.2. Схемотехнічний розгляд роботи ОЕТ . . . . .	201
7.3. Теорія одноелектронних ефектів . . . . .	205
7.3.1. Основні кінетичні співвідношення . . . . .	216
7.3.2. ВАХ структури на металевій квантовій точці . . . . .	221
7.3.3. Ефекти уширення рівнів та нагріву електронів . . . . .	228

<b>8. Спектроскопія низькорозмірних систем</b>	<b>239</b>
8.1. Екситони в структурах . . . . .	239
8.2. Оптичне поглинання квантовими точками . . . . .	252
8.3. Провідність квантових ниток . . . . .	255
8.4. Енергетика плівок і ниток . . . . .	259
8.4.1. Розмірна залежність роботи виходу . . . . .	261
8.4.2. Осциляції сили . . . . .	262
8.4.3. «Точковий» контакт . . . . .	264
8.5. Оптична прозорість плівок . . . . .	271
8.5.1. Наближення діагонального відгуку . . . . .	271
8.5.2. Діелектрична функція і коефіцієнт поглинання . . . . .	274
8.5.3. Розрахунки фотопровідності і поглинання . . . . .	278
<b>9. Системи у магнітних полях</b>	<b>282</b>
9.1. Гранульовані магнітні матеріали . . . . .	282
9.1.1. Манганіти металу . . . . .	283
9.1.2. Особливості гранульованих матеріалів . . . . .	287
9.1.3. Застосування матеріалів з гігантським магнітоопором . . . . .	305
9.2. Упорядкований феромагнетний наноккомпозит . . . . .	308
9.2.1. Рівняння Ландау–Ліфшиця . . . . .	310
9.2.2. Розрахунок магнітних характеристик . . . . .	312
9.3. Двовимірна система у магнітному полі . . . . .	316
9.4. Квантовий ефект Холла . . . . .	321
<b>10. Приклади застосування наноструктур</b>	<b>337</b>
<b>Післямова. Наноелектроніка?</b>	<b>353</b>
<b>Список літератури</b>	<b>357</b>

# ПЕРЕДМОВА

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

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

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

для термоядерного синтезу.

В книзі розглянуто низку задач, в рішенні яких використано як добре відомі підходи, так і нові методи теоретичних обчислень.

При викладенні матеріалу автори не прагнули наводити точні і громіздкі розрахунки характеристик спектра і поведінки цих систем, а намагалися описати їх через уже відомі параметри і характеристики або ті, які можна отримати для ізольованих атомів чи напівнескінчених систем. Це дає змогу одержувати аналітичні вирази, досить зручні для проведення простих розрахунків та оцінок і, що важливо, для аналізу й визначення їх фізичного змісту.

# ВСТУП. СУЧАСНІ НАПРЯМИ НАНОТЕХНОЛОГІЙ І НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

Вивчення характеристик ультрадисперсних і мезоскопічних систем становить значний інтерес як із загальнонаукового погляду, так і з погляду технічного застосування. Прикладів цьому безліч [1–27].

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

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

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

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

і/або проекційної електронної та йонної літографії.

Вченим належить ідея створення другого приладу – одноелектронного транзистора. Проте в процесі детального вивчення принципів роботи таких транзисторів з'ясовано, що комп'ютерні схеми на них мають серйозні недоліки, а саме:

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

для схем на одноелектронних транзисторах, що працюють при кімнатній температурі, треба створити на деяких підшарках квантові точки діаметром 1 нм з високою однорідністю, а для цього слід розробити технологію їх створення;

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

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

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

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

принаймні один із просторових вимірів їх не перевищує 100 нм; при їх виготовленні використовують процеси, в основі яких лежить фундаментальний контроль фізичних і хімічних властивостей молекулярних структур;

їх можна об'єднати в більші структури.

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

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

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

До нанотехнологій другої категорії (за висхідною лінією) належить складання наносистем з окремих атомів. Теоретиком цього методу загально визнано футуролога Еріка Дрекслера, автора книги «Машини Созидания: грядущая эра нанотехнологии» [27]. У ній він пророкує появу в майбутньому дистанційно керованих нанороботів (чи «наноботів»), здатних маніпулювати окремими атомами й у такий спосіб створювати будь-яку речовину, будь-які матеріали і будь-які предмети за лічені секунди. Щоб такі роботи були ефективними, їх має бути дуже багато: якщо припустити, що нанобот маніпулюватиме мільярдом атомів за секунду, то для створення з окремих атомів 30 г заданої речовини одиночному наноботу знадобиться 19 млн років. А при тих самих темпах роботи нанобот, що самовідтворюється, зможе за 1 хв створити мільярд мільярдів собі подібних. Настільки величезна армія наноботів зможе створити за 1 с 50 кг заданої речовини!

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

Однак і фізики, і хіміки, і біологи скептично ставляться як до райдужних, так і до страхітливих прогнозів розвитку нанотехнології 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 із перших оптимістичних результатів було отримано у 1985 р. в групі К. Ліхарева: можна контролювати проходження одиничного електрона через так званий «кулонівський острівець» – провідник, слабко з'єднаний з іншим наноланцюгом [11, 21–23]. На основі цих досліджень створено *одноелектронний транзистор*, недоліком якого є низька швидкодія. Нині цей недолік намагаються подолати сполученням одноелектронних транзисторів у нейромережі.

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

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

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

**1. Енергетична проблема.** Кожен атом міцно зв'язаний із сусідніми атомами. Для того щоб вийняти конкретний атом із «зв'язки», наноманіпулятору буде потрібна значна енергія та ще додаткова енергія для того, щоб відокремити атом від захватів маніпулятора.

**2. Проблема зворотного зв'язку.** Навіть якщо уявити, що будуть сконструйовані прилади, які дадуть змогу обмінюватися інформацією між нано- і макросистемами (між наноботами і людиною), то постає теоретичне питання про достовірність такої інформації. Йдеться про передачу інформації від системи, на яку можуть діяти закони квантової невизначеності, а отже, й одер-

жувана інформація теоретично може бути або невизначеною, або перекрученою внаслідок дії «ефекту спостереження», коли подія пов'язана із впливом спостерігача на квантову систему.

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

Незважаючи на всі перераховані проблеми, наноассамблери вже є, але це не наносистема, а атомний силовий мікроскоп (Atomic Force Microscop): за допомогою голки (tip) цього пристрою фізикам вдається значною мірою маніпулювати молекулами і навіть будувати монокристали з так званих штучних атомів – квантових точок [25, 26].

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

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

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

Електрони також можна обмежувати в їхньому русі електростатично, використовуючи замість сіліцієвої «сорочки» електри-

чну «огорожу». Змінюючи напругу, що подається, можна, в принципі, регулювати кількість електронів, які потрапляють усередину «зони, що охороняється», і які виходять з неї. Невже тепер досить буде злегка пересунути важелець реостата, щоб перетворити штучний свинець на штучне срібло чи золото і навпаки? Невже мрія середньовічних алхіміків втілюється у життя?

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

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

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

**В ІВМ виміряна сила, необхідна для перенесення окремого атома.** З високою точністю уперше вдалося виміряти силу, яку необхідно прикласти для того, щоб пересунути окремих атом по площині з місця на місце (див. [28]). Цей успіх порівнюється з визначним досягненням 1989 р., коли Дон Ейглер за допомогою атомно-силового мікроскопа виклав з 35 атомів Хе на поверхні Ні слово ІВМ. Тоді було доведено, що практично можливо маніпулювати окремими атомами і створювати з них потрібні структури. Нині з'явилася можливість розраховувати сили, які для цього по-

трібні, і сили, які забезпечуватимуть стабільність структур.

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

Дослідники [29] запропонували використати молекули ДНК, щоб зменшити розміри елементів на мікросхемах. Нині для розміщення провідників і транзисторів на підкладці в мікроелектроніці використовують фотолітографію.

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

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

**Шаттл для електронів.** Р. Шехтер і Л. Горелік винайшли одноелектронний прилад, названий ними шаттлом. Фактично він є варіантом одноелектронного транзистора з рухливим центральним острівцем. Схематичне зображення шаттла: центральний острівець переміщується між контактами джерела і стоку, потенціал на ньому змінюється затвором. Коли острівець торкається лівого берега (через тунельний контакт), на нього сідає електрон. Потім цей острівець починає притягатися до правого берега. Причालивши до нього, електрон висаджується на берег. Острівець знову повертається до лівого берега, і процес повторюється. Описані коливання виникають, природно, при певних напругах на затворі і між берегами (джерелом і стоком). Порівняно зі звичайним одноелектронним транзистором запропонована структура поєднує одноелектронні ефекти кулонівської взаємодії з механічним переміщенням. Крім захопливої фізики квантовий електромеханічний прилад, яким і є шаттл, може мати й практичне засто-

сування. Виявляється, частота механічних коливань у ньому може досягати терагерцового діапазону. Вперше експериментально ефект шаттла спостерігали у структурі, в якій металева гранула розміром кілька нанометрів була підвішена між металевими контактами за допомогою органічних молекул, що виконували роль пружинок. Не виключено, що ефект шаттла реалізується й у нерукотворній природі.

У цій структурі розглянуто й спінові ефекти, які базуються не тільки на *кулонівській*, а й на *спіновій* блокаді. Один із варіантів роботи пристрою такий. Уявімо собі, що береги виготовлені з ферромагнетиків певної намагніченості, а центральний острівець – з немагнітного матеріалу. Електрон з лівого берега висаджується на острівець. Далі, якщо в зазорі прикладено магнітне поле, перпендикулярне до напрямку спіну, то внаслідок переміщення острівця відбувається прецесія спіну. Якщо часу буде досить, то спін встигне перевернутися. Тоді електрон не зможе висадитися на правий берег. Це і є спінова блокада струму. У цьому варіанті шаттл можна використовувати як чутливий датчик магнітного поля.

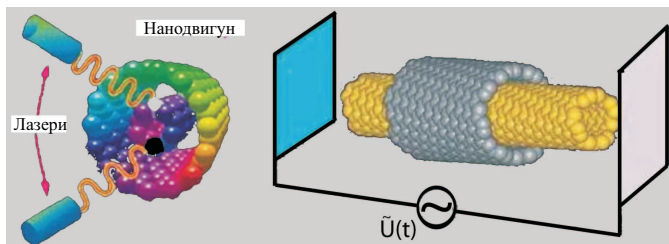


Рис. В.1. Наномеханізми, сконструйовані з окремих атомів і фрагментів нанотрубок

**Молекулярний двигун з нанотрубки.** Молекулярними двигунами називають пристрої, здатні на молекулярному рівні перетворювати хімічну, електричну чи будь-яку іншу енергію на механічну. Для створення молекулярного двигуна японські вчені запропонували використовувати двостінну вуглецеву нанотрубку, поміщену в газоподібний гелій (рис. В.1). Теоретичні розрахунки доводять, що досить прикласти до нанотрубки змінну напругу, щоб зовнішня стінка почала обертатися навколо внутрішньої. Справа в тому, що через розходження хіральності цих шарів потенціал взаємодії між ними виявляється асиметричним, і зсув теплової рівноваги з навколишнім гелієм у разі періодичного змінення довжини міжатомних зв'язків в електричному полі призводить до виникнення обертальної сили. Для роботи такого двигуна потрібно напруги  $U \sim 3$  В з частотою  $f \sim 1$  ГГц на довжині  $\sim 0,1$  мкм.

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

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

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

ся досить міцними, витримуючи 100 кг навантаження.

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

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

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

Кластерний стан матерії (рис. В.2 і В.3) в останні роки відкрив шлях до отримання принципово нових матеріалів, наприклад сплавів металу і кераміки, із зовсім незвичайними механічними властивостями і високою корозійною стійкістю. Особливості металевих часточок проявляються через розмірну і температурну залежності поверхневого натягу, і якщо великі класте-

ри не змочують підкладку, то мікроскопічні можуть її змочувати. Завдяки тому, що дрібні часточки можуть мати зовсім іншу електронну структуру, ніж масивні зразки тієї самої речовини, отримання каталізаторів у високодисперсному вигляді виявляється доцільним не тільки з погляду збільшення питомої поверхні, але й з точки зору підвищення (іноді до аномально високих значень) каталітичної активності самого матеріалу.

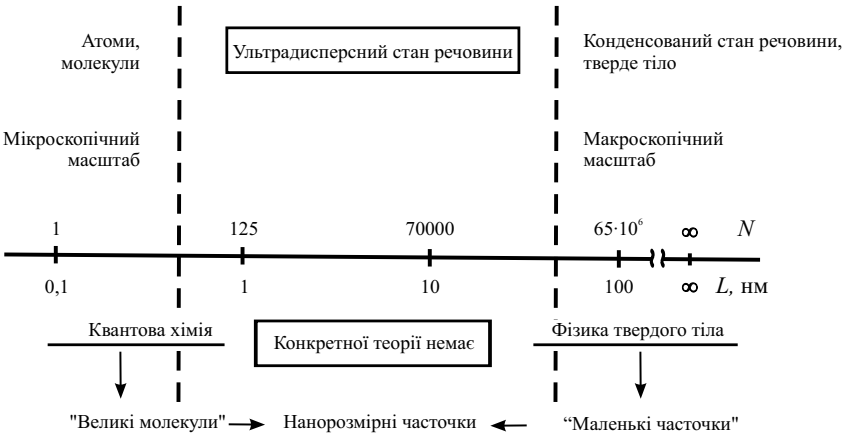


Рис. В.2. Діаграма, яка пояснює «положення» ультрадисперсних систем між атомами або молекулами і конденсованим середовищем або твердим тілом

Різні фізичні явища в системах скінченних розмірів з поверхнею значної кривизни відбуваються інакше, ніж у масивних зразках. Поверхневі властивості рідиннометалевих або твердих кластерів в острівцевих плівках, плазмі з конденсованою дисперсною фазою та інших ультрадисперсних середовищах визначають найважливіші особливості фізичних процесів (випаровування і конденсації, нуклеації, кристалізації, термоавтоелектронної емісії, взаємодії зі світловими й електронними пучками, термоядерним синтезом і т. ін.).

Специфіка ультрадисперсних середовищ особливо позначається на їхніх кінетичних характеристиках. В нанометрових структурах прикладом є тунельний струм або між електродами, розділеними надтонкою діелектричною чи напівпровідниковою плівкою, що містить металеві кластери, або в системі квантових точок (0D системи), або в квантових дротиках (1D системах) і квантових плівках (2D системах) (рис. В.4). Створення одноелектронних транзисторів на кластерних і молекулярних структурах відкрило шлях до розвитку квантової схемотехніки і до створення, в

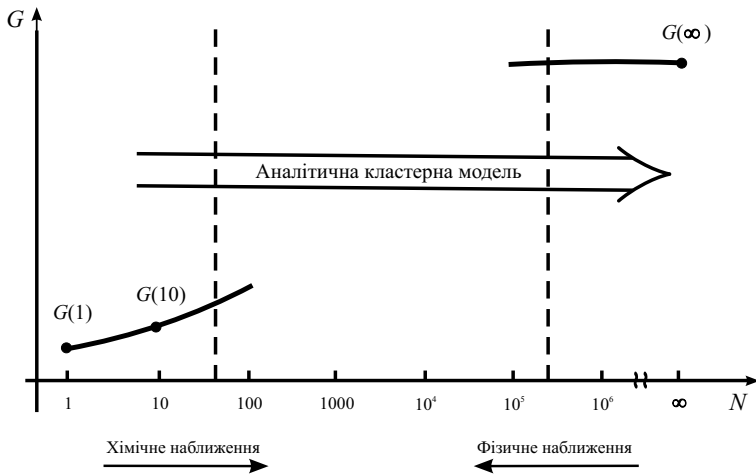


Рис. В.3. Аналітична кластерна модель як місток між методами квантової хімії й фізики твердого тіла

перспективі, квантових обчислювальних машин.

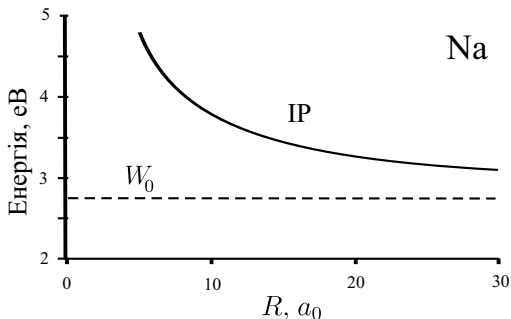


Рис. В.4. Усереднена залежність потенціалу йонізації IP від радіуса кластера  $R$ ,  $a_0$  – борівський радіус;  $W_0$  – робота виходу електрона з напівскінченного металу ( $R \rightarrow \infty$ ). Це окремий випадок рис. В.3, де  $G(N) \equiv IP(R)$

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

ки.

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

У слабкоіонізованій густій плазмі концентрація електронів незначна, тому неідеальність зумовлена насамперед взаємодією зарядів з нейтральними часточками і взаємодіями між нейтралами. Завдяки цим взаємодіям у плазмі з'являється конденсована дисперсна фаза у вигляді рідких кластерів. Поява нової фази значною мірою може змінити властивості плазми. Так, експериментально виявлено аномально високу електропровідність густої пари цезієвої плазми, яка перевищує провідність ідеальної плазми. Появляється це наявністю кластерів у плазмі. Істотна різниця в потенціалах йонізації атома і кластерів призводить до зсуву хімічної рівноваги в плазмі в бік великих значень густини електронів, чим і зумовлена 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 густих газів, так і конденсованих речовин методами позитронної діагностики. Аналіз часових спектрів анігіляції позитрона дає інформацію про властивості речовини і характер взаємодії з позитроном. У розріджених газах і рідинах це дає змогу більш детально оцінити процеси розсіювання повільного позитрона на атомах цієї речовини та досліджувати структуру рідкого стану. Час життя позитрона залежить від концентрації, що оточують його, електронів, тому швидкості його анігіляції, наприклад, у матриці бездефектного кристала, у відокремленій вакансії чи кластерах вакансій, у поверхневих станах помітно відрізняються одна від одної. Це дає можливість з високою точністю розрізнити дефекти, визначити їхню концентрацію та енергію утворення.

Для того щоб розрахувати електронні властивості кластерів з кількістю атомів  $N < 10^3$ , з успіхом використовують різні спрощені варіанти методу Хартрі-Фока. Фактично кластер розглядають як складний багатоатомний іон. Очевидно, що для великих кластерів такий підхід стає надзвичайно громіздким, а одержувані результати найчастіше малопридатні для аналізу і наступного використання. Однак металеві часточки великих розмірів уже можна розглядати як крапельку фермі-рідини у зовнішньому електричному полі нерухомих іонів. Умова низьких температур дає змогу подати йонну підсистему металевого кластера східчастим

розподілом. У найпростішому випадку йонна підсистема модулюється позитивним компенсувальним фоном (желе). У цьому разі розподіл іонів не залежить від просторового розподілу електронів і жорстко заданий. З наближенням низьких температур електронну підсистему часточки можна також розглядати як неоднорідну 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 вирішення якої залежать фактично всі обчислювані властивості металів у цілому. Реальній густині електронів у металі відповідає параметр взаємодії  $r_s \approx 2 \dots 6 a_0$ . З огляду на сильну взаємодію у такій системі слід врахувати обмінно-кореляційних ефекти. Зробити це дав змогу метод функціонала густини. Вальтер Кон (Walter Kohn) у 1998 р. одержав Нобелівську премію за створення методу функціонала густини і внесок у розвиток квантової хімії<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Інформацію про сучасні технології можна знайти на сайті [31]

### Атомні одиниці Хартрі

$$(e = m_e = \hbar = 1)$$

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

1 а.о. маси = масі електрона  $m_e$ ;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Список позначень

ВАХ – вольт-амперна характеристика

КДФ – конденсована дисперсна фаза

КЕХ – квантовий ефект Хола; ЦКЕХ – цілочисельний КЕХ;

ДКЕХ – дробовий КЕХ

КБ і КФ – композитні бозони і композитні ферміони

МО – магнітоопір; ГМО – гігантський МО

МФГ – метод функціоналу густини

НСЖ – нестабільне желе

ОЕТ – одноелектронний транзистор

СЖ – стабільне желе

$e^-$  і  $e^+$  – електрон і позитрон

Ps – атом позитронію

НТ – нанотрубки

# Розділ 1.

## Вуглецеві наноматеріали

### 1.1. Загальні відомості про вуглець

Вуглець в Періодичній системі Д. І. Менделєєва розташований в IV-й групі, атомний номер – 6, атомна маса – 12.011. Ядро ізотопу вуглецю  $^{12}\text{C}$  складається з шести протонів і шести нейтронів. В 1961 р. Міжнародним союзом фундаментальної і прикладної хімії ізотоп  $^{12}\text{C}$  вибрано основною одиницею вимірювання атомної маси. Ізотоп  $^{14}\text{C}$  радіоактивний і має період напіврозпаду 5760 років, є також нуклеотид  $^{13}\text{C}$ .

Нейтральний атом вуглецю містить шість електронів. Два з них знаходяться поблизу ядра і утворюють перший  $K$ -шар ( $1s$ -стан). Наступні чотири електрони утворюють другий електронний  $L$ -шар. Два з чотирьох електронів знаходяться в  $2s$ -, а два – в  $2p$ -стані.

Нейтральний атом вуглецю в основному стані двохвалентний і має конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Проте в більшості хімічних сполук вуглець чотирьохвалентний. Такий стан виходить під час переходу одного електрона зі стану  $2s$  в  $2p$ ; даному збудженому стану відповідає конфігурація  $1s^2 2s^1 2p_x^1 p_y^1 p_z^1$ . Електронні хмаринки, що мають вигляд об'ємних вісімок, витягнуті вздовж координатних осей. Перехід атома вуглецю з основного стану  $1s^2 2s^2 2p^2$  у збуджений  $1s^2 2s^1 2p^3$  вимагає енергії порядку 400 кДж/моль, яка компенсується при утворенні хімічних зв'язків.

Існують три основних валентних стани атома вуглецю, від яких залежить характер хімічного зв'язку між атомами вуглецю – за рахунок перекриття електронних оболонок. Від його міри залежить міцність зв'язків. Витягнуті у вигляді вісімок  $2p$ - орбіталі утворюють направлені зв'язки.

Перший валентний  $sp^3$ -стан описується тетраедричною моде-



два  $\pi$ -зв'язки.

## 1.2. Класифікація алотропних модифікацій вуглецю

Гібридизацію вуглецевих атомів можна покласти в основу схеми класифікації вуглецевих алотропів (рис. 1.1, 1.2). За схемою, кожен з трьох основних валентних станів характеризує певну і єдину алотропну форму (рис. 1.1):  $sp^3$ -гібридизація відповідає алмазу (3D-структура);  $sp^2$ -гібридизація – шаровому графіту (2D-структура);  $sp$ -гібридний стан – лінійно-ланцюжковому карбіну (1D-структура). Згідно цієї схеми, фулерени повинні мати нульову розмірність (відносяться до квазінульмірних 0D алотропів), а нанотрубки є квазіодномірними (1D) алотропами. Інші форми елементарного вуглецю вважаються перехідними, і їх поділяють на дві великі групи – змішані та проміжні форми. До першої групи відносять форми зі змішаним ближнім порядком з випадково організованих атомів вуглецю різної гібридизації. Друга група об'єднує проміжні форми вуглецю (рис. 1.1). Міра гібридизації вуглецевих атомів в них проміжна –  $sp^n$ , де  $n$  – дробне число:  $1 < n < 3$ . Цю групу в свою чергу поділяють на дві підгрупи. Перша, з  $1 < n < 2$ , включає вуглецеві моноцикли. Друга об'єднує вуглецеві фази з  $2 < n < 3$ : різні замкнено-каркасні структури, такі як фулерени і вуглецеві нанотрубки. Залежно від електрон-

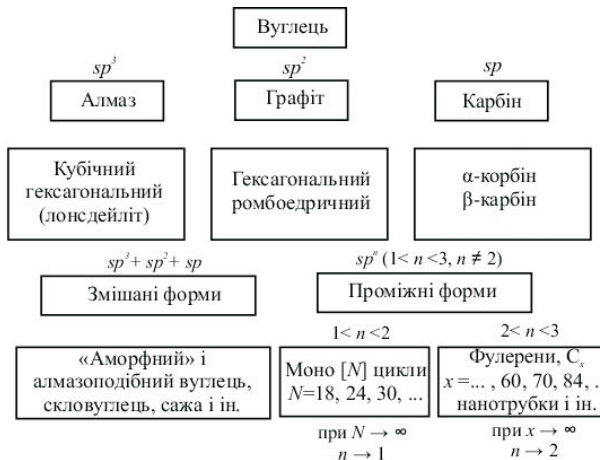


Рис. 1.1. Схема класифікації вуглецевих матеріалів в залежності від ступеню гібридизації їх атомів [32]

них конфігурацій  $sp^n$ - атомів вуглецю загальна схема класифікації вуглецевих алотропів може бути представлена конфігураційною діаграмою (рис. 1.2).

Недоліком цієї схеми класифікації є те, що точки на конфігураційній діаграмі не мають однозначного сенсу, оскільки їх можна трактувати як такі, що задають співвідношення атомів вуглецю, що знаходяться в стані  $sp$ -,  $sp^2$ - і  $sp^3$ -гібридизації або як інформацію про «усереднену» міру гібридизації всіх атомів, що входять до складу якого-небудь вуглецевого матеріалу. Проте багато вуглецевих матеріалів містять атоми вуглецю не лише в  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ , але і в проміжних станах  $sp^n$ . Наприклад, у фулерені  $C_{70}$  є п'ять різних атомних позицій, що відповідають різним типам гібридизації, і для подібних структур схема не спрацює.

Для опису вказаних вуглецевих матеріалів запропоновано модифікувати схему 1.1, розділивши її на дві взаємодоповнюючі класифікаційні схеми: 1) схему, що описує структурні стани вуглецевих алотропів; 2) схему, що класифікує можливі стани гібридизації окремого вуглецевого атома в різних сполуках. Для побудови першої діаграми пропонується абстрагуватися від можливості існування різних (не дискретних) проміжних станів гібридизації вуглецевих атомів і вважати, що структурних станів лише три.

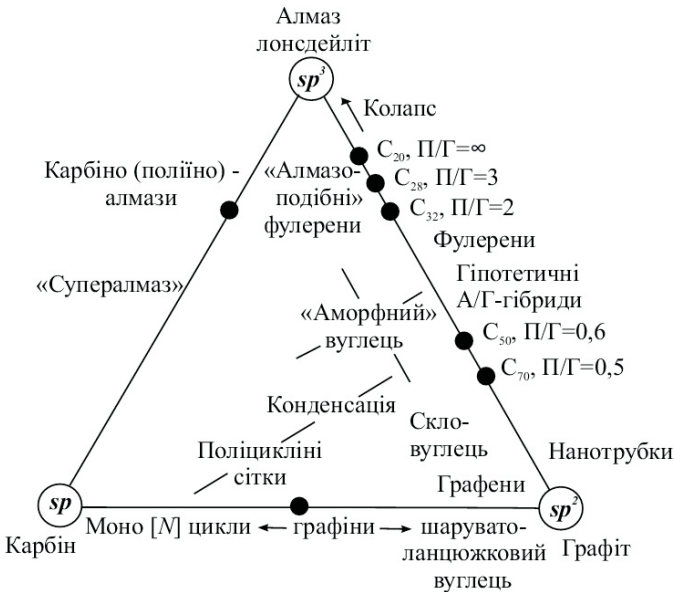


Рис. 1.2. Конфігураційна діаграма алотропних форм вуглецю [32]

При цьому пропонується структурний стан окремого атома визначати за кількістю ковалентних зв'язків, які він утворює у відповідній структурі або, що те ж саме, за кількістю атомів у першій координаційній сфері (2, 3 або 4). Тоді будь-яка точка на такій потрійній діаграмі для відповідної структурної модифікації дасть однозначну інформацію про співвідношення атомів вуглецю, які утворюють ковалентні зв'язки з двома, трьома або чотирма сусідніми атомами (рис. 1.3).

Другу діаграму стану необхідно ввести для класифікації станів, в яких може знаходитися окремий атом вуглецю (рис. 1.4). Відмінності в гібридизованих станах полягають в різному взаємному просторовому розташуванні чотирьох орбіталей та їх розмірах. Тому класифікаційна схема повинна однозначно задавати цю конфігурацію. Якщо припустити, що розміри орбіталей не є незалежними змінними і прийняти як орієнтацію одну з орбіталей вісь  $z$ , то для опису орієнтації решти орбіталей (відносно основної) в сферичній системі координат вистачає шести змінних:  $\varphi_{(1)}$ ,  $\theta_{(1)}$ ,  $\varphi_{(2)}$ ,  $\theta_{(2)}$ ,  $\varphi_{(3)}$ ,  $\theta_{(3)}$  (рис. 1.4). Тому скористатися для її побудови традиційною діаграмою неможливо. Спростити класифікацію в цьому випадку можна, якщо розглянути атом вуглецю в стані, проміжному між трьома основними. Дійсно, можна представити переходи  $sp \rightarrow sp^2$ ,  $sp \rightarrow sp^3$ ,  $sp^2 \rightarrow sp^3$  і зворотні переходи. У про-



Рис. 1.3. Схема структурної класифікації вуглецевих матеріалів за кількістю сусідніх атомів в першій координаційній сфері або за співвідношенням атомів, що створюють в матеріалі 2, 3 або 4 ковалентні зв'язки (курсив – гіпотетичні структури) [32]

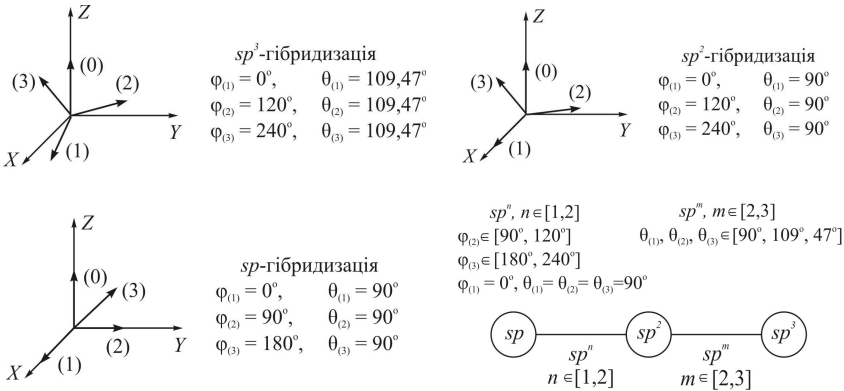


Рис. 1.4. Схема класифікації гібридизованих станів вуглецевих атомів у різних сполуках [32]

цесі таких переходів кути між орбіталями можуть приймати різні значення, і сам перехід здійснюється за різними траєкторіями в просторі шести змінних. Проте, якщо за основу прийняти форми орбіталей, то можливо спрощення. Орбіталі можуть мати форму симетричної або асиметричної гантелі, в стані  $sp$  дві орбіталі симетричні і дві асиметричні, в стані  $sp^2$  одна симетрична і три асиметричні, в стані  $sp^3$  всі орбіталі асиметричні. Тому проміжні стани атомів можна поділити на два класи – стани з однією симетричною орбітальною і стани, в яких симетричні орбіталі відсутні. Тоді до першого класу відносяться стани, проміжні між  $sp$  і  $sp^2$ , до другого – між  $sp^2$  і  $sp^3$ . В результаті діаграма класифікації атомних станів в спрощеному варіанті має бути лінійною (рис. 1.1).

Запропонована схема дозволяє класифікувати всі структурні різновиди вуглецевих матеріалів – карбін, графіт, алмаз, фулерени, нанотрубки, вуглецеві волокна, кокс, сажі, нові структурні модифікації (піподи, фулеренові конденсати і полімери, графани, нанотрубкові полімери, гліттер і хонеконб структури, клатрати, кубан тощо). Крім того, з її допомогою можна передбачати нові вуглецеві наноструктури і фази.

### 1.3. Кристалічні алотропи

**Алмаз та інші вуглецеві  $sp^3$ -алотропи.** З атомів в стані  $sp^3$ -гібридизації складається алмаз (і низка його політипних різновидів), а також суперкубан і ректангулан.

**Алмаз.** Всі атоми в кристалах алмазу утворюють чотири еквівалентних ковалентних  $\sigma$ -зв'язки з сусідніми атомами і знахо-

дяться в стані  $sp^3$ -гібридизації. Кут між будь-якою парою C–C-зв'язків складає  $109,47^\circ$ . Формально структуру алмазу можна розглядати як сукупність двох суміщених ідентичних ГЦК-ґраток, зміщених одна відносно одної вздовж діагоналі куба на відстань  $1/4$  довжини діагоналі. В результаті утворюється ГЦК-ґратка з базисом, що містить два вуглецеві атоми з координатами  $(0,0,0)$  та  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ; стала ґратки алмазу  $a = 0,356$  нм. На кожен елементарну кубічну комірку алмазу припадає по вісім атомів. Кожен атом в кристалах алмазу має чотирьох найближчих сусідів і 12 сусідів у другій координаційній сфері.

**Лонсдейліт.** Крім алмазу, серед  $sp^3$ -алотропів вуглецю існує низка гексагональних політипів, з яких найбільш відомий лонсдейліт. Його комірка гексагональна, з параметрами ґратки  $a = 0,251$  нм і  $c = 0,417$  нм (рис. 1.5).

**Суперкубан.** Передбачається, що ця фаза може бути отримана при полімеризації кубанових  $C_8H_8$  молекул (рис. 1.6). У суперкубані вуглецеві атоми знаходяться в стані, близькому до  $sp^3$ -гібридизації, утворюючи по чотири ковалентних зв'язки з сусідніми атомами, проте кути між цими зв'язками не однакові і для трьох зв'язків складають  $90^\circ$  (рис. 1.6). Згідно з теоретичними розрахункам, структура суперкубана може бути сильно деформованою порівняно з «ідеальною». Зокрема, відхилення кутів між C–C- зв'язками може досягати  $15^\circ$ . Елементарна комірка суперкубана кубічна зі сталою ґратки  $a = 0,489$  нм, містить 16 атомів. Теоретична густина суперкубана  $\rho \sim 2,7 - 2,9$  г/см<sup>3</sup>, що більше від густини графіту ( $\rho = 2,2$  г/см<sup>3</sup>) і приблизно в 1,25 рази менше від густини алмазу ( $\rho = 3,5$  г/см<sup>3</sup>).

**Ректангулан.** Особливість структури цієї вуглецевої фази полягає в тому, що кожен атом має чотири сусідні атоми і утворює з ними ковалентні зв'язки, причому, на відміну від суперкубана, лише між двома з них кут складає  $90^\circ$  (рис. 1.6). Просторова група симетрії ректангулана  $14/mmm$ , параметри елементарної комірки за результатами розрахунків методами молекулярною динаміки  $a = 0,428$  нм і  $c = 0,254$  нм, за даними *ab initio* розра-

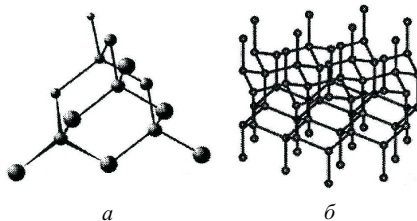


Рис. 1.5. Фрагменти кристалічних структур алмазу (1) і лонсдейліта (2)

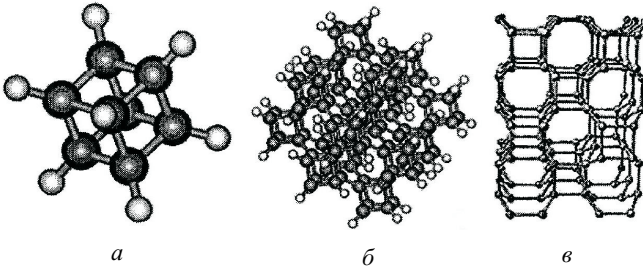


Рис. 1.6. Молекула кубана  $C_8H_8$  (а), кластер  $C_{120}H_{56}$  із структурою вуглецевого каркаса суперкубана (б) і фрагмент ґратки ректангулана (в)

хунків  $a = 0,434$  нм і  $c = 0,249$  нм. Густина ректангулана близька до густини кубічного алмазу. Крім ректангулана теоретично передбачена можливість існування низки політипів зі структурами, проміжними між структурою ректангулана і лонсдейліту.

**Графіт.** З атомів в стані  $sp^3$ -гібридизації складається низка вуглецевих фаз, що мають як шаруваті структури (графіт, 2D-вуглецеві сітки), так і тривимірну (жорстков'язану) структуру: металевий вуглець, 3D-графіт.

**Шаруваті  $sp^2$ -фази. Графіт.** Кристали графіту складаються з графенових шарів, упорядкованих в стоси. У графенових шарах  $sp^2$ -атоми вуглецю розташовуються у вершинах правильних шестикутників (гексагонів  $C_6$ ). Кожен атом вуглецю в графіті з'єднується міцними ковалентними зв'язками з трьома сусідніми атомами, утворюючи три  $\sigma$ -зв'язки. Валентні делокалізовані  $\pi$ -електрони кожного атома вуглецю, перекриваючись, утворюють додатковий  $\pi$ -зв'язок. Делокалізація  $\pi$ -електронів у графенових шарах додає електричним і оптичним властивостям графіту металевого характеру. Відстань між вуглецевими атомами в графенових шарах дорівнює стороні шестикутника  $a = 0,1422$  нм. Елементарна комірка графенового шару містить два атоми, вектори елементарних трансляцій  $\mathbf{a}$   $\mathbf{b}$  нм, кут між ними  $120^\circ$ .

Існують дві основні тривимірні структурні різновиди графіту – гексагональний та ромбоєдричний, що відрізняються порядком чергування графенових шарів у кристалах. Сусідні шари в кристалах графіту зсунуті один відносно одного на величину міжатомної відстані в шарі так, що половина атомів одного шару знаходиться над центрами гексагонів іншого шару, а друга половина атомів в сусідніх шарах знаходиться один напроти одного, тобто порядок чергування шарів АВАВАВ... Елементарна комірка гексагонального графіту містить чотири атоми і має період трансляції у напрямку кристалографічної осі, рівний двом міжплощинним відстаням.

В кристалі ромбоєдричного графіту послідовність графенових шарів  $ABCABCABC\dots$ . Можливе існування й інших політипів графіту, що розрізняються порядком чергування шарів. У природному графіті гексагональна і ромбоєдрична модифікації знаходяться в пропорції 85–90 % на 10–15 %, причому при високо-температурній обробці ромбоєдрична структура переходить в гексагональну. При графітоутворенні з неупорядкованого вуглецю формуванню кристалів графіту передують утворення низки проміжних форм, термодинамічно менш стійких, які називають *турбостратними*. Можливі фазові переходи турбостратного вуглецю в графіт (при нагріванні) і навпаки (при помелі і опроміненні нейтронами).

**Шаруваті  $sp^2$ -фази. 2D-графенові сітки.** Теоретичний аналіз можливої структури шарів, що складаються лише з вуглецевих  $sp^2$ -атомів, показав можливість існування низки структурних різновидів графенових сіток. На рис. 1.7 наведені приклади таких двовірних сіток. З двовірних графенових сіток можливе формування кристалів з тривимірною-впорядкованою шаровою структурою.

**3D-вуглецеві сітки.** Перша тривимірна жорсткозв'язана вуглецева структура була запропонована ще в 1946 р. Запропоновані тривимірні сітки вуглецевих  $sp^2$ -атомів, що складаються з регулярно зшитих гофрованих шарів ортогональних полієнових ланцюжків. Передбачається, що така структура має володіти металевими властивостями. Недавні дослідження структури тривимірних вуглецевих фаз, що складаються лише з  $sp^2$ -атомів вуглецю, показали можливість стійкого існування цілого класу таких структур, названих *3D-графітами*. Геометрично оптимізовані 3D-графітові кластери наведені на рис. 1.8.

**Карбін та карбіноїди.** Карбін – третя алотропна модифікація вуглецю, в якій атоми знаходяться в стані  $sp$ -гібридизації. На можливість існування такої структури вказував ще Д. І. Менделєєв.

Перша спроба синтезувати одновимірний полімер вуглецю була зроблена А. Байером у 1885 р. Проте отримані ним сполуки виявилися нестійкими. Тому Байер постулював неможливість здобуття ланцюжковоподібного полімеру вуглецю. Ці результати на

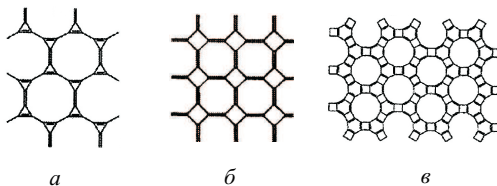


Рис. 1.7. 2D-вуглецеві сітки з  $sp^2$ -гібридизованих атомів

тривалий час знизили інтерес вчених до вирішення задачі синтезу карбіна та карбіноподібних матеріалів. Дослідження поновилися після відкриття складних органічних молекул в грибах і деяких рослинах, фрагментами яких були протягні ланцюги вуглецевих *sp*-атомів.

Нові спроби синтезу увінчалися деяким прогресом. Б. Бохман в 1953 р. та З. Джонс в 1960 р. зі співавторами отримали *sp*-ланцюги, що складаються з 10 атомів, а потім Вальтон із співавторами (1973 р.) синтезував ланцюги з 16 атомів.

Успішний синтез третьої алотропної форми вуглецю був виконаний Ю. П. Кудрявцевим, А. М. Сладковим, В. І. Касаточкіним і В. В. Коршаком в 1960 р. Нова форма отримала назву *карбін*<sup>1</sup>.

Можливий шлях синтезу був виявлений при дослідженні окислювальної реакції полімеризації ацителену. Дослідження цієї можливості в результаті завершилися відкриттям третьої (лінійної) алотропної форми вуглецю.

Пошук шляхів синтезу карбіна іншими способами триває. Найбільш перспективним вважають удосконалення методик одержання карбіна в результаті конденсації вуглецевої пари, що виділяється при випаровуванні графіту лазером, а також при розпиленні вуглецю при бомбардуванні поверхні графіту високоенергетичними іонами.

Структура карбіна являє собою вуглецеві ланцюжки, розташовані паралельно один одному і зв'язані між собою ван-дер-ваальсівськими зв'язками. Вважають, що карбін існує в двох ізомерних формах: поліїнової (чергування одинарних та потрійних зв'язків): ...-C≡C-C≡C-C≡C-C≡C... (α-карбін) та полікумуленової (всі зв'язки подвійні) ...=C=C=C=C=C=C=C=C... (β-карбін).

Проте делокалізація двох π-електронів при утворенні зв'язків

<sup>1</sup>За загальним визнанням, ця назва невдала через існування аналогічного терміну, прийнятого ІУРАС, для позначення органічного центрального вуглецем трирадикалу. Проте термін «carbune» продовжує широко використовуватися дослідниками, що працюють в області хімії і фізики вуглецю.

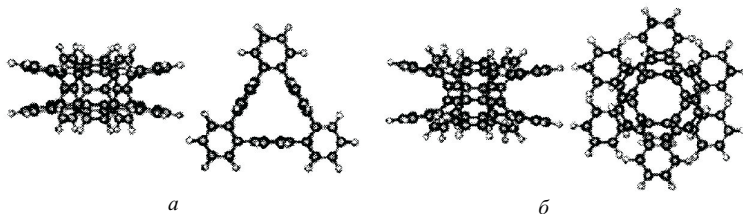


Рис. 1.8. Структура кластерів  $\alpha_{1,1}$  (а) та  $\alpha_{1,2}$  (б) фаз 3D-графіту

ускладнює диференціацію цих форм. Стираються відмінності у фізичних характеристиках одинарних і потрійних зв'язків. В результаті міжатомні відстані в ланцюжках в середньому складають 0,139 нм (особливо це характерно для середини довгого поліенового ланцюга). Міжланцюжкові відстані 0,295 нм. Параметри кристалічної ґратки ромбоєдричних  $\alpha$ - і  $\beta$ -карбінів складають  $a = 0,508$  нм,  $c = 0,780$  нм і  $a = 0,476$  нм,  $c = 0,258$  нм, відповідно.

Можливе існування політипів карбіна, що відрізняються відносним розташуванням паралельних вуглецевих ланцюжків, і теоретично їх можлива кількість необмежена. Приклади можливої орієнтації вуглецевих ланцюжків – в перерізі, перпендикулярно до їх осі, наведені на рис. 1.9.

Одержання макроскопічної кількості цього матеріалу за реакцією полімеризації досить ускладнене, оскільки окрім утворення ланцюжків карбіна між ними виникають ковалентні зв'язки і присутні групи атомів не ланцюжкової структури. Тому синтезовані матеріали є карбіноїдами та їх не можна вважати карбіном у чистому вигляді. Існує феноменологічна модель будови карбіноїдів, за якою в їх структурі є вуглецеві ланцюжки з різною кількістю вуглецевих атомів. Жорсткі бічні зв'язки між паралельними ланцюжками лише підсилюють досить слабкі ван-дер-ваальсівські зв'язки.

Найбільш близькі до структури ідеального карбіна матеріали одержують при конденсації у вакуумі або інертному газі вуглецевої пари. За цих умов формуються довгі вуглецеві ланцюги, що закінчуються стабілізуючими органічними групами або атомами і зібрані ван-дер-ваальсівськими зв'язками в паралельні жгути.

Кристали ідеального карбіна повинні складатися з полікумуленових ланцюжків, згрупованих в гексагональні жгути. Сусідні полікумуленові ланцюжки в жгутах зсунуті один відносно одного на  $1/3$  міжатомних відстаней у ланцюжках. Примітивна елементарна комірка кристалів ідеального карбіна має бути тригональ-

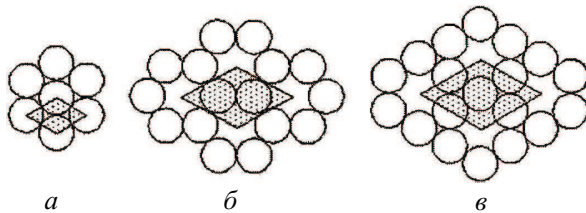


Рис. 1.9. Можливі способи двовимірного пакування вуглецевих ланцюжків у карбіні, ван-дер-ваальсівський діаметр вуглецевого ланцюжка 0,3 нм:  $a - a = 0,297$  нм;  $b - a = 0,508$  нм ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ );  $c - a = 0,594$  нм ( $2 \times 2$ ) [32]

ною, мати об'єм  $1,46 \text{ нм}^3$  і містити один вуглецевий атом. Параметри елементарної комірки  $a = b = c = 0,358 \text{ нм}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 118,5^\circ$ , просторова група симетрії  $R\bar{3}m$ . Проте порівняння енергій зв'язків полікумуленових гексагональних жгутів для випадкового і періодичного відносних зсувів ланцюгів в жгуті показало, що різниця між ними складає лише  $0,1 \%$  від абсолютного значення питомої енергії зв'язків. Стійкість структур і можливості їх взаємної трансформації були оцінені визначенням висоти потенціального бар'єру, долаючи який можна трансформувати структуру жгутів карбіна з хаотичної у періодичну і навпаки. В результаті встановлено, що значення енергії теплового коливання жгутів, що складаються з ланцюжків довжиною 100 атомів, за  $T = 300 \text{ К}$  на три порядки перевищує величину, що характеризує потенціальний бар'єр. Тому карбінові жгути, що складаються з ланцюжків нанометрового розміру, не матимуть тривимірної впорядкованості – ланцюжки в жгутах можуть здійснювати хаотичні теплові коливання на відстані, що перевищують відстані між вузлами кристалічної ґратки.

Стабілізувати таку структуру можна додаванням атомів домішок і утворенням між ланцюжками міцних ковалентних зв'язків. Розрахунки показали, що тривимірно-впорядкована ідеальна структура карбінних жгутів, що складаються з ланцюжків завдовжки порядку 100 атомів, буде стійкою за  $T < 10 \text{ К}$ . Для стійкої впорядкованої структури жгутів за  $T = 300 \text{ К}$  необхідно, щоб ланцюжки, які складають жгути, мали довжину більше  $0,5 \text{ нм}$  ( $> 3000$  атомів). З урахуванням того, що в синтезованих матеріалах максимальна довжина прямих, без вигинів і міжланцюжкових зв'язок, карбінних ланцюжків складає менше 100 атомів, не дивно, що тривимірно-впорядковані кристали ідеального карбіна експериментально не виявлені.

Отже, для синтезу монокристалів ідеального карбіна, стійких за  $T = 300 \text{ К}$ , необхідно оптимізувати умови синтезу карбінних ланцюжків мікрметрового розміру. Можливість же існування карбіна за температур  $2800\text{--}3500 \text{ К}$  є малоімовірною.

Особливості структури карбінних матеріалів визначають їх хімічні, теплофізичні, електричні, оптичні і спектроскопічні властивості. Новий напрям в дослідженні карбіна пов'язаний з потенціальними технологічними застосуваннями інтеркальованих сполук карбіна, які можна розглядати як квазікристалічну структуру з дальнім порядком в напрямку  $(hk0)$ , і ближнім порядком у напрямку  $(001)$  – паралельному ланцюгам. Ймовірно, що вуглецеві ланцюги можуть бути зігнуті і містити петлі, тому карбіни можуть формувати листові структури. В цьому випадку кількість можливих структурних модифікацій карбіна зростає на порядок. Гіпотетична можливість ланцюжків вуглецевих атомів перетворюватися в кільцеві структури може служити основою механізму

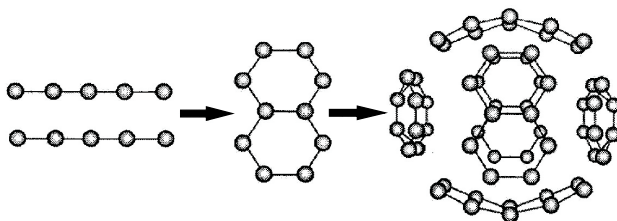


Рис. 1.10. Можливий механізм формування фулеренів з фрагментів карбінових ланцюгів

формування фулеренів (рис. 1.10).

## 1.4. Наноалотропи вуглецю

Синтез (1985 р.) вуглецевих фулеренів (каркасних кластерів вуглецю  $C_n$ ) і нанотрубок (1991 р.) – одно- або багатoshарових циліндрів, стінки яких утворені гексагонами  $C_5$  – відкрив сучасний етап у розвитку уявлень про алотропію вуглецю та ініціював багаточисельні експериментальні та теоретичні роботи з пошуку і одержання нових нанорозмірних форм (наноалотропів) вуглецю. Основні відомості про найбільш відомі наноалотропи вуглецю та їх характеристичні розміри узагальнені в табл. 1.1.

### 1.4.1. Фулерени

*Фулерени* – молекулярні форми  $sp^2$ -вуглецю, що складають один з найцікавіших і досліджених класів наноалотропів вуглецю. Ці порожнисті квазінульмірні 0D-системи являють собою опуклі замкнуті багатогранники, що складаються трьохкоординованими  $sp^2$ -атомами вуглецю. Для існування таких замкнутих багатогранників, побудованих з  $n$  вершин, і які мають лише п'яти- і шестикутні грані, згідно теореми Ейлера, необхідна наявність 12 п'ятикутних граней і  $(n/2 - 10)$  шестикутних граней, тобто структурними блоками «класичних» вуглецевих фулеренів виступають п'яти- і шестичленні кільця – пентагони  $C_5$  і гексагони  $C_6$ .

Найбільш відомий стабільний фулерен  $C_{60}$  має форму усіченого ікосаедра симетрії  $I_h$ , де вуглецеві атоми утворюють багатогранник, що складається з 20 гексагонів  $C_6$  і 12 пентагонів  $C_5$ . Оскільки кожен С-атом фулерена  $C_{60}$  належить одночасно двом гексагонам  $C_6$  і одному пентагону  $C_5$ , то всі атоми вуглецю в  $C_{60}$  еквівалентні. При цьому подвійні зв'язки  $C=C$ , загальні для двох

Таблиця 1.1. Характеристичні розміри деяких наноалотропів С [32]

Тип наноалотропів	Характеристичний розмір
Фулерени	Мінімальний фулерен – $C_{20}$ . Найбільш стабільний фулерен – $C_{60}$
Оніони ( $\sim C_{60}$ )	Зовнішній діаметр 10... 100 нм; внутрішній діаметр 0,7... 1,0 нм
Одностінні нанотрубки	Діаметри: типові 1... 10 нм, інтервал: 0,4... 100 нм. Довжина: типова 50... 100 нм, інтервал 1 нм... декілька мкм
Багатостінні нанотрубки	Довжина 10... 100 нм, зовнішній діаметр 2,5... 30 нм
Зв'язки нанотрубок	Зазвичай 10... 100 (до тисячі) нанотрубок у зв'язці. Довжина – до декількох десятків мкм
Графенова сітка	10... 15 нм
Наноалмази	Від 1,8 до 4... 5 нм

гексагонів, мають довжини 0,139 нм, тоді як довжини одинарних зв'язків С–С, загальних для гексагону і пентагону, дорівнюють 1.

Усе різноманіття фулеренів  $C_n$  прийнято ділити на дві родини (по відношенню до фулерена  $C_{60}$ ) – вищих ( $C_{n>60}$ ) і нижчих ( $C_{n<60}$ ) фулеренів. Вищі фулерени, що містять велику кількість атомів вуглецю, можуть мати сферичну або еліпсоїдну морфологію (рис. 1.11, а і б), а також отримувати полігональну «огранку» (рис. 1.11, в і г). Для вищих фулеренів є багаточисельні ізомерні форми.

Фулерени можуть мати як одну, так і декілька вуглецевих оболонок, «вкладених» одна в одну. Приклад багатооболонкового фулерена (оніона) наведено на рис. 1.12.

Фулерени можуть як взаємодіяти з різними атомами, моле-

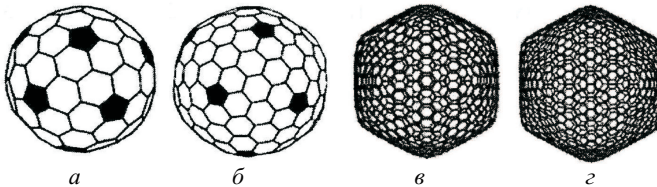


Рис. 1.11. Атомні моделі вищих фулеренів ікосаедричної симетрії: а –  $C_{140}$ ; б –  $C_{260}$ ; в –  $C_{960}$ ; г –  $C_{1500}$

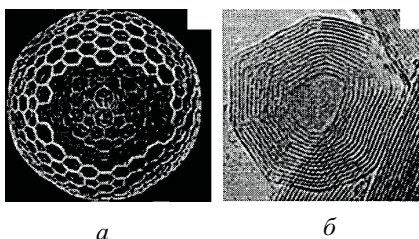


Рис. 1.12. Атомна модель (а) і мікрофотографія (б) багатооболонкового фулерена (оніона) [32]

кулами і комплексами «зовні» своєї оболонки (утворюючи *екзофулерени*), так і включати атоми і молекули всередину свого вуглецевого каркаса. Такі системи отримали назву *ендофулеренів* (рис. 1.13).

Як «чисті» фулерени, так і різні ендо- або екзоподібні фулеренів можуть формувати кристалічні ґратки – *фулерити* з унікальними фізико-хімічними властивостями. Кристал фулерита  $C_{60}$  має кубічну структуру ГЦК-ґратки зі сталою ґратки  $a = 1,42$  нм та густиною  $\rho = 1,65 \pm 0,03$  г/см<sup>3</sup>. Речовина стійка на повітрі, не плавиться й не розкладається до 633 К, після чого сублімує. Молекули  $C_{60}$  у кристалі зв'язані між собою в основному ван-дер-ваальсівською взаємодією.

За кімнатної температури центри молекул утворюють регулярну гранецентровану кубічну (ГЦК) кристалічну ґратку, але самі молекули при цьому вільно обертаються навколо своїх центрів. Зі зниженням температури до 250–260 К відбувається фазовий перехід першого роду: вільне обертання молекул припиняється, вони певним чином орієнтуються одна відносно одної й їх центри дещо зміщуються з положень, які відповідають ідеальному кубічному розташуванню. Відбувається зміна кристалічної структури фулерита. Низькотемпературна фаза ( $T < 260$  К) має

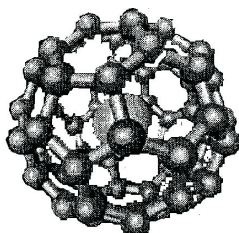


Рис. 1.13. Атомна модель ендофулерена: атом-«гість» всередині оболонки фулерена  $C_{60}$

примітивну кубічну ґратку.

Елементарна комірка ГЦК-ґратки фулерита містить 8 тетраедричних та 4 октаедричних порожнечі (міжвузловини). У ГЦК-структурі фулерита на міжвузловини припадає 26 % об'єма елементарної комірки, так що атоми металів, перш за все лужних та лужноземельних з малим атомним радіусом, можуть легко розташуватися в міжвузловинах між сферичними молекулами речовини. В процесі взаємодії металів із фулеритами атоми металів займають октаедричні та тетраедричні порожнечі. Октаедричні порожнечі більші за об'ємом, ніж тетраедричні і тому атоми металу перш за все займають їх.

Якщо заповнені лише октаедричні порожнечі, то утворюється новий полімерний матеріал складу  $M_1C_{60}$  ( $M$  – атом металу). Якщо ж заповнюються всі порожнечі, включаючи тетраедричні, то склад має відповідати формулі  $M_3C_{60}$ . Подальше збільшення атомів металу призводить до перебудови кристалічної структури і стійкою сполукою при цьому є  $M_6C_{60}$ . Фулерити з впровадженими атомами металів (сполуки  $M_1C_{60}$ ,  $M_3C_{60}$ ,  $M_6C_{60}$ ) називають *фулеридами*. Наприклад, фулериди фіксуються як стійкі комплекси  $MC_{60}$  ( $M = Na, K, Cs, Sr, Ba, La, Li$  тощо). Атом металу при цьому може знаходитися як всередині фулерена, так і поза ним, а також може бути вбудованим у структуру вуглецевого каркасу.

Внаслідок легування фулерити  $C_{60}$  мають напівпровідникові (як  $n$ -, так і  $p$ -типу) або металеві властивості. Чистий фулерен при кімнатній температурі є діелектриком із забороненою зоною більш ніж 2 еВ або власним напівпровідником з низькою провідністю.

Фулериди лужних металів, що мають склад  $M_3C_{60}$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) володіють не лише металевими, але і надпровідними властивостями, унікальними для тривимірних органічних сполук. Максимальна температура надпровідного переходу  $T_c$  для фулеридів лужних металів трохи вище 30 К, але для складної сполуки  $Rb-Tl-C_{60}$  вона перевищує 40 К, і є підстави вважати, що неідентифікований поки що за складом фулерид міді має значення  $T_c = 120$  К. Отже, металофулерени є високотемпературними надпровідниками. На відміну від складних оксидів міді це ізотропні надпровідники, тобто параметри надпровідного стану виявляються однаковими за всіма кристалографічними напрямками, що є наслідком високої симетрії кубічної кристалічної ґратки фулерена.

Іншою цікавою властивістю легованих фулеренів є їх феромагнетизм. Вперше це явище було виявлено при легуванні фулерена  $C_{60}$  тетрадиметиламіноетиленом. Такий матеріал виявився м'яким феромагнетиком з температурою Кюрі 16 К.

Феромагнетизм виявлений і в іншому фулериді, який отримують при легуванні фулерена  $C_{60}$  сумішшю бора та йода в рівних

пропорціях.

В даний час відомо багато способів синтезу фулеренів. Перші фулерени виділили з конденсованих парів графіту, отриманих лазерним опроміненням графітових зразків. Фулерени синтезують також в процесі спалювання графітових електродів в електричній дузі в інертній атмосфері, при спалюванні вуглеводнів запропоновано низку хімічних методів їх одержання. Крім синтетичних фулеренів є свідчення про виявлення фулеренів в метеоритних речовинах, а також у низки геологічних порід (мінеральні фулерени).

### 1.4.2. Нанотрубки

Однією з найцікавіших груп  $sp^2$ -наноалотропів вуглецю є *нанотрубки* (НТ) – порожнисті протяжні (квазіодномірні) наноструктури циліндричної морфології, стінки яких утворені гексагонами  $C_6$ .

Після відкриття (1991 р.) вуглецевих трубок і успіхів у розвитку методів їх синтезу запропоновано (і частково реалізовано) широкий спектр їх технічних і технологічних застосувань. Зокрема, нанотрубки виявилися надзвичайно привабливими матеріалами для надмініатюрних елементів наноелектроніки, атомно-силової мікроскопії, польових та електронних емітерів. Активно обговорюються перспективи НТ як акумуляторів газів (зокрема водню), газових датчиків, нановібраторів, елементів наномашинерії, їх застосування у тонкому хімічному синтезі, біології та медицині. Згадані технічні застосування неорганічних трубок засновані на їх унікальних структурних, електронних, електромагнітних, механічних і термодинамічних властивостях.

При комп'ютерному дизайні атомної структури і морфології нанотрубок використовують процедуру «згортання» атомних шарів графена. З цих шарів «вирізають» атомні стрічки, які потім згортають у безшовні циліндри за схемою, яка наведена на рис. 1.14. Геометричні параметри трубок (які, залежно від типу атомної конфігурації, поділяють на три групи: нехіральні *armchair*  $(n, n)$ , *zigzag*  $(n, 0)$  і хіральні  $(n, m)$  трубки – рис. 1.15) описують за допомогою базисних векторів вихідного планарного шару, вводячи так звані *хіральні вектори*  $\mathbf{c}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ .

Крім одношарових НТ, побудованих за описаною процедурою, синтезовано родину *багатошарових* НТ (рис. 1.16), що є системою коаксіальних одношарових нанотрубок. По вигляду поперечного перерізу розрізняють багатошарові НТ типу російської матрьошки, згортка і пап'є-маше. Трубки можуть бути відкритими з кінців або замкнутими. Як кінцеві структури нанотрубок можуть виступати половинки фулеренів, вуглецеві конуси або «шапочки» іншої морфології. Нанотрубки можуть бути як ізольованими, так

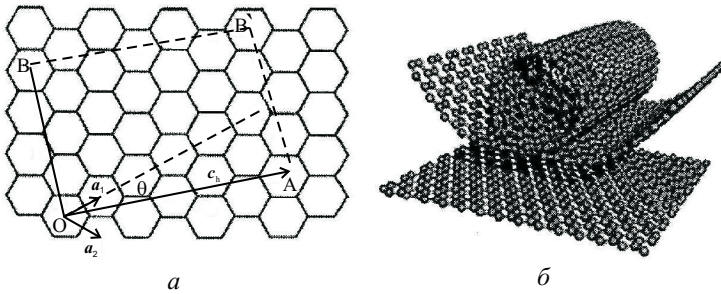


Рис. 1.14. Фрагмент графенової сітки (базисні  $a_1$ ,  $a_2$  та хіральний  $c_h$  вектори, згортання здійснюється сполученням точок  $O-A$  і  $B-B'$ ) – (а). Схематичне зображення процедури «згортання» сітки у безшовний циліндр (вуглецеву нанотрубку) – (б)

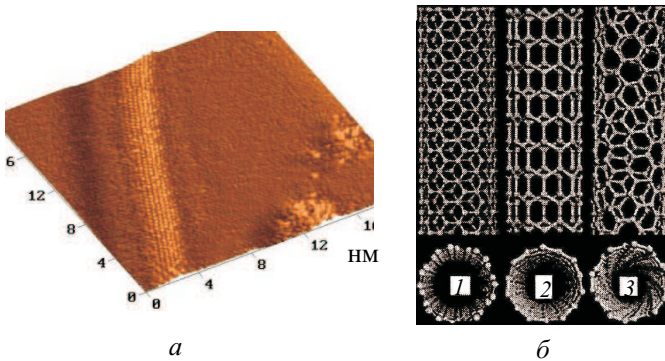


Рис. 1.15. СТМ зображення атомної структури вуглецевої нанотрубки – (а). Атомні моделі основних конфігурацій трубок (б): 1 – armchair; 2 – zigzag; 3 – хіральна НТ

і у вигляді в'язок (або жгутів), що об'єднують сотні окремих трубок, які взаємодіють за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

Нанотрубки можуть виступати як «будівельні» блоки для різних нанотубулярних кристалів або «ґраток із трубок», а також входить до складу різних вуглець-вуглецевих композитів. Відзначимо також, що нанотрубки можуть формувати цікаві «змішані» наноструктури з іншими наноалотропами вуглецю – фулеренами (рис. 1.17). Ці структури – нанотрубки (1D), в порожнину яких інкапсульований впорядкований одновимірний ансамбль фулеренів (0D) – в літературі часто називають *піподами* (*peapods* – «горошини в стручках»).

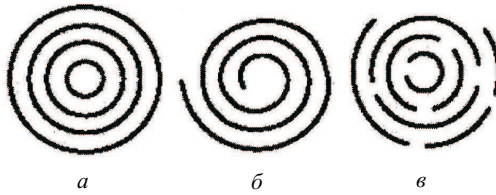


Рис. 1.16. Атомна модель багат шарової нанотрубки і характерні перерізи багат шарових нанотрубок: російська матр'юшка (а), згортка (б), паг'є-маше (в)

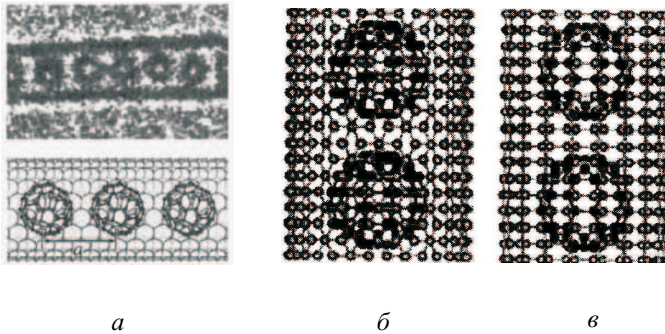


Рис. 1.17. Мікрофотографія піподу  $C_{60}C$ -НТ і його атомна модель (а). Моделі атомної будови піподів  $C_{60}@(10.10)C$ -НТ (б) і  $C_{60}@(9.9)C$ -НТ (в) [32]

Останнім часом спостерігається справжній бум досліджень, направлених на з'ясування фізико-хімічних характеристик нанотрубок. Можна вказати два основних фактори, що стимулюють розвиток таких досліджень. З одного боку, це фундаментальний аспект, обумовлений мініатюрними розмірами та унікальними фізико-хімічними характеристиками нанотрубок. З іншого боку – можливості значного прикладного потенціалу нанотрубок. Розширення подібних досліджень пов'язане ще і з тим, що багато властивостей нанотрубок залежать від їх геометрії. На сьогодні найбільш вражаючими й дослідженими для нанотрубок є їх провідні, емісійні та механічні властивості.

Для вуглецевих нанотрубок встановлено однозначний зв'язок між структурою та провідними властивостями. Це є наслідком залежності електронної структури нанотрубки від її хіральності, що являє структуру заповнених електронних станів. В залежності від діаметру та хіральності нанотрубки можуть бути металевими або напівпровідниковими. При цьому, такі важливі характеристи-

ки електронних властивостей напівпровідникової нанотрубки, як ширина забороненої зони, електроопір, концентрація та рухливість носіїв заряду, визначаються її геометричними параметрами – діаметром та *хіральністю*, тобто кутом орієнтації графітової поверхні відносно осі трубки. В металевому стані провідність нанотрубки дуже висока. За оцінками вони можуть пропускати струм густиною  $10^9$  А/см<sup>2</sup>, в той час, як мідний провід виходить із ладу вже за значень густини струму  $10^6$  А/см<sup>2</sup>. Однією з причин високої провідності вуглецевих нанотрубок є дуже мала кількість дефектів, які викликають розсіювання електронів, що й забезпечує їх низький електроопір. Цьому сприяє також висока теплопровідність нанотрубок. На електропровідність нанотрубок можуть спричиняти дію механічні впливи. В результаті деформації змінюється ширина забороненої зони, концентрація носіїв, фоновий спектр тощо. Це, в свою чергу, відбивається на провідності нанотрубки. Так, вигин нанотрубки на кут  $105^\circ$  призводить до зменшення її провідності в 100 разів. Ця властивість нанотрубки може бути покладена в основу нанопристрою – перетворювача механічного сигналу в електричний та навпаки. За оцінками опір вуглецевих нанотрубок приблизно на 2...3 порядки менше, ніж у міді.

Електричне поле поблизу нанотрубки в сотні разів перевищує середнє за об'ємом значення, що створюється зовнішнім джерелом. В результаті автоемісія для нанотрубок проявляється за більш низьких значень напруги порівняно із катодами на основі макроскопічного металевого вістря. Це, в свою чергу, призводить до аномально високого значення струму емісії при порівняно низькій напрузі, прикладеній до нанотрубки.

Одна з найбільш цікавих властивостей вуглецевих нанотрубок пов'язана з їх аномально високими механічними характеристиками. Так, багаточисельні розрахункові та експериментальні дослідження показують, що величина модуля Юнга одношарової вуглецевої нанотрубки складає порядку 1 ТПа, що є рекордно високим значенням. Для порівняння відмітимо, що модуль Юнга високоміцних сталей в 5...10 разів менше.

Поряд з модулем Юнга, важливою характеристикою нанотрубок є гранична міцність на розрив. Жгути з одношарових нанотрубок показали значення міцності на розрив  $45 \pm 7$  ГПа, що приблизно в 20 разів перевищує відповідні значення для високоміцних сталей. При випробуваннях на розтягання в області високих температур (2000 К) нанотрубки показали аномально високу пластичність (до 280 %). У декілька разів нижче значення модуля Юнга та міцності на розрив мають багатшарові нанотрубки, що, очевидно, пов'язано з їх більшою дефектністю.

Слід відмітити, що деформація вуглецевих нанотрубок призводить до зміни їх електронної структури, що сприяє появі но-

вих властивостей та нових фізичних ефектів. Так, наприклад, під впливом механічних напружень проявляються електромеханічні властивості, тобто здатність до перетворення механічної енергії в електромагнітний сигнал і навпаки. Високі механічні властивості нанотрубок разом з відносно низькою питомою вагою змушують відноситися до даного об'єкту як до основи майбутніх матеріалів з унікальними механічними властивостями.

Ще одна важлива властивість вуглецевих нанотрубок зумовлена унікальними сорбційними властивостями. Оскільки нанотрубка є поверхневою структурою, то вся її маса сконцентрована в поверхні її шарів. Значення питомої поверхні нанотрубок досягає рекордної величини  $2600 \text{ см}^2/\text{г}$ . Завдяки цьому, а також у силу наявності всередині нанотрубки природної порожнечі, нанотрубка здатна поглинати газоподібні та рідкі речовини. Оскільки діаметр внутрішнього каналу нанотрубки лише в 2–3 рази перевищує характерні розміри молекули, капілярні властивості нанотрубки проявляються на нанометровому масштабі.

### 1.4.3. Графен

Останнім часом як самостійний  $sp^2$ -наноалотроп привертає значну увагу графен, що є моношаром графіту і складається з  $sp$ -атомів вуглецю, які утворюють гексагональну двовимірну кристалічну ґратку.

Графенові пластинки можуть бути отримані при механічному впливі на графіт, коли проводять послідовне «відщеплення» усе більш тонких шарів графіту, поки не буде отримано графітовий моношар (графен). Графен одержують термічним розкладанням SiC; відомо також низку хімічних способів розділення графіту на моношари – наприклад під дією сірчаної або соляної кислот. Недавно запропоновано надзвичайно простий спосіб одержання графена в слабколужному середовищі: звичайній дистильованій воді з добавкою розчину аміаку. Підвищення рН розчину призводить до збільшення електростатичного заряду на поверхні вуглецевих «лусочок», які починають відштовхуватися.

Інтерес до графену останніми роками різко підвищився у зв'язку з можливостями його застосування у вуглецевій спінтроніці, як матеріалу клапанів спінів, фільтрів спінів тощо. За своїми електронними властивостями графен є двовимірним напівпровідником з нульовою забороненою зоною і нульовими ефективними масами носіїв заряду. Електронні підзони, утворені симетричною і антисиметричною комбінацією хвильових функцій на двох вуглецевих підґратках, перетинаються на краю зони Бриллюена, що призводить до конусоподібного енергетичного спектра поблизу «діраківських» точок  $\mathbf{K}$  і  $\mathbf{K}'$ . В околі цих точок квазічастинки в графені, подібно до безмасових релятивістських частинок, мають

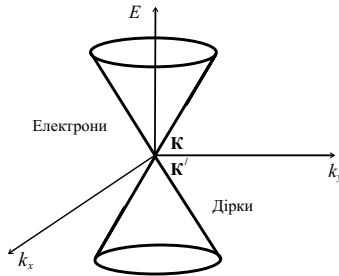


Рис. 1.18. Топологія електронних ( $\pi$ ) та діркових ( $\pi^*$ ) зон графена

лінійний закон дисперсії  $\varepsilon = v_F |\mathbf{p}| = v_F p$ , де роль швидкості світла відіграє ферміївська швидкість  $v_F \approx 10^6$  м/с. Внаслідок лінійності спектра можна чекати, що поведінка квазічастинок у графені може суттєво відрізнятись від поведінки квазічастинок, подібних до вільних електронів у звичайних металах і напівпровідниках, які мають параболічний закон дисперсії [33]. Це обумовлено особливостями зон електронних ( $\pi$ ) і діркових ( $\pi^*$ ) станів графена, які в прифермієвській області мають конусоподібну топологію і стикаються у точці Дірака (рис. 1.18). Електронні стани графена виявляються надзвичайно чутливими до різних впливів (наприклад до структурних спотворень: локальному «випненню» графенового листа, наявності структурних вакансій, крайових ефектів, домішкових центрів тощо), що дозволяє маніпулювати властивостями графена. Цю ситуацію ілюструє рис. 1.19, де наведені енергетичні зони графена в комп'ютерному експерименті [32] його розриву – з утворенням крайових структур типу *armchair* та *zigzag*. В результаті спектр графенової стрічки містить квазіплоску прифермієвську  $\pi$  ( $p_z$ ) зону, локалізовану на атомах, яка формується *zigzag*-краєм стрічки. Розщеплення спіну цієї зони призводить до виникнення локальних магнітних моментів на крайових атомах вуглецевої стрічки, які відповідають за її парамагнетизм. Навпаки, для графенової стрічки з краями типу *armchair* така зона не утворюється. Схожа картина виникає у графені при утворенні структурних вакансій. Пара- або феромагнітний стан графена може бути досягнуто при його електронному або дірковому допуванні.

Графен в реальності не є абсолютно плоским. На ньому є «рябизна» (рис. 1.20, а). Співробітники Каліфорнійського університету показали, що в графеновій мембрані можна створювати періодичні структури із паралельних одна одній «хвиль» (рис. 1.20, б) і контролювано змінювати як орієнтацію цих хвиль, так і їх амплітуду (0,7... 30 нм) і довжину хвилі (370... 5000 нм).

Хвилі з'являються і зникають при термоциклованні через рі-

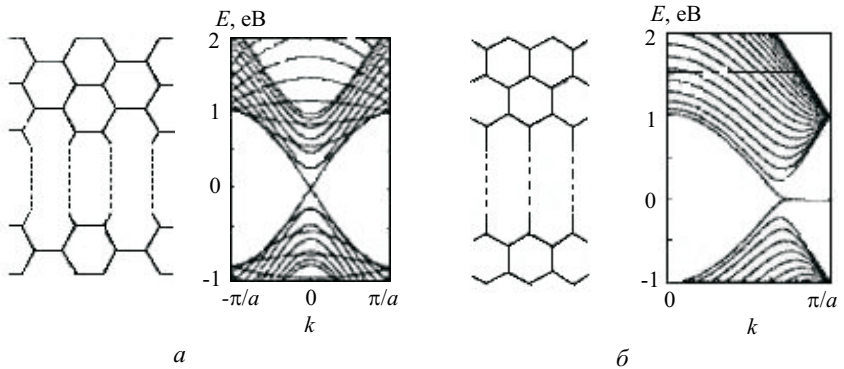


Рис. 1.19. Енергетичні зони графена при його «розриві» за типами *armchair* (а) та *zigzag* (б) [32]

зницю коефіцієнтів лінійного розширення графена (у якого він негативний, як у води в деякому невеликому діапазоні температур) та кремнієвої підкладки, в якій зроблена вкрита мембраною канавка. При охолодженні від температури  $T_0 \approx 700$  К підкладка стискається, а графен розширюється, що призводить до виникнення в ньому напружень стиску, які і призводять до формування періодичної хвилястої структури. Параметри цієї структури визначаються величиною  $T_0$ . Цікаво, що всі отримані результати знаходять кількісне пояснення в рамках звичайної класичної теорії пружності. Квантова теорія передбачає, що чергування у хвилястій структурі розтягнутих і стиснутих зв'язків С–С повинне призводити до появи в електронному спектрі графена (безціліного напівпровідника) забороненої енергетичної зони, що і треба для виготовлення із графена різних наноелектронних пристроїв – просто шляхом його деформації.

#### 1.4.4. Інші $sp^2$ -наноалотропи вуглецю

Крім фулеренів, нанотрубок і графена відомо й інші  $sp^2$ - наноалотропи, структура яких утворена різними вуглецевими циклами ( $C_n$ ). У складі цих наноалотропів атоми вуглецю мають трикратну координацію і  $sp^2$  електронну конфігурацію. Найбільш досліджені вуглецеві конуси, тори (рис. 1.21), а також родина так званих *шварцонів* – фулеренів від'ємної кривизни, що утворюються за рахунок вбудовування в структуру графенової сітки гептагонів  $C_7$ , які відповідають за утворення ділянок з від'ємною кривизною. Шварцони можуть асоціюватися у впорядковані структури - кристали, які називають *шварцитами*. Комбінуючи полігони

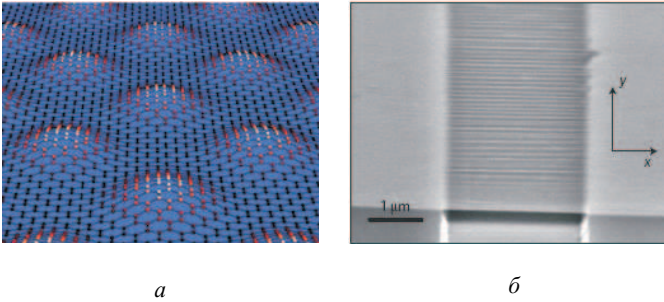


Рис. 1.20. Рябизна на графені – (а). Хвилі в графеновій мембрані, що покриває канавку в Si/SiO<sub>2</sub> (зображення отримане методом скануючої електронної мікроскопії) – (б)

$C_n$  в різних варіаціях (наприклад  $C_5+C_6+C_7$ ), можна побудувати надзвичайно велику кількість різноманітних  $sp^2$ -наноструктур.

#### 1.4.5. Наноалмази

До наноалмазів відносять досить різноманітні за атомною структурою і фізико-хімічними властивостями вуглецеві наноматеріали, утворені атомами вуглецю, що мають характерне для алмазу  $Z_e = 4$  та електронні конфігурації, близькі до  $sp^3$ . До них відносять 0D- і 1D-структури, які, в свою чергу, можуть бути *монолітними* (алмазоподібні нанокристаліти) та алмазоподібні нановолокна або *порожнистими* (алмазоподібні нанотрубки). Морфологія цих наноструктур може бути надзвичайно різною. Наприклад,  $sp^3$ -атоми можуть входити до складу так званих *нано*: голок, ниток, воло-

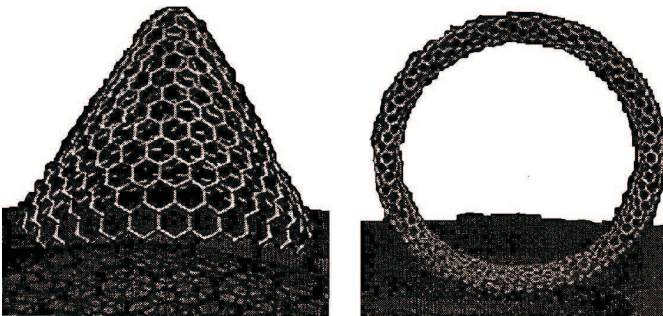


Рис. 1.21. Атомні моделі вуглецевих конуса і тора

кон, вусів, дротів, прутків, жгутів, канатів, кабелів, конусів, рогів, ремнів, мостів, квітів, коралів, дендритів і наноструктур багатьох інших морфологічних типів.

Іноколи до алмазоподібних наноалотропів вуглецю відносять велику родину *алмазоподібних фулеритів* – квазіодномірних, двомірних і тривимірних (0D – 3D) вуглецевих наноматеріалів, що утворюються при полімеризації фулеренів вершинами, ребрами або гранями. В цих системах частина  $sp^2$ -зв'язків для атомів з оболонки фулеренів трансформується в  $sp^3$ -зв'язки. Кількість атомів з  $sp^3$ -типом конфігурацій в таких системах може значно змінюватися – від нуля (для молекулярних фулеритів, наприклад для фулеритів на основі фулерена  $C_{60}$ ) до  $n$  в алмазних фулеритах  $C_n$ , наприклад для кубічного фулерита на основі «малого» фулерена  $C_{24}$ . Деякі алмазні фулерити володіють тетраедричною симетрією  $T_d$ , тобто ґраткою алмазу. Такі кристали відомі як *гіпералмазні фулерити*, або *гіпералмази*.

Відзначимо, що до теперішнього часу найбільш вивчені 0D-наноалмази мінерального, штучного та космічного походження. Найменші алмазоподібні вуглеводневі кластери розміром 1 нм виділені з нафти, а потім були розроблені способи їх синтезу. Ці «молекули алмазу», які отримали назву *даймондоїди*, є каркасами з декількох десятків атомів вуглецю, замкнених на кінцях атомами водню. Їх поділяють на вищі (з розмірами до 1–2 нм), і нижчі даймондоїди (< 1 нм). Нижчі даймондоїди – *полімантани* – мають загальну молекулярну формулу  $C_{4n+6}H_{4n+12}$ , де  $n = 1, 2, 3 \dots$ . Відомий також природний алмазоподібний вуглець – кластери  $sp^3$ -атомів з розмірами до 10 нм; ці кластери здатні утворювати нерегульовані агрегати (з розмірами до декількох мкм) – так званий *мінеральний аморфний алмазоподібний вуглець*.

Значну увагу останнім часом привертають унікальна структура та фізико-хімічні властивості адамантана, який може стати «будівельним блоком» алмазоподібних наноструктур. Його каркасна «оболонка» дозволяє інкапсулювати всередину цієї молекули різні атоми та йони.

Вищі полімантани утворюють велику кількість ізомерів зі складною молекулярною структурою. Наприклад, пентамантан  $C_{26}H_{32}$ , декамантан  $C_{35}H_{36}$  та інші мають форму стовпчиків, дисків, пірамід, гелікоїдів тощо. Деякі властивості даймондоїдів (атомна будова, електронні спектри, коливальні, емісійні характеристики тощо) досліджені досить докладно. Зокрема встановлено, що зі збільшенням розмірів молекул їх енергії зв'язку (за абсолютною величиною), а також заборонена щілина (інтервал між верхньою зайнятою та нижньою вільною молекулярною орбітальною) зменшуються.

Даймондоїди можуть бути асоційовані в кристали орторомбічної, триклинної або моноклинної сингонії. Синтезувати їх шту-

чно поки не вдалося, механізми їх утворення незрозумілі. Група штучних 0D-наноалмазів виявлена в продуктах детонації вибухових речовин у замкнутому об'ємі. Ці матеріали відомі як *ультрадисперсні детонаційні алмази*. Інтерес до них визначається як їх властивостями (алмазоподібна структура, нанорозміри), так і промислово розвиненим способом синтезу, привабливим для утилізації вибухівки і низькою вартістю.

Застосування штучних наноалмазів у багатьох галузях промисловості, енергетики, електроніки, біофармацевтики швидко розвивається. Зокрема, запропоновано використовувати наноалмази як антифрикційні або абразивні матеріали, прекурсори для росту діамантових плівок, для одержання полікристалічних алмазів, зміцнюючих покриттів, добавок до мастил без вживання стабілізаторів, для використання у різних біологічних і медичних цілях.

*Метеоритні 0D-наноалмази* як об'єкти космохімії – привертають увагу як частинки міжзоряного пилу, що дозволяють вивчати особливості ядерних і фізико-хімічних процесів за межами Сонячної системи. Важливою особливістю таких матеріалів є присутність в їх складі атомів інертних газів з аномальним ізотопним складом.

Іншу велику групу наноалмазних систем складають протяжні *монолітні алмазоподібні нановолокна*. Ці матеріали синтезують в лабораторних умовах у процесі осадження з газової фази на зародках (наноалмазах) у присутності каталізаторів за допомогою різних режимів обробки в плазмі полікристалічних алмазних плівок, з графітоподібних нанотрубок, за допомогою низки інших способів. Залежно від методу і режиму синтезу можуть бути отримані як одиничні нановолокна, так і їх упорядковані ансамблі. Зокрема, волокна можуть мати різну морфологію, а їх діаметри – коливатися від десятків нанометрів до декількох десятків мікрон. Нановолокна привертають увагу як альтернативні (по відношенню до нанотрубок) протяжні вуглецеві наноматеріали з унікальними механічними і термічними властивостями.

Разом із кристалітами, волокнами і наноалмазами останніми роками стали відомі ще дві групи вуглецевих наноматеріалів, що містять атоми вуглецю з  $sp^3$ -конфігураціями. Це алмазоподібні нанотрубки – порожнисті структури призматичної морфології, стінки яких утворені  $sp^3$ -атомами, і родина вуглець-вуглецевих композитів, що включають як компоненти наноалмази.

#### **1.4.6. Наноалотропи зі змішаними електронними конфігураціями**

Різноманітні наноалотропні форми містять атоми вуглецю з різними координаційними числами і різними електронними конфі-

гураціями:  $sp + sp^2$ ,  $sp + sp^3$ ,  $sp^2 + sp^3$  та  $sp + sp^2 + sp^3$ . Певний інтерес викликає група  $sp + sp^2$ -алотропів (графінів), які входять до родини неграфітових шаруватих алотропів вуглецю. Графіни (і родинні їм графдиени) – плоскі поліциклічні модифікації вуглецю – можна розглядати як «гібридні» полімерні системи, що поєднують структурні елементи графіту і одновимірного вуглецю, – карбіна (рис. 1.22). Наприклад, в сітці  $\alpha$ -графіна атоми вуглецю в сусідніх кутах кожного гексагона зв'язані через додатковий димер  $C_2$ , і загальна кількість атомів у кожному гексагоні 18 ( $C_6 + 6C_2$ ). У сітках  $\beta$ -,  $\gamma$ -графінів гексагони  $C_6$  залишаються, але їх вершини з'єднані через димери  $C_2$  (або кратні їм лінійні ланцюги  $nC_2$ ). В цих структурах характерні для графенової сітки зв'язки  $\dots =C=C=C=\dots$  частково заміщені на поліїнові зв'язки типу  $\dots -C\equiv C-\dots$ , координаційні числа атомів складають 2 або 3, а їх електронні конфігурації –  $sp$  або  $sp^2$ , відповідно.

Передбачають, що графіни будуть термічно стабільними, а їх механічні властивості – близькими до механічних властивостей графіту. На основі квантово-хімічних розрахунків встановлено, що  $\beta$ -графін є напівпровідником з шириною забороненої зони  $\Delta E_g \simeq 1,2$  еВ. Напівпровідниками є і квазіодновимірні системи – плоскі стрічки, вирізані з графенової сітки (рис. 1.23). Ці молекулярні ланцюги привернули увагу при пошуку нової групи матеріалів:  $\pi$ -зв'язаних полімерів і олігомерів з нелінійними оптичними властивостями. З ростом числа (до 10, вздовж лінійної осі) послідовно приєднуємих структурних одиниць (три бензоліві кільця, з'єднані поліїновими ланками  $\dots -C\equiv C-\dots$ ) ширина забороненої зони даного олігомера монотонно спадає.

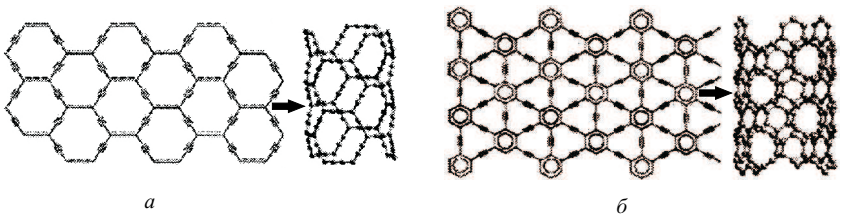


Рис. 1.22. Структури:  $\alpha$ - (а),  $\gamma$ - (б) і нанотрубок на їх основі [32]

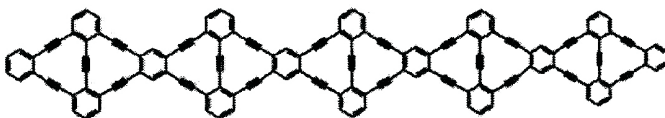


Рис. 1.23. Структури графітоподібних атомних стрічок

Моделювання структурних і енергетичних властивостей графінів і графдиенів *ab initio* методом ЛКАО свідчить, що зі зростанням довжини карбінових ланок, які з'єднують гексагони, стійкість ізольованих графінових сіток послідовно зменшується, тоді як величина  $\Delta E_g$  залишається досить стабільною ( $\sim 0,5\text{--}0,6$  еВ).

Подібно до графенової сітки, моноатомні шари  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -графінів можуть бути використані як «прекурсори» графінових нанотрубок ( $g$ -НТ) і фулеренів. При цьому графіноподібні нанотрубки і фулереноподібні матеріали можна, очевидно, розглядати як метастабільні модифікації стандартних графітоподібних наноструктур. Найбільший інтерес до цих об'єктів може привабити значно більша різноманітність їх структурних та електронних властивостей порівняно з графітоподібними аналогами. Крім того, ці наноструктури володіють меншою густиною, а також пористими стінками (оболонками). Останнє робить їх привабливими матрицями для різних інтеркаляційних процесів.

## Розділ 2.

# Загальні відомості про квантові точки і кластери

### 2.1. Утворення острівців за допомогою тунельного мікроскопа

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

Числені дослідження довели, що *сканувальний тунельний мікроскоп* (СТМ) є ефективним інструментом не тільки для дослідження морфології й атомної структури поверхонь, а також і для прямого створення нанорозмірних структур [34]. Унікальні мо-

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

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

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

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

Ямки або опуклості (острівці) були сформовані на поверхні

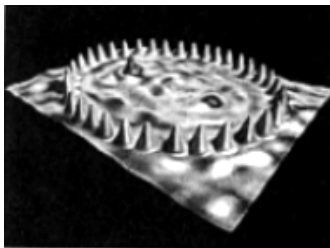


Рис. 2.1. «Квантовий міраж»

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

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

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

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

Наведені в [34] експериментальні дані отримані на унікальній надвисоковакуумній установці, камера молекулярно-променевої епітаксії якої містить СТМ, надвисоковакуумну пушку сканувального відбивального електронного мікроскопа, детектор вторинних електронів і детектор дифракції швидких електронів. Розміщення зонда СТМ й електронної пушки давало змогу використовувати їх для одночасного сканування поверхні зразка і спостереження на екрані за станом вістря зонда та його маніпуляціями на поверхні зразка.

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

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

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

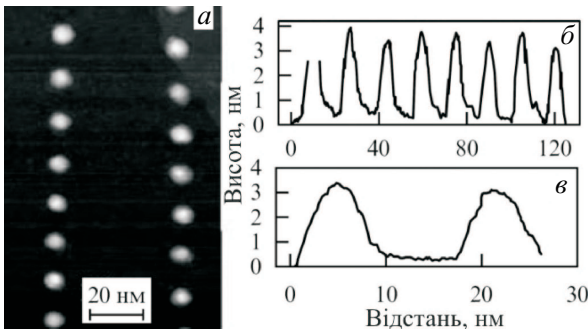


Рис. 2.2. Острівці кремнію, вирощені на поверхні Si(111) (а). Профілі поверхні уздовж ліній, що проходять по острівцях [34] (б), (в)

## 2.2. Експериментальні методи формування і дослідження кластерів

На сьогодні фізика кластерів є одним із перспективних напрямів сучасної фізики. Під терміном «кластер» розуміють атомну агрегацію, яка містить від декількох одиниць до кількох десятків і сотень тисяч атомів. Кластери часто називають «ною фазою речовини», оскільки завдяки дискретній структурі енергетичних рівнів і великому значенню відношення поверхня/об'єм вони виявляють нові властивості, відмінні від властивостей як окремих атомів, з яких вони складаються, так і властивостей масивної речовини. Фізичні властивості кластерів залежать від типу та кількості складових атомів [9]. Розмірні залежності властивостей свідчать про перехід матеріалу з кластерного стану в масивний. Розуміння закономірностей цих залежностей дає можливість використовувати їх у прикладних цілях.

Серед кластерів простих речовин особливе місце займають кластери металів, що пояснюється особливостями їхньої електронної структури і відносною простотою утворення. При цьому для дослідження їхніх електронних і оптичних властивостей, процесів утворення, взаємодії і розпаду застосовують досить наочні теоретичні моделі та вже існуючі методи розрахунків. У металевих кластерах з декількох атомів може реалізовуватися як ковалентний, так і металевий зв'язок. Металеві кластери є важливим прикладом скінченної Фермі-системи і за своїми властивостями багато в чому аналогічні атомним ядрам [10].

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

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

*Агрегація газу.* Суть методу агрегації газу така: твердий або рідкий матеріал випаровують у середовище, що являє собою хо-

лодний (наприклад, інертний) газ. Речовину випаровують за допомогою спеціальних печей, або дугового розряду, використовують також імпульсні розряди. Атоми або молекули випаровуваної речовини стикаючись з частинками холодного газу, охолоджуються внаслідок чого відбувається конденсація випаровуваних частинок і утворення кластерів.

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

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

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

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

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

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

Для того щоб отримати заряджені кластери, надзвуківий по-

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

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

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

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

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

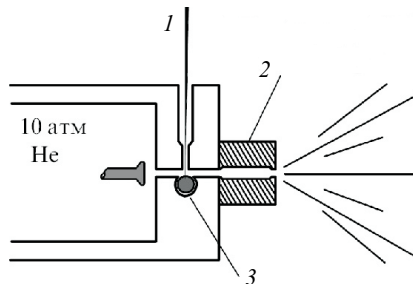


Рис. 2.3. Імпульсне джерело для отримання кластерних пучків металів: 1 – лазер, 2 – зона формування та охолодження кластерів, 3 – зразок, стрижень (метал, напівпровідник, вуглець)

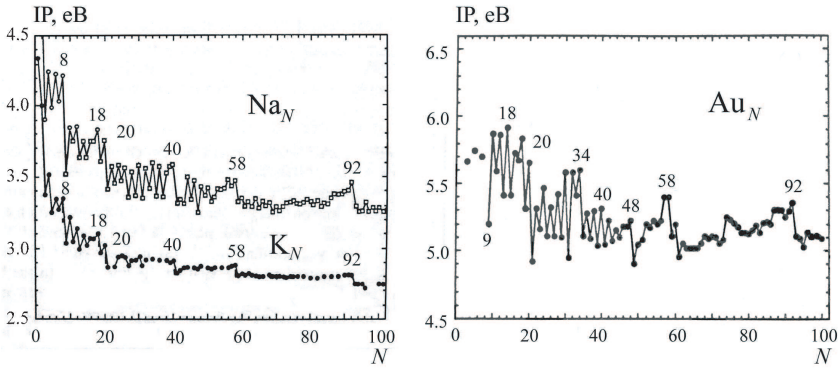


Рис. 2.4. Експериментальні розмірні залежності потенціалу іонізації кластерів Na, K і Au [9]

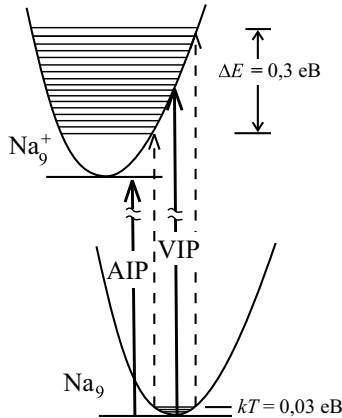


Рис. 2.5. Енергетична схема, яка демонструє відмінність адиабатичного (AIP) і вертикального (VIP) потенціалів іонізації молекули  $\text{Na}_9$  [9]

йонізованого кластера, що потребує мінімальної енергії збудження і є адиабатичним (форма кластера не змінюється). Вертикальний потенціал іонізації реалізує принцип Франка – Кондона (тобто викид електрона здійснюється без супутньої зміни геометрії) і завжди перевищує адиабатичний, що пов'язано зі збудженням коливальних ступенів вільності. На рис. 2.5 наведено діаграму фотойонізаційного процесу  $\text{Me}_N \equiv \text{Na}_9 \rightarrow \text{Na}_9^+ + e^-$ . Тобто з 9-атомного кластера після іонізації вилетів вільний електрон<sup>1</sup> ( $e^-$ ). За-

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

лишився 9-атомний одноразово позитивно заряджений кластер (кластерний іон).

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

Зазвичай, геометрія нейтрального кластера в основному стані та в йонізованому відрізняються, оскільки йонізований кластер відразу після йонізації зазнає коливального збудження. Отже, вимірювання фотойонізації охолоджених кластерів дає AIP, а не VIP. Для великих кластерів відмінності форми нейтрального й йонізованого кластера незначні, тому адіабатичний і вертикальний потенціали йонізації практично ідентичні. Для малих кластерів відмінність між VIP і AIP може бути істотною.

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

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

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

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

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

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

$$Mv^2/2 = QV. \quad (2.3)$$

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

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

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

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

Часопротітні мас-спектрометри мають широке застосування завдяки широкому діапазону мас, що розділяються. Джерелом кластерів є надзвукове сопло або лазерна абляція, проте розді-

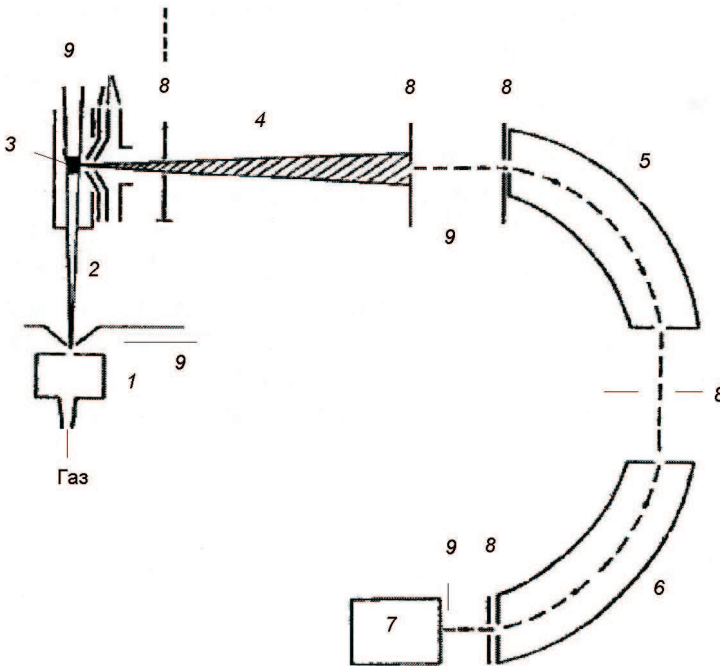


Рис. 2.6. Схема приладу для формування газових кластерів: 1 – надзвукове кластерне джерело; 2 – кластерний пучок; 3 – електронний пучок; 4 – кластерний йонний пучок; 5 – сектор магнітного поля; 6 – сектор електричного поля; 7 – детектор; 8 – діафрагми; 9 – насоси

лення кластерів ґрунтується на різній швидкості (а отже, і часі), яку набирає частинка в електричному потенціалі пролітної бази спектрометра. Схема такого спектрометра (рис. 2.7) містить імпульсне джерело заряджених кластерів, пролітну базу аналізатора та колектор.

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

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

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

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

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

Наведемо ще один метод, пов'язаний з кластерною методикою – це метод віднімальної спектроскопії (depletion spectroscopy).

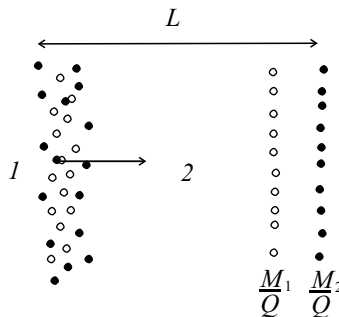


Рис. 2.7. Схема часопролітного мас-спектрометра: 1 – імпульсне джерело заряджених йонів; 2 – пролітна база аналізатора. Чорними та світлими точками відмічені кластери з різною масою  $M_1$  і  $M_2$

Ця спектроскопія розвилася у зв'язку з розвитком техніки потужних лазерів (рис. 2.8) з інтенсивністю  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Мас-спектрометр 1 виділяє конкретну масу кластерних йонів інтенсивністю  $I_0$ . Ці кластери опромінюються інтенсивним лазерним пучком, що зумовлює фотоіндуковану фрагментацію. Після опромінення залишається інтенсивність  $I$ , що реєструється мас-спектрометром 2:

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

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

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

*Метод дифракції електронів.* У методі дифракції електронів потрібні добре колімовані електронні пучки (діаметром біля 100 мкм у площині розсіювання) з енергією порядку 50 кеВ та струмом електронів у декілька мікроампер. Електрони, що перетинають кластерний пучок під прямим кутом, дають дифракційну

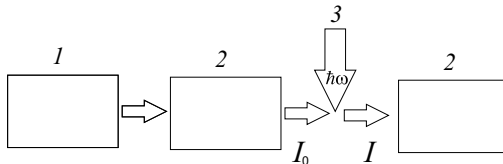


Рис. 2.8. Схема приладу спектроскопії для детектування кластерних йонів: 1 – джерело кластерів; 2 – мас-спектрометри; 3 – пучок фотонів потужного лазера

картину, що записується на фотоплівку. Отриману дифракційну картину можна розшифрувати на основі добре відомих положень теорії явища дифракції, що спостерігається від кристалів та порошків.

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

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

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

Для детектування молекулярних та кластерних пучків досить часто застосовують також *піроелектричний метод*, за своєю суттю дуже близький до болометричного. Метод ґрунтується на вимірюванні енергії кластерів, що досягли поверхні активного еле-

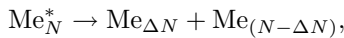
мента піроелектричного приймача, де ця енергія перетворюється в тепло, в результаті чого індукується сигнал, який після підсилення детектується осцилографом.

Зупинимся коротко на експерименті з вимірювання  $IP(R)$  лужних металів. У піч, нагріту до 1075 К, поміщали лужний метал, наприклад, натрій, і нагнітали буферний газ (Ne, Ar, Xe), тиск якого підтримували постійним ( $\sim 10^5$  Па). В пічній стінці робили малий отвір (сопло), який з'єднував піч з камерою, тиск газу в якій був набагато нижчим. Так досягали надзвукового витікання пари натрію і буферного газу в камеру. В процесі фотойонізації нейтральні комплекси  $Na_N$  втрачали електрони. Позитивно заряджені комплекси йонів натрію, потрапляли в квадрупольний мас-аналізатор, де одночасно вимірювали відношення  $M/(e\Delta N)$  і сила струму ( $M$  – маса кластера,  $Q = e\Delta N$  – його заряд). Розмірні залежності  $IP(N)$  виміряно для  $K_N$  ( $N < 40$ ),  $Li_N$  ( $N < 25$ ),  $Mg_N$  ( $N < 25$ ),  $Zn_N$  ( $N < 25$ ),  $Al_N$  ( $N < 70$ ),  $Bi_N$  ( $N < 60$ ).

### 2.3. Критерій Релея.

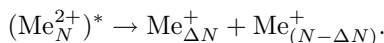
#### Кулонівська нестійкість зарядженої краплі

Сформований кластерний пучок зазвичай перетинається з пучком електронів або інших енергетичних частинок, унаслідок чого розпадаються кластери. Дисоціація на фрагменти відбувається спонтанно, якщо кластер є настільки збудженим, що зміна його вільної енергії перевищує енергію зв'язку фрагментів. Ця реакція має вигляд



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

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



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

Є так звана *задача Релея* про те, що в разі надання краплі досить значного заряду, вона втрачає стабільність і розпадається

(вибухає) на дрібні фрагменти. При відомих значеннях радіуса краплі та енергії поверхневого натягу потрібно визначити заряд, при якому крапля ще залишається стабільною.

Щоб розв'язати цю задачу, Релей порівняв енергії сферичної краплі і деформованої, яка має форму витягнутого сфероїда [22–24] (див. рис. 2.9). Потенціальну енергію зарядженої краплі Релей записав у вигляді

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

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

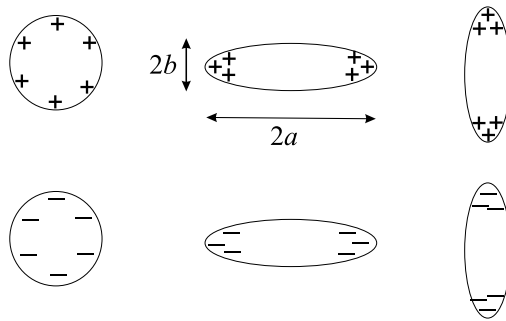


Рис. 2.9. Якісна схема деформації зарядженої сферичної краплі у витягнутий або сплюснений сфероїд. Схема деформації для ідеальної сфери не залежить від знака (однойменні заряди відштовхуються)

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

Ємність і площа поверхні сплюсненого еліпсоїда обертання – сфероїда ( $a = b > c$ ) дається виразами [35, 36]:

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

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

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

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

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

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

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

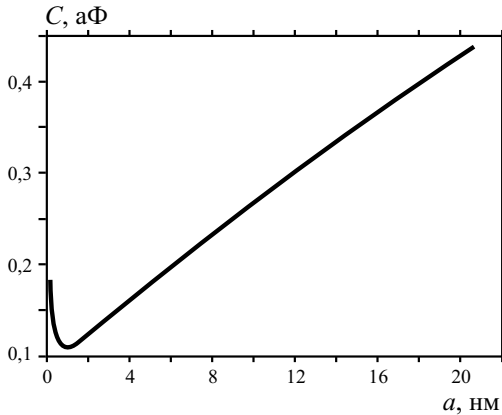


Рис. 2.10. Залежність ємності кластера-циліндра  $Au$  у вакуумі при зміні його форми від диска до нитки при фіксованому об'ємі  $1 \text{ нм}^3$ . Крайня ліва точка – ємність диска одноатомної товщини, крайня права – нитки атомного діаметру

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

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

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

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

де  $R$  – радіус сфери.

**Критерій Релея.** Для того щоб відповісти на запитання про стабільність зарядженої краплі, потрібно з'ясувати характер залежності (2.10) при малих значеннях ексцентриситету. Вираз (2.10)

необхідно розкласти у ряд за малим значенням параметра  $p \ll 1$ . Розклад залежності  $U(p)$  (2.10) до 4-го порядку за  $p$  виглядає так:

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

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

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

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

Це і є критерій Релея.

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

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

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

При  $Q > Q_R$  крапля є нестабільною

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

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

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

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

В [37] досліджували нестабільність більш ніж дворазово заряджених кластерів натрію. Кластери формували в газоагрегаційному джерелі, після чого багаторазово йонізували ексимерним лазером  $\text{ArF}$  (6,4 еВ). Йонізовані кластери нагрівали, щоб

для зменшити вплив процесів випаровування. У кінцевому мас-спектрі отримували стабільні кластери  $\text{Na}_N^{z+}$ , заряд яких  $z$  відповідає критичному «розміру»  $N_c$ . При  $z = 2, 3, 4, 5, 6$  і  $7$  кількість атомів  $N_c$  у критично зарядженному кластері відповідно складає 27, 64, 123, 208, 321 і 448.

Досліджено також розмірно-селективні пучки багаторазово заряджених кластерів золота. Йонізовані фрагменти кластерів, які зіткнулися з атомами інертного газу, аналізували за масою. Аналіз фрагментів з первинних кластерів у діапазоні від  $\text{Au}_9^{2+}$  до  $\text{Au}_{18}^{2+}$  продемонстрував такі закономірності:

розпад кластера на фракції є більш імовірним, ніж випаровування, якщо кластер містить парну кількість атомів;

зі зменшенням розміру початкового кластера ймовірність розпаду порівняно з імовірністю випаровування збільшується.

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

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

## 2.4. Застосування кластерних пучків

Взаємодія низько- і високоенергетичних кластерних пучків металів, напівпровідників і сплавів (стопів) з твердою поверхнею інтенсивно досліджується через широке прикладне застосування кластерних пучків у техніці. Переважно вони застосовуються для модифікації властивостей поверхні за рахунок осадження плівки або її обробки, а також під час отримання нових матеріалів. Цей інтерес зумовлений необхідністю отримання поверхні з певними властивостями у різних областях сучасної технології, включаючи мікроелектроніку, оптоелектронні пристрої, електрохімію, системи з великою пам'яттю, плазмові дисплеї. Головне застосування кластерних пучків пов'язано з отриманням матеріалів, зібраних

із кластерів, які характеризуються специфічними властивостями і утворюють один з дванадцяти існуючих типів наноструктур. Якщо мати на увазі процес зіткнення кластерів з поверхнею, що цікавість до нього пов'язана з трьома застосуваннями – для отримання наноплівки, нових матеріалів і обробки (очищення) поверхні.

*Осадження плівок.* За допомогою кластерних пучків можна виготовляти однорідні тонкі плівки різних матеріалів – металеві, діелектричні, напівпровідникові, органічні. У випадку використання низько енергетичних кластерів їх енергія в момент зіткнення з поверхнею визначається, переважно, масою атомів використаної для отримання кластерів речовини, типом газу-носія і умовами в лазерному джерелі кластерного пучка. Енергія кластерів у пучку складає 0,1...0,5 еВ на атом. У випадку використання високоенергетичних пучків кластерних йонів енергія останніх визначається електричним потенціалом, що прискорює йони. У цьому разі металеві кластери (Al, Co, Cu, Fe, Vо або Ti), що містять один заряд і від 103, 104 атомів, прискорюються в електричному полі до енергії 10 еВ на атом і осаджуються на поверхню. Експериментально встановлено, що морфологія плівки, що осаджується, значно залежить від кінетичної енергії кластерів, що падають на поверхню.

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

Плівки із нових матеріалів можна виготовляти також нанесенням на підкладку твердої матриці із інертного газу (наприклад, Ar і Kr) і наступного бомбардування її твердими кластерами. Ці матеріали є однорідними плівками з зануреними в них кластерами близьких розмірів (оскільки в пучку переважно стійкими є «магічні» кластери). Вони можуть бути фільтрами, оскільки кластери поглинають у певній смузі спектра). Спектральні характеристики

таких фільтрів залежать від сорту, розміру і щільності кластерів. У випадку прозорої матриці ці матеріали можуть застосовуватися як елементи оптоелектроніки. У процесі поглинання кластерів, як і у випадку поглинання атомів, можливе насичення, тому плівки, що розглядаються, можуть бути оптичними заслінками через їх нелінійну прозорість.

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

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

*Обробка поверхні.* Високоенергетичні кластерні пучки використовуються також для обробки поверхні. За допомогою високоенергетичних кластерів можна робити отвори в металевій фользі, формувати кратери на поверхні твердих тіл, чистити й згладжувати поверхню. Високоенергетичні пучки використовують також в літографії. У випадку створення дірок і формування кратерів кожний окремий кластер подібний малому снарядові. Роз-

мір зробленого кластером отвору залежить від його розміру й енергії. Чим більше енергія кластера, тим більший діаметр отвору. Тим самим можна керувати розміром і щільністю отворів у ситі. Однак, на відміну від атомних пучків (розміри отворених дефектів порівняні з розмірами цих атомів), розміри отворів від кластерних пучків істотно перевищують розміри кластерів. Якщо сфокусований пучок йонів Ga дозволяє створити на поверхні пляму діаметром 8 нм, то під дією швидких металевих кластерів розміром 10 нм у мікронній фользі утворюється отвір діаметром близько 1 мкм. Відмітимо, що механізми утворення настільки великих отворів досі залишаються невідомими. Як носії потоку енергії кластерні пучки застосовуються також для чищення поверхні. При цьому поверхневі атоми вибиваються швидкими кластерами.

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

## Розділ 3.

# Квантові стани в потенціальних ямах

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

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. 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.

### 3.1. Основні співвідношення

У класичній фізиці траєкторії руху електронів, як і всіх інших частинок, можна розрахувати за допомогою рівнянь Ньютона. Електрони мають масу спокою  $m_e$  і елементарний негативний заряд  $(-e)$ . У просторі, де діє електромагнітне поле, вони рухаються прискорено, а поза дією поля рух рівномірний і прямолінійний. У

будь-якому разі, задаючи початкову координату та імпульс, можна обчислити траєкторію. Так, за допомогою класичних рівнянь руху розраховують електронні траєкторії, наприклад, у кінескопі або магнетроні.

У квантовій механіці накладають обмеження на точність, з якою можна задати початкову координату та імпульс частинки. Якщо координата частинки відома з точністю  $\Delta x$ , то імпульс  $p$  частинки можна визначити не точніше, ніж

$$\Delta p \geq \hbar / \Delta x. \quad (3.1)$$

Це – співвідношення невизначеності Гейзенберга, з якого випливає, що якщо координату електрона  $x$  задати точно, то невизначеність імпульсу  $\Delta p$  буде значною.

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

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

$$p_n L = \pi \hbar n, \quad (3.2)$$

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

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m_e} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} n^2. \quad (3.3)$$

Характерно, що мінімальна енергія частинки, що знаходиться в ямі, не може дорівнювати нулю. Завжди є так звана енергія нульових коливань. Енергія першого рівня згідно з виразом (3.3) дорівнює

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2}, \quad (3.4)$$

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

## 3.2. Класифікація наноструктур

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

квантові ями (quantum wells, QWs);

квантові дроти (quantum wires та quantum well wires, QWWs);

квантові точки (quantum dots, QDs);

надґратки (superlattices, SLs);

двох та трьохбар'єрні резонансно-тунельні структури (double- and triple-barrier resonance-tunneling structures);

поодинокі квантова яма (single quantum well, SQW);

подвійна квантова яма (double quantum well);

антиточки (antidots);

дельта-леговані структури ( $\delta$ -doped structures);

квантові мікрорезонатори (quantum microcavities);

фотонні кристали (photonic crystals);

гетероструктури (heterostructures);

порожнисті напівпровідникові матеріали;

фулерени, нанокластери, нанотрубки, наноконтакти. . .

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

Реалізувати просторове обмеження руху електрона у напівпровіднику можна, виходячи з того факту, що енергетичний спектр напівпровідників складається з дозволених і заборонених енергетичних зон. Ці зони сформовані з дискретних рівнів атомів, що утворюють кристал. Найвищу енергетичну зону називають *зоною*

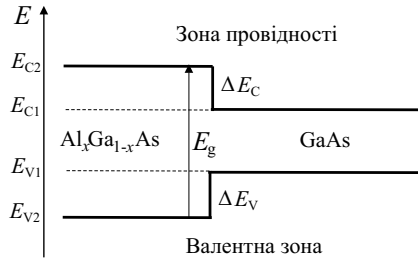


Рис. 3.1. Енергетичні зони на гетероструктурі.  $E_C$  та  $E_V$  – межі зони провідності і валентної зони,  $E_g$  – ширина забороненої зони. Електрон з енергією, меншою ніж  $E_{C2}$ , може перебувати лише праворуч від межі

провідності. Нижче від зони провідності розміщена валентна зона, а між ними лежить заборонена зона енергій. Ширина забороненої зони  $E_g$  для напівпровідників може змінюватись у межах від близьких до нуля значень ( $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ) до 5 еВ (алмаз).

Якщо привнести в контакт два напівпровідники з різними забороненими зонами, то отримаємо гетероструктуру (рис. 3.1). Для електронів, що рухаються у вузькозонному напівпровіднику і мають меншу енергію, межа відіграватиме роль потенціального бар'єра. Саме на тонких плівках бісмуту і напівпровідника  $\text{InSb}$  вперше спостерігалися ефекти розмірного квантування. Два гетеропереходи обмежують рух електрона з двох боків і утворюють потенціальну яму.

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

Напівпровідники  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  та  $\text{GaAs}$  мають однакові сталі кристалічної ґратки (тобто однакові відстані між атомами), але різні енергетичні щільності. Якщо шар  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  вирощено на шарі  $\text{GaAs}$ , то на зонній діаграмі цього гетеропереходу утворюються «сходинки»  $\Delta E_C$  і  $\Delta E_V$ , зображені на рис. 3.1. Найпростіший підхід до визначення  $\Delta E_C$  і  $\Delta E_V$  ґрунтується на використанні електронної спорідненості матеріалів (правило Андерсона):  $\Delta E_V = 0,04$  еВ.

Якщо два шари  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  вирощено на протилежних базових поверхнях шару  $\text{GaAs}$ , то на зонній діаграмі цієї гетероструктури утворюється квантова яма (рис. 3.2). Квантова яма у зоні провідності діє як захоплювач електронів, а квантова яма у валентній зоні діє як захоплювач дірок. Якщо квантові ями стають

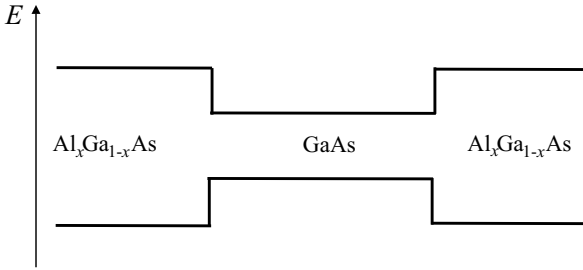


Рис. 3.2. Утворення квантової ями у структурі  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

досить вузькими (завширшки не більш як 10 нм), то відбувається квантування (тобто дискретизація) відповідних енергетичних рівнів захоплення носіїв заряду.

### 3.3. Одновимірні ями

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

Для прямокутної потенціальної ями (рис. 3.3, а) це стандартна квантово-механічна задача [38].

Рух частинки маси спокою  $M$  описується рівнянням Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (3.5)$$

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

$$\psi'' + k^2\psi = 0, \quad (3.6)$$

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

$$k = \frac{\sqrt{2ME}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}. \quad (3.7)$$

Загальний розв'язок рівняння (3.6) має вигляд

$$\psi_2 = A_2 \sin(kx + \delta), \quad (3.8)$$

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

В областях I і III рівняння Шредингера можна подати у формі

$$\psi'' - \kappa^2\psi = 0, \quad (3.9)$$

де

$$\kappa = \frac{\sqrt{2M(V_0 - E)}}{\hbar} = \frac{|p|}{\hbar}. \quad (3.10)$$

Розв'язок рівняння (3.9) (потенціальний бар'єр)

$$\psi_{1,3} = A_{1,3}e^{\kappa x} + B_{1,3}e^{-\kappa x}, \quad (3.11)$$

( $A_{1,3}$  і  $B_{1,3}$  – довільні сталі) містить дві частини: експоненційно спадну та експоненційно висхідну (рис. 3.3, б).

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

$$\psi_1 = Ae^{\kappa x} = Ae^{-\kappa|x|}, \quad x < 0, \quad (3.12)$$

$$\psi_3 = Be^{-\kappa(x-L)}, \quad x > L. \quad (3.13)$$

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

$$\text{tg } \delta = k/\kappa; \quad (3.14)$$

$$\text{tg}(kL + \delta) = -k/\kappa. \quad (3.15)$$

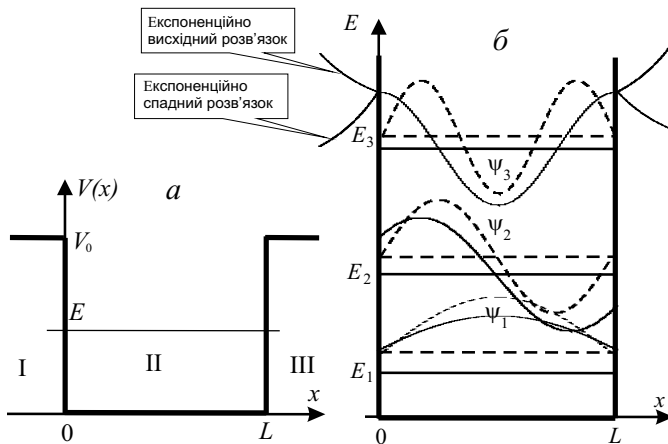


Рис. 3.3. Рух частинки в потенціальній ямі (а). Схематичне розміщення енергетичних рівнів та власні функції частинки в ямі скінченної глибини (суцільні лінії) та у нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі (штрихові лінії) (б)

Рівності (3.14) і (3.15) можна звести до вигляду

$$\sin \delta = k/k_0; \quad \sin(kL + \delta) = -k/k_0, \quad (3.16)$$

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

Виключаючи з рівняння (3.16) величину  $\delta$ , для обчислення власних значень дістанемо рівняння

$$k_n L = n\pi - 2 \arcsin(k_n/k_0), \quad (3.17)$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$  – цілі позитивні числа. Оскільки величина  $k > 0$ , а аргумент  $k/k_0 < 1$ , завжди можемо вважати, що  $\arcsin(k_n/k_0)$  лежить у межах від 0 до  $\pi/2$ . У загальному випадку рівняння (3.17) можна розв'язати графічно.

Розглянемо спочатку випадок  $V_0 \gg E$ , тобто, коли потенціальна яма обмежена нескінченно високими потенціальними стінками ( $k_n/k_0 = 0$ ). Тоді з рівняння (3.17) знаходимо

$$k_n = n\pi/L. \quad (3.18)$$

Звідси для енергії  $E_n$  (власні значення) і для відповідної хвильової функції (власні функції) отримаємо (3.3) і

$$\psi_n = A_n \sin(\pi n x/L). \quad (3.19)$$

У цьому разі фаза  $\delta$  згідно з (3.16) обертається на нуль, а вираз для хвильової функції (3.19) дійсний всередині потенціальної ями. В потенціальному бар'єрі  $\psi_n$  перетворюється на нуль при  $\kappa \rightarrow 0$ . Коефіцієнт  $A_n$  можна визначити з умови нормування

$$\int_0^L \psi_n^2 dx = A_n^2 L/2 = 1. \quad (3.20)$$

Звідси знаходимо власні функції

$$\int_0^L \psi_{n'} \psi_n dx = 0, \quad n' \neq n, \quad (3.21)$$

які задовольняють також умові ортонормованості.

Рішення хвильового рівняння зображені на рис. 3.3, б. Вони подібні до відомих розв'язків для коливань струни, що утворюють стоячі хвилі. Випадок  $n = 1$  відповідає основному тону, випадок  $n = 2$  – першій гармоніці і т. д.

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

*Неперервний спектр* розглянемо на прикладі вільного руху частинок. У найпростішому одновимірному випадку, коли на всьому інтервалі змінення координати  $x$  ( $-\infty < x < \infty$ ) потенціальна енергія обертається на нуль ( $V = 0$ ), рівняння Шредінгера має вигляд (3.6), (3.7). Розв'язок його

$$\psi = Ae^{-ikx} + Be^{-ikx}. \quad (3.22)$$

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

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

$$\psi = Ae^{ikx}. \quad (3.23)$$

Неважко упевнитися, що інтеграл

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

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

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

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

$$\psi(x) = \psi(x + L) \quad (3.24)$$

або

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

звідки

$$e^{ikL} = 1 \Rightarrow k = 2\pi n/L = p/\hbar. \quad (3.25)$$

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

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.26)$$

Тоді для спектра енергії (вільний рух) згідно (3.18) отримаємо

$$E_n = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} n^2. \quad (3.27)$$

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

$$\psi_n = L^{-1/2} \exp\{i2\pi nx/L\}. \quad (3.28)$$

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

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_{n'} \psi_n dx = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{i2\pi(n-n')x/L} dx = \frac{\sin\{\pi(n-n')\}}{\pi(n-n')} = \delta_{nn'}. \quad (3.29)$$

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

**Параболічний потенціал.** Розглянемо потенціал вигляду

$$V(x) = \frac{1}{2} K x^2. \quad (3.30)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \psi(x)'' + \frac{1}{2} K x^2 \psi(x) = E \psi(x). \quad (3.31)$$

Введенням безрозмірних координат

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

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

$$\psi(\bar{x})'' + (2\bar{E} - \bar{x}^2)\psi(\bar{x}) = 0. \quad (3.32)$$

Бачимо, що при великих  $x$  першим доданком у дужках можна нехтувати, тоді асимптотичним розв'язком рівняння (3.32) є

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

Зважаючи на обмеженість хвильової функції, шукаємо розв'язок рівняння (3.32) підстановкою

$$\psi(\bar{x}) = \exp(\pm \bar{x}^2/2) u(\bar{x}). \quad (3.33)$$

При цьому отримуємо рівняння Ерміта

$$u(\bar{x})'' - 2\bar{x}u(\bar{x})' + (2\bar{E} - 1)u(\bar{x}) = 0. \quad (3.34)$$

Рівняння (3.34) має розв'язки  $u_n(\bar{x})$  лише тоді, коли  $(2\bar{E} - 1)$  є парним цілим числом, тобто

$$E_{n+1} = \hbar\omega_0(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.35)$$

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

$$\psi_{n+1}(x) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} \left(\frac{M\omega_0}{\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{M\omega_0 x^2}{2\hbar}\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{M\omega_0}{\hbar}}\right), \quad (3.36)$$

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

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

Кілька найнижчих рівнів енергії та відповідні власні функції наведено на рис. 3.4. Видно, що для  $n = 0$  (перший енергетичний рівень) щільність імовірності

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

є Гауссовою функцією.

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

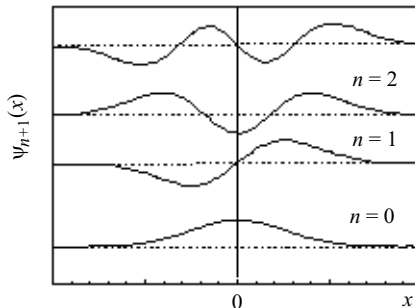


Рис. 3.4. Власні функції для частинки у параболічній потенціальній ямі

### 3.4. Яма-паралелепіпед

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

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(x, y, z) \right\} \Psi(x, y, z) = \varepsilon_p \Psi(x, y, z). \quad (3.37)$$

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

$$V(x, y, z) = U_0 \theta(x \pm L_x/2) \theta(y \pm L_y/2) \theta(z \pm L_z/2), \quad (3.38)$$

де за початок координат обрано центр ями, ступінчаста функція  $\theta(\xi \pm L_\xi/2)$  дорівнює одиниці на проміжку  $-L_{x,y,z}/2 < x, y, z < +L_{x,y,z}/2$  і нулю зовні ями. Рівняння Шредингера в декартових координатах дає змогу розділити змінні, тому розв'язок (3.37) шукаємо у вигляді

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z). \quad (3.39)$$

Тоді, враховуючи (3.38), (3.39),

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

а також подаючи  $\varepsilon_p$  як суму  $\varepsilon_p = \varepsilon_j + \varepsilon_s + \varepsilon_i$ , з рівняння (3.37) отримуємо три ідентичних рівняння для кожної із компонент, наприклад для  $z$  компоненти

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left[ \psi(x)\psi(y) \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} \right] + \psi(x)\psi(y)V(x, y, z)\psi(z) = \psi(x)\psi(y)\varepsilon_i \psi(z). \quad (3.40)$$

При скороченні на  $\psi(x)\psi(y)$  рівняння (3.40) набуває вигляду

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} + U_0 \theta(z \pm L_z/2) \psi(z) = \varepsilon_i \psi(z), \quad (3.41)$$

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

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

Граничні умови далеко від ребер і кутів приводять до рівняння (3.17). Розв'язок рівняння (3.17) дозволяє визначити компоненти хвильових векторів. Щоб відрізнити реальні рівні від віртуальних, у квантових точках різної форми необхідно ввести критерій

$$k_\alpha/k_0 < 1, \quad \alpha \equiv j, s, i. \quad (3.42)$$

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

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

Використовуючи теорію збурень [39], розв'язок рівнянь (3.17) можна звести до розв'язку для нескінченно глибокої ями. Для цього  $k_\alpha$  подамо у вигляді

$$k_\alpha = k_\alpha^\infty + \Delta k_\alpha, \quad \xi \equiv |\Delta k_\alpha/k_\alpha^\infty| \ll 1, \quad (3.43)$$

де  $k_\alpha^\infty = \pi\alpha/L_x$  – розв'язок, який відповідає  $k_0 \rightarrow \infty$ . Підставляючи вираз (3.43) в (3.17), для куба з ребром  $L_x = L_y = L_z \equiv a$  отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{(k_\alpha^\infty + \Delta k_\alpha)a}{2} - \frac{\alpha\pi}{2} &= \arcsin \left( \frac{k_\alpha^\infty + \Delta k_\alpha}{k_0} \right); \\ \sin \left( \frac{\pi\alpha}{2} - \frac{\pi\alpha a}{2a} - \frac{\Delta k_\alpha a}{2} \right) &= \frac{k_\alpha^\infty + \Delta k_\alpha}{k_0}. \end{aligned}$$

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

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

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

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

Розклавши праву частину в ряд Тейлора

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

та обмежившись доданками нульового порядку, 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 вираз (3.43) в (3.17) у першому наближенні  $\xi = -2/(ak_0)$ , спектр для кластера-куба наближено визначимо як

$$\varepsilon_p = U_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2} [1 + 2\xi + O(\xi^2)] (j^2 + s^2 + i^2). \quad (3.44)$$

Другий альтернативний вираз безпосередньо витікає з виразу (3.17). За умови (3.42), щоб визначити  $k_\alpha$ , можна обійтись без застосування теорії збурень, безпосередньо розклавши ліву частину виразу

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

у ряд Тейлора, обмежившись при цьому лише першим доданком:

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

Спектр у цьому разі

$$\varepsilon_p \simeq U_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M} \left(\frac{k_0}{2 + ak_0}\right)^2 (j^2 + s^2 + i^2). \quad (3.45)$$

### 3.5. Сферично-симетрична яма

Якщо яма є сферою радіусом  $R$ , то зручно скористатися сферичними координатами (див., наприклад, [16]). Використовуючи сферично-симетричний потенціал  $V(r)$ , який залежить лише від модуля радіуса-вектора  $r = |\mathbf{r}|$ , проведеного з центра сфери, вважаючи

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \psi(r)Y(\vartheta, \varphi), \quad (3.46)$$

можна розділити змінні рівняння Шредінгера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(r) \right\} \Psi(r, \vartheta, \varphi) = \varepsilon_p \Psi(r, \vartheta, \varphi) \quad (3.47)$$

на радіальну і кутову складові. Для цього розділимо обидві частини (3.47) на  $\Psi$  і врахуємо явний вигляд оператора Лапласа  $\nabla^2$

у сферичних координатах:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\psi(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) + \frac{2Mr^2}{\hbar^2} [\varepsilon_p - V(r)] = \\ = - \frac{1}{Y(\vartheta, \varphi)} \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Ліва частина (3.48) залежить лише від  $r$ , а права – лише від  $\vartheta$  і  $\varphi$ , звідки випливає, що вони мають дорівнювати деякій сталій  $\lambda$ . Отже, з виразу (3.48) отримуємо радіальне хвильове рівняння

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) + \left\{ \frac{2M}{\hbar^2} [\varepsilon_p - V(r)] - \frac{\lambda}{r^2} \right\} \psi(r) = 0 \quad (3.49)$$

і кутове рівняння

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + \lambda Y(\vartheta, \varphi) = 0. \quad (3.50)$$

Розв'язком хвильового рівняння є сферична функція

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = A_{lm} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad (3.51)$$

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

Дозволені значення енергії повністю визначаються радіальним рівнянням Шредингера (3.49), яке не залежить від  $m$ . Кожному значенню енергії відповідає стільки незалежних хвильових функцій, скільки при даному  $l$  є можливих значень магнітного квантового числа, тому в цьому випадку енергія окрім виродження за спіном має  $(2l+1)$ -разове виродження за магнітним квантовим числом  $m$ .

Якщо у вираз (3.49) підставити  $\psi(r) = \chi(r)/r$  і врахувати, що оператор

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

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

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} + \left[ V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2} \right] \chi(r) = \varepsilon_p \chi(r). \quad (3.52)$$

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

$$k_{nl} \frac{j_l'(k_{nl}R)}{j_l(k_{nl}R)} = i\kappa_{nl} \frac{h_l^{(1)'}(i\kappa_{nl}R)}{h_l^{(1)}(i\kappa_{nl}R)}, \quad (3.53)$$

де  $k = \sqrt{k_0^2 - \kappa_{nl}^2}$ ,  $\hbar k_0 = \sqrt{2m|U_0|}$ ,  $\hbar\kappa_{nl} = \sqrt{2m|\varepsilon_{nl}|}$ ,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $h_l^{(1)}$  і  $j_l$  – сферичні функції  $l$ -го порядку Ханкеля першого роду і Бесселя (штрихом позначено похідну за всім аргументом);  $\varepsilon_{nl} \equiv \varepsilon_p$  – енергетичний спектр;  $n$  – радіальне квантове число ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), яке нумерує корені рівняння (3.53) для заданого значення  $l$ . З рівняння (3.53) неважко отримати рівні енергії зв'язаних станів:  $\varepsilon_p = U_0 + \hbar^2 k_{nl}^2 / (2M) < 0$ .

Для потенціального профілю з нескінченно високими стінками рівняння (3.49) набирає вигляду

$$j_l(k_{nl}^\infty R) = 0. \quad (3.54)$$

### 3.6. Яма-циліндр

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

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + U_0\theta(\rho - R)\theta(z \pm H/2) \right\} \Psi(\rho, \varphi, z) = \varepsilon_p \Psi(\rho, \varphi, z), \quad (3.55)$$

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

Добуток ступінчастих функцій означає відмінність від нуля потенціальної енергії тільки всередині ями-циліндра. Розв'язок рівняння (3.55) простіше шукати (див., наприклад [16]) у вигляді

$$\Psi(\rho, \varphi, z) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} u(\rho) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \psi(z). \quad (3.56)$$

Нехтуючи областями поблизу ребер основи, де зшивання хвильових функцій всередині й поза ямою неможливе (аналогічна

проблема виникає і при розрахунку спектра в кубічній ямі), запишемо

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\parallel}. \quad (3.57)$$

Тоді змінні в рівнянні (3.55) розділяються, і треба окремо розв'язувати два рівняння: для радіального і подовжнього руху. Для радіальної хвильової функції ( $\varepsilon_{\perp} = U_0 + \hbar^2 k_{\perp}^2 / (2M)$ ) рівняння має вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} + \left[ \frac{m^2 - 1/4}{\rho^2} + U_0 \theta(\rho - R) \right] u(\rho) = \varepsilon_{\perp} u(\rho), \quad (3.58)$$

а для подовжньої ( $\varepsilon_{\parallel} = U_0 + \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2M$ ) – (3.41), де  $L \rightarrow H$ .

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

$$k_{nm} \frac{I'_m(k_{nm}R)}{I_m(k_{nm}R)} = \varkappa_{nm} \frac{K'_m(\varkappa_{nm}R)}{K_m(\varkappa_{nm}R)}, \quad (3.59)$$

де  $k_{nm} = \sqrt{k_0^2 - \varkappa_{nm}^2}$ ,  $\hbar k_0 = \sqrt{2M|U_0|}$ ,  $I_m$  – функція Бесселя,  $K_m$  – функція Макдональда,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  (азимутальне квантове число), головне квантове число  $n = 1, 2, 3, \dots$  нумерує корені рівняння (3.59) для заданого значення  $m$ . Розв'язавши рівняння (3.59), можна визначити енергії частинкового спектра.

Скористаємося теорією збурень:

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

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

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

Поправка першого порядку має вигляд

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

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

Квантування компоненти хвильового вектора вздовж осі циліндра ( $k_{\parallel} \rightarrow k_i$ ) визначають з рівняння (3.17). Спектр частинок у ямі дископодібної форми розраховують за виразом (3.57). Слід зазначити, що для ферміонів крім виродження за спіном в цьому випадку також має місце дворазове виродження за знаком індексу  $m$ , оскільки  $k_{n,m} = k_{n,-m}$ .

### 3.7. Густина станів

Найважливішою характеристикою електронної системи нарівні з її законом дисперсії є густина станів, тобто кількість станів в одиничному інтервалі енергії. Оскільки електрони підкоряються принципу Паулі, то густина станів визначає ту максимальну кількість електронів, яка може розміститися в цьому інтервалі енергії. Розподіл електронів за енергіями визначає їх властивості. Основне питання тут полягає в тому, наскільки мають відрізнятися імпульси двох електронів, щоб вони могли вважатися такими, що належать до різних квантових станів і не підкоряються принципу Паулі. Нехай розмір зразка уздовж осі  $x$  дорівнює  $L_x$ . Із співвідношення невизначеності (3.1) випливає, що різними можуть вважатися стани із значеннями імпульсу, які відрізняються на  $2\pi\hbar/L_x$ . Аналогічні міркування стосуються й інших напрямків, в яких електрони рухаються як вільні.

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

$$Z(E) = \frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z L_x L_y L_z}{(2\pi\hbar)^3} \equiv \frac{\Omega_p(E)\Omega}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (3.60)$$

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

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

$$D_{3D}(E) = \frac{2}{\Omega} \frac{dZ(E)}{dE} = \frac{2^{1/2} m_e^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}. \quad (3.61)$$

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

$$Z(E) = \frac{m_e(E - E_i)S}{(2\pi\hbar)^2}, \quad (3.62)$$

де  $S$  – площа зразка.

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

$$D_{2D}(E) = \frac{2}{S} \sum_i \frac{dZ(E_i)}{dE} = \frac{m_e}{\pi\hbar} \sum_i 1. \quad (3.63)$$

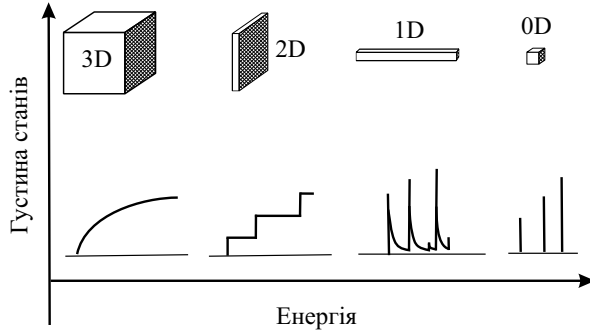


Рис. 3.5. Густина станів  $D(E)$  для носіїв заряду з різною розмірністю

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

$$Z(E) = \frac{\sqrt{2m_e(E - E_i)}L}{\pi\hbar}, \quad (3.64)$$

і густина станів на одиницю довжини

$$D_{1D}(E) = \frac{2}{L} \sum_i \frac{dZ(E_i)}{dE} = \frac{m_e}{\pi\hbar} \sum_i \frac{1}{\sqrt{E - E_i}}, \quad (3.65)$$

де  $E \geq E_i$ .

Для квантової точки (0D)

$$D_{0D}(E) = 2 \sum_i \delta_D(E - E_i), \quad (3.66)$$

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

Функції густини станів для всіх структур схематично зображено на рис. 3.5. З рисунку видно, що вони мають якісно різний характер. У тривимірній структурі густина станів монотонно зростає із зростанням енергії, у двовимірній – має вигляд горизонтальних сходинок, у квантових нитках – необмежено зростає щоразу, коли ми наближаємося *зверху* (по шкалі енергій) до енергії чергового квантового рівня, а для квантових точок – набирає вигляду набору дельта-функцій.

## Розділ 4.

# 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 функціоналу густини (МФГ) [40–42]. 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 потенціалу.

## 4.1. Концепція Хоенберга–Кона–Мерміна

В своїй піонерській роботі Хоенберг і Кон показали [43], що енергія основного стану системи з  $N_e$  електронів в зовнішньому полі з потенціалом  $v(\mathbf{r})$  є функціоналом неоднорідної концентрації електронів  $n_e(\mathbf{r})$ . Цей функціонал може бути представлений у вигляді

$$E_v[n_e] = - \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n_e], \quad (4.1)$$

де  $G[n_e]$  є універсальним функціоналом від  $n_e(\mathbf{r})$ . Універсальність функціонала  $G[n_e]$  означає відсутність у нього явної залежності від зовнішнього поля  $v(\mathbf{r})$  (це поле формується іонами металу). Умовою мінімуму функціонала (4.1) при фіксованому числі електронів

$$\int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) = N_e \quad (4.2)$$

є рівняння Ейлера – Лагранжа:

$$\mu_e = \frac{\delta E_v[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}, \quad (4.3)$$

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

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi e [n_e(\mathbf{r}) - Z n_i(\mathbf{r})], \quad (4.4)$$

де  $n_i(\mathbf{r})$  – концентрація іонів (концентрація позитивного заряду дорівнює концентрації іонів, помноженій на валентність  $Z$ ), які створюють потенціал  $v(\mathbf{r})$ ,  $e$  – елементарний позитивний заряд. Тоді (4.3) можна представити у вигляді

$$\mu_e = e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}. \quad (4.5)$$

Рівняння (4.4) і (4.5) дозволяють визначити рівноважний розподіл густини  $n_e(\mathbf{r})$  і забезпечують самоузгодження для кулонівського потенціалу  $\phi(\mathbf{r})$ .

Узагальнення теореми Хоенберга – Кона для ненульових температур проведено Д. Мермінім [44]. Він показав, що у великому канонічному ансамблі за даної температури  $T$  розподіл густини  $n_e(\mathbf{r})$  при заданих  $v(\mathbf{r})$  і  $\mu_e$  визначається мінімумом термодинамічного функціоналу

$$\Omega_{v-\mu_e}[n_e] = - \int d\mathbf{r} \{v(\mathbf{r}) - \mu_e\} n_e(\mathbf{r}) + F[n_e], \quad (4.6)$$

де функціонал вільної енергії неоднорідного електронного газу системи  $F[n_e] = E[n_e] - TS[n_e]$  не залежить від  $\phi(\mathbf{r})$  явно,  $S[n_e]$  – функціонал ентропії електронної підсистеми. Подальша процедура знаходження  $n_e(\mathbf{r})$  з умови мінімуму  $\Omega[n_e]$  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  $\Psi$ , або концентрації частинок. У першому випадку приходиться оперувати з  $3N_e$  змінними, а в другому – з  $n_e(\mathbf{r})$ , 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  $n_e(\mathbf{r})$ , а не до  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ . Ефективність МФГ пов'язана з наявністю цілого ряду вдалих наближень для  $G[n_e]$ , що достатньо прості, проте забезпечують необхідну точність обчислень.

У виразі (4.1)  $G$  є сумою кінетичної, обмінної (exchange) і кореляційної (correlation) енергій квазіоднорідного електронного газу концентрації  $n_e(\mathbf{r})$ , що у наближенні локальної густини можна записати як

$$G[n_e] = \int g(n_e) d\mathbf{r}, \quad (4.7)$$

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

$$\varepsilon_J = \varepsilon_t + \varepsilon_{\text{ex}} + \varepsilon_{\text{cor}}. \quad (4.8)$$

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

Внесок від кінетичної й обмінної енергій виродженого електронного газу [38–41] записується як

$$\varepsilon_t = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{10} k_F^2, \quad \varepsilon_{\text{ex}} = -\frac{3e^2}{4\pi} k_F, \quad (4.9)$$

де  $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$ .

Наведемо отримання виразів (4.9).

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

$$dZ = 2V \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (4.10)$$

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:

$$N_e = \int_0^{p_F} dZ. \quad (4.11)$$

В результаті маємо

$$p_F \equiv \hbar k_F = \hbar (3\pi^2 n_e)^{1/3}, \quad (4.12)$$

де  $n_e = N_e/V$ .

Кінетична енергія електронної рідини на один електрон дорівнює

$$\varepsilon_t = \frac{1}{N_e} \int_0^{p_F} dZ \frac{p^2}{2m}. \quad (4.13)$$

Використовуючи (4.12), отримаємо перший з виразів (4.9).

При розрахунку обмінної енергії необхідно нагадати, що для однорідного електронного газу класична (електростатична) сумарна кулонівська енергія дорівнює нулю через наявність у метали 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 фермі-дірки 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 [46]:

$$g(r) = 1 - \frac{9}{2} \left[ \frac{j_1(k_F r)}{k_F r} \right]^2, \quad j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}. \quad (4.14)$$

Тоді

$$\varepsilon_{ex} = \frac{1}{N_e} \frac{e^2}{2} \int_0^\infty dr \frac{n[g(r) - 1]}{r}. \quad (4.15)$$

В результаті інтегрування маємо другий з виразів (4.9).

Кореляційний внесок обчислювався багатьма авторами [40]. В однорідному випадку для металеві густини значення  $\varepsilon_{cor}$  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 Хюенберга і Кона розглянута апроксимація для системи, густина

якої мало змінюється на відстанях близько  $k_F^{-1}$ , де  $k_F(n_e(\mathbf{r}))$  – залежне від координати хвильове число фермієвського електрона. Таке «квазіоднорідне» наближення справедливе, якщо виконуються нерівності

$$\left| \frac{\nabla n_e(\mathbf{r})}{n_e(\mathbf{r})} \right|, \quad \left| \frac{\nabla^2 n_e(\mathbf{r})}{\nabla n_e(\mathbf{r})} \right| \ll k_F(n_e(\mathbf{r})). \quad (4.16)$$

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

$$G[n_e] = \int d\mathbf{r} \left[ g + g_2^{(2)} |\nabla n_e|^2 + g_4^{(2)} (\nabla^2 n_e)^2 + \right. \\ \left. + g_4^{(3)} \nabla^2 n_e |\nabla n_e|^2 + g_4^{(4)} |\nabla n_e|^4 + \dots \right], \quad (4.17)$$

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

$$g_2 = \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{72n_e(r)}. \quad (4.18)$$

Всі інші виписані градієнтні доданки в (4.17) остаточно визначені Ходжем [51]. При проведенні якісних оцінок поведження характеристик поверхні, в принципі, можна обмежитися першою градієнтною поправкою.

## 4.2. 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 [52]. Перший з них полягає у розв'язанні рівнянь Ейлера – Лагранжа.

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

$$L = \frac{e}{2} \phi(\mathbf{r}) [n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] + g(n_e) + g_2 |\nabla n_e|^2 - \mu_e n_e - \mu_i n_i, \quad (4.19)$$

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

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

впливають шукані рівняння:

$$\mu_e = +e\phi(\mathbf{r}) + \frac{\partial g}{\partial n_e} + \frac{\partial g_2}{\partial n_e} (\nabla n_e)^2 - 2g_2 \left( \nabla^2 n_e + \frac{2}{r} \nabla n_e \right), \quad (4.20)$$

$$\mu_i = -eZ\phi(\mathbf{r}). \quad (4.21)$$

Інший шлях рішення задачі зводиться до мінімізації хартрі-фоківської енергії. З умови мінімуму енергії за аналогією з (4.5) отримуємо рівняння

$$\mu_e = e\phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})}, \quad (4.22)$$

де

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (4.23)$$

– обмінно-кореляційний потенціал (енергія),  $E_{xc} = E_{ex} + E_{cor}$ , а  $T_s$  – кінетична енергія невзаємодіючого електронного газу.

Рівняння (4.20) і (4.22) слід розв'язувати разом з рівнянням Пуассона (4.4). В квантовомеханічній версії це аналогічно самоузгодженому розв'язку системи одночастинкових рівнянь

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_j(\mathbf{r}) + v_{eff}(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (4.24)$$

де

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

Ці рівняння разом з (4.4) утворюють систему так званих рівнянь Кона–Шема [53]. Їх розв'язок дає набагато більш детальну та істинну інформацію, ніж (4.22), однак є громіздким, тому при дослідженні поверхневих властивостей рідких металів використовують наближення, які базуються на модернізованому методі Томаса–Фермі. Точний розв'язок (4.20) неможливий, оскільки неможливо встановити весь градієнтний ряд, тому звичайно обмежуються другим або четвертим порядком розкладання. У випадку розв'язання (4.24) кінетична енергія електронів завжди враховується точно.

### 4.3. Моделі металу

**Функціонал густини** [55]. Енергія основного стану  $E$  і електронна концентрація  $n_e(\mathbf{r})$  системи електронів і ядер може бути знайдена

самоузгодженим розв'язанням рівнянь Кона–Шема

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u([n_e]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n_e]; \mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (4.25)$$

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \theta(\mu - \varepsilon_j), \quad (4.26)$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \langle \psi_j | \nabla^2 | \psi_j \rangle \theta(\mu - \varepsilon_j) + \int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + \\ + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n_e(\mathbf{r}) u([n_e]; \mathbf{r}) + E_{xc}[n_e] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{e^2 \tilde{Z}_\alpha \tilde{Z}_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (4.27)$$

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

$$v(\mathbf{r}) = - \sum_\alpha \frac{e^2 \tilde{Z}_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad (4.28)$$

$$u([n_e]; \mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (4.29)$$

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

**Псевдопотенціал** [56–58]. Завдяки переходу до функціоналу густини, багатоелектронна задача зводиться до одноелектронної. Подальше спрощення досягається введенням псевдопотенціалу. Валентні кон-шемівські орбіталі, що мають вузли, зумовлені ортогональністю до сильно локалізованих хвильових функцій внутрішніх станів, замінюються валентними псевдоорбіталами, ідентичними істинним орбіталам зовні остова, і швидко загасаючими всередині нього. Тоді потенціал зовнішнього поля  $v(\mathbf{r})$  в (4.28) можна замінити електрон-іонним псевдопотенціалом

$$\sum_\alpha \left[ \frac{-eZ_\alpha}{r} + p_\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) \right], \quad (4.30)$$

де  $p_\alpha(r)$  – його короткодійуча відштовхувальна компонента. Тепер валентність  $Z_\alpha$  замінює заряд ядра  $\tilde{Z}_\alpha$  в (4.27), і роль остова в (4.25)–(4.27) значно знижується.

В найпростішому випадку за версією Ашкрофта

$$p(r) = \begin{cases} +Ze/r, & (r < r_c) \\ 0, & (r > r_c) \end{cases} \quad (4.31)$$

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

$$n_+(\mathbf{r}) = \bar{n}_e \theta(\mathbf{r}), \quad (4.32)$$

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

$$\bar{n}_e \Omega = N_e, \quad (4.33)$$

$N_e$  – кількість валентних електронів у нейтральній системі. Потенціал (4.28) або (4.30) варто замінити на

$$- \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (4.34)$$

а останній доданок у (4.27) – на

$$\frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n_+(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (4.35)$$

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 металеві поверхні [54].

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 (4.8)–(4.9) повинна бути мінімальною стосовно  $r_s$ :

$$\left. \frac{d\varepsilon_J}{dr_s} \right|_{r_s^*} = 0. \quad (4.36)$$

Мінімум досягається при значенні  $r_s^* = 4,1a_0$ , близькому до Na ( $r_s^* = 3,99a_0$ ). Для інших концентрацій модель желе призводить до такої патології, як негативна поверхнева енергія для Al ( $r_s = 2,07a_0$ ), так і до негативного модулю стискання для Cs ( $r_s = 5,63a_0$ ). 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** [55]. Взяти за основу функціонал моделі желе

$$E_J[n_e] = T_s[n_e] + E_{xc}[n_e] + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[n_e(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})][n_e(\mathbf{r}') - n_+(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (4.37)$$

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

$$\frac{e^2}{2} \sum_{\alpha, \beta; \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n_+(\mathbf{r})n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (4.38)$$

яка не впливає на концентрацію електронів. Другий –

$$\int d\mathbf{r} \delta v(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}), \quad (4.39)$$

$$\delta v(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{\alpha} \left[ \frac{-Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + p_\alpha (|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) \right] + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (4.40)$$

Недоліки такої процедури:

вимога точної конфігурації іонів не виконується;

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

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:

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \frac{e^2}{Z} \int_0^{r_0} dr 4\pi r^2 \bar{n}_e \delta v(r) = -\frac{3}{10} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} + \langle p \rangle_{\text{WS}}, \quad (4.41)$$

$$\langle p \rangle_{\text{WS}} = \frac{a}{r_s^3}. \quad (4.42)$$

Отже, енергетичний функціонал стабільного желе має вигляд

$$E_{\text{SJ}}[n_e] = E_{\text{J}}[n_e] - \frac{3}{5} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} \int d\mathbf{r} n_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}). \quad (4.43)$$

Об'ємна енергія на один електрон

$$\varepsilon_{\text{SJ}} = \varepsilon_{\text{J}} - \frac{9}{10} \frac{e^2 Z^{2/3}}{r_s} + \frac{a}{r_s^3}, \quad (4.44)$$

а параметр відштовхування  $a$  фіксується умовою стабільності:

$$\left. \frac{d\varepsilon_{\text{SJ}}}{dr_s} \right|_{r_s^*} = 0, \quad (4.45)$$

$$a = \left[ \frac{1}{3} r_s^4 \frac{d\varepsilon_J}{dr_s} + \frac{3}{10} e^2 Z^{2/3} r_s^2 \right]_{r_s^*} \quad (4.46)$$

і тому є функцією  $Z$  і  $r_s^*$ .

Підставляючи (4.46) у (4.41) і (4.42), отримуємо для потенціалу

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_J}{dr_s} \Big|_{r_s^*}. \quad (4.47)$$

Він не залежить від  $Z$  і дорівнює нулю при  $r_s^* = 4,1 a_0$ . Електронна концентрація  $n_e(\mathbf{r})$  попередньої моделі желе збурюється зовнішнім потенціалом  $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(\mathbf{r})$ , постійним всередині фону і рівним нулю зовні. Його величина позитивна при  $r_s^* > 4,1 a_0$  і негативна при  $r_s^* < 4,1 a_0$ . Як випливає з (4.43), поверхневі властивості стабільного желе залежать тільки від  $r_s^*$ , в той час як об'ємні залежать також і від  $Z$ .

Останні формули доцільно записати в еквівалентному вигляді:

$$\bar{\varepsilon}_{\text{SJ}} = \bar{\varepsilon}_J + \Delta \bar{\varepsilon}, \quad (4.48)$$

де

$$\Delta \bar{\varepsilon} = \varepsilon_M(\bar{n}_e) + \bar{w}_R(\bar{n}_e, r_c), \quad \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \bar{n}_e \frac{\partial \Delta \bar{\varepsilon}}{\partial \bar{n}_e} = \tilde{\varepsilon} + \varepsilon_M + \bar{w}_R. \quad (4.49)$$

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

$$\tilde{\varepsilon} = -\frac{2}{3} \varepsilon_M. \quad (4.50)$$

## 4.4. Характеристики поверхні

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

За визначенням,  $W_e$  – мінімальна робота, необхідна для видалення електрона з металу (рис. 4.1). Її можна представити у

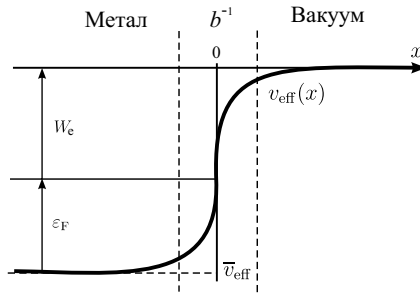


Рис. 4.1. Енергетична діаграма напівнескінченного металу

вигляді поверхневої й об'ємної складових для системи з неперервним спектром, яка складається з великого числа частинок:

$$W_e \equiv -\mu_e = -e\bar{\phi} - \frac{\partial g(\bar{n}_e)}{\partial \bar{n}_e} \equiv -\bar{v}_{\text{eff}} - \epsilon_F, \quad (4.51)$$

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  $\sigma$  – це незворотна робота при  $T = 0$  з поділу металу (наприклад, на дві частини) вздовж деякої площини, що приходить на одиницю площі утворених поверхонь. Якщо обидва фрагменти еквівалентні, то

$$\sigma = \frac{1}{2A} [2E' - E], \quad (4.52)$$

де  $A$  – площа розділу,  $E'$  і  $E$  – енергії фрагментів і початкового зразка, відповідно (рис. 4.2).

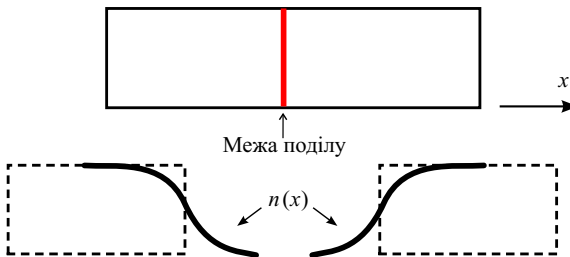


Рис. 4.2. Схема визначення поверхневої енергії

Поверхневий натяг (або стрес) визначається як *зворотна* робота із зміни вже існуючої поверхні на одиницю [59, 60]

$$\tau = \sigma + A \frac{d\sigma}{dA}. \quad (4.53)$$

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  $\sigma$  (для  $r_s < 2 a_0$ ), так і модуля стискання  $B$  (для  $r_s > 6 a_0$ ). У цьому сенсі її ще називають моделлю **нестабільного желе (НСЖ)**. Педью із співавт. запропонували модель **стабільного желе (СЖ)**, таку ж просту, як і попередня, але доповнили її введенням псевдопотенціальної поправки. На рис. 4.3 наведені результати самоузгоджених обчислень властивостей полікристалів цієї моделі у версії Кона–Шема [61, 62].

## 4.5. Аналітичне розкладання енергії

Рівняння Ейлера–Лагранжа чисельно розв'язати дуже складно, тому мінімум  $E[n_e(x)]$  простіше шукати на деякій обмеженій множині пробних функцій. Добре відомо, що при використанні прямого варіаційного методу головним є правильний вибір якісного

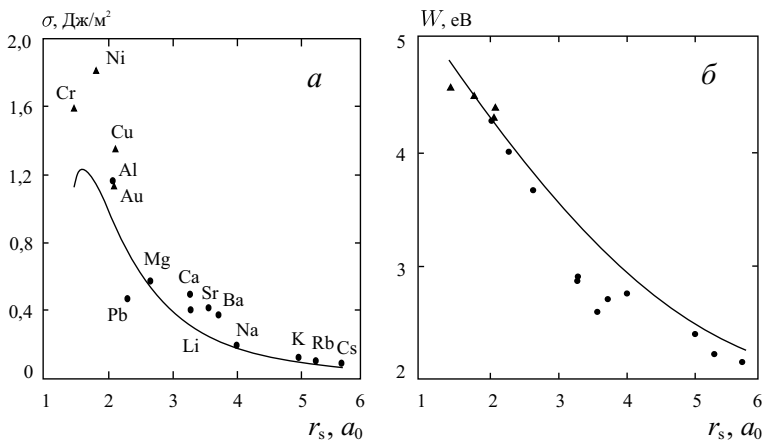


Рис. 4.3. Результати кон-шемівських обчислень питомої поверхневої енергії металів (а) і роботи виходу електронів (б) в моделі стабільного желе (суцільні лінії). Експериментальні значення:  $\blacktriangle$  – перехідні,  $\bullet$  – прості метали

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 чутливі до варіаційної процедури і до послідовності її виконання.

Однопараметрична функція  $n_e(x)$  вибиралася у вигляді [22–24] (рис. 4.4)

$$n_e(x) = \bar{n}_e f(x), \quad f(x) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2}e^{bx}, & x < 0, \\ \frac{1}{2}e^{-bx}, & x > 0. \end{cases} \quad (4.54)$$

Параметр  $b$  характеризує ширину  $b^{-1}$  подвійного зарядженого (поверхневого) шару (див. рис. 4.1),  $\bar{n}_e = n_e(x \rightarrow -\infty)$  – значення концентрації в глибині металу. Умова **електронейтральності** для плоскої поверхні має вигляд

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx [-en_e(x) + e\rho(x)] = 0. \quad (4.55)$$

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

Скористаємося функціоналом у версії (4.7)–(4.9), (4.18) і апроксимацією Пайнса–Нозьера для  $\varepsilon_{\text{cor}}$ , що виявилася більш зручною для аналітичних перетворень, ніж інші відомі апроксимації:

$$\varepsilon_{\text{cor}} = -0,0474 - 0,0155 \ln[k_F(x)] \quad (4.56)$$

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

Для поверхневої енергії можна записати

$$\sigma_J = \int_{-\infty}^{\infty} [g + g_2(\nabla n)^2 + \frac{e}{2}\phi[n(x) - \rho(x)]] dx - \int_{-\infty}^0 \bar{g} dx. \quad (4.57)$$

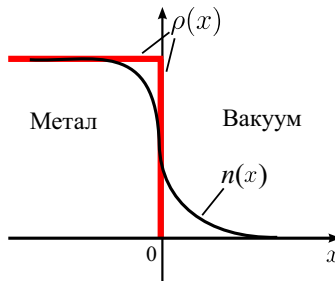


Рис. 4.4. Схематичний розподіл концентрації електронів та іонів поблизу поверхні металу. Розподіл іонів  $n_i(x)$  східчастий.  $\rho(x) = Zn_i(x)$  – розподіл позитивного заряду

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

$$\frac{d\sigma_J(b)}{db} = 0. \quad (4.58)$$

Результат аналітичних обчислень компактно може бути записаний у вигляді

$$\sigma_J = C_q \frac{\bar{n}^2}{b^3} - \frac{1}{b} \left( C_t \bar{n}^{5/3} - C_{ex} \bar{n}^{4/3} - C_{cor} \bar{n} \right) + C_g \bar{n} b. \quad (4.59)$$

Величина  $b$  є коренем бікватратного рівняння, як це випливає з (4.58) і (4.59):

$$b^2 = \frac{C_\Sigma}{2C_g} \left( -1 \pm \sqrt{1 + \frac{12C_q C_g \bar{n}}{C_\Sigma^2}} \right), \quad C_\Sigma = C_t \bar{n}^{2/3} - C_{ex} \bar{n}^{1/3} - C_{cor}. \quad (4.60)$$

Величина  $b^{-1}$  визначає товщину поверхневого шару (див. рис. 4.1).

## 4.6. Варіаційні обчислення плоскої поверхні

Розглянемо, наприклад, внесок у  $\sigma$  від кінетичної енергії:

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

Негативний знак  $\sigma_t$  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  $b$ ,  $\sigma$  за формулами (4.60) і (4.59) для лужних металів наведені в таблиці 4.2. Значення  $\sigma$  значно менші експериментальних.

Робота виходу електронів з напівнескінченного металу  $W_0 = -\mu_0$  визначається з рівняння (4.51). Ми використовуємо варіаційні функції для  $n(r)$ , «оптимальність» яких визначається з умови

Таблиця 4.1. Значення коефіцієнтів у виразі (4.59) (в ат. од.), розраховані при використанні пробної функції (4.112).

Функція	$C_q$	$C_t$	$C_{ex}$	$C_{cor} \times 10^3$	$C_g \times 10^3$
(4.112)	1,571	1,642	0,250	6,587	9,63

(4.58). Виявляється, що хоча функція  $n(x)$  і «оптимальна», проте вона порушує умову  $\mu_0(x) = \text{const}$ , і в залежності від того, наскільки вона близька до істинного розподілу концентрації, ця умова виконується краще або гірше. На рис. 4.5 зображена залежність  $\mu_0(x)$  для функції (4.112) з «оптимальним» значенням параметру  $b$ , який визначається з умови (4.58).

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

## 4.7. 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 кое-

Таблиця 4.2. Величини, обчислені за функцією (4.112).

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
$\sigma [\text{erg}/\text{cm}^2]$	50,8	62,1	70,8	115,6	143,8
$W_0 [\text{eV}]$	2,22	2,31	2,36	2,60	2,80

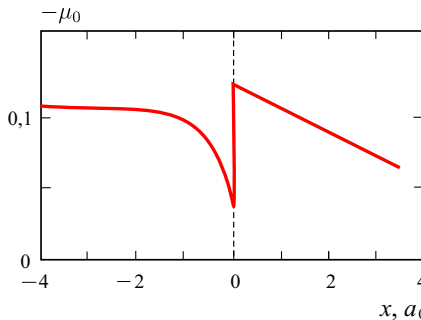


Рис. 4.5. Графічна залежність  $-\mu_0(x)$  (в ат.од.), отримана для натрію з використанням функції (4.112)

фіцієнт 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:

$$\gamma(R) \approx \gamma_0 \pm \frac{\gamma_1}{R} \equiv \gamma_0(1 + \delta_\gamma C), \quad C = \pm \frac{1}{R}, \quad (4.61)$$

де  $\gamma_0$  – 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, 18, 22, 23]). 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  $0,9 T_c$ , 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 [64].

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. Баффа [57–59] у рамках методу поділяючих поверхонь Гіббса сформулювали наочне визначення  $\delta_\gamma$  як відстані між поверхнею «натягу» Гіббса радіусом  $R_G$  і екімолекулярною 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  $\delta_\gamma$  у рамках моделі Ван-дер-Ваальса для пухирця у перегрітій рідині ( $C = -1/R$ ) показали, що величина  $\delta_\gamma$  слабо залежить від температури і позитивна за величиною, тобто екімолекулярна поверхня розташовується ближче до рідини, ніж поверхня натягу. Це суперечить даним [68], 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 [68].

Спроба домогтися «потрібного» знака зроблена в роботі [70], де досліджувалися кристалічні кластери аргону «майже сферичної» форми. У наближенні найближчих сусідів для сферичної частинки обчислено повну поверхневу енергію, а потім  $\delta_\gamma$ . Характерно, що «реальний» щільноупакований кластер – це не сфера,

а багатогранник. У цьому випадку за екімолекулярну 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  $\delta'_\gamma \approx \delta_\gamma - 2r_0 < 0$ . Цей прийом рекомендується [71] 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 [18] з аналізу швидкості випаровування нанокрапельок, напилених на вуглецеву підкладинку, знайдена величина  $\delta_\gamma = -11,4, -10,4 a_0$  для Pb і Au, відповідно. Л.М. Щербаків і В.М. Самсонов [69] досліджували розмірну залежність кута змочування ультрадисперсних крапельок свинцю на вуглецевій підкладинці, отримавши значення  $\delta_\gamma = -2,5 a_0$ . Цей результат підтверджує висновки термодинаміки [57, 58, 68] 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 ранніх роботах [72] методом Кона–Шема помітної розмірної залежності  $\sigma(R)$  у твердих кластерах натрію не виявлено. Дж. П. Педью з співавторами [73] «виділили» величину  $\delta_\gamma < 0$  з енергії утворення вакансії ( $C = -1/r_0$ ). Виявилось можливим, використовуючи ці величини  $\delta_\gamma$ , 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  $\delta_\gamma = 1,76$  і  $2,76 a_0$  для Na і Cs, відповідно. Автори [73] 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 [74] отримано позитивний знак у  $\delta_\gamma$  для ідеально гладкої сферичної поверхні. Приймаючи до уваги наявність шорсткості (атомного масштабу) реальної поверхні, екімолекулярна 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  $r_0$  – се-

редня відстань між атомами) і площею  $A = 4\pi r_0^2$ . Тоді теплота випаровування (енергія сублимації) може бути записана у вигляді [73]

$$q(r_0) \equiv A\gamma(r_0) \approx 4\pi r_0^2 \gamma_0 \left(1 + \frac{\delta\gamma}{r_0}\right). \quad (4.62)$$

Визначимо енергію утворення вакансії  $\epsilon_{\text{vac}}$  як роботу зі створення з малої неоднорідності пухирця радіусом  $r_0$  у пружному континуумі [74]

$$\epsilon_{\text{vac}} = \int_a^{r_0} dr 4\pi r^2 P(r). \quad (4.63)$$

Поточний тиск, який необхідно створювати, має вигляд

$$P(r) = \frac{2\tau}{r}, \quad (4.64)$$

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

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

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

$$\epsilon_{\text{vac}} = \int_a^{r_0} dr 4\pi r^2 \tau_0 \left(1 - \frac{\delta\gamma}{2r}\right). \quad (4.65)$$

Використовуючи також гіпотезу Гіббса про збереження малої неоднорідності радіусом  $a$  у момент зникнення (виникнення) «поверхні натягу» [68], можна формально покласти  $a = 0$  і отримати

$$\epsilon_{\text{vac}} = 4\pi r_0^2 \tau_0 \left(1 - \frac{\delta\gamma}{r_0}\right). \quad (4.66)$$

Якщо припустити, що  $\tau_0 = \gamma_0$ , вираз (4.66) співпадає з тим, який інтуїтивно використовували Педью із співавторами [73].

Тепер величину  $\delta\gamma/r_0$  можна обчислити з визначень (4.62) і (4.66), використовуючи експериментальні значення  $q$  (у потрійній точці),  $\epsilon_{\text{vac}}$  і припускаючи для оцінки рівність  $\tau_0 \approx \gamma_0$ :

$$\frac{\delta\gamma}{r_0} \approx \frac{\beta - 1}{\beta + 1}, \quad (4.67)$$

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

Слід зазначити, що ще в роботах Я. І. Френкеля і І. Ленгмюра [75, 76] було помічено, що для деяких матеріалів при низьких температурах виконується співвідношення, складене з експериментальних значень  $\gamma_{\text{expt}}^0$  і  $q_{\text{expt}}$ :

$$\zeta = \frac{4\pi r_0^2 \gamma_{\text{expt}}^0}{q_{\text{expt}}} \approx \text{const.} \quad (4.68)$$

Для ряду елементів значення  $\zeta$  представлені в табл. 4.3. Величина  $\zeta$  приблизно дорівнює 2/3. Якщо прийняти  $\gamma_0$  у (4.62) рівним експериментально обмірюваному  $\gamma_{\text{expt}}^0$ , то у відповідності з даними табл. 4.3 рівність у (4.68) виконується при

$$\frac{\delta_\gamma}{r_0} \approx \frac{1}{2}. \quad (4.69)$$

Перевіримо це співвідношення.

Останній стовпчик у табл. 4.3 вказує на високу чутливість  $\delta_\gamma/r_0$  до точності вимірювання  $\epsilon_{\text{vac}}$ . Однак, з огляду на умовний характер оцінок, величина  $\delta_\gamma/r_0$  приблизно дорівнює 1/2 для наведених у табл. 4.3 металів.  $\delta_\gamma \approx 1,78$  і  $2,70 a_0$  для Na і Cs, відповідно, що узгоджується за знаком і величиною з  $\delta_\gamma$  з [74]. Отже, отримано *позитивну за знаком* величину  $\delta_\gamma$ , що відповідає нерівності  $\gamma(R) > \gamma_0$  для крапельок.

У рамках двокомпонентної моделі для ідеально гладкої поверхні розмірна поправка  $\delta_\gamma$  також позитивна, що підтверджується нашими напівемпіричними оцінками, а також розрахунками для вакансії у твердому металі, де чисельним розв'язанням рівняння Ейлера–Лагранжа для електронів знайдена  $\delta_\gamma$ , а потім результат тестувався кон-шемівськими обчисленнями. Однак експерименти для крапельок [69, 79] стверджують зворотнє ( $\gamma(R) < \gamma_0$ ).

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  $\gamma_0$ , а  $\gamma(R) < \gamma_0$ . Отже, зменшення  $\gamma(R)$  у порівнянні з  $\gamma_0$  протидіє зростанню капілярного тиску, зумовленого зменшенням розміру крапельки, тобто диспергуванням середовища [69].

Спосіб усунення парадокса, на наш погляд, запропоновано В. Фогелсбергером із співроб. [70]. Він полягає в тому, що реальна поверхня матеріалу не є гладенькою. 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  $N = 13$ ,

Таблиця 4.3. Напівемпіричні оцінки  $\zeta$  і  $\delta_\gamma/r_0$  [74]. (Експериментальні величини  $q$ ,  $\gamma^0$ ,  $\epsilon_{\text{vac}}$  наведено у [77, 78])

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

55, 147, 309... , яким відповідають  $m$  «сферичних» атомних шарів,  $m = 1, 2, 3, 4, \dots$ . Такі кластери мають форму опуклих багатогранників (рис. 4.6).

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 підкладки. При такій формальній зміні  $R$  повна поверхнева енергія частинки не повинна змінюватися [68]:

$$F^s = \gamma(R)A(R) = \gamma(R')A(R'), \quad (4.70)$$

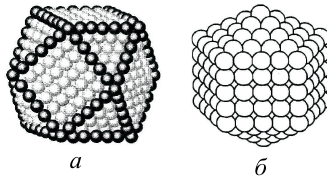


Рис. 4.6. Щільноупаковані кластери-багатогранники: кубоектаєдр (а), зрізаний декаєдрон (б)

де  $A(R) = 4\pi R^2$ ,  $A(R') = 4\pi R'^2$ ,  $R' = R + r_0$ . Припускаючи, що  $R \gg r_0$ , з (4.70) маємо

$$\gamma(R') = \gamma_0 \left(1 - \frac{\delta_\gamma}{R}\right) \frac{A(R)}{A(R')} \approx \gamma_0 \left(1 + \frac{\delta'_\gamma}{R}\right), \quad \delta'_\gamma = \delta_\gamma - 2r_0. \quad (4.71)$$

Тепер, якщо прийняти (4.69), то

$$\delta'_\gamma \approx -\frac{3}{2}r_0, \quad (4.72)$$

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 [79];  $\delta_\gamma = -2,5 a_0$  для Pb [69].

## 4.8. Вакансійні стани позитрона і позитронію

Одним з сучасних методів діагностики об'ємних дефектів і стану поверхні, який володіє високою чутливістю, є метод анігіляції позитронів. Основною характеристикою позитрона є енергія зв'язку і час життя в середовищі [80, 81].

Звичайно позитрони емітуються в метал радіоактивним ізотопом, який випускає позитрони 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 фонах. Електрон металу і позитрон з певною ймовірністю можуть попарно анігілювати. При цьому випромінюються  $\gamma$ -кванти. Швидкість анігіляції позитрона в середовищі залежить від концентрації електронів їх 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 позитронію (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 позитронію 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. [82].

Механізм резонансного розсіювання на моновакансіях забезпечує високі швидкості захоплення, що призводить до збільшення часу його життя в зразку. Часи життя зовні вакансії (де більш електронів навколо позитрону) і у вакансії (де їх менше) співвідносяться приблизно як 2:3.

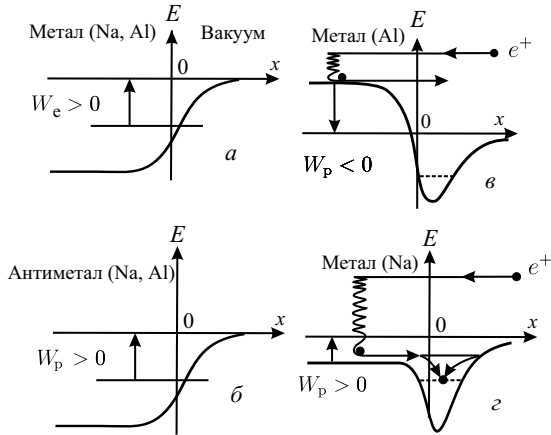


Рис. 4.7. Енергетичні схеми: (а) – для електронів у металах; (б) – для антиелектронів у антиметаллах (робота виходу електронів на рис. (а) дорівнює роботі виходу позитронів на рис. (б)); (в) – для позитрона інжектowanego у Na ( $W_p > 0$ ); (г) – для позитрона інжектowanego у Al ( $W_p < 0$ ). У всіх випадках хвости потенціалів що виходять за поверхню співпадають з потенціалом зображення  $-e^2/4x$

Важливою характеристикою стану позитрона в металі є його робота виходу. Для ряду металів *робота виходу* вільних (інжектowanych зовні) *позитронів*  $W_p$  негативна [83]. Цьому відповідає інтенсивна зворотна емісія інжектowanych позитронів, що спостерігається на практиці. За поверхню взаємодія позитрона і металу визначається силами зображення. Вдалині за поверхню одночастинковий потенціал має асимптотику  $(-e^2/4x)$ , а поблизу від поверхні реалізує потенціальну яму і, відповідно, поверхневі стани для позитрона (див. рис. 4.7)<sup>1</sup>, 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,

<sup>1</sup>Якщо уявити наявність антиметалу, у якому замість електронів – антиелектрони, які підпорядковуються принципу Паулі і тому мають ті ж багаточастинкові ефекти, як і електрони у звичному металі, то робота виходу позитронів, наприклад з антинатрію, буде дорівнювати роботі виходу електронів з натрію!

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 [84, 85].

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

$$W_p^{\text{vac}} = W_p + E_b. \quad (4.73)$$

Якщо  $W_p < 0$ , то можлива зміна знаку роботи виходу,  $W_p^{\text{vac}} > 0$  (рис. 4.7). До 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  $W_p < 0$ .

Одним з каналів фіксації зворотної емісії позитронів є реестрація «емісії» атомів позитронію. В роботі Ходжа (див. [80]) 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 ( $W_{Ps}^{\text{vac}}$ ). За циклом Борна для того, щоб «вийняти» із металу атом позитронію, потрібно витягти електрон і позитрон окремо, а потім об'єднати їх в атом:

$$W_{Ps} = W_e + W_p - \frac{Ry}{2}, \quad W_{Ps}^{\text{vac}} = W_{Ps} + E_b, \quad (4.74)$$

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:

$$n_i(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0, \\ \frac{\bar{n}_e}{Z}, & r_0 < r < R, \\ 0, & r > R. \end{cases} \quad (4.75)$$

Скористаємося градієнтною версією моделі стабільного желе. Для врахування електронних кореляцій використовувалася апроксимація Пайнса–Нозьєра (4.56). Визначимо енергію, необхідну на утворення вакансії, як різницю енергій неоднорідного й однорідного металів:

$$\epsilon_{\text{vac}} = E[n_e(r)] - E[\bar{n}_e\theta(r - r_0)]. \quad (4.76)$$

Вигляд  $n_e(r)$  і величина  $\epsilon_{\text{vac}}$  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. 4.8)

$$n_e(r) = \bar{n}_e \begin{cases} B_1 \exp [b(r - r_0)], & r < r_0, \\ 1 - B_2 \exp [b(r_0 - r)], & r > r_0, \end{cases} \quad (4.77)$$

де  $b$  – варіаційний параметр, величина якого може бути знайдена в результаті мінімізації (4.76). З умови збереження повного числа електронів і умови зшивання в  $r = r_0$  впливає співвідношення між  $B_1$  і  $B_2$ . Визначивши  $\epsilon_{\text{vac}} = 4\pi r_0^2 \sigma$ , умову мінімуму енергії можна записати у вигляді

$$\left. \frac{d\sigma[\bar{n}_e, b, r_0]}{db} \right|_{\bar{n}_e, r_0} = 0, \quad (4.78)$$

де  $\sigma$  – 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  $\epsilon_{\text{vac}}$  є монотонною функцією  $r_s$ , і для лужних металів спостерігається непогане узгодження з експериментальними даними роботи [77]. Причиною інших розходжень є експонентний (занадто різкий) характер спадання електронного профілю (4.77) вглибину вакансії. Це підтверджує порівняння значень електронної густини (4.77) і кон-шемівського профілю в моделі нестабільного желе (див. [80]) в центрі вакансії алюмінію:  $n_e(0)/n_e^{\text{KS}}(0) \approx 1/6$ . Кон-шемівські обчислення в моделі стабільного желе дають  $\epsilon_{\text{vac}} = 0,34, 1,02$  еВ для Na, Al, відповідно.

**Енергія зв'язку позитрона і позитронію.** Для обчислення робіт виходу позитрона треба обчислити: енергію металу з пози-

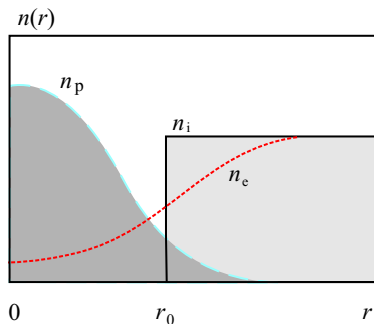


Рис. 4.8. Просторові профілі електронів, іонів і позитронів у вакансії

троном у вакансії  $E_{\text{tot}}^{(1)}$ , енергію металу з «порожньою» вакансією і «вільним» позитроном  $E_{\text{tot}}^{(2)}$ , і енергію металевого зразка і позитрона, що знаходиться на відстані від нього  $E_{\text{tot}}^{(3)}$ . Тоді:

$$W_p = E_{\text{tot}}^{(3)} - E_{\text{tot}}^{(2)}, \quad W_p^{\text{vac}} = E_{\text{tot}}^{(3)} - E_{\text{tot}}^{(1)}, \quad E_b = E_{\text{tot}}^{(2)} - E_{\text{tot}}^{(1)}. \quad (4.79)$$

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

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{SJ}} + E_p, \quad (4.80)$$

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

Величину  $E_{\text{SJ}}$  запишемо у вигляді

$$E_{\text{SJ}} = E^{\text{bulk}} + \epsilon_{\text{vac}}, \quad (4.81)$$

де  $E^{\text{bulk}}$  – відповідає енергії «незбуреного» однорідного металу. Тоді  $E^{\text{bulk}}$  буде скорочуватися в усіх визначеннях (4.79).

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

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

величину  $E_p$  запишемо в такий спосіб:

$$E_p = \int d\mathbf{r} \left[ \frac{\hbar^2}{2m_p} |\nabla\psi(r)|^2 - e\phi(r)n_p(r) + n_p(r)\epsilon_{\text{cor}}^{\text{p-e}}[n_e(r), n_p(r)] + E_0\theta(r-r_0)\theta(R-r)n_p(r) \right], \quad (4.82)$$

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  $R \rightarrow \infty$ ) є плоскою хвилею. Оскільки об'єм вакансії малий порівняно з об'ємом зразка, другий інтеграл у (4.82) 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

$$E_p^{(2)} = -e\bar{\phi}_0 + \epsilon_{\text{cor}}^{\text{p-e}}[\bar{n}_e, \bar{n}_p] + E_0, \quad (4.83)$$

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

Завдяки (4.83) визначення роботи виходу  $W_p$  спрощується до

$$W_p = \epsilon_{\text{vac}}^{(3)} - \left[ \epsilon_{\text{vac}}^{(2)} + E_p^{(2)} \right], \quad (4.84)$$

де енергія  $\epsilon_{\text{vac}}^{(3)} = \epsilon_{\text{vac}}^{(2)} \equiv \epsilon_{\text{vac}}$  відповідає «порожній» вакансії. Кореляційний внесок  $\epsilon_{\text{cor}}^{p-e}[n_e(r), n_p(r)]$  в енергію  $E_p^{(1)}$  повинен враховувати просторовий розподіл позитрона й електронів у вакансії. В цьому випадку дуже зручною для практичного застосування є інтерполяційна формула Р.М. Ніемінена і Е. Боронскі [86] для кореляційного функціонала в наближенні локальної густини.

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

$$\psi(r) = \sqrt{\frac{a^3}{8\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}ar\right). \quad (4.85)$$

Тоді енергія нульових коливань позитрона дорівнює  $\hbar^2 a^2/8m_p$  (далі будемо вважати, що  $m_p = m_e$ ). Розподіл електронів усередині і навколо вакансії задається, як і раніше, у вигляді (4.77). За наявності позитрона у вакансії оптимальні профілі  $n_e(r)$  і  $n_p(r)$  визначаються спільно з умови  $E_{\text{tot}}^{(1)}(\bar{n}_e, a, b) \rightarrow \min$ , причому «нові» значення параметра  $b$  будуть відрізнятися 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 (4.76),

$$E_b = \left( \epsilon_{\text{vac}}^{(2)} + E_p^{(2)} \right) - \left( \epsilon_{\text{vac}}^{(1)} + E_p^{(1)} \right). \quad (4.86)$$

У таблиці 4.4 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 чутлива до обчислення кожного з них. Спрощений опис електронного профілю поблизу меж металу також призводить до похибок в обчисленні  $\phi$ . В цілому досягається узгодження за знаком теоретичних значень  $W_p$  з існуючими для деяких металів експериментальними даними. Робота виходу позитронію  $W_{Ps}$  не залежить від величини поверхневого бар'єра і повністю визначається об'ємними

Таблиця 4.4. Розрахункові/експериментальні значення (в еВ) енергії утворення вакансій, роботи виходу позитронів і атомів позитронію. Експериментальні значення для  $\epsilon_{\text{vac}}$ ,  $W_p$  і  $W_{Ps}$  див. у [22, 23]

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

властивостями металу. Тому спостерігається узгодження з експериментальними даними не тільки за знаком, але і за величиною.

У табл. 4.4 наведено результати розрахунків енергії збуреної позитроном вакансії  $\epsilon_{\text{vac}}^{(2)}$  і відповідних робіт виходу  $W_p^{\text{vac}}$  та  $W_{Ps}^{\text{vac}}$ . Локалізований позитрон стимулює додаткове затікання електронної рідини всередину вакансії (зменшується параметр  $b$ ), тим самим як би збільшуючи енергію утворення вакансії, тому  $\epsilon_{\text{vac}}^{(2)} > \epsilon_{\text{vac}}^{(1)} = \epsilon_{\text{vac}}^{(3)}$ . При порівнянні значень  $W_p$  і  $W_p^{\text{vac}}$  очевидна зміна знаку роботи виходу позитрона при його емісії з вакансії для металів з  $W_p < 0$ . Для позитрона в цих металах теорія дає енергію зв'язку  $E_b > |W_p|$  (див. (4.73)). Для атомів позитронію спостерігається  $W_{Ps} < 0$ ,  $W_{Ps}^{\text{vac}} > 0$  для всіх досліджених 17 металів у [84, 85].

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

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

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

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

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

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

В одній з робіт (див. [22]) досліджувався вплив релаксації атомів поблизу вакансії на енергію зв'язку в ній позитрона. Для молекули тільки врахування релаксації (без врахування тиску позитрона на атоми стінки вакансії) істотно знизило енергію зв'язку: з 3,44 до 2,38 еВ.

## 4.9. Тензоемісійний ефект в металевих зразках

В ультрадисперсних системах, таких, як дисперговані 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 напруження в частинці (стрес) перевищують межу її міцності, вона починає дробитися. Таке дроблення 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 напружень, дислокаційну структуру і т. п. Також хімічна активність поверхні чутлива до її деформації. Активність визначається величиною поверхневої енергії або стресу, тому побудова теорії зміни цих величин під дією зовнішніх чинників є дуже важливою 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 чисельні емпіричні і напівемпіричні залежності між роботою виходу і фізико-хімічними властивостями твердого тіла. Однак дослідження поверхні не дозволяють відповісти на запитання про характер впливу механічних напружень на роботу виходу. Для пояснення анізотропної польової або термоелектронної емісії вводиться навіть таке поняття, як *локальна* робота виходу.

Ранні експериментальні дослідження (див. [61, 87]) сили, яка діє на електрон або позитрон, що знаходиться всередині металевій 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. Ю.А. Кулюпіним і С.А. Непійко (див. [61, 87]) 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 їх розтяганні і стисканні. В усіх випадках в області пружних деформацій «робота виходу» зменшувалася при стисканні і зростала при розтяганні приблизно на величину  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  eВ/МПа.

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

$$\Delta W_{\text{Kel}} \equiv W(u_{xx}) - W(0) = -e\Delta\varphi(u_{xx}) \quad (4.87)$$

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

На рис. 4.9, а наведені дані, що ілюструють вплив активного розтягання зразків на роботу виходу електронів. Залежність механічних напружень 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 (4.123). При активному просуванні в пластичну область поверхня є джерелом вакансій, діючи як «вакансійний насос». Вплив пружної деформації на роботу виходу електронів було запропоновано назвати *тензоемісійним ефектом* [61, 62, 87–89].

Відповідне збільшення/зменшення величини роботи виходу при одноосовому розтяганні/стисканні металевого зразка спостерігається внаслідок традиційного визначення (4.123) 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. 4.3). Отже, експерименти очікують від мікроскопічної теорії відповіді на два важливих питання:

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

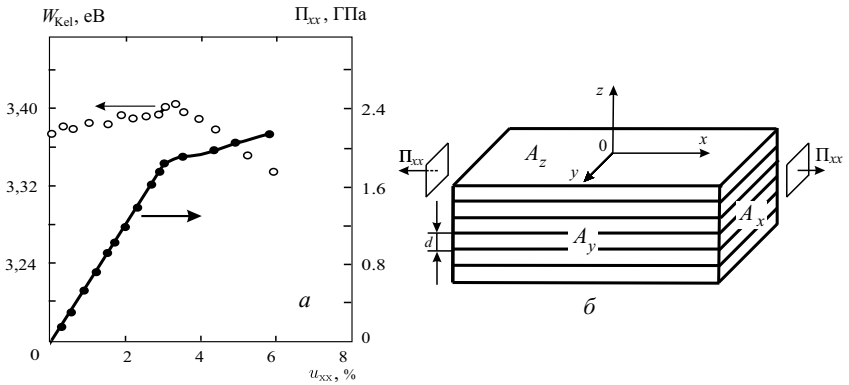


Рис. 4.9. (а) – Експериментальна залежність механічної напруги  $\Pi_{xx}(u_{xx})$  і роботи виходу електронів  $W_{\text{Kel}}(u_{xx})$ , визначеної за (4.123), для Al. (б) – Схема деформації зразка

2) який знак будуть мати деформаційні градієнти поверхневої енергії і роботи виходу для металевого зразка, розтягнутого або стиснутого уздовж деякого напрямку?

Перше питання пов'язане із зсувом локальної електронейтральності в метали, внаслідок чого геометрична поверхня металевого зразка **не є** екіпотенціальною. Друге питання 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, демонструють істотне розходження між цими двома величинами. Як простий спосіб оцінки цього розходження порівнюємо енергію когезії  $\epsilon_{\text{coh}}$  і енергію утворення вакансії  $\epsilon_{\text{vac}}$  (див. п. 4.8).

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:

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

де  $\sigma_0$  – питома поверхнева енергія плоскої поверхні,  $\delta/r_0$  – розмірна поправка до неї для поверхні позитивної кривизни  $1/r_0$  (див. п. 4.8 де  $q = \epsilon_{\text{coh}}$ ). Зворотна робота з утворення вакансії може бути визначена як робота, необхідна для «видування» маленького пухирця:

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

$\tau_0$  – стрес плоскої поверхні. Комбінуючи ці вирази, отримуємо:

$$\tau_0 \approx \sigma_0 \frac{1 + \delta/r_0}{1 - \delta/r_0} \frac{\epsilon_{\text{vac}}}{\epsilon_{\text{coh}}}. \quad (4.88)$$

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  $\delta/r_0 = 1/2$ , отриманою на основі напівемпіричного правила Френкеля–Ленгмюра, а відношення експериментальних значень  $\epsilon_{\text{vac}}/\epsilon_{\text{coh}}$  приблизно дорівнює  $1/2$  і  $1/3$ , відповідно. Звідси випливає, що  $\tau_0$  приблизно дорівнює чи трохи менше від  $\sigma_0$ .

Експериментальні дані і численні модельні уявлення поверхні недеформованих напівнескінчених 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 пакування 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 [90]. 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  $W$ , як і потенціал іонізації  $IP$ , 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 визначенням  $IP = W + e^2/2C$  (див. вираз (5.19)). 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 смістю – робота виходу.

**Опис деформації поверхні.** Уявімо собі гіпотетичний кристал, що має форму прямокутного паралелепіпеда (див. рис. 4.9, б).

Припустимо, що в недеформованому стані всі його грані еквівалентні. При одноосовій деформації чотири його бічні грані залишаються завжди еквівалентними одна одній, але стають нееквівалентними двом боковим. Умова електронейтральності для зразка, розтягнутого чи стиснутого уздовж осі  $x$ , може бути записана у вигляді

$$\int dx \int dy \int dz [n_e(x, y, z) - Zn_i(x, y, z)] = 0, \quad (4.89)$$

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

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

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

За визначенням, робота виходу електронів із грані напівнескінченного кристала в моделі стабільного желе (4.49) визначається як

$$W_{\text{face}} = -e\bar{\phi} - \frac{d}{d\bar{n}_e} (\bar{n}_e \varepsilon_J) - \langle \delta v \rangle_{\text{face}}, \quad (4.90)$$

Перші два члени в (4.90) 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 комірниці 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. Смолюховським [91], Д. Ленгом і В. Коном [54], 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 пакуванням (наприклад, вираз (4.90) – до кінцевих тіл). Отже, «уявна» різниця значень роботи виходу  $W_x - W_z$  уздовж напрямку осей  $x$  і  $z$ , знайдена за допомогою співвідношення (4.90), повинна дорівнювати нулю внаслідок однакового відліку енергій для всіх ділянок поверхні. Нерівність

$$A_x \ll A_z, A_y, \quad (4.91)$$

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 (4.91) означають, що бічні грані слабко збурені електронами, які 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 впливає зі співвідношення (4.91), 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 (4.90) характеристики найбільших граней (верхньої чи нижньої на рис. 4.9, б) деформованого металевго кристала.

**Модель деформованого металу.** Будемо вважати деформацію  $u_{xx}$  заданою і розглядати полікристал як сукупність деякої кількості малих монокристалів. 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

$$\Omega_0 = a_0^3 \equiv 4\pi r_0^3/3. \quad (4.92)$$

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

$$\Omega = a_x a_y^2 \equiv 4\pi a b^2/3, \quad (4.93)$$

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

$$a_x = a_0(1 + u_{xx}) \quad \text{і} \quad a_z = a_0(1 + u_{zz}) = a_0(1 - \nu u_{xx}), \quad (4.94)$$

де  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона для полікристала,  $\Omega/\Omega_0 - 1 = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}$ . З рівнянь (4.92)–(4.94) випливає

$$a = r_0(1 + u_{xx}), \quad \text{і} \quad b = r_0(1 - \nu u_{xx}). \quad (4.95)$$

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

$$d_u = d_0(1 - \nu u_{xx}), \quad (4.96)$$

де  $d_0$  – значення для недеформованої ґратки (див. табл. 4.5). Зі співвідношень (4.92)–(4.95) випливає, що середня концентрація

$$\bar{n} = \bar{n}_0 \Omega_0 / \Omega = \bar{n}_0 [1 - (1 - 2\nu)u_{xx}] + O(u_{xx}^2), \quad (4.97)$$

або електронний параметр

$$r_{su} = r_s [1 + (1 - 2\nu)u_{xx}]^{1/3}. \quad (4.98)$$

Використовуємо рівняння (4.48)–(4.50) попередньої глави, що дають основні співвідношення для моделі СЖ.

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

Далі можна використовувати залежність стабілізаційного потенціалу від типу грані

$$\langle \delta v \rangle_{\text{face}} = \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} - \left( \frac{\varepsilon_M}{3} + \frac{\pi \bar{n}}{6} d_u^2 \right). \quad (4.99)$$

Таблиця 4.5. Залежність відстані між площинами  $d_0$  від кристалграфічної 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	$a/\sqrt{3}$	$a\sqrt{3}/4$

**Поверхневий стрес** [92, 93]. Повна енергія обмеженого кристала може бути записана у вигляді суми об'ємної енергії  $E^b$  і поверхневої енергії  $E^s$ , де

$$E^s = \sigma_y 4A_y + \sigma_x 2A_x. \quad (4.100)$$

Тут  $\sigma_y$  і  $\sigma_x$  – 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 (4.100) змінюється на величину

$$dE^s = 4A_y \left( \sigma \delta_{\alpha\beta} + \frac{d\sigma}{du_{\alpha\beta}} \right) du_{\alpha\beta} + 2A_x \left( \sigma \delta_{\alpha\beta} + \frac{d\sigma}{du_{\alpha\beta}} \right) du_{\alpha\beta}, \quad (4.101)$$

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

$$\tau_{xx} = \sigma + d\sigma/du_{xx} \quad (4.102)$$

(див. обговорення нижче). Для подальшого аналізу результатів зручно розглядати замість (4.90) еквівалентний запис:

$$W_{\text{face}} = -\bar{v}_{\text{eff}(\text{face})} - \varepsilon_F. \quad (4.103)$$

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

**Результати кон-шемівських розрахунків.** Для перевірки теорії були розв'язані рівняння Кона–Шема в рамках моделі стабілізованого желе. Результати обчислень представлені на рис. 4.10 і в табл. 4.6. Тільки потім для деяких площин технологічно важливих металів були розраховані  $\sigma$  і  $W$  (див. табл. 4.7), а потім їхні деформаційні залежності (див. табл. 4.8, як приклад для Al).

Величина  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ , введена 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. 4.9, б). При цьому використовувався «полікристалічний» коефіцієнт Пуассона (його значення наведені в табл. 4.7). Як видно з таблиці, найбільша поверхнева енергія і найменша робота виходу відповідають грані  $\langle 110 \rangle$  к. м. ц.

У межах деформацій  $-0,01 \leq u_{xx} \leq +0,01$  для Ni і  $-0,03 \leq u_{xx} \leq +0,03$  для Al, Au, Cu, Ti зміни поверхневих характеристик залишаються лінійними. Позитивна/негативна деформація  $u_{xx}$  означає зменшення/збільшення середньої концентрації електронів  $\bar{n}$ , розтягання/стискання верхньої грані зразка, тобто зменшення/збільшення щільності упакування атомів на цій стороні і міжплощинної відстані в напрямку, перпендикулярному осі

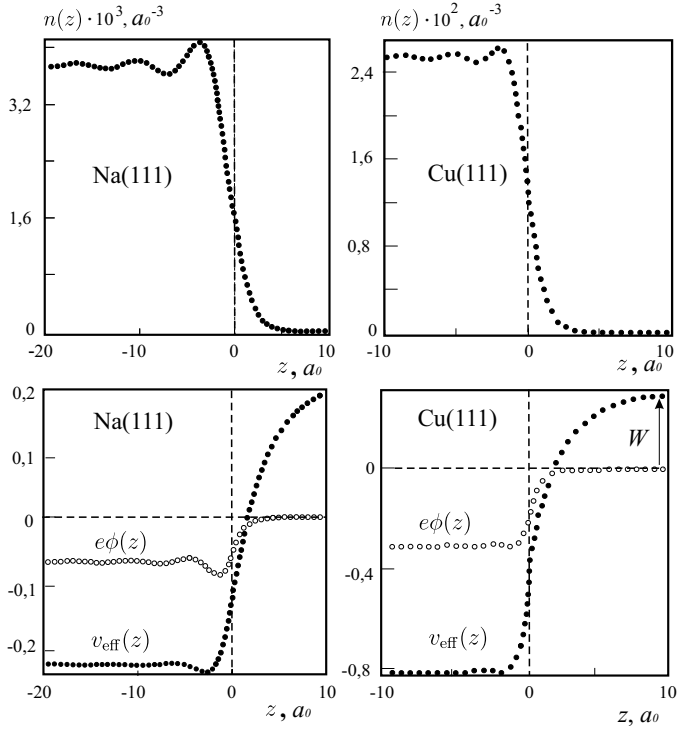


Рис. 4.10. Результати самоузгоджених обчислень електронного профілю і потенціалів для двох металевих поверхонь (111). Енергетичні величини наведені в рідбергах. Ефективний потенціал зсунутий угору по шкалі енергій на величину енергії Фермі. Для Na профіль  $v_{\text{eff}(\text{face})}(z)$  виходить на насичення (0.2112 Ry) при  $z = 30.6 a_0$

$z$ . Як приклад, результати обчислень для Al наведені в таблиці 4.8. 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 (4.101) дає величину поверхневого стресу  $\tau_{xx}$  трохи більшу, ніж  $\sigma(u_{xx} = 0)$ . Для  $u_{xx} > 0$  величина  $\tau_{xx}$  також трохи більша, ніж для  $u_{xx} < 0$ .

Диференціали площин мають вигляд:

$$dA_y = (1 - \nu)A_y du_{xx} \quad \text{і} \quad dA_x = -2\nu A_x du_{xx}. \quad (4.104)$$

Це означає, що при  $u_{xx} > 0$  площа  $A_y$  збільшується, а  $A_x$  зменшується. Підставляючи (4.104) у (4.101), отримуємо

$$\tau_y = \sigma_y + \frac{1}{1 - \nu} \frac{d\sigma_y}{du_{xx}}, \quad \tau_x = \sigma_x - \frac{1}{2\nu} \frac{d\sigma_x}{du_{xx}}. \quad (4.105)$$

Таблиця 4.6. Розрахункові/експериментальні значення поверхневої енергії  $\sigma$  і роботи виходу  $W$  для полікристалічної плоскої поверхні [62]. Експериментальні величини  $\sigma$  – [96–98],  $W$  – [95, 99]. Дані з [99] позначені – †. Для одновалентних атомів наведені експериментальні значення атомного потенціалу іонізації  $IP$  [100] і енергії прилипання електронів  $EA$  [101]

	Z	$r_s$ [ $a_0$ ]	$\sigma$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	$W$ [eV]	$IP$ [eV]	$EA$ [eV]
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 <sup>†</sup> )		
Au	3(1)	2,09(3,01)	912/1134	4,28/4,30(5,10 <sup>†</sup> )	9,23	2,1
Cu	2	2,11	892/1351	4,26/4,40(4,65 <sup>†</sup> )	7,73	1,42
Pb	4	2,30	746/465	4,11/4,00(4,25 <sup>†</sup> )		
Mg	2	2,65	533/569	3,82/3,64(3,66 <sup>†</sup> )		
Ca	2	3,27	304/490	3,36/2,80(2,87 <sup>†</sup> )		
Li	1	3,28	302/398	3,36/2,38(2,90 <sup>†</sup> )	5,39	0,1
Sr	2	3,56	237/410	3,18/2,35(2,59 <sup>†</sup> )		
Ba	2	3,71	213/370	3,09/2,49(2,70 <sup>†</sup> )		
Na	1	3,99	171/191	2,93/2,35(2,75 <sup>†</sup> )	5,14	0,26
K	1	4,96	89,3/121	2,48/2,22(2,30 <sup>†</sup> )	4,34	0,17
Rb	1	5,23	75,2/98	2,38/2,16(2,16 <sup>†</sup> )	4,18	0,14
Cs	1	5,63	59,8/79	2,25/1,81(2,14 <sup>†</sup> )	3,89	0,24

З (4.105) випливає нерівність  $\tau_x$  і  $\tau_y$  у випадку  $\nu < 1/2$ .

Отримані результати узгоджуються з оцінкою  $\tau < \sigma$ , даною по (4.88), а також з результатом

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

що випливає з теорії пружності. При  $\nu = 1/2$  ця формула дає  $\tau/\sigma = 1$  і  $\tau < \sigma$  для  $\nu < 1/2$ . Відмітимо, що при розрахунку  $\tau_{zz}$  і  $\tau_{yy}$  для зразка, розтягнутого уздовж осі  $x$ , слід 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. табл. 4.8). Виявилось, що домінуючою причиною зменшення  $W$  з ростом  $u_{xx}$  є зміна  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ . В цілому, при розтяганні  $\Delta W$  визначається негативними змінами у величині обмінно-кореляційної  $v_{xc}$  і електростатичної  $e\phi$  компонент

Таблиця 4.7. Розрахункові значення [87] поверхневої енергії  $\sigma$  [ерг/см<sup>2</sup>], роботи виходу  $W$  [еВ], похідної  $d\sigma/du_{xx}$  [ерг/см<sup>2</sup>], стресу  $\tau_{xx}$  [ерг/см<sup>2</sup>], зміни роботи виходу  $\Delta W$  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. 4.9, б). Позитивна і негативна деформації позначені (+) чи (-)

	$B$ [Мбар]	Грань	$\sigma_{\text{face}}$ [ерг/см <sup>2</sup> ]	$W_{\text{face}}$ [еВ]	$Y$ [ГПа]	$\nu$
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	

Таблиця 4.8. Розрахункові значення поверхневої енергії  $\sigma$  [ерг/см<sup>2</sup>], роботи виходу  $W$  [еВ], похідної  $d\sigma/du_{xx}$  [ерг/см<sup>2</sup>], стресу  $\tau_{xx}$  [ерг/см<sup>2</sup>], зміни роботи виходу  $\Delta W$  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. 4.9, б). Позитивна і негативна деформації позначені (+) чи (-)

Грань	$\sigma$	$W$	$u_{xx}$	$d\sigma/du_{xx}$	$\tau$	$\Delta W$	$\Delta v_{\text{eff}}(z_0)$
(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

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.

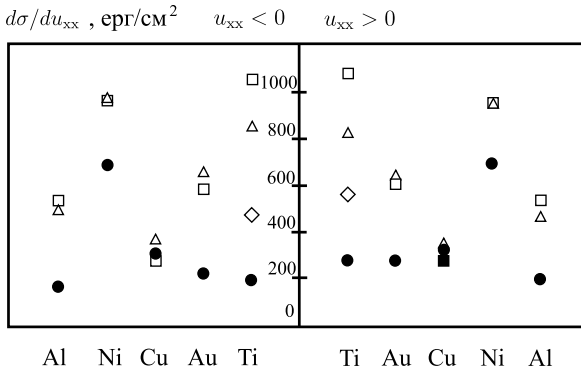


Рис. 4.11. Результати обчислень похідної  $d\sigma/du_{xx}$  для існування поверхневого стресу (4.105) [62]. Ліва і права частини рисунка відповідають максимальним значенням стискання  $u_{xx} < 0$  і розтягання  $u_{xx} > 0$ , відповідно: □ – м.ц.к. (100), △ – м.ц.к. (110), ● – м.ц.к. (111), ◇ – м.б.ц. (0001)

Цей висновок спочатку був зроблений на підставі аналізу результатів вимірювання  $\Delta\varphi$  і застосування формули (4.123). Виявилось, 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  $v_{\text{eff}}$  поблизу поверхні під впливом деформації. Метод Кельвіна фіксує потенціал за геометричною поверхнею тіла на уявній площині, щодо якої будується електростатичне зображення (image plane), тобто в координаті  $z = z_0 > 0$  (нагадаємо, що  $z = 0$  – координата верхньої грані). На відміну від роботи виходу  $W$  (в яку  $\langle\delta v\rangle_{\text{face}}$  дає 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. 4.8. 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 зовнішнє напруження розтягає/стискає зразок. 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. 4.8 і на рис. 4.12, 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 ефективного потенціалу поверхні.

Які можливі причини анізотропії електронної емісії з різних граней монокристала [102], що спостерігається?

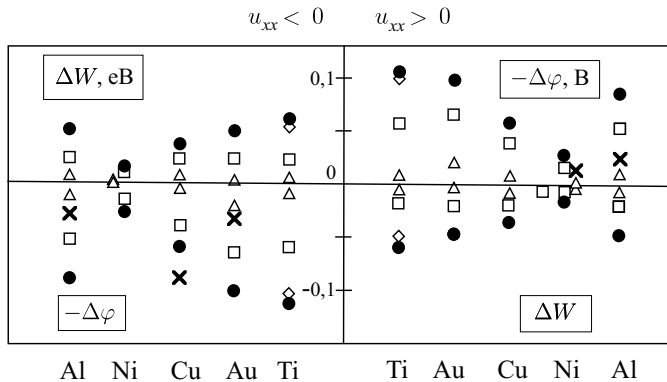


Рис. 4.12. Результати обчислень зміни роботи виходу і контактної різниці потенціалів [62]. Позначення такі ж, як і на попередньому рисунку. Експериментальні величини  $\Delta\varphi$  (позначені як  $\times$ ) для стиснутих ( $u_{xx} = -0,03$ ) полікристалічних Au, Cu, Al- зразків і для розтягнутих зразків Al ( $u_{xx} = +0,03$ ) і Ni ( $u_{xx} = +0,01$ )

Густина струму з нагрітого зразка

$$j = CT^2 \exp \{-W/k_B T\}, \quad (4.106)$$

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<sup>2</sup>), що не має такої властивості принципово. Можливо «анізотропія» виявляється завдяки ефекту Шоттки, різного для різних ділянок неоднорідної поверхні. Наприклад, цим можна пояснити спостереження «різної» роботи виходу для бічних поверхонь і торців одношарових нанотрубок.

Робота виходу нанотрубки є важливим параметром 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 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 обміряні роботи виходу для одношарових нанотрубок методом фотоелектронної спектроскопії. Нанотрубки виготовлялись методом лазерної абляції, очищені фільтрацією у присутності ультразвукового опромінення і нанесені методом розпилення на GaAs підкладку. 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. Виявилось, 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 [103].

#### 4.10. Вплив діелектричного покриття металеві поверхні на роботу виходу електронів

Зазвичай, напівнескінченний метал описується електронним профілем  $n(\mathbf{r})$  і ефективним потенціалом  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , які змінюються тіль-

<sup>2</sup>Встановлено, що збурювання поверхні, внесені скануючим тунельним мікроскопом, призводять навіть до відриву атомів.

ки в напрямі, перпендикулярному досліджуваній грані поверхні. Загальноприйнятий підхід припускає використання періодичних граничних умов в  $x$ - і  $y$ -напрямах. Отже, передбачається наявність кристалографічних площин, перпендикулярних тільки  $z$ -напряму. В цьому випадку система рівнянь Хартрі-Фока-Кона-Шема має вигляд

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + v_{\text{еф}}[z, n] \right] \psi_k(z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi_k(z), \quad (4.107)$$

$$n(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\bar{k}_F} dk (\bar{k}_F^2 - k^2) |\psi_k(z)|^2. \quad (4.108)$$

Ефективний потенціал

$$v_{\text{еф}}[z, n(z)] = e\phi(z) + v_{\text{xc}}(z) + \langle \delta v \rangle_{\text{face}} \theta(-z) \quad (4.109)$$

записано у наближенні локальної густини. Електростатичний потенціал

$$\phi(z) = \phi(\infty) - 4\pi e \int_z^\infty dz' \int_{z'}^\infty dz'' \frac{[n(z'') - \rho(z'')]}{\epsilon(z'')} \quad (4.110)$$

знаходиться інтегруванням рівняння Пуассона з граничною умовою  $\phi(z) \rightarrow 0$  при віддаленні від металу. Функція  $\epsilon(z)$  дорівнює 1 усередині металу і дорівнює  $\epsilon$  за поверхнею,  $\epsilon$  – діелектрична стала покриття. Розподіл іонного заряду моделюється ступінчастою функцією  $\rho(z) = \bar{n}\theta(-z)$ . Незалежний від координат член  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$  (4.109) дозволяє розрізнити різні грані кристала.

Хвильові числа змінюються в інтервалі  $(0, \bar{k}_F)$ . Для самоузгодженого розв'язку системи рівнянь (4.107), (4.108), (4.110) із знаходження  $n(z)$  і  $\phi(z)$  використовується ітераційна процедура.

**Процедура самоузгодження**[104]. Початкове наближення для вирішення рівняння (4.110) вибрано у вигляді однопараметричної пробної функції

$$n^{(i-1)}(z) = \bar{n}f(z), \quad f(z) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \exp(z/L), & z < 0, \\ \frac{1}{2} \exp(-z/L), & z > 0, \end{cases} \quad (4.111)$$

оптимальність якої установлюється умовою  $\gamma(L, [\bar{n}]) \rightarrow \min$  для поверхневої енергії при заданному значенні  $\bar{n}$  ( $L$  – варіаційний параметр). Для такої функції електростатичний потенціал одержується підстановкою (4.111) у рівняння Пуассона і наступним інтегруванням:

$$\phi^{(i-1)}(z) = -4\pi\bar{n}L^2 f(z), \quad (4.112)$$

де  $i$  – номер ітерації.

Потім одновимірне рівняння Пуассона переписується у вигляді

$$\frac{d^2\phi(z)}{dz^2} - q^2\phi(z) = -\frac{4\pi e}{\epsilon(z)}[n(z) - \bar{n}\theta(-z)] - q^2\phi(z). \quad (4.113)$$

Доданок  $q^2\phi$  введено як збурення.

Рівняння (4.113) розв'язується методом Лагранжа. Рішення має вигляд

$$\phi_1^{(i)}(z) = \int_{-\infty}^0 dz' U_1 e^{-q|z-z'|} + C_1 e^{qz} + C_2 e^{-qz}, \quad z \leq 0, \quad (4.114)$$

$$\phi_2^{(i)}(z) = \int_0^{\infty} dz' U_2 e^{-q|z-z'|} + C_3 e^{qz} + C_4 e^{-qz}, \quad z \geq 0, \quad (4.115)$$

де

$$U_1 = \frac{2\pi e}{q}[n^{(i-1)}(z') - \bar{n}] + \frac{q}{2}\phi^{(i-1)}(z'), \quad (4.116)$$

$$U_2 = \frac{2\pi e}{q} \frac{n^{(i-1)}(z')}{\epsilon} + \frac{q}{2}\phi^{(i-1)}(z'). \quad (4.117)$$

Невідомими залишаються константи  $C_{1,2,3,4}$ . Граничні умови

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_1^{(i)}}{dz} \Big|_{z=0} &= \epsilon \frac{d\phi_2^{(i)}}{dz} \Big|_{z=0}, & \phi_1^{(i)} \Big|_{z=0} &= \phi_2^{(i)} \Big|_{z=0}, \\ \frac{d\phi_1^{(i)}}{dz} \Big|_{z=-\infty} &= 0, & \frac{d\phi_2^{(i)}}{dz} \Big|_{z=+\infty} &= 0 \end{aligned} \quad (4.118)$$

дають систему з чотирьох рівнянь (4.118), рішення якої має вигляд

$$C_1 = \frac{2\epsilon}{\epsilon+1} \int_0^b dz' U_2 e^{-qz'} + \int_a^0 dz' U_1 e^{qz'}, \quad (4.119)$$

$$C_2 = e^{2qa} \int_a^0 dz' U_1 e^{-qz'}, \quad C_3 = e^{-2qb} \int_0^b dz' U_2 e^{qz'}, \quad (4.120)$$

$$C_4 = \frac{2}{\epsilon+1} \int_a^0 dz' U_1 e^{qz'} + \frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} \int_0^b dz' U_2 e^{-qz'}, \quad (4.121)$$

де  $a$  і  $b$  – нижня і верхня межі інтеграції по  $z$ . Результат спрощується, оскільки  $C_2 \rightarrow 0$  при  $a \rightarrow -\infty$  і  $C_3 \rightarrow 0$  при  $b \rightarrow \infty$ . Зручно прийняти  $q = \bar{k}_F$ .

При  $\varepsilon = 1$  формули (4.114) и (4.115) можна переписати у вигляді

$$\phi^{(i)}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz' \left\{ e^{-\bar{k}_F |z-z'|} \frac{2\pi e}{k_F} [n^{(i-1)}(z') - \rho(z')] + \frac{\bar{k}_F}{2} \phi^{(i-1)}(z') \right\}. \quad (4.122)$$

[До виразу (4.122) зводиться також самоузгоджена схема обчислення, яка використана при обчисленні енергії зв'язку позитрона у вакансії металу [81].]

Вважаючи значення електростатичного потенціалу далеко за межами металу рівним нулю,  $\phi(+\infty) = 0$ , можна обчислити роботу виходу електронів в  $z$ -напрямі і компоненту поверхневого натягу (4.102), (4.103).

**Результати обчислень.** Виходячи з реалістичної товщини діелектричних покриттів або оксидів на металевій поверхні і швидкого убування електронного розподілу поза металом, можна нехувати ефектом товщини цього покриття, мінімальна товщина якого повинна бути набагато більше за моноатомний шар діелектрика. Тому товщина діелектрика у розрахунках передбачалась нескінченною. У нашій моделі передбачалося також, що покриття володіє такими ж пружними властивостями, як і метал. У роботі [57] вказано на те, що вода ( $\varepsilon = 81$ ) у каналах нанометрових розмірів поводить майже як тверде тіло.

Ефект діелектричного покриття [104] на поверхні зводиться до «витягання» хвоста електронного розподілу і ефективного потенціалу за поверхню металу (рис. 4.13). На межі металу і покриття *scue'* стрибок похідної електростатичного потенціалу  $d\phi(z)/dz$ , який зникає, коли діелектрична стала покриття дорівнює одиниці. Розрахунки виконані для  $\varepsilon = 1, \dots, 5, 10$  і  $80$ . При цьому із збільшенням  $\varepsilon$  зменшується глибина потенційної ями (зменшується  $|\bar{v}_{\text{eff}}|$ ), в якій знаходяться електрони в металі. Внаслідок цього зменшується робота виходу електронів (рис. 4.13). Залежність  $W(\varepsilon)$  прагне до «насичення». Обчислення особливо трудомісткі для площини (110) ГЦК і (0001) гексагональної ґратки через найменшу величину міжплощинної відстані  $d$ , від якої залежить стабілізаційний потенціал  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ .

Деформаційний градієнт роботи виходу за наявності діелектричного покриття фактично не залежить від  $\varepsilon$ . Ефект покриття із збільшенням  $\varepsilon$  зводиться до зсуву униз за шкалою енергії усіх кривих  $W(u_{xx})$  при наявності деформації.

Одержані результати знаходяться в якісній згоді з експериментами, в яких спостерігалось пониження роботи виходу унаслідок наявності пасивного діелектрика: Kr на поверхні W(112) (див. рис. 6.1 в [102]), парафіну і поліетилену на Al або Zn [104]. Проте, якщо відбувається реакція окислення на поверхні (цинк

у вологому повітрі), вимірювання Вольта потенціалу демонструє підвищення роботи виходу відповідно до формули (4.123) методу Кельвіна. Заміна вологого повітря сухим в експерименті приводить до протилежної зміни Вольта потенціалу. Можна зробити припущення, що крім окислення поверхні, пари води приносять негативний заряд. Цей заряд спочатку частково стікає в метал, а після утворення оксиду, залишається в тонкому шарі води на поверхні. Цей заряд потім і видаляється сухим повітрям разом з водою. Наявність заряду, що не компенсується, ймовірно, і виявляється у вимірюваннях більш негативним Вольта потенціалом і обумовлює зростання роботи виходу.

Як це прийнято в методі Кельвіна, робота виходу експериментаторами розраховується за виразом

$$\varphi = \frac{W - W_{\perp}}{-e}, \quad (4.123)$$

де  $e$  – елементарний позитивний заряд,  $W_{\perp}$  – робота виходу електронів із зонда. Тоді зміна Вольта потенціалу внаслідок збурення поверхні (зарядка, деформація або покриття діелектриком) визначається як

$$-e\Delta\varphi = \Delta W. \quad (4.124)$$

Методом Кельвіна фіксуються зміни потенціалу поверхні унаслідок деформації, тому трактування вимірювань Вольта потенціалу повинне будуватися не на зміні роботи виходу, а на аналізі зміни ефективного потенціалу  $\bar{v}_{\text{eff}}$  поблизу поверхні під впливом деформації. Метод Кельвіна фіксує потенціал за геометричною поверхнею тіла, на уявній площині, щодо-якої будується електростатичне зображення (image plane), тобто на площині  $z = z_0$  (див. рис. 4.13). Тому замість (4.124) використовуємо

$$\Delta\varphi = \Delta v_{\text{eff}}(z_0, \varepsilon, u_{xx})/e. \quad (4.125)$$

Для різних граней різних металів  $z_0 \simeq 1 a_0$ . Обчислення  $v_{\text{eff}}(z)$  для Cu (111), виконані при  $\varepsilon = 1$  і  $u_{xx} = 0, +4\%$ , привели до співвідношення  $\Delta v_{\text{eff}}(z = z_0, u_{xx}) \equiv v_{\text{eff}}(z_0, +4\%) - v_{\text{eff}}(z_0, 0) = \alpha \Delta v_{\text{eff}}(z = -\infty, u_{xx})$ , де  $\alpha \simeq -1.4$ . Нагадуємо, що

$$\Delta v_{\text{eff}}(z = -\infty, u_{xx}) \simeq \Delta W.$$

$\Delta\varphi$  (рис. 4.13) і  $\Delta W$  відрізняються як по знаку, так і по абсолютній величині.

Як впливає з рис. 4.13, існує така площина  $z = z^*$ , на якій різниця  $v_{\text{eff}}(z^*, \varepsilon) - v_{\text{eff}}(z^*, \varepsilon = 1)$  занулюється. Внаслідок того, що  $z^*$  і  $z_0$  близькі один до одного, а реальна поверхня далека від ідеальної, в експериментах по вимірюванню Вольта потенціалу

можливі протилежні по знаку значення  $\Delta\varphi$ , що і спостерігається в експериментах.

Для кількісного порівняння з експериментами набуті значення роботи виходу для різних площин повинні бути усереднені, оскільки полікристалічний зразок являє сукупність довільно орієнтованих монокристалітів. Якісна відповідь при цьому не зміниться, оскільки деформаційні градієнти мають один і той же знак для різних кристалографічних граней металів.

Спостережений неоднорідний розподіл Вольта потенціалу на поверхні напружених плоских і зігнутих *кінцевих* зразків як би показує на нееквіпотенціальність металеві поверхні. Еквіпотенціальність поверхні відповідно до класичної електродинаміки, ймовірно, забезпечується на набагато більшій відстані, ніж зазор між зондом і поверхнею.

**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 тензоємісійна 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

$$IP = W(u_{xx}) + e^2/2R = W(0) + \Delta W(u_{xx}) + e^2/2R, \quad (4.126)$$

де  $R$  – радіус сфери об'єму, еквівалентного вихідному кристалу. Виявляється, що під час ізотропного розширення ( $u_{xx} = +3$ ) % розмірний кулонівський і тензоємісійний ефекти компенсують один одного, якщо кількість атомів у кластері  $N \simeq 300$ , а при стисканні вони, навпаки, підсилюють один одного.

Зауважимо, що кластери (наночастинки) можуть бути деформовані при напилюванні на підкладинку або в процесі взаємного зарядження в ультрадисперсній системі при вирівнюванні їхніх хімічних потенціалів за рахунок електрострикції.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>У розділі 5 буде розглядатися проблема граничних зарядів, які можуть вмістити металеві частинки, і які визначають їх «кулонівський вибух».

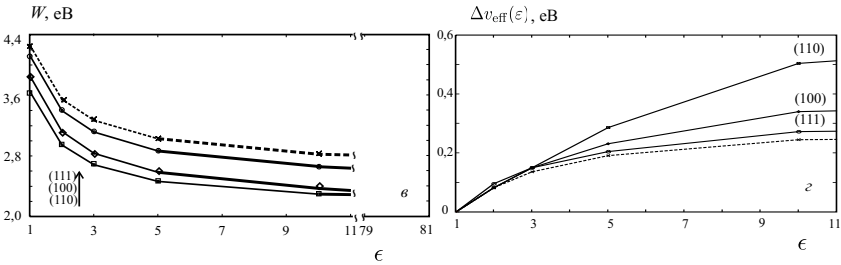
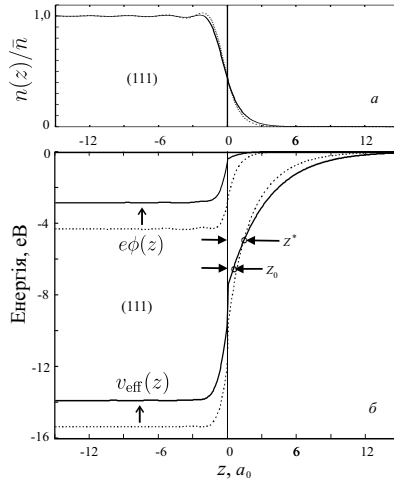


Рис. 4.13. Результати самоузгоджених обчислень для Cu [104]: (а) – електронного профілю  $n(z)$ ; (б) – одноелектронного ефективного  $v_{\text{eff}}(z)$  і електростатичного  $\phi(z)$  потенціалів для грані (111), вкритої діелектриком:  $\epsilon = 10$  (суцільні лінії) і  $\epsilon = 1$  (пунктир),  $z = z^*$  – положення площини, на якій змінення ефективного потенціалу, внаслідок нанесення покриття, дорівнює нулю (умовно показано положення «image plane»  $z = z_0 < z^*$ ); (в) – залежності роботи виходу електронів від діелектричної сталої  $\epsilon$  покриття, розраховані для граней монокристалів (суцільні лінії) і полікристалічних поверхонь (штрихова лінія); (г) – змінення ефективного потенціалу  $\Delta v_{\text{eff}}(\epsilon) \equiv v_{\text{eff}}(z_0, \epsilon) - v_{\text{eff}}(z_0, \epsilon = 1)$  на площині уявного зображення для трьох граней (суцільні лінії) і поверхні полікристалу (штрихова лінія)

## 4.11. Сучасні методи обчислення 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 багаточислової 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 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 адиабатичного 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 Шредінґера. 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 одностинковий 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]. Ці розрахунки в рамках моделі желе вперше дозволили пояснити той факт, що найбільш стійкими є кластери лужних металів з магичною кількістю атомів, при якій енергія зв'язку кластера зростає. Ці магичні числа, що дорівнюють  $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90$ , відповідають заповненню електронних оболонок [6]:  $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^{14}, 2p^6, 1g^{18}, 2d^{10}, 1h^{22}$ , де числа  $1, 2, \dots$  позначають радіальне квантове число  $n_r$ , букви  $s, p, d, f, g, h$  відповідають орбітальним числам  $l = 0, 1, 2, \dots$ , а числа над буквами показують можливу кількість електронів в оболонці. При цьому виявилось, 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 розмірах кластерів. Для цього використовується теорема Купменса.

**Теорема Купменса** [40]. Розглянемо велику систему, в якій всі власні функції  $\psi_j$ , що відповідають енергії  $\varepsilon_F$  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  $m\varepsilon_F$ . Згідно варіаційного принципу

$$E_v[n'_e(\mathbf{r})] = T_s[n'_e(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n'_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n'_e(\mathbf{r})n'_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n'_e(\mathbf{r})] \quad (4.127)$$

і

$$\frac{\delta E_v[n_e]}{\delta n_e(\mathbf{r})} = \mu_e, \quad (4.128)$$

де  $\mu_e$  – константа (хімічний потенціал), яка не залежить від координати  $\mathbf{r}$ . Покладемо

$$\delta n_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=N+1}^{N+m} |\psi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (4.129)$$

де  $m \ll N$ , оскільки всі  $\psi_j$  делокалізовані, величина  $\delta n_e(\mathbf{r})$  є ма-

лою. Тоді

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

Згідно (4.129)

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

і з (4.128) маємо результат:

$$\mu_e = \varepsilon_F < 0.$$

Тут  $\varepsilon_F$  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 [22, 23]. В цьому випадку розмірний ефект потенціалу іонізації є переважно класичним.

Розмірне квантування рівнів визначає специфіку електронних станів в малих частинках. Якщо середня відстань між енергетичними рівнями поблизу фермієвського  $\delta\varepsilon_F \ll |\mu_e|$ , то квантування спостерігається.

В обчислювальній фізиці малих металевих частинок [22, 23] піонерською була робота М. Чіні [106], в якій з урахуванням кризисної поверхні було обчислено іонізаційний потенціал IP і енергію прилипання електронів EA за допомогою багатопараметричної пробної функції. Результати порівнювалися з вимірюваннями фотоіонізаційних порогів натрієвих кластерів. В роботі [72] шляхом чисельного розв'язку самоузгоджених рівнянь Кона-Шема вперше отримані магічні числа атомів і досить сильні осциляційні залежності IP(N) і 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 [10]). При частковому заповненні оболонок повинна відбуватися еліпсоїдна деформація частинки. Більш того, зі зменшенням розмірів кластери втрачають свої металеві властивості. Але в цілому кластер є стиснутим силами поверхневого натягу.

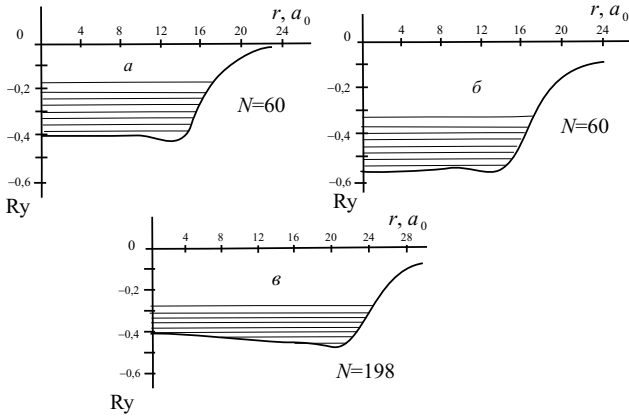


Рис. 4.14. Кон-шемівські розрахунки спектру і потенціального поля в кластерах натрію, які виконано В. Екардтом: *a* –  $\text{Na}_{60}$ , *б* –  $\text{Na}_{60}^+$ , *в* –  $\text{Na}_{198}$

На рис. 4.14 наведені потенціальні профілі і спектри нейтральних ( $N = 60, 198$ ) і одноразово іонізованого ( $N = 60$ ) кластерів натрію, розраховані В. Екардтом [108] методом Кона–Шема. Зсув одноелектронного потенціала для  $\text{Na}_{60}^+$  порівняно з  $\text{Na}_{60}$  є досить близьким до величини  $e^2/R$ .

## Розділ 5.

# Моделльні розрахунки характеристик кластерів

Вимірювання потенціалу іонізації IP (Ionization Potential) і енергії прилипання електронів EA (Electron Affinity) демонструють немонотонну залежність від кількості атомів, з яких складається металевий кластер [9, 22, 23]. Зрозуміло, що такі осциляції пов'язані з такими розмірами кластерів, які близькі до довжини хвилі де Бройля електронів. Цікаво дослідити еволюцію електронних властивостей кластерів в залежності від їх розміру і форми поверхні.

Даний розділ присвячено вивченню розмірних залежностей IP, EA і хімічного потенціалу  $\mu_e$  [113]. 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 симетриях. Розглядається вплив форми кластера на температурні і розмірні залежності IP, EA,  $\mu_e$ , а також електричну ємність.

## 5.1. Функціональне розкладання енергії зарядженого кластера

Розглянемо ізольований нейтральний металевий кластер, який складається з  $N_e/Z = N_i = N$  – атомів, повна енергія якого дорівнює  $E_{N_e}$  ( $Z$  – валентність металу). Будемо вважати, що кластер має сферично симетричну форму і радіус  $R$ . Зарядка, як результат додавання або видалення  $\Delta N_e$  електронів, 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

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

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

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

$$\frac{|\Delta N_e|}{4\pi R^2 L} \ll \bar{n}_e. \quad (5.1)$$

Це означає малість концентрації незкомпенсованого заряду, зосередженого всередині тонкого шару товщиною  $L$  ( $L \approx b^{-1}$  на рис. 4.1, див. також п. 1.5), порівняно з концентрацією власних електронів частинки.

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

$$E_{N_e}[n_e^0(\mathbf{r})] = T_s[n_e^0(\mathbf{r})] + E_{xc}[n_e^0(\mathbf{r})] + E_q[n_e^0(\mathbf{r})], \quad (5.2)$$

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

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

Складова  $E_q$  являє собою електростатичну енергію взаємодії електронів та іонів (хартрієвий внесок):

$$E_q[n_e^0(\mathbf{r})] = \frac{e}{2} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) [n_e^0(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})], \quad (5.3)$$

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 глом однорідного позитивного заряду густиною  $Zn_i(\mathbf{r})$ . Електростатичний потенціал системи  $\phi(\mathbf{r})$  визначається рівнянням Пуассона

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi e [n_e^0(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] \quad (5.4)$$

з граничними умовами

$$\phi(\mathbf{r}), \nabla\phi(\mathbf{r}) \rightarrow 0$$

при  $r \gg R$ . Для однорідної системи  $E_q$  дорівнює нулю. Під радіусом  $R$  частинки слід розуміти радіус «еквімолекулярної» розділяючої поверхні Гіббса.

Інтегруванням (5.4) отримаємо:

$$\phi(\mathbf{r}) = e \int d\mathbf{r}' \frac{[n_e^0(\mathbf{r}') - Zn_i(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (5.5)$$

Підставимо (5.5) в (5.3):

$$E_q = \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{[n_e^0(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})] [n_e^0(\mathbf{r}') - Zn_i(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (5.6)$$

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

$$\int d\mathbf{r} \delta n_e(\mathbf{r}) = \Delta N_e. \quad (5.7)$$

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

$$\frac{\delta n_e(\mathbf{r})}{n_e^0(\mathbf{r})} \ll 1, \quad (5.8)$$

тобто

$$\frac{\Delta N_e}{N_e} \ll 1.$$

Розкладання енергії частинки з  $\Delta N_e$  недостатніми електронами має вигляд:

$$\begin{aligned}
 E_{N_e - \Delta N_e} [n_e(\mathbf{r})] &= E [n_e(\mathbf{r})] \Big|_{n_e=n_e^0} + \int d\mathbf{r} \frac{\delta g [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \Big|_{n_e=n_e^0} \times \\
 &\times \delta n_e(\mathbf{r}) + \frac{1}{2!} \int d\mathbf{r} \left( \frac{\delta^2 g_s [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e^2(\mathbf{r})} + \frac{\delta^2 g_{xc} [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e^2(\mathbf{r})} \right) \Big|_{n_e=n_e^0} \times \\
 &\times (\delta n_e(\mathbf{r}))^2 + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta n_e(\mathbf{r}) \delta n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + O(\Delta N^3 / N^3), \quad (5.9)
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 &\int d\mathbf{r} \left( \frac{\delta g_s [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + \frac{\delta g_{xc} [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \right) \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_e(\mathbf{r}) + \\
 &+ \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta n_e(\mathbf{r}) [n_e(\mathbf{r}') - Zn_i(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \\
 &= \int d\mathbf{r} \underbrace{\left( \frac{\delta g_s [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + \frac{\delta g_{xc} [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + e\phi(\mathbf{r}) \right)}_{\delta E / \delta n_e = \mu_e} \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_e(\mathbf{r}) = \mu_e \Delta N_e.
 \end{aligned} \quad (5.10)$$

З класичної електродинаміки відомо, що макроскопічний надлишковий заряд, який поміщено на металеву кулю, розтікається по її поверхні, не проникаючи вглиб кулі. Останній доданок в (5.9) 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. Викликає питання: чи є правомірним цей результат для одиничних зарядів?

Спочатку зсув електронної концентрації представимо у вигляді

$$\delta n_e(r) = A \delta_D(r - R), \quad (5.11)$$

де  $\delta_D$  – діраківська (Dirac) дельта-функція  $\int dr \delta_D(r) = 1$ . Враховуючи сферичну симетрію задачі, запишемо умову нормування

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

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 (5.11) у останній доданок (5.9), враховуючи, що  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \vartheta}$  отримуємо

$$\frac{(-e\Delta N_e)^2}{2R}. \quad (5.12)$$

Оцінимо внесок доданків, які залишилися в (5.9):

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \frac{\delta^2 g_{s+xc}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e^2(\mathbf{r})} (\delta n_e(\mathbf{r}))^2 &= 4\pi A^2 R^2 \frac{\delta^2 g[n_e(r)]}{\delta n_e^2(r)} \Big|_{r=R} \simeq \\ &\simeq \frac{(\Delta N_e)^2 4\pi R^2}{16\pi^2 R^4} \frac{1}{2} \frac{\delta^2 g_{s+xc}[n_e(r)]}{\delta n_e^2(r)} \sim \frac{(\Delta N_e)^2}{8\pi R^2}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Видно, що порівняно з електростатичною поправкою (5.12) при  $R \rightarrow \infty$  ці члени більш високого порядку малості, тому їх внеском можна знехтувати. Отже, вираз (5.9) наближено можна записати так:

$$E_{N_e - \Delta N_e} \simeq E_{N_e} + \mu_e \Delta N_e + \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2R}. \quad (5.14)$$

Використання зсуву електронної концентрації у вигляді (5.11) зручне з математичної точки зору, але має недоліки: на поверхні в  $r = R$  порушується нерівність (5.8). Більш реалістичним може бути вибір  $\delta n_e(r)$  у вигляді прямокутного «сплеску»:

$$\delta n_e(r) = \begin{cases} 0, & 0 \leq r \leq L - r, \\ \varrho, & L - r \leq r \leq R, \\ 0, & R > 0, \end{cases} \quad (5.15)$$

де  $\varrho$  – концентрація однорідного електронного газу у вузькому шарі (шириною  $L$ ) поблизу поверхні, в якому розподілений надлишковий заряд. Тоді з (5.15) і умови нормування (5.7) витікає, що

$$\varrho = \frac{\Delta N_e}{V(-3y + 3y^2 - y^3)}, \quad (5.16)$$

де  $V = 4\pi R^3/3$ ,  $y = L/R \ll 1$ . Підставляючи (5.16) в (5.15), а потім в останній доданок (5.9), отримуємо

$$\frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta n_e(\mathbf{r}) \delta n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{(e\Delta N_e)^2}{2R} \left( 1 + \frac{L}{3R} + O\left(\frac{L^2}{R^2}\right) \right). \quad (5.17)$$

З порівняння (5.12) і (5.17) 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 [40]: 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.

Енергію зарядженого кластера в наближенні  $L/R \ll 1$  можна записати у тому ж вигляді, що і (5.14). Беручи до уваги залежність хімічного потенціалу нейтральної частинки від радіусу і враховуючи вплив діелектричного середовища на електростатичну складову, вираз (5.14) перепишеться як

$$E_{N_e - \Delta N_e} \simeq E_{N_e} + \mu_e(R, \epsilon) \Delta N_e + \frac{(-e \Delta N_e)^2}{2R\epsilon}. \quad (5.18)$$

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

Використовуючи вираз (5.18), *перший потенціал іонізації* кластера IP (адіабатичний) і *енергію прилипання електрона* EA можна визначити як

$$\begin{aligned} \text{IP} &= E_{N_e + \Delta N_e - 1} - E_{N_e + \Delta N_e} = -\mu_e(R, \epsilon) + \frac{e^2}{2R\epsilon}, \\ \text{EA} &= E_{N_e + \Delta N_e} - E_{N_e + \Delta N_e + 1} = -\mu_e(R, \epsilon) - \frac{e^2}{2R\epsilon}. \end{aligned} \quad (5.19)$$

При цьому завжди виконується співвідношення

$$\text{IP} - \text{EA} = \frac{e^2}{C}. \quad (5.20)$$

Таке визначення IP і EA справедливе лише у квазікласичному наближенні, для якого  $\mu_e = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R$ , де  $-\mu_{e0} = W_{e0}$  – робота виходу електрона з плоскої поверхні,  $\mu_{e1}/R$  – перша поправка на кривизну поверхні хімічного потенціалу виродженої електронної рідини у випадку сфери радіусу  $R = N^{1/3} r_0$ ,  $r_0$  – середня відстань між іонами. Для досліджуваних металів  $\mu_{e1} \simeq 1,9 \text{ eV} \times a_0$  [22, 23, 114].

Дж.П. Педью [115] запропонував альтернативне роботам [116, 117] визначення потенціалу іонізації кластера у вигляді

$$IP = W_{e0} + \frac{e^2}{2(R + \delta)}, \quad (5.21)$$

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 хартрівський (електростатичний) внесок, але не враховує внески від кінетичної та обмінно-кореляційної енергії [22, 23]. Незважаючи на це, формула (5.21) широко використовується для інтерпретації експериментів.

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

$$IP = -\epsilon^{\text{HO}} + \frac{e^2}{2C}, \quad EA = -\epsilon^{\text{LU}} - \frac{e^2}{2C}. \quad (5.22)$$

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 (5.22) передбачає знання енергетичного спектру. Розраховані спектри необхідно порівнювати з експериментальними (див. рис. 2.4 і 5.1). На цих рисунках максимальні значення IP відповідають магічним кластерам – кластерам, у яких заповнені «електронні оболонки».

## 5.2. Енергетичний спектр електронів

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

$$U_0 = -W_{e0} - \epsilon_{F0}, \quad (5.23)$$

а за його межами – нулю. Відлік енергії здійснюється від рівня електрона у вакуумі, тому  $U_0 < 0$ . Енергія Фермі виродженої

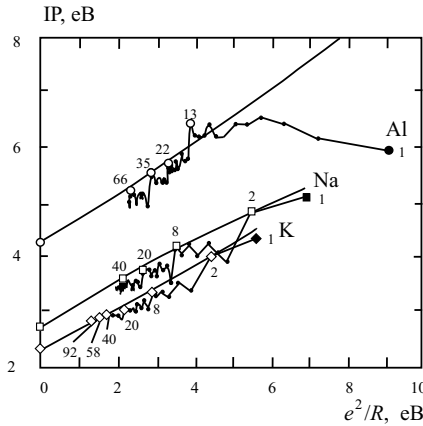


Рис. 5.1. Експериментальні розмірні залежності потенціалу іонізації кластерів Na, K і Al [9]

електронної рідини в наближенні вільних електронів  $\varepsilon_{F0}$  (тут відраховується від дна ями  $U_0$ ) може бути записана у вигляді

$$\varepsilon_{F0} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 \bar{n}_e)^{2/3},$$

де  $m_e$  – маса електрона,  $\bar{n}_e = 3/(4\pi r_s^3)$ ,  $r_s$  – середня відстань між електронами у металі (див. п. 4.2). Вираз (5.23) відповідає положенню дна зони провідності в напівнескінченному металі. Розмірною залежністю положення дна ями нехтуємо [113]. 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. 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 підкладках, виготовлених з одного матеріалу, кластерів золота різної форми [118–122]. 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.

### 5.2.1. 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. Формальне рішення для такої ями приведено у п. 3.3.

Енергетичні спектри металевих кластерів розглянемо на прикладі кластерів одновалентного золота [99] ( $W_{e0} = 5,13$  еВ,  $r_s = 3,01 a_0$ ,  $a_0$  – борівський радіус).

На рис. 5.2 представлено розрахований енергетичний спектр кластера-куба  $\text{Au}_{39}$  зі стороною  $L = r_s(4\pi ZN/3)^{1/3}$ ,  $Z$  – валентність. Тут слід відмітити деякі особливості розрахунку спектру за (3.17). Результируючий терм є комбінацією рішень трьох одновиірних задач і виникає необхідність відбору тих комбінацій, які реалізують мінімальні значення енергії цього терма. Вже для сотні атомів обчислення за наближеними виразами (3.44) і (3.45) дають досить задовільні результати. Однак їх неточності призводять до іншої систематики рівнів, ніж та, яку реалізують розв'язки (3.17). В якості однієї з ілюстрацій цього для значення  $N$  поблизу  $N = 95$  показані відмінності спектрів (рис. 5.3). Наприклад, в ямі кінцевої глибини (рис. 5.3, а) рівень ( $jsi = 333$ ) виявляється розташованим поблизу рівня ( $jsi = 115$ ), тоді як використання теорії збурень (рис. 5.3, б) призводить до виродження цих рівнів в один. Подібна проблема зникає, якщо скористатися теорією збурень, адаптованою для випадку наявності двох близько розташованих енергетичних рівнів.

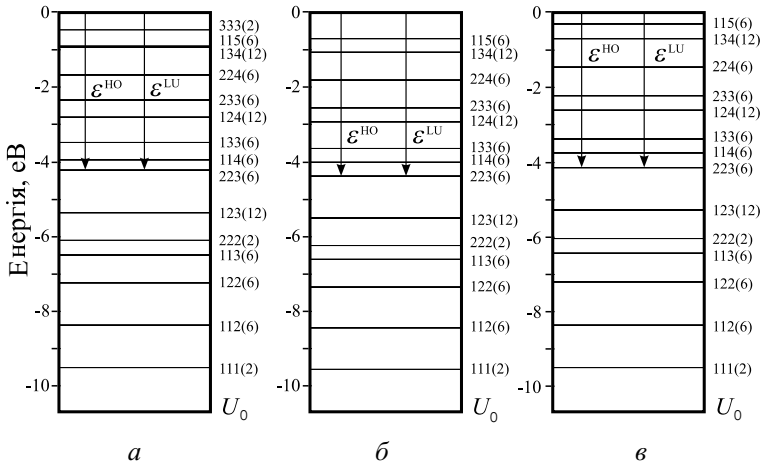


Рис. 5.2. Енергетичний спектр кластера-куба Au<sub>39</sub> із немагічною кількістю атомів  $N = 39$ , розрахований за виразом: а – (3.17); б – (3.44); в – (3.45). У дужках проставлені числа заповнення енергетичних рівнів

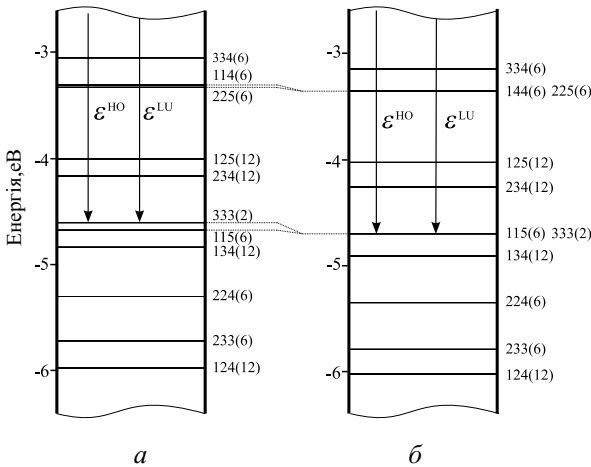


Рис. 5.3. Частина енергетичного спектра немагічного кластера-куба Au<sub>95</sub>, розрахованого за виразом: а – (3.17); б – (3.44)

## 5.2.2. Сферично симетричні кластери

Формальне рішення для такої ями приведено у п. 3.4.

На рис. 5.4 представлені розраховані енергетичні спектри для сферичних кластерів. Енергетичні рівні, розраховані за допомо-

гою теорії збурень (3.54), лежать вище рівнів, розрахованих за допомогою (3.53). Відмінність між рівнями збільшується із збільшенням орбітального квантового числа.

Розподіляючи електрони за рівнями, знаходимо верхній зайнятий  $\epsilon^{\text{HO}} < 0$  і нижній незайнятий  $\epsilon^{\text{LU}} < 0$  рівні. У сферичному кластері  $\text{Au}_{39}$  ці рівні співпадають. Адже при  $T \rightarrow 0$  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  $\text{Au}_{40}$  валентні електрони повністю заповнюють рівень  $2p$ , тому він буде магічним і більш стійким порівняно з  $\text{Au}_{39}$  і  $\text{Au}_{41}$ . Якщо до такого кластера додати ще один атом, його електрон буде вже займати наступний  $1g$  рівень. В цьому випадку між рівнями  $\epsilon^{\text{HO}}$  і  $\epsilon^{\text{LU}}$  існує енергетична щілина.

Табл. 5.1 демонструє відмінність значень  $\epsilon^{\text{HO}}$ , отриманих за описаною методикою для сферичних кластерів  $\text{Na}_N$ , від результатів, в яких енергетичний спектр електронів розраховувався в

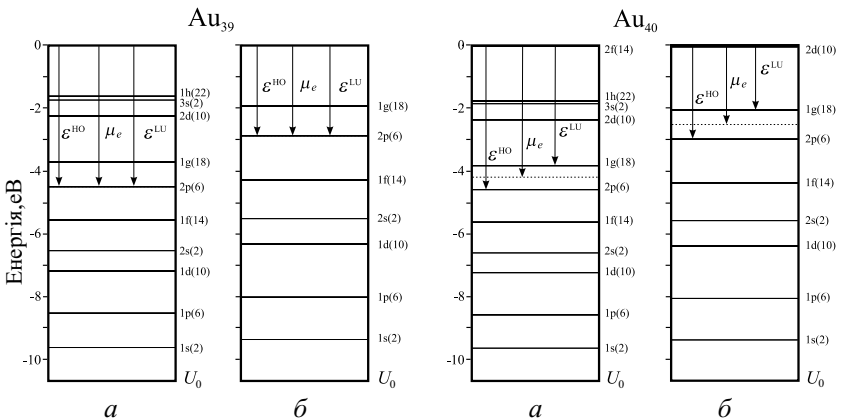


Рис. 5.4. Енергетичні спектри немагічного  $\text{Au}_{39}$  і магічного  $\text{Au}_{40}$  кластерів-сфер, розраховані за виразом: а – кінцева яма (3.53); б – теорія збурень (3.54); штрихова лінія демонструє положення хімічного потенціалу  $\mu_e$  при  $T \rightarrow 0$ . Букви  $s, p, d, f, g, h$  відповідають орбітальним квантовим числам  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$

самоузгодженому сферичному потенціалі, форма якого далека від прямокутної. Видно, що розбіжність не перевищує значень близько 0,3 еВ. Значення  $N$ , при яких кластер стає магічним, близькі до експериментальних значень [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:

$$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18} 2d^{10} 1h^{22} 3s^2 2f^{14} 1i^{26} 3p^6 1j^{30} 2g^{18} 3d^{10} 4s^2 \dots$$

### 5.2.3. Кластери дископодібної форми

Формальне рішення для такої ями приведено у п. 3.5.

Розраховані спектри для кластерів дископодібної форми у випадку  $H = 2R$  наведені на рис. 5.5. Спектри, розраховані за допомогою теорії збурень, зсунуті вниз відносно спектрів, розрахованих за (3.59) 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. 5.6 представлена залежність величини  $\Delta\varepsilon = \varepsilon^{LU} - \varepsilon^{HO}$  від розміру кластера. Значення  $\Delta\varepsilon = 0$  у випадку, коли рівні  $\varepsilon^{HO}$  і  $\varepsilon^{LU}$  збігаються, тобто знаходяться на одній енергетичній оболонці. Коли  $\Delta\varepsilon \neq 0$ , рівні  $\varepsilon^{HO}$  і  $\varepsilon^{LU}$  мають різні значення, а кластер з таким числом  $N$  є магічним. З розмірної залежності  $\Delta\varepsilon$  видно, що 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  $N$ ,

Таблиця 5.1. Енергії  $\varepsilon^{HO}$  розраховані: для сферичних кластерів  $Na_N$  (другий рядок) [108] і кубів (третій рядок)

$N$	20	34	40	58	68	90	92	106	132
$-\varepsilon^{HO}$ [eV]	2,77	3,07	2,71	3,10	2,68	3,12	2,67	3,09	2,81
$-\varepsilon^{HO}$ [eV]	2,49	2,76	2,45	2,77	2,42	2,77	2,78	2,41	2,77

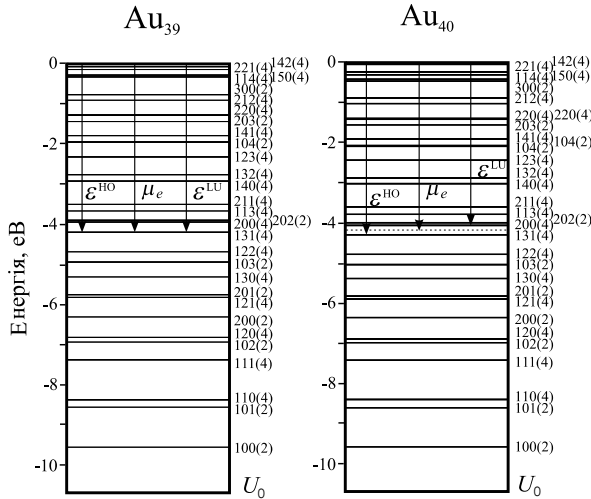


Рис. 5.5. Енергетичні спектри немагічного  $\text{Au}_{39}$  і магічного  $\text{Au}_{40}$  кластерів-дисків, розраховані для ями кінцевої глибини за виразом (3.59); штрихова лінія демонструє положення хімічного потенціалу  $\mu_e$  при  $T \rightarrow 0$ . Квантові числа  $n m i$  (число електронів)

при яких кластер стає магічним, залежить не лише від його розміру, але й від його форми (вставка на рис. 5.6). Магічні числа кластерів  $\text{Au}_N$  (рис. 5.6) і  $\text{Al}_N$  (рис. 5.7) відрізняються через різні значення валентності. Отримані магічні числа близькі до тих, які спостерігаються в експериментах з вільними кластерами (сферична форма) [9].

### 5.3. Еволюція потенціалу іонізації зі зміною форми кластера

*Електрична ємність кластерів різної форми.* Електрична ємність кластерів сферичної форми визначається тривіально:  $C = \epsilon R$ , де  $\epsilon$  – діелектрична проникність середовища, у якому знаходиться сфера. При визначенні ємності кластерів кубичної і циліндричної форми виникають складнощі, пов'язані із неможливістю аналітично описати ємність об'єктів із негладенькою поверхнею. Будемо апроксимувати ємність таких кластерів ємністю еліпсоїда, виходячи з умови  $L_x L_y L_z = 4\pi abc/3$  – для кластера-паралелепіпеда і  $\pi R^2 H = 4\pi abc/3$  – для кластера-циліндра.  $a, b, c$  – півосі еліпсоїда. Досить доцільним буде наближення, в якому енергетичний спектр будемо розраховувати для куба, сфери і циліндра.

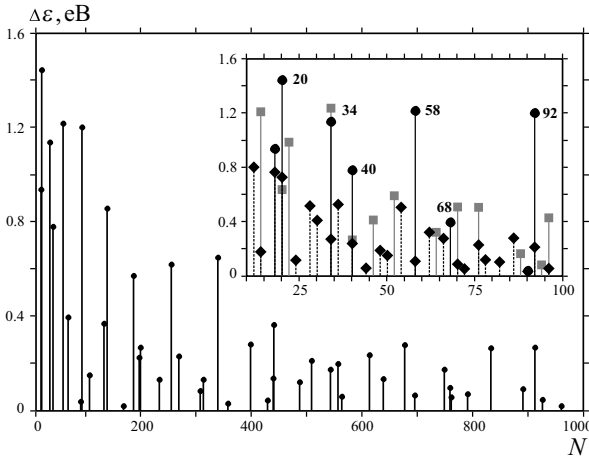


Рис. 5.6. Розмірна залежність величини  $\Delta\varepsilon$  для кластерів  $Au_N$  сферичної форми. На вставці: ■ – прямокутна, ● – сферична і ◆ – циліндрична симетрії

Ємність сплюсненого еліпсоїда обертання – сфероїда ( $a = b$ ,  $b > c$ ) і витягнутого сфероїда ( $a > b = c$ ) даються виразами (2.8) і (2.9) [35]. Виконуючи в цих виразах перехід  $b \rightarrow a$ , отримуємо формулу для ємності сфери  $C = \epsilon R$ .

Застосовуючи описану модель, розглянемо зміну ємності кластера-диска при зміні його форми від сильно сплюсненої 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 рис. 2.10 кластера-циліндра  $Au_{248}$  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.

Розглянемо аналітичні наближення п. 5.1 на прикладі кластерів тривалентного алюмінію ( $W_{e0} = 4,25$  eV,  $r_0 = 2,99 a_0$ ). На рис. 5.7 наведені розраховані розмірні залежності потенціалів іонізації (5.22) кластерів  $Al_N$  кубічної форми. При цьому використовувалися спектри, розраховані за (3.17), (3.44) і (3.45). 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 [113].

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 наведені на рис. 5.8. Для кластерів-кубів ці залежності носять аналогічний характер,

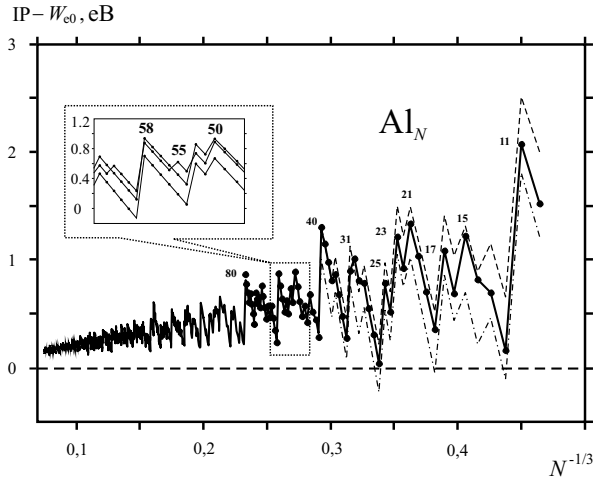


Рис. 5.7. Розмірна залежність потенціалу іонізації (5.22) кластерів-кубів  $Al_N$ : суцільна лінія – розв’язок (3.17), штрихова – (3.44), штрихпунктирна – (3.45). Зверху проставлені числа атомів у кластері

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,

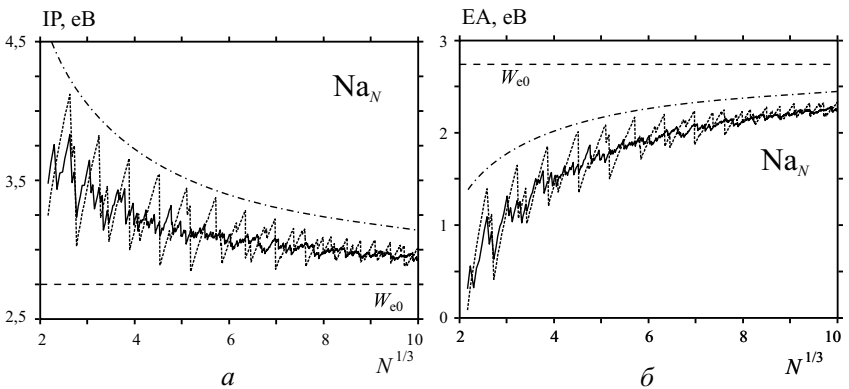


Рис. 5.8. Розмірна залежність потенціалу іонізації (а) кластерів  $Na_N$  і енергії прилипання електронів (б) (5.22): циліндрична (суцільна лінія) і сферична симетрії (пунктирна лінія). Штрих-пунктирні лінії – квазікласичні залежності (5.19)

причому цей внесок не пов'язаний з квантуванням рівнів, оскільки зі збільшенням розміру вплив квантових осциляцій ( $\Delta\varepsilon \propto \propto N^{-2/3}$ ) зменшується значно швидше, ніж вплив електростатичної поправки ( $\propto N^{-1/3}$ ). Квазікласичні залежності (5.19) лежать дещо вище залежностей (5.22), розрахованих з урахуванням дискретності спектру. На підставі порівняння з більш точними самоузгодженими розрахунками [113] можна зробити висновок, що ця відмінність пов'язана з використанням моделі прямокутної потенціальної ями.

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  $\varepsilon^{\text{HO}}$  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 іо-

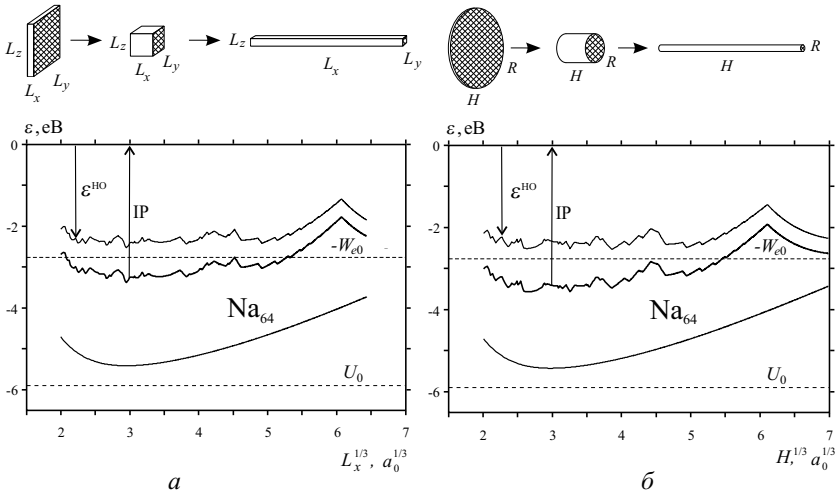


Рис. 5.9. Еволюція розмірної залежності першого потенціалу (5.22) іонізації кластера  $\text{Na}_{64}$  при зміні його форми від пластини до нитки: *а* – паралелепіпед, *б* – циліндр

нізації при зміні форми кластера. Передбачалося, що форма кластера-паралелепіеда 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 (3.17) розраховувався спектр. При розрахунку потенціалу іонізації (5.22) за ємність паралелепіеда приймалася ємність еквівалентного сфероїда.

Розраховані залежності для кластера натрію представлені на рис. 5.9, 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. 5.9, 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. 5.10 видно, що при певних значеннях  $H \equiv L$  кластер перестає бути магічним, і різниця  $\varepsilon^{LU} - \varepsilon^{HO} = \Delta\varepsilon$  перестає бути рівною нулю.

Еволюція потенціалу іонізації кластерів  $\text{Al}_{1000}$  різної форми показана на рис. 5.11. Як і в попередньому випадку, на всьому діапазоні  $L$  виконується нерівність  $-\varepsilon^{HO} \equiv W_e < W_{e0}$ . З рисунку також видно, що існують такі інтервали  $L$ , для яких виконується досить неочікувана нерівність  $\text{IP} < W_0$ .

Ця нерівність, здавалося б, суперечить добре відомому емпіричному факту: робота виходу  $W_0$  для лужних металів дорів-

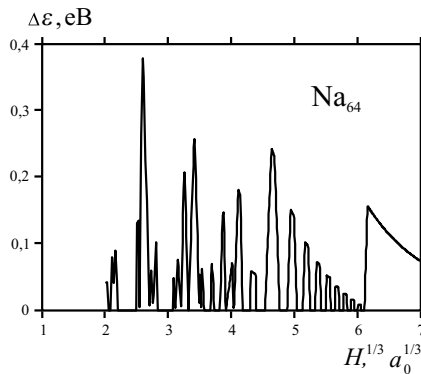


Рис. 5.10. Зміна величини  $\Delta\varepsilon$  при еволюції форми кластера-диска  $\text{Na}_{64}$  від пластини до нитки

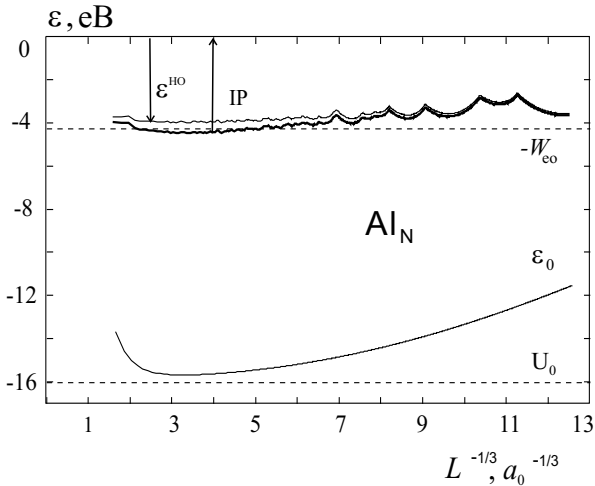


Рис. 5.11. Еволюція розмірної залежності першого потенціалу (5.22) іонізації кластера-диска  $Al_{1000}$  при зміні його форми від пластини до нитки

ное приблизно половині ІР окремого атому (рис. В.4). В зв'язку з цим прийнято вважати, що ІР довільного кластера (незалежно від форми його поверхні) змінюється в межах  $W_0 < IP(N) < IP(1)$ . Проте конкуренція розмірної складової в  $W_e(L)$  і доданку  $e^2/2C$  у виразі (5.22) може призвести до протилежної нерівності. Отже, в залежності від форми низькорозмірної системи потенціал іонізації може наближатися до  $W_{e0}$  як зверху, так і знизу.

#### 5.4. Розмірна і температурна залежності хімічного потенціалу електронів

Розмірна і температурна залежності хімічного потенціалу впливають на різні характеристики малих частинок: роботу виходу, швидкості 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, 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, 119]. 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 діраківських дельта-функцій  $2\sum_p \delta_D(\varepsilon - \varepsilon_p)$  за всіма заповненими станами з урахуванням дворазового спінового виродження. Тоді, хімічний потенціал електронів квантоворозмірної частинки  $\mu_e$  можна знайти з умови нормування:

$$\sum_{p=1}^{\infty} f(\varepsilon_p - \mu_e) = N_e, \quad (5.24)$$

де до суми входять всі *одночастинкові стани*;  $N_e$  – повна кількість термалізованих (з урахуванням надлишкових або недостатніх) електронів провідності в кластері і

$$f(\varepsilon_p - \mu_e) = \{1 + \exp[(\varepsilon_p - \mu_e)/k_B T]\}^{-1}. \quad (5.25)$$

Хімічний потенціал кластерів знаходимо, визначаючи енергетичний спектр і чисельно розв'язуючи рівняння (5.24). На рис. 5.4, 5.5 показано положення рівня  $\mu_e$  для кластерів  $Au_N$ . Розрахований рівень хімічного потенціалу при  $T \rightarrow 0$  виявляється розташованим посередині між верхнім зайнятим і нижнім незайнятим станами:

$$\mu_e = (\varepsilon^{\text{HO}} + \varepsilon^{\text{LU}})/2.$$

Отже, для кластерів з магічним числом атомів ( $\varepsilon^{\text{LU}} \neq \varepsilon^{\text{HO}}$ ) рівень  $\mu_e$  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  $\varepsilon^{\text{LU}} = \varepsilon^{\text{HO}} = \mu_e$ .

Розмірна залежність  $\mu_e(N)$  сферичних кластерів  $Au_N$  показана на рис. 5.12. 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  $IP(N)$  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.

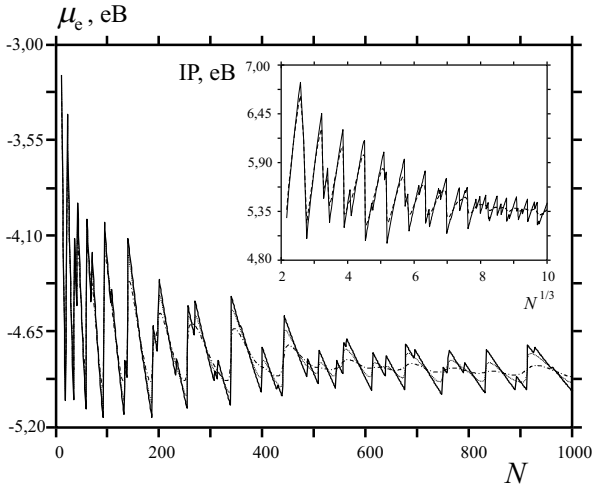


Рис. 5.12. Розмірна залежність хімічного потенціалу сферичних кластерів  $Au_N$  при різних температурах:  $T = 0$  К – суцільна лінія;  $T = 300$  К – штрихова;  $T = 800$  К – штрихпунктирна лінія ( $\mu_e < 0$ ). На вставці показана залежність  $IP(N) > 0$  при температурі  $T = 0$  К (суцільна лінія) і  $T = 800$  К (штрихова лінія)

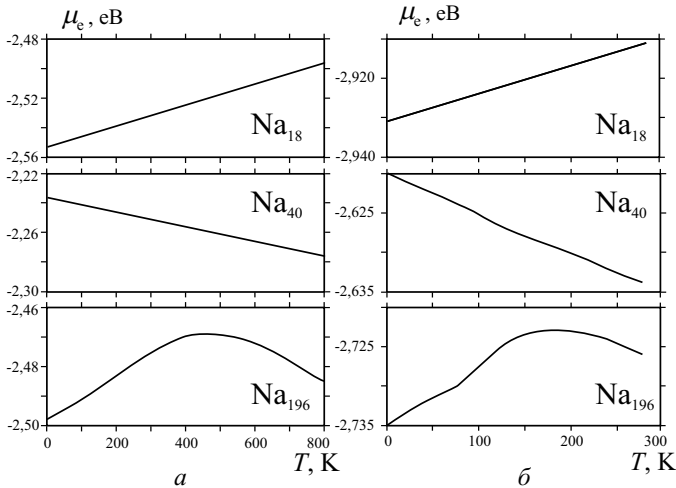


Рис. 5.13. Температурні залежності хімічного потенціалу сферичних кластерів Na: а – розраховані за (5.24); б – самоузгоджений розрахунок [123]

З рис. 5.13 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 кластерів  $\text{Na}_N$  [123]. Для кластера  $\text{Na}_{18}$  рівень хімічного потенціалу зростає практично лінійно, тоді як для  $\text{Na}_{40}$  він, навпаки, спадає. В кластері  $\text{Na}_{196}$  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  $\mu_e$  змінює положення. 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 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. 5.14). В кластерах  $\text{Al}_N$  енергетичні рівні розташовуються на більших відстанях один від одного, ніж в кластерах  $\text{Na}$  і  $\text{Au}$ , 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.

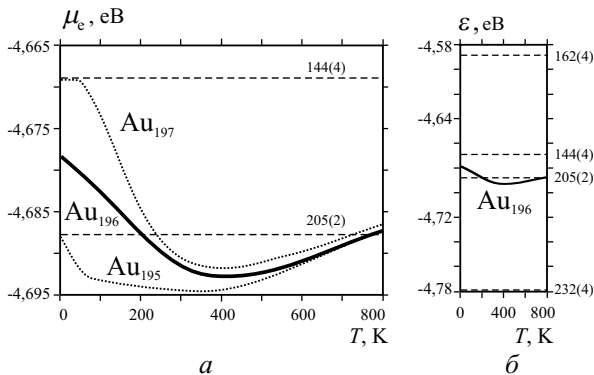


Рис. 5.14. Температурні залежності хімічного потенціалу циліндричних кластерів Au (а); частина енергетичного спектру циліндричного кластера  $\text{Au}_{196}$  поблизу хімічного потенціалу (б)

## Розділ 6.

# 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 розмірною залежної 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.

### 6.1. Кулонівський вибух заряджених кластерів

**Постановка задачі.** Мас-спектрометричні дослідження процесів зарядки в кластерних пучках яскраво демонструють розмірний ефект кулонівської нестійкості заряджених металевих кластерів

з певною кількістю атомів [22, 23, 113] (див. Розділ 2).

В [127] описано експеримент, 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. 6.1). По суті, вимірювалася залежність кількості заряджених кластерів від їх розмірів (маси). З рис. 6.1 витікає, що існує критичний розмір кластера (критичне число атомів, яке він може містити), починаючи з якого двозарядні кластери 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 [22, 23]. Активно досліджується ізотропна й анізотропна релеевська нестійкості, динаміка кулонівського вибуху кластерів, у тому числі й під дією сильного лазерного випромінювання та з урахуванням самотискання.

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

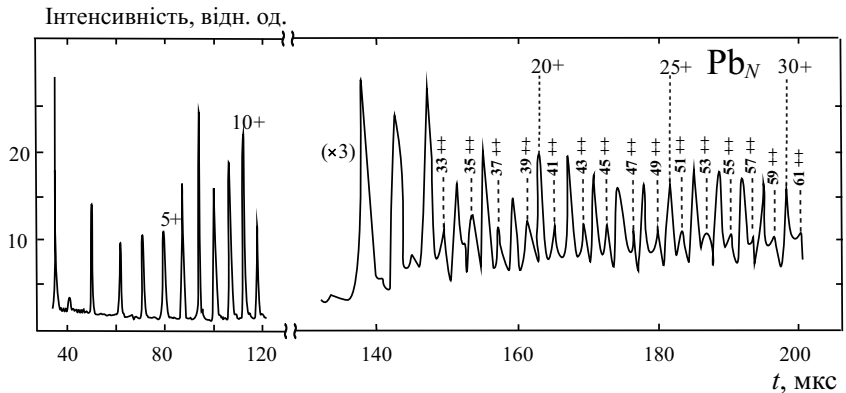


Рис. 6.1. Типовий мас-спектр кластерів  $Pb$ . Над піками проставлена кількість атомів в одно- і двозарядних кластерах  $Pb_N$  [127]

поверхневої енергій

$$U = \frac{Q^2}{2C} + \tau A,$$

де  $C$  – електрична ємність краплі,  $A$  – площа її поверхні,  $\tau$  – поверхневий натяг.

Критичний заряд визначається з умови  $X = 1$ , де  $X$  – відношення електростатичної енергії до подвоєної поверхневої енергії краплі (див. п. 2.3). Цей критерій ( $X = 1$ ) вперше був підтверджений експериментально для мікронних частинок етиленгліколю ( $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Результат Релея для краплі у вакуумі виражається формулою (2.12).

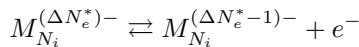
Тип частинок, що визначає знак заряду в критерії Релея, невизначений, а металева крапля металу може містити надлишкову кількість або електронів  $\Delta N_{\text{R}}^e = |Q_{\text{R}}|/e$ , або іонів  $\Delta N_{\text{R}}^i = |Q_{\text{R}}|/Ze$ ,  $Z$  – валентність,  $e$  – елементарний позитивний заряд.

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.

**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 (5.18)

$$E_{N_e + \Delta N_e} = E_{N_e} + \mu_e \Delta N_e + \frac{(-e \Delta N_e)^2}{2C}. \quad (6.1)$$

Кластер буде утримувати  $\Delta N_e$  «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  $\Delta N_e^*$ , для яких реакція



стає зворотною,

$$\Delta E(\Delta N_e^*) = E_{N_e + \Delta N_e^* - 1} - E_{N_e + \Delta N_e^*} \equiv \text{IP}^* \rightarrow 0, \quad (6.2)$$

тобто потенціал іонізації  $\text{IP}^* > 0$  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

$$\text{EA}^* = E_{N_e + \Delta N_e^*} - E_{N_e + \Delta N_e^* + 1} < 0, \quad (6.3)$$

причому співвідношення (5.20) має місце і в даному випадку, тобто

$$\text{IP}^* - \text{EA}^* = \frac{e^2}{C}. \quad (6.4)$$

З виразів (6.2) і (6.3) отримуємо потенціал іонізації

$$\text{IP}(\Delta N_e) = -\mu_e - \frac{e^2}{2C}(2\Delta N_e - 1) \quad (6.5)$$

і енергію прилипання

$$\text{EA}(\Delta N_e) = -\mu_e - \frac{e^2}{2C}(2\Delta N_e + 1) \quad (6.6)$$

кластера, зарядженого  $\Delta N_e$  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 (5.1). 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 [108].

Використовуючи (6.2) і (6.1), для критичного надлишкового електронного заряду отримаємо:

$$\Delta N_e^* = \frac{W_{e0}C - \mu_{e1}}{e^2} + \frac{1}{2}, \quad (6.7)$$

де  $W_{e0} = -\mu_{e0}$  – робота виходу електрона з плоскої поверхні,  $\mu_e = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R$ ,  $\mu_{e1}/R$  – перша поправка на кривизну поверхні хімічного потенціалу виродженої електронної рідини 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. Спектрометричні дослідження відокремлених кластерів чітко продемонстрували *кулонівські «сходинки»* при послідовній іонізації  $\text{Al}_{2000}^-$  до  $\text{Al}_{2000}^{2+}$ , а також  $\text{Al}_{32000}^-$  до  $\text{Al}_{32000}^{5+}$ .

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:

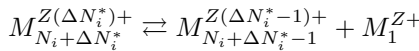
$$E_{N_i+\Delta N_i} = E_{N_i} + \mu_i \Delta N_i + \frac{(+eZ\Delta N_i)^2}{2C}. \quad (6.8)$$

Як і в (6.1), 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

$$\Delta E(\Delta N_i) = E_{N_i+\Delta N_i-1} - E_{N_i+\Delta N_i} = -\mu_i - \frac{e^2 Z^2}{2C}(2\Delta N_i - 1). \quad (6.9)$$

Кластер с зарядом  $+eZ\Delta N_i$  буде стабільним, якщо  $\Delta E(\Delta N_i) > 0$ . Назвемо *критичною* кількість іонів  $\Delta N_i^*$ , для яких реакція



стає оборотною. В цьому випадку для критичного заряду маємо:

$$\Delta N_i^* = \frac{W_{i0}C - \mu_{i1}}{(Ze)^2} + \frac{1}{2}, \quad (6.10)$$

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 [114], можна записати

$$\mu_{i1} = \frac{2\sigma_0}{\bar{n}} - \mu_{e1}, \quad (6.11)$$

де  $\sigma_0$  – питома поверхнева енергія,  $\bar{n}$  – концентрація електронів. Для досліджуваних металів  $\mu_{e1} \simeq 1,9 \text{ eВ} \times a_0$ .

Роботу виходу іона за допомогою *циклу Борна* (рис. 6.2) можна виразити через потенціал іонізації окремого атома  $\text{IP}(\zeta)$ , енергію когезії  $\varepsilon_{\text{coh}0}$  і роботу виходу електрона  $W_{e0}$ :

$$W_{i0} = \varepsilon_{\text{coh}0} + \sum_{\zeta} \text{IP}(\zeta) - \zeta W_{e0}, \quad (6.12)$$

де  $\zeta$  – 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

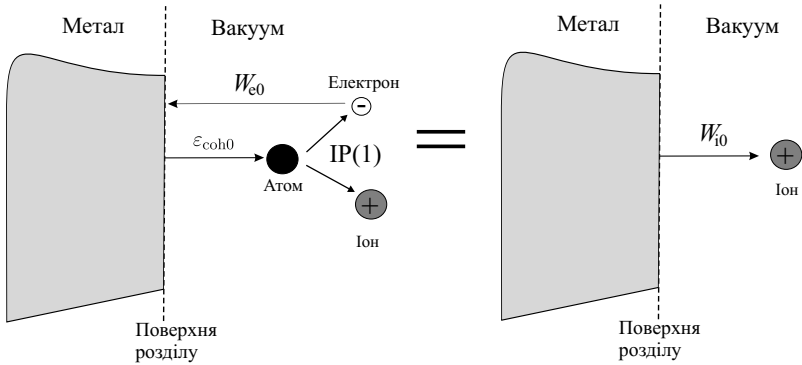


Рис. 6.2. Енергетична схема циклу Борна. Щоб знайти роботу виходу іона  $W_{i0}$ , треба виділити у вакуумі нейтральний атом з металу (затрачується енергія роботи виходу атома  $\varepsilon_{\text{coh}0}$ ), потім атом іонізується (затрачується енергія іонізації  $IP(1)$ ). Тепер ми маємо у вакуумі електрон й іон. Потім електрон переносимо у метал (виділяється енергія, яка дорівнює роботі виходу електрона  $-W_{e0}$ ). У вакуумі залишається тільки іон

розглядається як двокомпонентна електрон-іонна система з відповідними хімічними потенціалами. У випадку свинцю:  $\varepsilon_{\text{coh}0} = 1,5$ ,  $W_{e0} = 4,0$ ,  $IP(1) = 7,4$  еВ, звідки маємо  $W_{i0} = 4,9$  еВ. Для  $R = 12a_0$  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 (6.7) для  $\Delta N_e^*$  і (6.10) для  $\Delta N_i^*$  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 релеевському. Оцінки показують, що  $\Delta N_R > \Delta N_i^* > \Delta N_e^*$ , тобто при зарядці кластерів повинна переважно реалізовуватися не релеевська нестійкість, а одначастинкова емісія.

**Критичні розміри 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  $\Delta N_e^*$  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  $a_0$ ;  $\tau = 1134$ , 780, 191, 465 ерг/см<sup>2</sup> 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 (2.12) 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

$$IP^*(\Delta N_e^*, N^*) = -\varepsilon^{HO}(\Delta N_e^*, N^*) - \frac{e^2}{2C_{\text{eff}}(N^*)}(2\Delta N_e^* - 1) = 0. \quad (6.13)$$

При трактуванні експериментів із зарядки кластерів замість  $C$  ми використовували ефективну ємність  $C_{\text{eff}} = R + \delta$ . Уведення в розрахунки малої величини  $\delta$  зумовлено збільшенням радіусу електронної зарядової хмари. Вперше  $\delta$  була введена при розрахунку поляризованості [107] і потенціалу іонізації [115] (5.21). За результатами обчислень в рамках моделі стабільного желе координат площин зображення для різних кристалографічних поверхонь [113] можна побудувати усереднену залежність  $\delta(r_0) = 1,617 + 0,199(r_0/Z^{1/3} - 2,07)$  [ $a_0$ ].

Необхідно відзначити, що введення  $\delta$  в (6.13) не є строгим. Формально ця процедура відповідає врахуванню хартрієвської частини  $\delta/R^2$  наступної розмірної поправки розкладання енергії по  $1/R$ . Однак розв'язок (6.13) є чутливим до цієї величини.

Вираз (6.2) з вказаною модифікацією для  $IP(\Delta N_e < 0)$  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  $IP(N)$ .

На рис. 6.3 і 6.4 показані розмірні залежності  $IP^*(\Delta N_e^*, N)$ , збережені за (6.13) і (6.7). Їх перетин з горизонтальною віссю вказує на значення  $N^*$ , які потрібно було знайти. Як видно з цих рисунків, квазікласична залежність (6.7) і врахування квантування рівнів в (6.13) дають краще узгодження з експериментом, ніж формула Релея. Причому форма кластера, в якій розраховується електронний спектр, істотного впливу на величину  $N^*$  немає. Відмітимо, що для  $Au_N^{3-}$  використовувалося значення  $W_{e0} = 5,15$  еВ, рекомендоване в [99]. Для  $Au_N^{2-}$  кластери стабільні з  $N > 20$ . Однак при використанні іншого значення  $W_{e0} = 4,3$  еВ [95], розв'язок (6.13) дає  $Au_{27}^{2-}$  і  $Au_{110}^{3-}$ . На особливості енергетики кластерів золота було звернуто увагу ще в ранніх роботах (див. [23].)

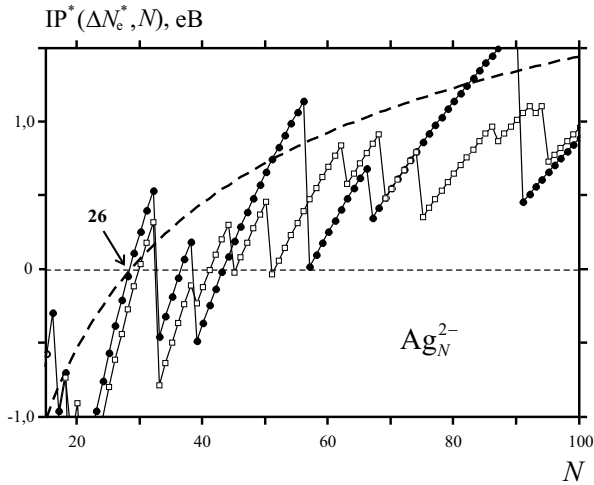


Рис. 6.3. Розмірна залежність другого потенціалу іонізації (6.13) кластерів  $\text{Ag}_N^{2-}$ :  $\square$  – енергетичний спектр, розрахований для кластерів-кубів;  $\bullet$  – спектр сферичних кластерів. Квазікласична залежність  $\text{IP}$  (6.2) позначена штриховою лінією. Стрілкою показані експериментальні критичні значення  $N^*$

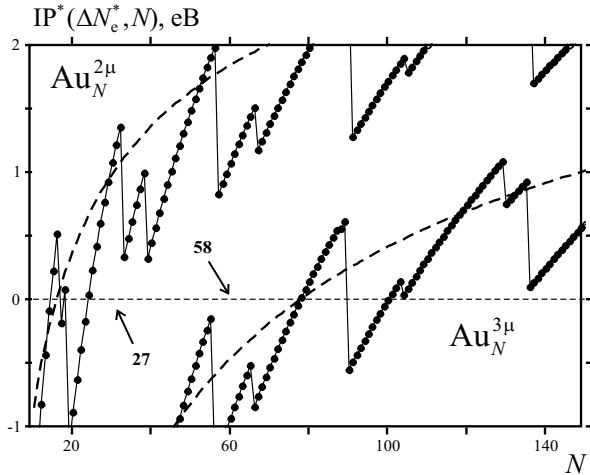


Рис. 6.4. Розмірні залежності другого і третього потенціалу іонізації (6.13) сферичних кластерів  $\text{Au}_N^{2-}$  і  $\text{Au}_N^{3-}$ , відповідно. Інші позначення відповідають попередньому рисунку

Тепер застосуємо нашу схему обчислень до позитивно заряджених кластерів  $\text{Na}_N^{n+}$  і  $\text{Pb}_N^{m+}$ . В експериментах встановлені числа  $N = 27, 64, 123, 208, 321, 448$  при  $n = 2 \dots 7$  для натрієвих і  $N = 30, 45, 60 \dots 72$  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 (6.10)–(6.12), в яких зроблено заміну  $W_{e0} \rightarrow -\varepsilon^{\text{HO}}$ , виключаючи  $\mu_{e1}$ . Для  $\text{Na}$   $\varepsilon_{\text{coh}0} = 1,13$  еВ,  $\text{IP}(1) = 5,14$  еВ, відповідно.

На рис. 6.5 представлені результати розрахунків критичних розмірів кластерів  $\text{Na}_N^{n+}$  і  $\text{Pb}_N^{n+}$ . Аналогічні розрахунки, виконані для деяких інших металів, наведені у табл. 6.1. Для малих кластерів можливим є розвиток подій за схемою Релея, в якій  $|Q_R| \propto N^{1/2}$ . Нестійкість у квазікласичному наближенні призводить до  $eZ\Delta N_i^* \propto N^{1/3}$ .

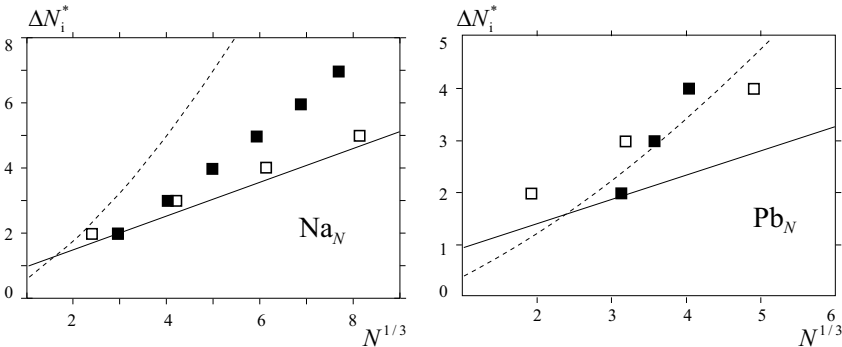


Рис. 6.5. Результати розрахунків для гранично позитивно заряджених кластерів  $\text{Na}_N$  і  $\text{Pb}_N$ . Суцільна лінія – квазікласична залежність (6.10), пунктир – результат Релея,  $\square$  – розрахунок з урахуванням квантування спектру,  $\blacksquare$  – експеримент

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 зарядкою, завдяки зростанню ємності. Як приклад, на рис. 6.6 наведені розраховані енергетичні залежності для кластерів  $\text{Na}_{64}^{3+}$  різної форми – «паралелепіпедів» з квадратним поперечним перетином. Перетином вертикальної штрихової лінії з віссю абсцис вказана геометрія кластера, енергетичні характеристики якого відповідають критерію нестійкості (6.10). Як видно з рисунка, можливими є два шляхи реалізації нестійкості: утворення

Таблиця 6.1. 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 [113]	13	74	237	564
	розрахунок [124]	26	68	129	209
	експеримент [125]	$27 \pm 1$	$63 \pm 1$	$123 \pm 2$	$206 \pm 4$
K	розрахунок [113]	23	58	110	176
	розрахунок [124]	26	68	129	209
	експеримент [37]	$20 \pm 1$	$55 \pm 1$	$110 \pm 5$	
Cs	розрахунок [113]	22	57	105	168
	розрахунок [124]	26	68	129	209
	експеримент [37]	$19 \pm 1$	$49 \pm 1$	$94 \pm 1$	$155 \pm 2$
Pb	розрахунок [113]	7	30	117	182
	розрахунок [126]	31	130	325	500
	експеримент [127]	$30 \pm 1$	$45 \pm 1$	$60-72$	

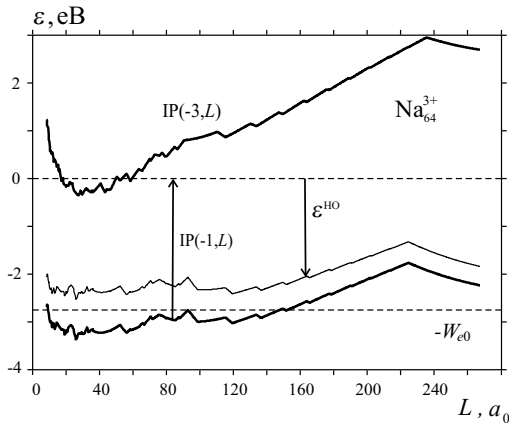


Рис. 6.6. «Еволюція» розмірної залежності енергетичних характеристик кластера-паралелепіеда  $\text{Na}_{64}^{3+}$ . Товстими лініями позначені залежності  $\text{IP}(\Delta N_e^*, L)$

тонкої пластинки (сплющений сфероїд) і нитки (витягнутий сфероїд). Другий варіант представляється більш фізичним.

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 [178]. Ці фактори можуть виступати як пояснення відмін-

ності 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  $\pm 1$ .

## 6.2. Взаємозарядка і електрострикція кластерів у нанокompозитах

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 нанокompозитів визначаються як внутрішніми властивостями наночастинок, так і ефективними взаємодіями між ними. В цьому плані досліджується можливість аномалії в електрострикції металевих частинок внаслідок їх взаємної зарядки, яка виникає при вирівнюванні хімічних потенціалів електронів.

Якщо в середовище з діелектричною проникністю  $\epsilon$  і кінцевою провідністю помістити ансамбль металевих частинок, то в системі протікатимуть 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 кількість надлишкових електронів дорівнює

$$\Delta N_e = \frac{\varphi_0}{e^2/\epsilon R},$$

де  $\varphi_0$  – потенціальна енергія електрона в діелектрику поблизу контакту з металом. По-друге, в системі 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  $\mu_e$  (меншою роботою виходу електронів  $W_e$ ) на частинку з меншим хімічним потенціалом (більшою роботою виходу),  $\mu_e < 0$ ,  $-\mu_e = W_e$ . За рахунок цього 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 відбуватися 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 спостерігається експериментально.

Розглянемо систему з двох малих металевих кластерів сферичної форми [128] 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 [129], 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 (5.18) може бути записана як

$$\Delta E = \phi \Delta N_e + \frac{(e\Delta N_e)^2}{2\epsilon} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + 6\pi \sum_{i=1,2} B_i R_{0i} (\Delta R_i)^2, \quad (6.14)$$

де уведена величина  $\phi = \mu_2(R_2, \epsilon) - \mu_1(R_1, \epsilon) < 0$ . Перший доданок в (6.14) завжди негативний, останній доданок є сумарною енергією деформації обох кластерів;  $B_i$  – модулі пружності металів.

Виразимо кількість електронів, що перетікають, через  $\phi$  і взаємну ємність  $C_{12}$ . Тоді сума перших двох доданків в (6.14) буде дорівнювати  $(-C_{12}\phi^2/2e^2)$ . Тепер, враховуючи явну залежність усіх членів в (6.14) від  $R_i$ , з умови абсолютного мінімуму  $\Delta E$

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial R_1} = 0, \quad \frac{\partial \Delta E}{\partial R_2} = 0 \quad (6.15)$$

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 (6.15) можна отримати аналітично і звести до простого вигляду:

$$x_1 = \epsilon \mu \frac{R_{01} - R_{02}}{24\pi B R^5} = -x_2. \quad (6.16)$$

Знак в (6.16) залежить від того, який з початкових радіусів є більшим:  $R_{01}$  чи  $R_{02}$ .

Цей вираз добре демонструє можливість *аномалії в електро-стрикції*: при взаємній зарядці кластерів системі енергетично вигідно, щоб одна з частинок стискалася, а інша – розтягувалася. Область застосування формули (6.16) обмежена значеннями  $|\Delta N_e| \geq 1$ .

Хоча залежність  $\mu_{0i}(\epsilon)$  може бути важливою [104], 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 використовуємо значення  $\mu_1 = 1,9$  еВ  $\times a_0$ . Розмірним квантуванням рівнів знехтуємо. Розглянемо декілька систем.

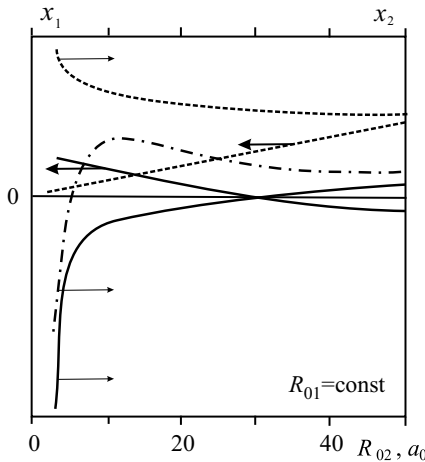


Рис. 6.7. Якісні залежності  $x_k(R_{02})$ . Суцільні лінії – залежність для кластерів Na ( $\epsilon = 10$ ,  $R_{01} = 30 a_0 \Rightarrow x_1(3) \simeq 8 \times 10^{-6}$ ,  $x_1(50) \simeq -1,1 \times 10^{-6}$ ,  $x_2(3) \simeq -5 \times 10^{-2}$ ,  $x_2(50) \simeq 2 \times 10^{-7}$ ). Штрихові лінії –  $x_i(R_{02})$  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. 6.7 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  $R_{02} = 3, 4 \dots 50 a_0$ . 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 нагрітий кластер при перезарядці може зазнавати як сильне стискання (до 16 %), так і сильне розтягання (до 30 %). Проте перезарядженому стану частинки відповідає кінцевий час життя, і якщо іонна підсистема встигає релаксувати, то електрострикція може мати й інші особливості. На рис. 6.7 представлені також розрахункові залежності  $x_i(R_{02})$  для систем Na і Cs. Видно, що при  $\epsilon = 10$  стискання частинки Cs відсутнє, воно спостерігається при  $\epsilon \leq 5$ . В останньому випадку «електростатична» інтерпретація не може бути застосована, оскільки  $|\Delta N_e(R_{02})| \leq 1$ . Розрахунок, виконаний для системи з трьох кульок Na, наведено на рис. 6.8.

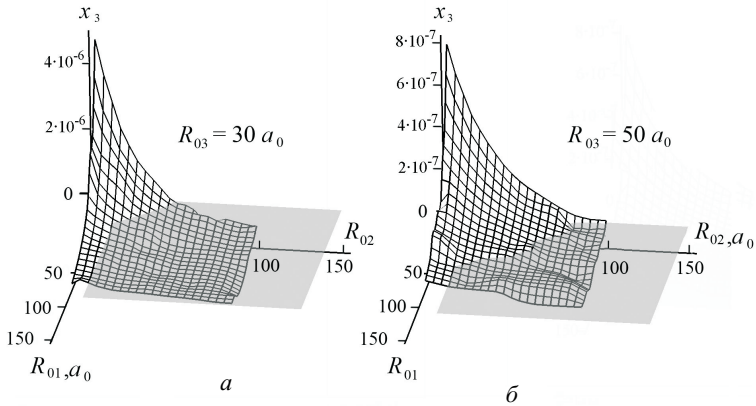


Рис. 6.8. Залежності  $x_3(R_{01}, R_{02})$  для сфер Na при різних значеннях  $R_{03}$  ( $\epsilon = 10$ )

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. При зміні форми частинки робота виходу електронів з неї може змінюватися на декілька десятків відсотків (див. рис. 5.9 і 5.11).

Пружні модулі багатьох металів (полікристалів), як показано Дж. Белом, *квантуються* [130]. 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  $2 \frac{1}{2}$  роду [131]. Відомо, що такі переходи мають місце в масивних некубічних кристалах In, Tl,

Ре. При одновісних деформаціях електронно-топологічний перехід Ліфшиця можливий для кристалів будь-якої симетрії. Одновісні деформації в заряджених 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  $\sim \varepsilon_F$ . Отже, електронно-топологічний перехід може підвищувати поріг кулонівського вибуху нанокристалів, тим самим ускладнюючи його.

### 6.3. 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 дальності. 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 [17, 22, 23]. 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 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 Лоренца дають набагато менші значення електропровідності цезію при  $T = 1800$  К, ніж це спостерігається в експерименті (різниця в п'ять порядків). Зусилля теоретиків були спрямовані на пояснення настільки значного явища. Однак в іншій роботі 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 перевищує 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 переважну роль відіграють прояви індивідуальних властивостей частинок, які містяться в плазмі або краплі. Ефекти, пов'язані з кривизною поверхні малих частинок і залежностями поверхневих властивостей від температури, можуть визначати вигідність утворення в плазмі кластерних компонентів і їхню здатність до зарядки.

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.

### 6.3.1. 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 кількість 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  $\Phi$  такої суміші дорівнює сумі потенціалів окремих складових [133]:

$$\Phi = \sum_{g,Z} \Phi_g^Z + \Phi_e, \quad (6.17)$$

$$N \equiv \sum_{g,Z} N_g^Z + N_e = \frac{PV}{k_B T}. \quad (6.18)$$

У (6.17), (6.18)  $N$ ,  $P_g^Z$ ,  $P_e$  – повне число частинок в об'ємі  $V$  і парціальні тиски відповідних компонентів,  $P$  – повний тиск. Рівноважні концентрації визначаються з умови глобального мінімуму

$$\left( \frac{\delta \Phi}{\delta N_g^Z} \right)_{P,T} = 0, \quad \left( \frac{\delta \Phi}{\delta N_e} \right)_{P,T} = 0. \quad (6.19)$$

Розглянемо, наприклад, реакцію «іонізації» кластера



У цьому випадку відмінні від нуля лише похідні

$$\frac{\delta N_g^{Z+1}}{\delta N_g^Z} = \frac{\delta N_e}{\delta N_g^Z} = -1. \quad (6.21)$$

Це дає

$$\frac{N_g^Z}{N_g^{Z+1}N_e} = \exp [-(f_g^Z - f_g^{Z+1} - f_e)/k_B T]. \quad (6.22)$$

Тут індивідуальний відлік енергій здійснюється від рівнів основного стану кожного компонента. Величина  $W'$  – робота виходу електрона з металу в парі. Перемножуючи вирази (6.22) з різними  $Z$ , можна отримати зв'язок між числом заряджених і нейтральних кластерів

$$\prod_{k=0}^{Z-1} \frac{N_g^k}{N_g^{k+1}N_e} = \frac{N_g^0}{N_g^Z(N_e)^Z} = \exp [-(f_g^0 - f_g^Z - Z f_e)/k_B T]. \quad (6.23)$$

Розглянемо тепер іншу реакцію – конденсацію атомів, яка призводить до росту кластерів



У цьому випадку відмінні від нуля лише

$$\frac{\delta N_{g-1}^Z}{\delta N_g^Z} = \frac{\delta N_1^0}{\delta N_g^Z} = -1. \quad (6.25)$$

що дає

$$\frac{N_g^Z}{N_{g-1}^Z N_1^0} = \exp [-(f_g^Z - f_{g-1}^Z - f_1^0)/k_B T]. \quad (6.26)$$

За аналогією з виразом (6.23) для нейтральних комплексів отримаємо:

$$N_g^0 = (N_1^0)^g \exp [-(f_g^0 - g f_1^0)/k_B T]. \quad (6.27)$$

Врахуємо, що хімічний потенціал атомів газу (пари)  $\mu_v$  визначається виразом [133]

$$\mu_v \equiv \mu_1^0 = k_B T \ln (n_1^0 \lambda_1^3) = f_1^0 + k_B T \ln n_1^0, \quad (6.28)$$

де  $\lambda_1$  – теплова довжина хвилі атома, а  $n_1^0$  – концентрація атомів. Це дозволяє переписати (6.27) у вигляді

$$N_g^0 = \exp [-(f_g^0 - g \mu_v)/k_B T]. \quad (6.29)$$

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 електронів. Тоді вільну енергію металевої частинки радіусом  $R$  можна записати у вигляді:

$$f_g^Z = f_g^0 + ZW' + \frac{(Ze)^2}{2\epsilon R} = f_g^0 + ZW' + \frac{\beta (Ze)^2}{2\epsilon g^{1/3}}, \quad (6.30)$$

$$\beta = \left( \frac{4\pi n_L}{3} \right)^{1/3},$$

де  $n_L$  – концентрація атомів у рідині,  $\epsilon$  – діелектрична проникність пари, відлік енергії прийнятий від  $(-W')$ ,  $W'$  – робота виходу електронів з рідкого металу в насичену пару при заданій температурі.

Рівняння (6.29) для суміші ідеальних газів 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  $\text{Li}_g$ , 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  $P > P_s$  ( $P_s$  – тиск насичення). У рідкому гелії *крижинки Аткинса*, що містять 40 атомів гелію, також виявляють себе в різних експериментальних ситуаціях як цілком макроскопічні [134].

### 6.3.2. Розрахунок провідності кластерної суміші

Для розрахунків іонізаційної рівноваги використовувалися результати для роботи виходу, отримані для рідких металів. На жаль, у даний час експериментальні і теоретичні дані про роботу виходу електронів у парі на 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  $T = T_c$  (як і у випадку поверхневого натягу при

зближенні густини фаз), в наступних розрахунках скористаємось залежністю

$$W'(T) = W(T_m) \left( \frac{T_c - T}{T_c - T_m} \right)^j \quad (6.31)$$

зі значеннями  $j = 1$  і  $1/2$ . При такій інтерполяції враховується також і реальний вплив ефектів, які стають суттєвими при температурах, близьких до  $T_c$ . Вони зумовлені неідеальністю плазми пари, в якій знаходяться комплекси.

При розрахунку складу плазми пари металів [17, 135], крім рівняння електронейтральності необхідно залучати рівняння стану

$$P = k_B T \sum_{g,Z} n_g^Z, \quad (6.32)$$

$$\rho = M_0 \sum_{g,Z} g n_g^Z, \quad (6.33)$$

де  $\rho$  – густина пари,  $M_0$  – маса атома. Для визначення рівноважних концентрацій компонентів плазми розв'язувалась система рівнянь (6.32) і (6.33). Фактично  $n_1^0$  визначалась з експерименту, а потім обчислювалося  $n_e$ . При  $T < 1400$  К внесок кластерів у густину і тиск відносно невеликий.

Для невеликих кластерів стає істотною залежність поверхневого натягу від радіуса комплексу. На рис. 6.9 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  $\gamma$  на кривизну поверхні краплі збільшує  $g^*$ .

Концентрація електронів розрахована для насиченої пари Na, K, Rb, Cs. У рівняннях (6.32), (6.33) 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 (6.31), лежить значно вище «експериментальних» значень, оцінених за даними з електропровідності. Від поправок на кривизну до  $\gamma_0$  значення  $n_e$  залежать слабо, але її використання поліпшує застосовність моделі, зсуваючи максимум розподілу кластерів за розмірами у бік більших значень.

Застосовність крапельної моделі визначається, переважно, значеннями  $g^*(T)$  і півшириною розподілу  $n_g^Z(T)$ . На рис. 6.9, б для цезію наведені нормовані розподіли комплексів за числом атомів в них. З ростом температури максимум  $n_g^{+1}$  зсувається в бік більших  $g$ . Концентрація комплексів з  $Z = \pm 1$  на кілька порядків перевищує концентрацію інших заряджених частинок. Максимум розподілу  $n_g^{+1}$  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  $g^* \simeq 100$ .

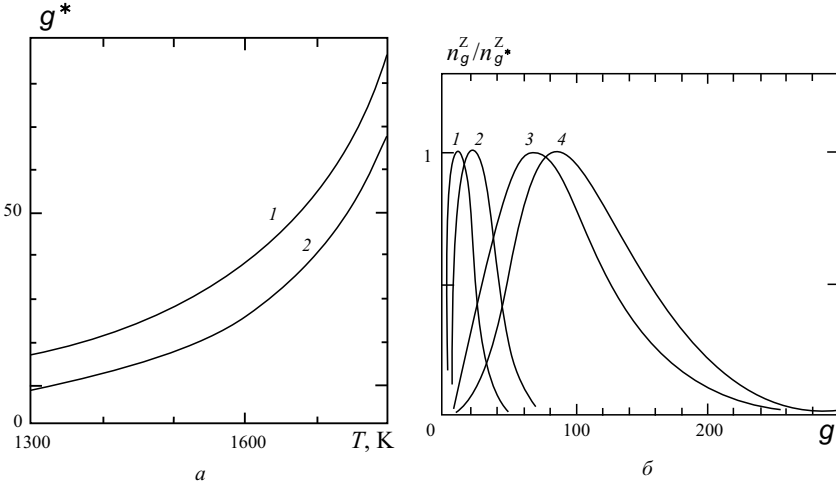


Рис. 6.9. Температурна залежність  $g^*(T)$  для Cs на лінії насичення (а) з урахуванням поправки на кривизну до поверхневої енергії: 1 -  $Z = \pm 1$ ; 2 -  $Z = 0$  та нормовані розподіли  $n_g^Z$  для Cs (б) при  $T = 1400$  К (1, 2), 1800 К (3, 4): 1 -  $Z = 0$ , 2 -  $Z = \pm 1$ , 3 -  $Z = 0$ , 4 -  $Z = \pm 1$  [135]

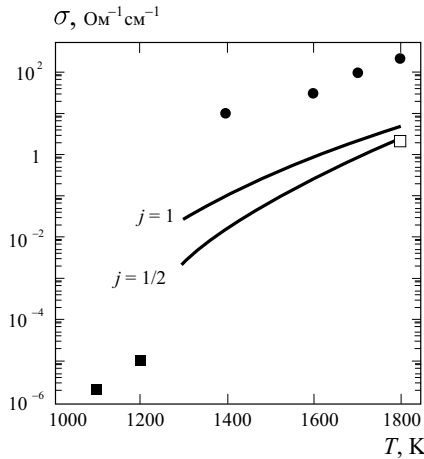


Рис. 6.10. Електропровідність насиченої пари цезію при значеннях  $j = 1$ ,  $1/2$  у (6.31) – суцільні лінії [135]. Експериментальні значення: (●), (■), (□) [22]

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  $\sigma$  плазми пари цезію [135] уздовж лінії насичення (див. рис. 6.10) за формулою:

$$\sigma = \frac{4n_e}{3\pi^{1/2}T^{5/2}} \int_0^{\infty} dE E^{3/2} \left[ v_g + \frac{v_i}{\gamma_E(Z)} \right]^{-1} \exp(-E/T), \quad (6.34)$$

де  $v_g = \sum_g q_g (2E)^{1/2} n_g^0$  і  $v_i = 2^{1/2} \pi E^{-3/2} \sum_{g,Z} n_g^Z \ln(Tl_D)$  – частоти зіткнення електронів з нейтральними і зарядженими частинками, відповідно,  $Tl_D^{-2} = 4\pi \sum_{g,Z} Z^2 n_g^Z$ ,  $l_D$  – дебаєвська довжина екранування. Фактор Спіцера-Херма  $\gamma_E$  бере до уваги міжелектронні зіткнення  $\gamma_E(1) = 0,582$ .

Цей вираз справедливий при виконанні 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  $\lambda_e$  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,  $e^2 n_e^{1/3} / k_B T \ll 1$ .

4. Плазма повинна бути невідродженою,  $\hbar^2 n_e^{2/3} / m_e k_B T \ll 1$ .

5. Кореляцією між розсіювачами можна знехтувати.

Уведемо середні значення перерізу та частоти зіткнення:

$$q_g(T)^{-1} = T^{-1} \int_0^{\infty} dE q_g(E)^{-1} \exp(-E/T), \quad (6.35)$$

$$v_g = \frac{3}{4} \sqrt{2\pi T} \sum_g q_g(T) n_g^0.$$

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  $[\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}]$  розраховувалась за формулою Лоренця (рис. 6.10)

$$\sigma = \frac{2^{2/3}}{3\pi^{1/2} T^{1/2} q_1(T)} \frac{n_e}{n_1^0}, \quad (6.36)$$

де  $q_1$  вимірюється у  $\text{см}^2$ , а  $T$  – в К.

Величина  $q_1(T)$  слабко залежить від температури, тому у розрахунках для Cs приймалось  $q_1 = 1,08 \times 10^3 a_0^2$ .

На рис. 6.10 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 (6.31) може бути іншим, раніше зроблені обчислення зі значеннями  $j = 1/2$  у температурній залежності роботи виходу (6.31).

## 6.4. 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, інжекттованих у рідину.

Дослідження стану легкої зарядженої частинки (електрон, позитрон) у конденсованому середовищі є предметом багатьох теоретичних і експериментальних досліджень [134, 137]. У слабко поляризованих 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 поляризованість, 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 велику кількість атомів, «інжекттовані» 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, інжектвані в сильно поляризовані неполярні рідини, мають високу рухливість, тобто є «майже вільними». Звичайно це рідини, атоми або молекули яких мають поляризованості  $\alpha > 10 a_0^3$ . 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  $\rho$ . 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  $\rho \approx 1,2 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Опис цих 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  $V_0$ .

Експериментальна інформація про  $m_{\text{eff}}$  носить непрямий характер. Сильно збуджений електрон атома рідини багато в чому подібний майже вільному електрону. Їхні ефективні маси дуже близькі. Оскільки енергії зв'язку сильно збуджених станів пропорційні  $m_{\text{eff}}$ , то в спектрі екситона міститься потрібна інформація. Вона отримана для електронів у твердих інертних газах і, частково, для рідин у потрібних 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 у рідині або у твердому тілі.

### 6.4.1. 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

$$\Psi_k(r) = u_k(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (6.37)$$

де  $u_k(\mathbf{r})$  – періодична комірчаста частина. В кожній комірці функція  $u_0(\mathbf{r}) \equiv u_{\text{WS}}(\mathbf{r})$  збігається з функцією основного стану частинки в комірці.

Від енергії  $E_0$ , що визначає дно зони провідності, відраховується енергія майже вільної частинки. В першому наближенні

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar k^2}{2m_{\text{eff}}}, \quad (6.38)$$

де вводиться ефективна маса  $m_{\text{eff}}$ . В літературі прийнято позначати  $E_0$  як  $V_0$ . Енергія спорідненості частинки до середовища (або енергія прилипання  $EA$ ) дорівнює  $-V_0$  (див. рис. 6.11).

З вимірювань екситонних спектрів у твердих і рідких Ar і Xe для електронів випливає, що  $m_{\text{eff}}/m < 1$ . В наближенні  $\rho \rightarrow 0$  очевидно, що  $m_{\text{eff}}/m \rightarrow 1$ . Однак в діапазоні  $0 < \rho < \rho_{\text{tr}}$  ( $\rho_{\text{tr}}$  –

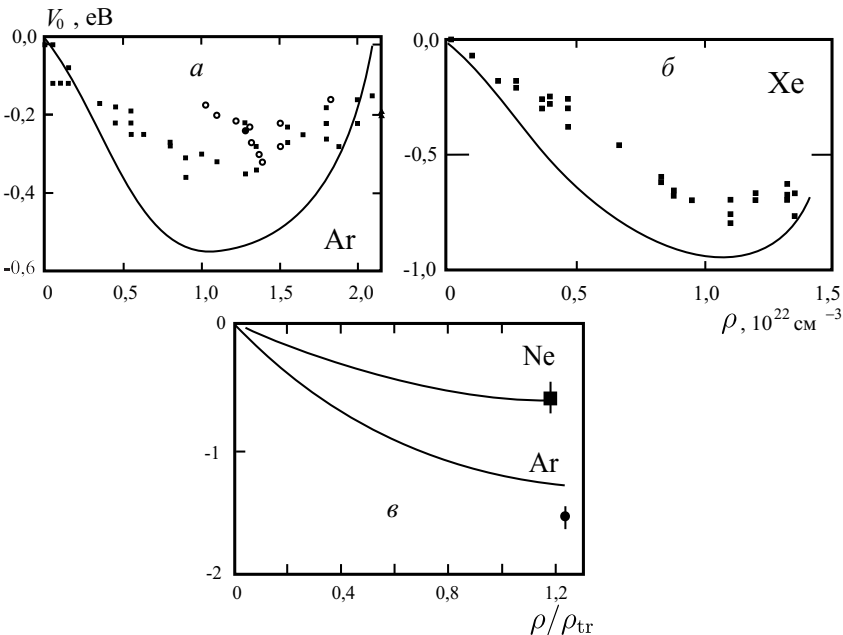


Рис. 6.11. Залежність енергії дна «зони провідності»  $V_0(\rho)$  від концентрації атомів середовища [138, 139]: а – електрона в Ar, точки – експериментальні дані; б – електрона в Xe; в – для позитрона в Ne і Ar

концентрація атомів у потрібній точці) є характеристична густина  $\rho^*$ , для якої довжина розсіювання електрона близька до нуля, що вказує на своєрідну «прозорість» середовища для електронів. Очевидно, при цій густині і  $m_{\text{eff}}/m$  також наближається до 1.

Деякі розрахункові залежності нормованої ефективної маси електрона і позитрона  $m_{\text{eff}}/m$  від густини середовища наведені на рис. 6.12.

Прямі обчислення підтверджують наявність особливостей для електронів. У ксеноні величина  $m_{\text{eff}}/m$  проходить через 1 при густині, трохи меншій за  $\rho^*$ .

Як аргументувалося в [22, 23], зведена ефективна маса  $m_{\text{eff}}/m$  може як перевищувати 1, так і бути меншою за неї. Якщо у взаємодії частинки з середовищем переважає притягання,  $m_{\text{eff}}/m \gg 1$ . У протилежному випадку  $m_{\text{eff}}/m < 1$ . Дійсно, ефективна маса позитрона в рідкому натрії дорівнює  $(1,9 \pm 0,4) m$ , а обчислена для твердого алюмінію дорівнює  $1,1 m$ . Результати обчислень  $m_{\text{eff}}/m$  для позитрона в Ne і Ar наведені на рис. 6.12, б.

Відповідно до наведеного вище  $m_{\text{eff}}/m$  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  $\rho$  розрахунок є інтерполяційним.

Ефективна маса електрона в аргоні проходить при зміні густини

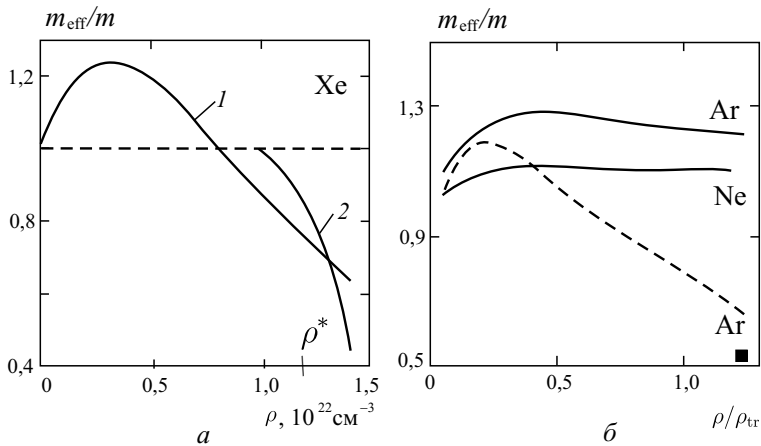


Рис. 6.12. Розрахунок приведеної ефективної маси [138, 139]: а – електрона в Хе (крива 1), залежність, отримана з вимірювань (крива 2); б – позитрони в Ne і Ar (суцільні лінії) і електрона в Ar (штрихова лінія), ■ – експеримент для електрона в Ar

ни через 1 приблизно там, де його довжина розсіювання змінює знак. У твердому аргоні вона близька до вимірюваної. У рідинах благородних газів для позитрона вимірювання  $m_{\text{eff}}$  відсутні. Однак ми можемо оцінити  $m_{\text{eff}}$  за вимірюваною енергією зв'язку атома позитронія в рідкому Ar,  $E_b = 2,5$  еВ. За аналогією з атомом водню енергія зв'язку атома позитронія дорівнює

$$E_b = \frac{Ry}{\epsilon^2} \frac{m^*}{m}, \quad m^* = \frac{m_{\text{eff}} m_{\text{eff}}^-}{m_{\text{eff}} + m_{\text{eff}}^-} \quad (6.39)$$

де  $m^*$  – приведена ефективна маса атома позитронія,  $m_{\text{eff}}$  і  $m_{\text{eff}}^-$  – ефективні маси позитрона й електрона у середовищі з діелектричною сталою  $\epsilon$ . У твердому аргоні  $\epsilon^{-2} = 0,36$ . Використовуючи експериментальну величину  $m_{\text{eff}}^- = 0,53$  і обчислене значення  $m_{\text{eff}} = 1,3$ , отримуємо  $E_b = 1,85$  еВ (проти 2,5 еВ).

#### 6.4.2. 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, поляризованість атомів якого мала, інжектвані 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 мають велику поляризованість, що сприяє зростанню ролі притягувальної поляризаційної взаємодії з ростом кластера від димера до масивного конденсату, у якому 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 [136] дозволили знайти кластери ксенону, які містять усього біля десятка атомів, заряджених одним електроном. Вони мають значний час

життя і названі «критичними» кластерами. Така назва 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  $\Delta F$  системи, що складається з рідини (чи пари) і електрона/позитрона, зменшується на величину, рівну енергії зв'язку частинки  $E_b$  у флуктуації, і зростає на величину  $\Delta F_N$ , рівну роботі, яку необхідно затратити на створення даної флуктуації (кластера чи пухирця):

$$\Delta F = -E_b + \Delta F_N, \quad (6.40)$$

У загальному випадку знаходження мінімуму вільної енергії є непростою задачею. Це пов'язано з тим, що енергія зв'язку (binding energy) частинки у флуктуації  $E_b$  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  $\Delta F$ , що, у свою чергу, визначається величиною  $E_b$ . 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  $E_b$ , за визначенням, дорівнює роботі з переносу точкового заряду з центра кластера на нескінченність. Звичайно обговорюється наступний вираз:

$$E_b = E_b^0 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff}} R^2}, \quad (6.41)$$

де  $E_b^0$  – «класична» енергія зв'язку з урахуванням поправки Борна:

$$E_b^0 = -V_0 - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{e^2}{2R}, \quad (6.42)$$

$V_0 < 0$  – енергія основного стану електрона в діелектрику (Ar, Kr, Xe) із проникністю  $\varepsilon$ ,  $R = N^{1/3} \bar{r}$  – 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 (6.41) є кінетична енергія частинки. Однак уведення ефективної маси є некоректною процедурою, оскільки в цьому випадку останній член у правій частині (6.41) 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 чутливий до густини атомів. З позицій теорії розсіювання легкої частинки в середовищі ця асимптотика видозмінюється.

Результат теорії [140]:

$$E_b = E_b^0 - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2}(1 - \xi C_1) + O\left(\frac{\bar{r}^3}{R^3}\right), \quad (6.43)$$

де  $\xi = L/R$ ,  $L$  - довжина розсіювання частинки у середовищі,  $C_1 = 2,71$ .

Відмітимо, що вирази (6.41) і (6.43) впливають з теорії Бардіна для великих систем. Незважаючи на це, обидва дають різну розмірну залежність енергії зв'язку. Застосування (6.43) обмежено випадком великого кластера, коли і довжина вільного пробігу частинки в рідині (а це десятки ангстрем), і довжина хвилі електрона близькі до радіуса кластера. Застосування ж (6.41) припускає використання ефективної маси, яка може бути коректно обчислена і введена в теорію, коли довжина вільного пробігу набагато менша за радіус кластера.

На рис. 6.13 наведені розмірні залежності енергій зв'язку, розраховані за (6.41) і (6.43) для кластерів Ag, заряджених позитроном, і кластерів Xe і Kr, заряджених електроном. Принципова різниця між станом електрона і позитрона в даному середовищі полягає у величині ефективної маси і знаку довжини розсіювання. Вираз (6.43) передбачає менші значення критичних розмірів електронних кластерів  $\text{Xe}_N^-$ , тому і має безсумнівну перевагу перед (6.41).

Наведені результати стосуються твердого кластера. Насправді кластер деформується. Мають місце два конкуруючих механізми: стискання (і часткове розтягання) кластера під дією сил поверхневого натягу (і реакції середовища), а також розтягання, індуковане надлишковою локалізованою квантовою частинкою, що знаходиться у зв'язаному стані. Нехтування тиском  $P_q$  локалізованого заряду ( $q = \pm e$ ) для великого і «глибокого» кластера ( $P_q$  має порядок  $R^{-4}$ , що набагато менше тиску Лапласа) та для критичного кластера ( $E_b \rightarrow 0$  і  $P_q \rightarrow 0$ ) дозволяє в аналітичній формі врахувати вплив самостискання кластера на енергію зв'язаної квантової частинки. У цих двох випадках можна також нехтувати залежністю  $\Delta F$  від  $E_b$  у (6.40) і знаходити мінімум  $\Delta F$  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. 6.11).

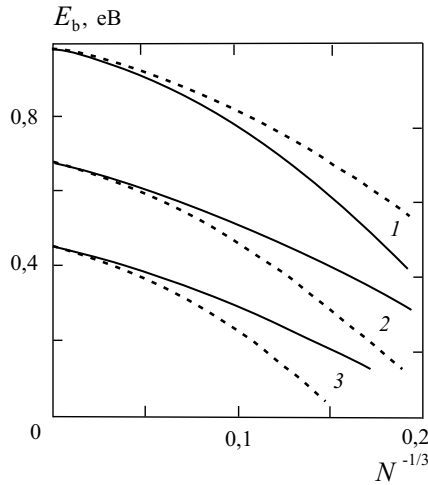


Рис. 6.13. Енергія зв'язку  $E_b(N)$ , обчислена за (6.41) і (6.43) (пунктир і суцільна лінії, відповідно) для: (1) –  $\text{Ar}_N^+$ , (2) –  $\text{Xe}_N^-$ , (3) –  $\text{Kr}_N^-$  [141]

Обговоримо вплив локалізованої квантової частинки на щільність атомів кластера. Внутрішній (intrinsic) тиск у кластері можна представити у вигляді суми

$$P_{\text{intr}} = \frac{2\tau(R)}{R} + P_q[\Psi(r), \rho(r)]. \quad (6.44)$$

Стабільність кластера в моделі суцільного середовища задається умовою  $P_{\text{intr}} > 0$ . Тиск  $P_q$ , зумовлений надлишковою квантовою частинкою, визначається похідною енергії частинки по об'єму кластера  $dE/dV_{\text{cl}}$ , де  $E = -E_b$  визначається рівнянням (6.43),  $V_{\text{cl}} = 4\pi R^3/3$ . Для великих кластерів  $\int_0^R dr 4\pi r^2 |\Psi(r)|^2 \rightarrow 1$ , і компонента внутрішнього тиску  $P_q$  може бути записана так:

$$P_q \rightarrow \left\{ -\frac{e^2}{8\pi R^4} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} - \frac{\hbar^2 \pi}{4mR^5} (1 - \xi C_1) \right\}. \quad (6.45)$$

Перший доданок у (6.45) відповідає нормальній електрострикції, а другий – квантовому тиску локалізованої частинки. Отже, маємо аналог рівняння Томпсона [142]. Тиск  $P_q$  призводить до додаткової адитивної зміни атомної густини на  $\Delta\rho_q = \rho_0 P_q / B_0^+$ ,  $B_0^+$  – об'ємний модуль стискання. Зі зменшенням розміру кластера частинка «виштовхується» із кластера і локалізується в поверхневому стані. У цьому випадку другий член у (6.45) 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 [141].

### 6.4.3. Критичні розміри заряджених кластерів

Розглянемо основний стан квантової частинки, локалізованої в малому кластері. У цьому випадку формула (6.43) незастосовна, і енергію зв'язку слід шукати з розв'язку рівняння Шредінгера, переписаного для радіальної хвильової функції (див. (3.52)):

$$\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} - \frac{2m}{\hbar^2}[E_b + V(r)]\chi(r) = 0, \quad (6.46)$$

де потенціал  $V(r) \equiv V(R, r)$ ,  $\chi(r) = r\Psi(r)$  і  $\Psi(r)$  – хвильова функція. Хвильова функція основного стану є симетричною щодо центра кластера ( $r = 0$ ) і задовольняє граничним умовам  $\chi(0) = 0$  і  $\chi(\infty) = 0$ .

Зі зменшенням радіуса приповерхнева область кластера займає усе більшу частину його об'єму, 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

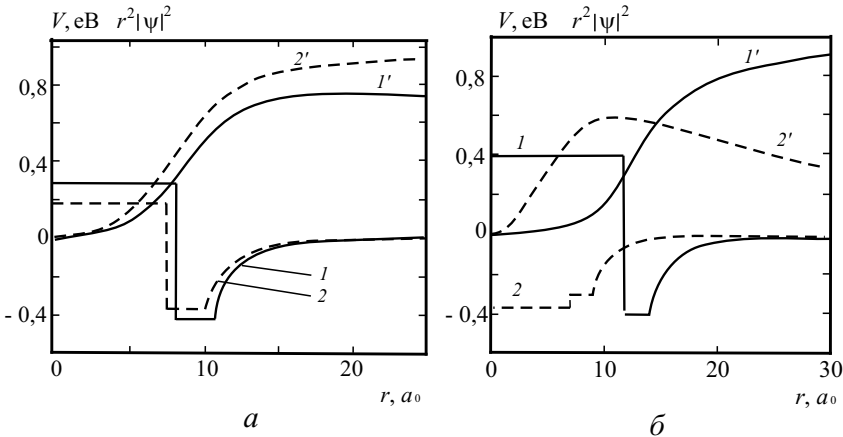


Рис. 6.14. Псевдопотенціал  $V(r)$  (криві 1, 2) і радіальний розподіл концентрації локалізованої частинки  $|\chi(r)|^2 = r^2|\Psi(r)|^2$  (довільні одиниці, криві 1', 2') для: а – критичного пружного  $\text{Xe}_5^-$  (1, 1'), критичного твердого  $\text{Xe}_4^-$  (2, 2'); б – критичного пружного  $\text{Ar}_{24}^-$  (1, 1'), критичного пружного  $\text{Ar}_5^+$  (2, 2') [141]

радіусом  $R$ . Енергія зв'язку  $E_b$  визначається конкуренцією кінетичної енергії частинки і поляризаційною енергією кластера, і для критичного кластера близька до нуля. Отже, змінюючись кількість атомів у кластері і добиваючись рішення  $E_b = 0$  у рівнянні (6.46), знаходимо  $V(R^*, r)$ , а потім, відповідно, і  $N^* = (R^*/\bar{r})^3$ .

Розміри критичних кластерів  $N^*$  і реальну енергію зв'язку квантової частинки можна розрахувати за допомогою чисельного розв'язку хвильового рівняння (6.46) з відповідними граничними умовами. На порівняно великих відстанях від поверхні кластера  $r/R \rightarrow \infty$  потенціал є чисто поляризаційним. Для зручності розв'язання рівняння (6.46) приймаємо  $V_p(r) = 0$ , для  $r > R + a$ , тобто гранична умова тепер з  $r = \infty$  переміщується в  $r = R + a$ . Для  $a$  приймалася величина  $7R$ , для якої  $|V(R + a)| \approx 1$  меВ. Оскільки в області  $r > R + a$  хвильова функція має чисто експоненціальний характер, додатковою граничною умовою буде умова неперервності логарифмічної похідної

$$\frac{d}{dr} \ln \chi(r) = -\sqrt{\frac{2mE_b}{\hbar^2}}.$$

Тепер легко обчислюється енергія першого зв'язаного стану і хвильова функція. Перебираючи значення  $N$ , від якого залежить  $V(r)$ , досягаємо найменшого значення  $E_b > 0$ . Йому відповідає критичне число  $N^*$ . Результати обчислень представлені на рис. 6.14.

Чисельний розв'язок рівняння (6.46) підтверджує оцінку впливу спонтанної деформації для електронних кластерів. У цьому випадку значення  $N^*$  відрізняються на 25–30 %. Отже, для обраних значень  $\rho_0$  і температур  $T$  стабільними є кластери  $\text{Xe}_{N>5}^-$ ,  $\text{Kr}_{N>9}^-$ ,  $\text{Ar}_{N>24}^-$ ,  $\text{Ar}_{N>5}^+$ ,  $\text{Ne}_{N>20}^+$ ,  $\text{He}_{N>20}^+$ . Замітимо, що ці значення є заниженими, 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.

## Розділ 7.

# Одноелектроніка

### 7.1. Принципи одноелектроніки

Цікавим об'єктом фізики низькорозмірних систем є металеві гранули (кластери), зв'язані слабкими тунельними взаємодіями<sup>1</sup>. Тунельним струмом між двома масивними електродами-берегами можна керувати, якщо між ними помістити гранулу-кластер (рис. 7.1). У цьому випадку ймовірність тунелювання електронів між берегами значно більша, ніж за його відсутності [11, 21], 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 електрон 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, 119]. Принцип утворення сходинок схематично показаний на енергетичних схемах рис. 7.1.

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. 7.1. Тепер розглянемо ізольовану гранулу-острівець (електрод 3), на якій уже знаходиться  $N$  «зайвих» електронів, переміщених з нескінченності<sup>2</sup>. Хімічний потенціал електронів нейтральної гранули дорівнює  $\mu_3 < 0$ , а відповідна робота виходу електронів  $W_3 = -\mu_3$ . Вільна енергія зарядженого класте-

---

<sup>1</sup>Основні відомості про тунельні явища у твердих тілах можна знайти в книзі [143] (див. також [21])

<sup>2</sup>Енергія електронів у нескінченності прийнята рівною нулю (відлік енергії).

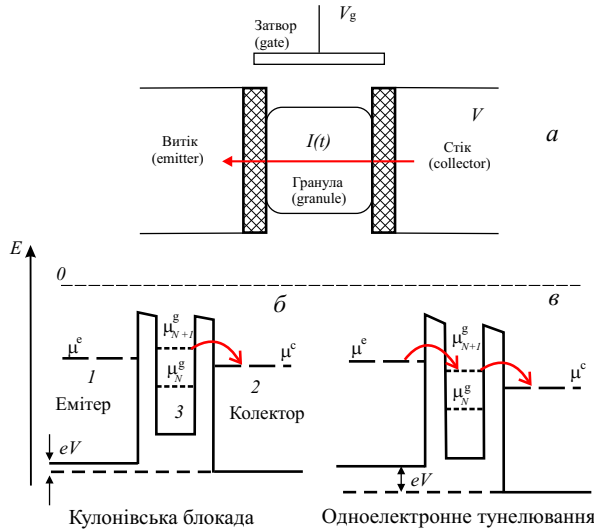


Рис. 7.1. а – гранула (кластер), зв’язана двома тунельними переходами з масивними електродами [11], б – тунелювання електрона на острівці призводить до блокади переміщення інших електронів (перехід замкнений), в – при підвищенні зовнішньої напруги (між емітером і колектором) блокада знімається. Суцільні лінії – профіль потенціальної енергії, угорі пунктиром позначено відлік енергії

ра 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 (третьій доданок). При додаванні чи видаленні одного електрона ця енергія зміниться на

$$\begin{aligned} \Delta F &= F_{N\pm 1} - F_N = \\ &= \mu_3(N \pm 1) + \frac{e^2(N \pm 1)^2}{2C} - \mu_3 N - \frac{e^2 N^2}{2C} = \pm \mu_3 + \frac{e^2(\pm N + 1/2)}{C}. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Якщо електрони переносяться не з нескінченності, а з електрода 1, ємність якого дорівнює нескінченності<sup>3</sup>, то вираз (7.1) зміни-

<sup>3</sup>Хімічний потенціал електронів  $\mu_1 < 0$  на електроді-джерелі 1 підтримується постійним, і тепер відлік енергії варто змінити з 0 на  $\mu_1$ .

ться:

$$\Delta F = F_{N\pm 1} - F_N = \mp \mu_1 \pm \mu_3 + \frac{e^2(\pm N + 1/2)}{C}. \quad (7.2)$$

Але величина  $N$  у цій формулі не може бути довільною. Це визначається конкуренцією суми перших двох доданків з останнім доданком у (7.2) (вони різного знаку). При визначеному  $N = N^*$  величина  $\Delta F$  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 (п. 6.1) [113].

Цей ефект для триелектродної структури блокує протікання струму (рис. 7.1)<sup>4</sup>. Підвищуючи різницю потенціалів  $V$  між крайніми електродами, можна домогтися зняття блокади з гранули після протікання першого електрона, потім іншого і т. д. Тому ВАХ такої структури має характер сходинок. Для ясності розглянемо самий простий випадок.

Розглянемо вузький тунельний перехід. 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 оксид металу). Отже, маємо конденсатор. Тунельний перехід може бути охарактеризований тунельним опором  $R_t$  і ємністю  $C$ . Оскільки існує можливість тунелювання, електрони почнуть переходити через контакт справа наліво. Розглянемо результат переходу першого електрона. Зміна вільної енергії конденсатора дорівнює зміні його електростатичної енергії:

$$\Delta F = \frac{(Q - e)^2}{2C} - \frac{Q^2}{2C} = E_C \left( 1 - \frac{Q}{e/2} \right), \quad (7.3)$$

де  $E_C \equiv e^2/2C$  – 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 протилежному випадку тунелювання енергетично не вигідне. Цю умову можна записати як  $Q > e/2$ , використовуючи рівняння (7.3).

Спостереження одноелектронних зарядових ефектів можливе при таких кінцевих температурах, які задовольняють нерівності  $e^2/2C \gg k_B T$ . У протилежному випадку всі ці ефекти будуть

<sup>4</sup>Нагадаємо, що недавно кулонівські сходи спостерігалися експериментально на залежності потенціалу іонізації відокремлених кластерів  $\text{Al}_{2000}$   $\text{Al}_{32000}$  від ступеню іонізації.

непомітні на тлі теплових флуктуацій. Наприклад, для тунельного контакту, утвореного оксидною плівкою площею  $S \approx 0,1 \times 0,1 \text{ мкм}^2$ , товщиною  $d \approx 0,1 \text{ нм}$  із діелектричною сталою  $\varepsilon \approx 10$ , використовуючи вираз для ємності  $C = \varepsilon\varepsilon_0/d \approx 10^{-15} \text{ Ф}$ , отримаємо оцінку одноелектронної зарядової енергії  $E_C \approx 10^{-4} \text{ еВ}$ , що відповідає температурі, приблизно рівній  $1 \text{ К}$ . Також є інша вимога для спостереження кулонівської блокади: опір тунельного переходу повинен бути набагато більшим, ніж квант опору  $R_Q$ , щоб уникнути впливу квантових флуктуацій заряду.

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  $\Delta F$  (див. (7.2)), де  $\mu_3$  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  $|\mu_3 - \mu_1| \ll k_B T$ , але часто адекватний опис спостережень виходить і при  $|\mu_3 - \mu_1| \ll E_C$ .
- 2) Час  $\tau_t$  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  $\tau_t \sim 10^{-15} \text{ с}$ .
- 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  $R_Q$

$$R \gg R_Q. \quad (7.4)$$

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 співрозмірні 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  $\Delta E = \tilde{E}_C = e^2/C$ , 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  $\Gamma$  (тобто ймовірністю в одиницю часу), і залежить тільки від зменшення  $\Delta F$  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 «керуючих» рівнянь (master equations)

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_j (\Gamma_{j \rightarrow i} P_j - \Gamma_{i \rightarrow j} P_i), \quad (7.5)$$

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).

Для приладів, у яких всі електроди зроблені з одного металу з розмірами  $\sim 100$  нм (типових для одноелектроніки),  $\Delta F$  велика за рахунок  $E_C$  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,  $\Delta F$  буде мати порядок 100 меВ, а одноелектронні ефекти будуть спостерігатись при кімнатних температурах. Однак робота цифрових одноелектронних приладів вимагає величин  $\Delta F$  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 мате-

ріалів<sup>5</sup>. Тому маленькі острівці–кластери часто називають квантовими точками. Їхнє використання вимагає залучення не тільки надзвичайно складної нанотехнології (особливо при великому ступені інтеграції приладів у мікросхеми), але також і рішення деяких фундаментальних проблем фізики, включаючи високу чутливість транспортних властивостей до малих варіацій розмірів і форми квантових точок (див. рис. 7.2). Ось чому дуже важливий розвиток одноелектронних приладів, здатних до операцій з найбільшими можливими швидкостями (або найменшими величинами  $\Delta F/k_B T$ ).

## 7.2. Одноелектронний транзистор (ОЕТ)

### 7.2.1. Експериментальні приклади

При гелієвих температурах безпосередньо спостерігалось [11] корельоване тунелювання окремих електронів у системі з двох переходів, утворених металевою гранулою субмікронних розмірів, яке супроводжувалось блокадою тунелювання, що виникає через електростатичні ефекти (вперше отримано працюючий при кімнатній температурі молекулярний одноелектронний транзистор (ОЕТ) з металевим затвором). При цьому кожна сходинка на ВАХ 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 [145] або невеликий кластер атомів золота [119]) і підшарок є одноелектронним ланцюгом із двох послідовних тунельних переходів. У [145] вперше отриманий працюючий при кімнатній температурі молекулярний одноелектронний транзистор (ОЕТ) з металевим затвором.

У роботі [119] досліджувалась кластерна структура – ОЕТ. Залежність  $I(V)$ , обчислена для експериментальних значень конструкції з підгінними параметрами  $C_i$ ,  $R_i$  і  $Q_0$ , непогано відтворює вимірювану залежність  $I(V)$ .

Експериментальні результати якісно узгоджуються з теорією одноелектронного транзистора Ліхарева із співр. [11]. Незрозумілою залишається роль дискретності електронного спектру на гра-

---

<sup>5</sup> Енергія квантування проявляється в тому, що навіть якщо усі три електроди на рис. 7.1 зроблені з одного металу, квантування спектра в острівцевому електроді призводить до  $\mu_3 \neq \mu_1 = \mu_2$  (див. також вираз (7.2))

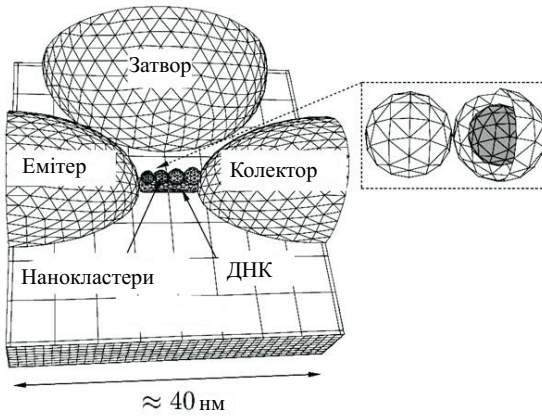


Рис. 7.2. Якісна схема тунельної структури: ланцюжок нанокластерів золота, які упаковані в ДНК, яка, в свою чергу, закріплена між масивними електродами. Підшарок виступає у ролі фононного резервуару (див. [24])

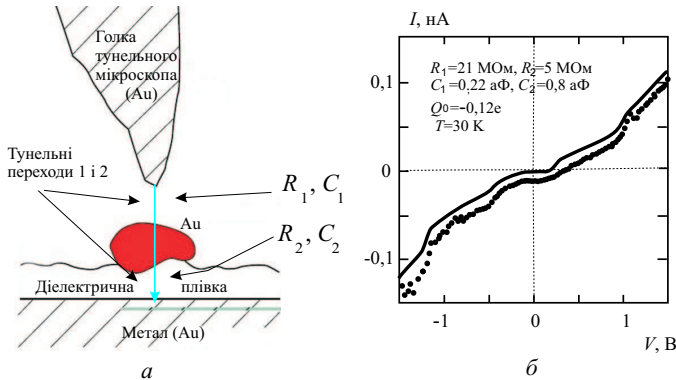


Рис. 7.3. Схема тунельної структури (а). Теоретична і експериментальна (точки) ВАХ, а також підгінні параметри теорії (б)

нулі та визначення електричної ємності у квантовому випадку [152]. Проблема ємності тунельних контактів активно досліджується [146, 147].

Вимога високого опору контактів (близько 100 кОм) в ОЕТ робить 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. В [149] 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  $k_B T \ln 2$ . 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.

### 7.2.2. Схемотехнічний розгляд роботи ОЕТ

ОЕТ можна назвати фундаментальним винаходом з використання зарядових ефектів (кулонівської блокади). У роботі [150] виготовлені три типи ОЕТ з структурою джерело/ острівець/ 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. При виготовленні у [150] пробували використовувати Cu і Au, але знайдена сполука Au/Al<sub>x</sub>/Al не була стійкою, її тунельний опір мінявся мимовільно в межах від декількох хвилин до декількох годин. Також виявилось, що структура Cu/Al<sub>x</sub>/Al ще більш нестійка, ніж Al/Al<sub>x</sub>/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-ОЕТи. При виготовленні всіх структур використовувалася фото- і електроннопроменева літографія, плазмове сухе травлення і метод кутового напилення.

Схематичне зображення цієї конструкції дається на рис. 7.4. Зовнішні електроди виготовлялися у вигляді «олівців», укладених на підкладнику. Потім кінчики олівців окислювалися для створення ізолюючої плівки. Острівцевий електрод (у вигляді «переми-

чки») переносився й укладався поверх оксидного шару на кінцях олівців. Отже, конструювалися начебто два точкових тунельних контакти.

Острівцевий електрод зв'язаний із двома масивними електродами (джерело і стік) невеликими тунельними контактами, а електрод затвору емнісним способом «з'єднаний» з острівцевим електродом. Напруга затвору на ОЕТ регулює провідність через обидва контакти шляхом зміни електростатичного потенціалу острівцевого електрода. Його еквівалентна схема показана на рис. 7.5: острівцевий електрод з'єднаний за допомогою двох тунельних контактів з генератором напруги  $V$ , що і забезпечує протікання струму. Острівцевий електрод, крім того, емнісно зв'язаний з електродом затвору, через який подається напруга  $V_g$ . Позначимо ємності двох тунельних контактів, через які тече струм, як  $C_1$  і  $C_2$ , а ємність переходу затвор – острівець, як  $C_g$ ; відповідні заряди, як  $Q_1$ ,  $Q_2$  і  $Q_g$ ; кількість електронів, що проходить через кожен тунельний перехід у напрямку стрілок, як  $N_1$  і  $N_2$ , від-

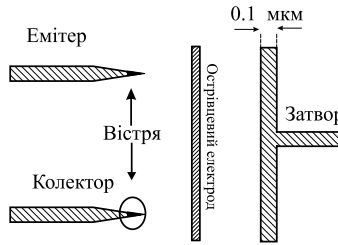


Рис. 7.4. Схема конструкції ОЕТ

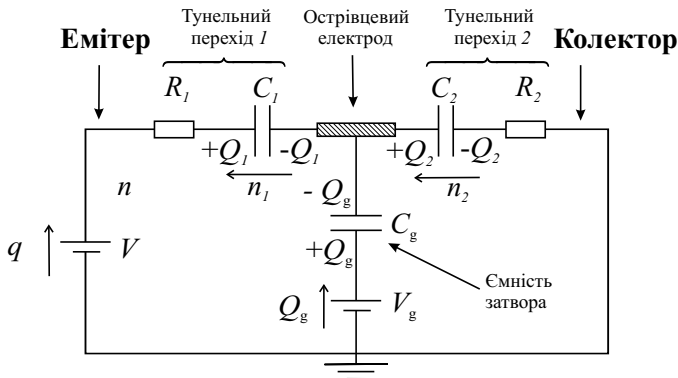


Рис. 7.5. Еквівалентна електрична схема ОЕТ

повідно. Скориставшись законом Кірхгофа для двох електричних контурів, знаходимо

$$\frac{Q_1}{C_1} + \frac{Q_2}{C_2} = V, \quad (7.6)$$

$$\frac{Q_g}{C_g} + \frac{Q_2}{C_2} = V_g. \quad (7.7)$$

Острівцевий електрод «переносить» заряд

$$-Q_1 + Q_2 - Q_g = -e(N_2 - N_1), \quad (7.8)$$

який змінюється тільки тунелюванням електронів через нього. Повна вільна енергія ОЕТ дорівнює

$$F(N_1, N_2) = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} + \frac{Q_g^2}{2C_g} - qV - Q_g V_g, \quad (7.9)$$

Тут перші три доданки – зарядові енергії, інші два – роботи, виконані генераторами напруги.  $q$  – загальний заряд, «перенесений» генератором напруги  $V$  через ланцюг,

$$q = Q_1 + eN_1, \quad (7.10)$$

Скориставшись рівняннями (7.6)–(7.9), виключаємо  $Q_1$ ,  $Q_2$  і  $Q_g$ , замінюючи їх на  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $V$  і  $V_g$  у рівнянні (7.9), і отримуємо

$$F(N_1, N_2) = \frac{1}{2C_\Sigma} [C_g V_g - e(N_2 - N_1)]^2 - eN_1 \frac{C_2 + C_g}{C_\Sigma} - e_2 \frac{C_1}{C_\Sigma} + \text{const}, \quad (7.11)$$

де зведена ємність

$$C_\Sigma = C_g + C_1 + C_2, \quad (7.12)$$

а  $\text{const}$  – доданки, незалежні від  $N_1$  і  $N_2$ .

Ймовірність тунелювання залежить від зміни вільної енергії ОЕТ під час тунелювання. Якщо стан системи з меншою вільною енергією існує, то тунелювання можливе. Умова заборони (кулонівська блокада) тунелювання в контакті 1 полягає в тому, що при цьому вільна енергія збільшиться. Ця умова може бути записана як

$$\begin{aligned} F(N_1 \pm 1, N_2) > F(N_1, N_2) &\implies \\ \implies \frac{1}{C_2 + C_g} \left( Q_g - \frac{e}{2} \right) < V < \frac{1}{C_2 + C_g} \left( Q_g + \frac{e}{2} \right), \end{aligned} \quad (7.13)$$

де величина внутрішнього заряду на гранулі

$$Q_g \equiv C_g V_g + e(N_1 - N_2). \quad (7.14)$$

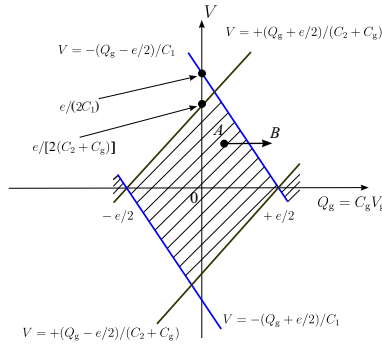


Рис. 7.6. Діаграма ОЕТ «кулонівський діамант»

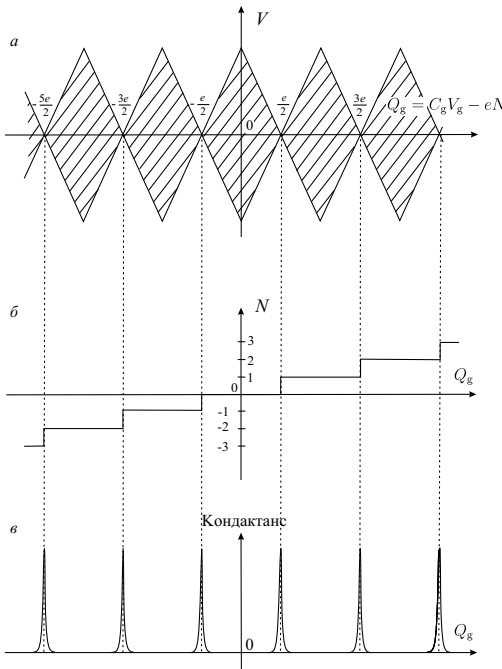


Рис. 7.7. Кулонівські осциляції: а – кулонівський діамант: електронне тунелювання блокується в режимі очікування, б – кількість надлишкових електронів на острівцевому електроді, в – кондуктанс (провідність) ОЕТ

У такий же спосіб записується умова заборони кулонівською бло-

кадою тунелювання через контакт 2:

$$F(N_1, N_2 \pm 1) > F(N_1, N_2) \implies -\frac{1}{C_1} \left( Q_g + \frac{e}{2} \right) < V < -\frac{1}{C_1} \left( Q_g - \frac{e}{2} \right). \quad (7.15)$$

Кулонівська блокада ефективна, коли виконуються нерівності (7.13) і (7.15) одночасно. Рис. 7.6 показує кулонівську діаграму блокади («кулонівський діамант»). Кулонівська блокада відповідає заштрихованій частині «діаманта» (ромба). Тому при параметрах ОЕТ, що відповідають точці  $A$  на рис. 7.6, струм протікати не може. Коли ми збільшуємо напругу затвора  $V_g$ , значення параметрів зміщуються від  $t. A$  до  $t. B$ , кулонівська блокада тунельного переходу 2 «проривається» 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  $t. B$ . Величина заряду на електроді затвора, яка необхідна для включення струму, може бути менше заряду  $e$ . Тому структура, зображена на рис. 7.5, і називається *одноелектронним транзистором* (ОЕТ).

Рис. 7.7, *a* є «розширенням» рис. 7.6 по горизонтальній осі. При зміні напруги затвора  $V_g$  провідність змінюється періодично, як показано на рис. 7.7, *в*. Це явище називають кулонівськими осциляціями. В області нульової провідності число електронів  $N$  на острівцевому електроді фіксоване. Максимумам провідності (контактанс) відповідає східчаста зміна  $N$ , як показано на рис. 7.7, *б*. Отже, східчасте збільшення числа електронів на острові є іншим яскравим проявом кулонівських осциляцій.

### 7.3. Теорія одноелектронних ефектів в тунельних структурах

**Попередній аналіз і постановка задачі.** У експериментальних роботах [118–120] конструкція з двох тунельних переходів (рис. 7.8) складалася з плівки  $Au$  (111) з нанесеним діелектриком  $HS(CH_2)_8SH$  товщиною  $\sim 1$  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 плоскою поверхнею) виготовлені із золота. За вимірною залежністю  $I(V)$ , використовуючи схемотехнічний підхід роботи [11], в якості параметрів підгонки підібрані ємності, тунельні опори переходів і «залишковий» (дробовий) заряд  $Q_0$  гранули.

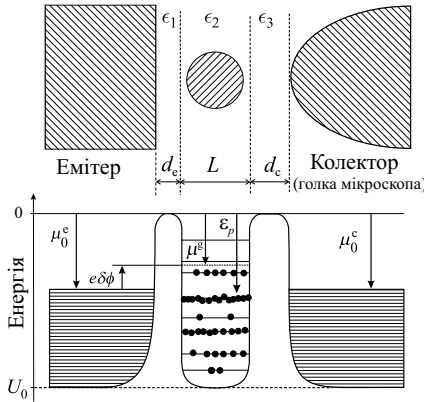


Рис. 7.8. Енергетична діаграма структури Au/Au<sub>40</sub>/Au до прикладення напруги  $V$  [158]

Подібні вимірювання описані в роботах [121, 122], де 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 і сфери, що не дозволяє однозначно встановити її класичне або квантове походження (рис. 7.9);
- 2) ширина щілини для диска діаметром 3,5 нм зі зміною відстані колектор–кластер (зміною фракції напруги) при фіксованій відстані емітер–кластер змінювалась немонотонно (рис. 7.10);
- 3) для структур на дископодібних кластерах має місце асиметрія струмової щілини по напрузі, тоді як для структур на сферичних кластерах ВАХ практично симетричні.

Загальною рисою експериментальних ВАХ молекулярних структур є той факт, що залежності  $I(V)$  являють собою плавні лінії поза щілиною струму. Навіть за низьких температур кулонівська блокада і квантові сходи значно розмиті.

В експерименті було виявлено, що щілина струму в структурі на диску радіусом  $\sim 2$  нм зникає з ростом температури від 5 до 300 К. Така «аномальна» температурна залежність режиму кулонівської блокади і сильного квантування не знаходить пояснення в рамках концепції квазірівноважного електронного газу і резонансного протікання струму через стаціонарні стани електронів у

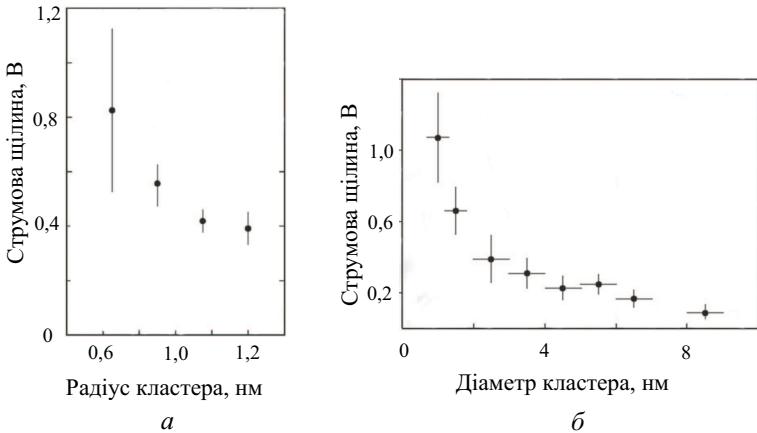


Рис. 7.9. Експериментальні залежності струмової щільності від розміру кластера: кластери сферичної форми [118] (а); кластери дископодібної форми [121] (б)

кластері. Однак для сферичних гранул радіусом  $\sim 1$  нм аналогічна особливість не прослідковується порівнянням щілин ВАХ при  $T = 30$  і  $300$  К.

Побудуємо аналітичну модель експериментів [118–122] і розрахуємо струмову щільність ВАХ триелектродної структури, центральним електродом якої виступають металеві кластери різних розмірів і форми.

Розглянемо сферичні кластери одновалентного Au в діапазоні радіусів  $2R \simeq 1,4\text{--}2,8$  нм,  $R = N^{1/3}r_s$ , тобто  $N \simeq 100\text{--}600$  ( $r_s = 3,01 a_0$  – середня відстань між електронами,  $a_0$  – борівський радіус). Аналогічно для дисків одноатомної товщини:  $2R \simeq 1 \div 8,5$  нм,  $N \simeq 14\text{--}10^3$ . Позначимо через  $\tilde{E}_C = e^2/C$  характерну зарядну енергію, де  $C$  – електрична ємність ізольованої гранули. Для сфер і дисків, відповідно, маємо  $\tilde{E}_C \simeq 1,82\text{--}1,06$  і  $1,60\text{--}0,21$  еВ. Розглядаються температури системи  $T < 30$  К  $\simeq 0,003$  еВ. Дискретність спектру поблизу верхнього зайнятого рівня  $\Delta\varepsilon_p = \varepsilon^{\text{LU}} - \varepsilon^{\text{HO}}$  при  $T = 0$  розраховано в рамках підходу Розділу 1 для наведених розмірів кластерів сферичної і циліндричної форми (рис. 7.11).

Отже, експериментам на всьому діапазоні  $R$  в області струмової щільності відповідає режим досить помітного квантування рівнів у кластері:

$$\frac{1}{2}\tilde{E}_C \approx \Delta\varepsilon_p \gg k_B T. \quad (7.16)$$

На ВАХ співіснують дві структури: квантові сходинки, зумовлені дискретністю електронного спектру, і кулонівські сходинки, зу-

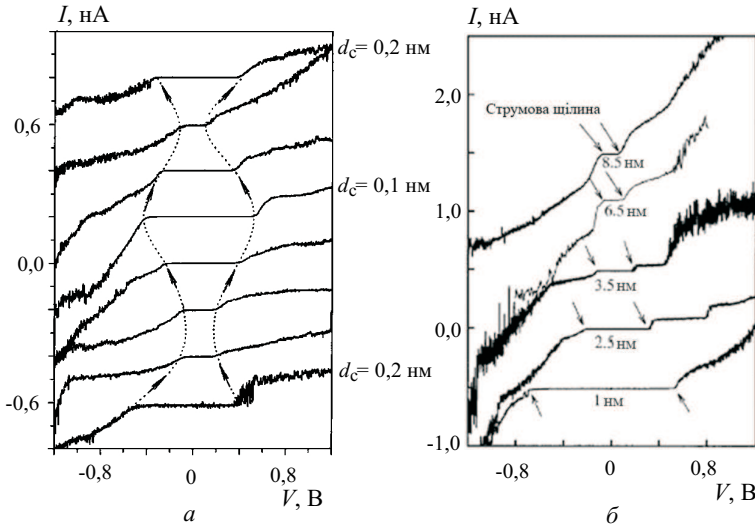


Рис. 7.10. Експериментальні вольт-амперні характеристики структур на дискіподібних кластерах золота при різних значеннях відстані кластер-колектор  $d_c$  [122] (а) і різних діаметрах кластера (б)

мовлені кулонівською блокадою. Тобто, ВАХ повинна являти собою суперпозицію *квантових* сходів з кроком  $\sim \Delta \varepsilon_p / e$  і *класичних* кулонівських сходів електростатичної природи з кроком  $\sim \tilde{E}_C / e$  по напрузі. Проте вимірювання свідчать, що для молекулярних систем дискретність енергетичних рівнів на ВАХ фактично не проявляється. Мало помітні квантові сходи і в експериментах на сферичних частинках. Однак, вони спостерігаються в невеликих квантових точках. Крім того, квантові сходи проявляються також в експериментах на квантових кластерах-дисках.

Розглянемо задачу у декілька етапів.

**Структура до прикладення різниці потенціалів.** Лівий і правий електроди (емітер і колектор) є резервуарами електронів з континуальними енергетичними спектрами, зайнятими відповідно до фермієвської функції розподілу:

$$f(\varepsilon^{e,c} - \mu_0^{e,c}) = \{1 + \exp[(\varepsilon^{e,c} - \mu_0^{e,c}) / k_B T]\}^{-1}, \quad (7.17)$$

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 (5.23).

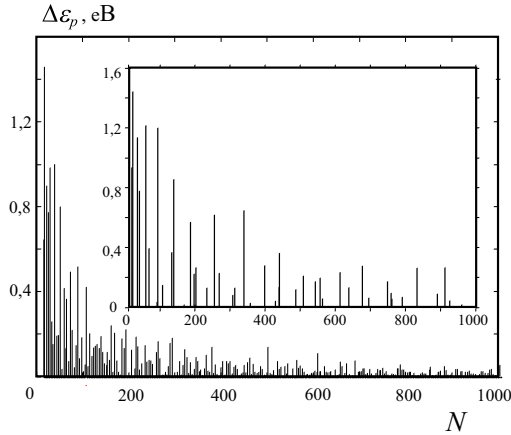


Рис. 7.11. Ілюстрація дискретності спектру (поблизу фермієвського рівня!) електронів в нейтральних кластерах  $\text{Au}_N$ : дисках одноатомної товщини і сферах (на вставці) [153]

Хімічний потенціал електронів кластера (гранули)  $\mu^g$  знаходимо з умови нормування (5.24). З огляду на те, що залежність  $\mu^g(T)$  є слабкою, в подальших розрахунках нею будемо нехтувати.

Між кластером і електродами виникає контактна різниця потенціалів (див. рис. 7.8):

$$\delta\phi = (\mu^g - \mu_0^{e,c})/e. \tag{7.18}$$

Рівновага досягатиметься шляхом зарядки кластера, оскільки його ємність має кінцеве значення.

Якщо  $|\mu^g| < \mu_0^{e,c}$ , кластер заряджається позитивно зарядом  $Q_{\text{eff}}^0 = -e(N' - N_0) > 0$ , де  $N'$  визначається розв'язком рівняння (5.24) з заміною  $\mu^g \rightarrow -W_{e0}$  і спектром  $\varepsilon_p$ , отриманим для ізольованого кластера, зміщеним на  $-e\delta\phi$  відповідно до теореми Купменса. Отже, в термодинамічній межі отримуємо, що

$$Q_{\text{eff}}^0 = C \delta\phi. \tag{7.19}$$

Цей вираз відрізняється від визначення  $Q_0$  в ортодоксальній теорії (див. вираз (29 b) в [151]). Існування заряду  $Q_{\text{eff}}^0$  пов'язано з прозорістю тунельних бар'єрів ще до прикладання зовнішньої напруги. У квазікласичному наближенні  $\mu^g(R) - \mu_0/R = \mu_{e1}$ , маємо  $Q_{\text{eff}}^0 \simeq +0,07e$  для всіх металів. У квантовому випадку при  $T = 0$  слід зробити заміну:  $\mu^g \rightarrow \varepsilon^{\text{HO}}$ .

В протилежному випадку, коли  $|\mu^g| > |\mu_0^{e,c}|$  (наприклад для структури  $\text{Pb}/\text{Au}_N/\text{Pb}$ ), кластер заряджається негативно, і потрібно зробити заміну  $\mu^g \rightarrow \varepsilon^{\text{LU}}$ . Можливість існування дробового

заряду пояснюється тим, що в структурах з проникними бар'єрами хвильові функції електронів не є добре локалізованими, і електрони не можуть розглядатися як класичні частинки, тому фракція електрона (і його заряду) може бути знайдена в іншому електроді [11, 154]. Схожа ситуація виникає при зарядці кластерів, які знаходяться на поверхні об'ємних матеріалів (режим хемосорбції) [40].

Значення  $Q_{\text{eff}}^0 \approx +0,5e$  краще всіх інших відповідає експерименту, описаному в [144] (рис. 2(в) в [144]), де вимірювалася ВАХ структури, сформованої з двох крайніх електродів (сплав Pb) і гранули In радіусу  $R = 100$  нм, розділених оксидними плівками. Цікаво оцінити  $Q_{\text{eff}}^0$  за (7.19). Оскільки робота виходу сплаву невідома, використовуючи, відповідно, 4 і 3,8 еВ для Pb і In, отримуємо величину  $Q_{\text{eff}}^0 \approx +13,6e$ , яка суттєво відрізняється від отриманої в [144]. Однак, якщо прийняти величину  $Q_{\text{eff}}^0 \approx +0,5e$  як вірну, можна вирішити зворотню 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 розглядалась в огляді [154]. 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 наноккомпозитах. 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 [155].

**Структура під напругою.** Розглянемо центральний електрод-гранулу в зовнішньому електричному полі. Між емітером і колектором прикладена напруга  $V$ . В наближенні слабкого 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

$$E[n_e(\mathbf{r})] = E^0[n_e(\mathbf{r})] + E_{\text{ext}}[n_e(\mathbf{r})], \quad (7.20)$$

де  $E^0[n_e(\mathbf{r})]$  – енергетичний функціонал (наприклад, у вигляді (5.2)), де фігурує електронна концентрація, яку представимо у вигляді

$$n_e(\mathbf{r}) = n_e^0(\mathbf{r}) + \delta n_1(\mathbf{r}) + \delta n_2(\mathbf{r}), \quad (7.21)$$

де  $n_e^0(\mathbf{r})$  – концентрація валентних електронів у нейтральному кластері за відсутності зовнішнього поля,  $\delta n_1(\mathbf{r})$  – збурення електронної концентрації, пов'язане з надлишковими  $\Delta N_e > 0$  (або недостатніми  $\Delta N_e < 0$ ) електронами у кластері, а  $\delta n_2(\mathbf{r})$  – збурення концентрації електронів, яке пов'язане з поляризацією ней-

тральної гранули. Для  $\delta n_1(\mathbf{r})$  умова нормування записується у вигляді (5.7). Для  $\delta n_2(\mathbf{r})$  ця умова прийме наступний вигляд:

$$\int d^3r \delta n_2(\mathbf{r}) = 0. \quad (7.22)$$

Вважатимемо, що розподіли  $\delta n_e^0(\mathbf{r})$  і  $\delta n_1(\mathbf{r})$  сферично симетричні, а  $\delta n_2(\mathbf{r})$  має аксіальну симетрію. Другий доданок у (7.20) визначається електростатичною взаємодією позитивних і негативних зарядів із зовнішнім полем

$$E_{\text{ext}}[n_e(\mathbf{r})] = e \int d^3r [n_e(\mathbf{r}) - Zn_i(\mathbf{r})](\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}), \quad (7.23)$$

де  $\mathbf{E} = |\mathbf{E}|\hat{\mathbf{z}}$  – напруженість зовнішнього електричного поля;  $\hat{\mathbf{z}}$  – одиничний вектор осі  $\mathbf{z}$ , направленої від колектора до емітера.

Розкладемо повну енергію кластера в функціональний ряд Тейлора до другого порядку малості  $\delta n_1$  і  $\delta n_2$ :

$$\begin{aligned} E[n_e(\mathbf{r})] &= E[n_e(\mathbf{r})] \Big|_{n_e=n_e^0} + \sum_j \int \frac{\delta E}{\delta n_e(\mathbf{r})} \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_j d^3r + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j,k} \iint \frac{\delta^2 E}{\delta n_j(\mathbf{r}) \delta n_k(\mathbf{r}')} \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_j(\mathbf{r}) \delta n_k(\mathbf{r}') d^3r d^3r' + \dots \end{aligned} \quad (7.24)$$

Тут кожен з індексів  $j$  і  $k$  приймає значення 1 і 2 у відповідності з визначенням (7.21). Нульовий член розкладання в (7.24)  $E[n_e^0(\mathbf{r})] \equiv E_{N_e}$  – 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 (7.20) і (7.23) похідна приймає вигляд

$$\frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu^s + e(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}). \quad (7.25)$$

Подальше інтегрування буде виконуватися в сферичних координатах, за центр координат приймемо центр гранули.

При розкладанні доданок першого порядку малості

$$\int \frac{\delta E^0}{\delta n_e(\mathbf{r})} \Big|_{n_e=n_e^0} \delta n_2 d^3r$$

обнулюється в силу умови нормування (7.22), оскільки  $\delta E/\delta n_e = \mu^s = \text{const.}$  Враховуючи (7.25) і нехтуючи членами більш висо-

кого порядку малості, вираз (7.24) перепишемо так:

$$\begin{aligned}
 E[n_e(\mathbf{r})] = & E_{N_e} + \int \mu^g \delta n_1 d^3 r - e \int \delta n_1 \varphi(z) d^3 r + e \int (\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \delta n_2 d^3 r + \\
 & + \frac{1}{4} \iint \frac{\delta n_1(\mathbf{r}) \delta n_2(\mathbf{r}') + \delta n_2(\mathbf{r}) \delta n_1(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + \\
 & + \frac{1}{4} \iint \frac{\delta n_1(\mathbf{r}) \delta n_1(\mathbf{r}') + \delta n_2(\mathbf{r}) \delta n_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + \dots \quad (7.26)
 \end{aligned}$$

В якості  $\delta n_1(r)$  скористаємося функцією вигляду (5.11). Функцію  $\delta n_2(r)$ , використовуючи наближення лінійного відгуку, представимо у вигляді:

$$\delta n_2(r, \vartheta) = Y(r) |\mathbf{E}| \cos \vartheta, \quad (7.27)$$

де  $Y(r)$  – деяка сферично симетрична функція, яка визначається з умови нормування (7.22) і глобального мінімуму функціоналу,  $\delta E[n(\mathbf{r})] \rightarrow 0$ ; кут  $\vartheta = \widehat{\mathbf{E}\mathbf{r}}$ . Класичний електронний розподіл  $Y_{cl}(r) = 3\delta_D(r-R)/4\pi$  описується діраківською функцією  $\delta_D(r-R)$  і означає абсолютне екранування зовнішнього поля в сфері. Зведена густина заряду при цьому зосереджується в нескінченно тонкому шарі.

При такому формулюванні другий доданок в (7.26) після інтегрування зводиться до  $\mu^g \Delta N_e$ .

Розглянемо наступний доданок в (7.26):

$$-e \int \delta n_1(r) \varphi(z) d^3 r,$$

де  $\varphi(z)$  – електростатичний зовнішній потенціал. Якщо проміжок емітер-колектор вакуумний, то  $\varphi(z) = V(z - (d_e + L/2))/d$ , де  $d$  – відстань між колектором і емітером. При інтегруванні в сферичних координатах член, пропорційний  $z$ , обнулюється, в результаті чого маємо  $-e \Delta N_e \eta V$ , де  $\eta$  – фракція напруги. Розглянемо окремо електростатичну задачу для структури, де між гранулою і емітером знаходиться шар діелектрика товщиною  $d_e$  з діелектричною проникністю  $\epsilon$  (рис. 7.8).

**Зв'язок між фракцією напруги і відстанню кластер-колектор.**

Нехай до структури (рис. 7.8) прикладається напруга  $V$ :

$$V_1 + V_2 + V_3 = V, \quad (7.28)$$

де  $V_1, V_2, V_3$  – падіння напруги на відрізках  $d_e, L$  і  $d_c$ , відповідно. Із умови неперервності маємо:

$$\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2, \quad \epsilon_2 E_2 = \epsilon_3 E_3. \quad (7.29)$$

Вважаючи електричне поле однорідним, рівняння (7.28) можна переписати як

$$E_1 d_e + E_2 L + E_3 d_c = V. \quad (7.30)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (7.29) і (7.30), отримуємо:

$$E_1 = \frac{\epsilon_2 \epsilon_3 V}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e}, \quad E_2 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_3 V}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e},$$

$$E_3 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 V}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e}.$$

На прямій гілці ВАХ ( $V > 0$ ) потенціал кластера дорівнює

$$\eta^+ V = V_1 + E_2 \frac{L}{2} = E_1 d_e + E_2 \frac{L}{2} = E_1 d_e + E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2} = E_1 \left( d_e + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2} \right). \quad (7.31)$$

Звідси отримуємо вираз для фракції напруги (7.32).

Аналогічно для зворотної гілки ВАХ ( $V < 0$ ):

$$\eta^- V = V_3 + E_2 \frac{L}{2} = E_3 d_c + E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2} =$$

$$= E_2 \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} d_c + E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2} = E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} d_c + E_1 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{L}{2}.$$

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:

$$\eta = \frac{\epsilon_2 \epsilon_3 (d_e + \epsilon_1 L / 2 \epsilon_2)}{\epsilon_1 \epsilon_2 d_c + \epsilon_1 \epsilon_3 L + \epsilon_2 \epsilon_3 d_e} \equiv \eta^+, \quad (7.32)$$

де  $L \equiv 2R$ ,  $H$  для сфери радіусу  $R$  і диска товщиною  $H$ , відповідно,  $\epsilon_1 \equiv \epsilon$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 1$ . Величина  $\eta V$  є потенціалом в точці  $d_e + L/2$  у випадку відсутності кластера. За формулою (7.32), використовуючи значення відстаней колектор-кластер  $d_c = 0, 15 \dots 0, 25$  нм 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 (7.26) для функцій (5.11) і (7.27) інтегруванням за кутами зводиться до нуля. Перший доданок у п'ятому інтегралі обчислювався при визначенні потенціалу іонізації (п. 3.1), а останній доданок в цьому інтегралі, як і  $e \int (\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \delta n_2 d^3 r$ ,

обчислювався при визначенні поляризованості кластера [110]. Електронна поляризованість  $\alpha$  визначає дипольний момент кластера  $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$  і його поляризаційну енергію  $-\alpha |\mathbf{E}|^2/2$ . Це дає

$$\alpha = -\frac{e}{|\mathbf{E}|} \int d^3r \delta n_2(r, \vartheta) r \cos \vartheta = -e \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dr r^3 Y(r) \equiv R_{\text{eff}}^3 \approx R^3.$$

Остаточно у квазікласичному наближенні вираз для енергії зарядженої гранули в зовнішньому електричному полі набуває вигляду:

$$E(\Delta N_e, V) = E_{N_e} + \mu^g \Delta N_e - e \Delta N_e \eta V + (\Delta N_e)^2 \frac{\tilde{E}_C}{2} - \frac{\alpha |\mathbf{E}|^2}{2}. \quad (7.33)$$

Останнім доданком в цьому виразі далі нехтуємо, враховуючи його слабку залежність від  $\Delta N_e$ :

$$\alpha \approx (N_e + \Delta N_e)^3 r_s^3 = N_e^3 \left( 1 + \frac{3\Delta N_e}{N_e} \right) r_s^3 = R_0^3 \left( 1 + \frac{3\Delta N_e}{N_e} \right).$$

Отже, відкидаючи останній доданок в (7.33), ми тим самим нехтуємо членами порядку  $\Delta N_e/N_e$ , що відповідає припущенням, зробленим раніше в п. 6.1.

**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. Виникає 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 п. 5.1. Узагальнюючи ці результати, для максимального електронного або іонного надлишкового заряду у квазікласичному наближенні отримаємо вираз

$$\mp \left\{ \left( -\mu_{\text{el(ion)}}^g + |e\eta V| \right) \frac{R}{e} + \frac{e}{2} \right\}. \quad (7.34)$$

Для позитивної гілки ( $V > 0$ ) ВАХ 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  $G_2$  (кластер-колектор), тобто  $\eta \ll 1$ . Переходи електронів між емітером і кластером відбуваються частіше, ніж між кластером і колектором, тому на кластері накопичуються надлишкові електрони. В цьому режимі їх максимально можлива кількість:

$$n_{\max} \simeq -\mu_{\text{el}}^{\text{g}} \frac{R}{e^2} + \frac{1}{2},$$

де  $\mu_{\text{el}}^{\text{g}} = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R \equiv \mu^{\text{g}}$  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:

$$n_{\min} = (\mu_{\text{ion}}^{\text{g}} - |e\eta V|) \frac{R}{e^2} - \frac{1}{2} \approx -(4 - 11).$$

Аналогічно для негативної гілки ( $V < 0$ ) ВАХ в межах  $(-2 \dots 0)$  В:

- а) випадок  $G_1 \gg G_2$ ,  $\eta \ll 1$ . На кластері спостерігається нестача електронів:

$$n_{\min} \simeq \mu_{\text{ion}}^{\text{g}} \frac{R}{e^2} - \frac{1}{2} = -(3,8 - 10,6);$$

- б) випадок  $G_1 \ll G_2$ ,  $\eta \approx 1$ , відповідає надлишку електронів:

$$n_{\max} = (-\mu_{\text{el}}^{\text{g}} + |e\eta V|) \frac{R}{e^2} + \frac{1}{2} \approx +(3 - 8).$$

При обчисленні струму цілі числа  $n_{\max}$  і  $n_{\min}$  обмежують суму в (7.47). Врахування квантування рівнів може змінити ці числа не більше, ніж на  $\pm 1$ , відповідно до першої нерівності в (7.16).

Ефективна частота зіткнень збуджених (нетермалізованих) електронів у кластері визначається як

$$\tau_{\varepsilon}^{-1} = \tau^{-1} + v_{\text{F}} R^{-1}, \quad v_{\text{F}} = (\hbar/m_e r_s) (9\pi/4)^{1/3}, \quad (7.35)$$

де  $\tau$  – час релаксації в металі, зумовлений електрон-електронними зіткненнями ( $\tau = 6,23 \times 10^{-14}$  с для Au при  $T = 75$  К [90]),  $v_{\text{F}}$  – швидкість фермієвських електронів у металі. Оцінка [156] дає

переважне розсіяння електронів на стінках ями і  $\tau_\varepsilon \simeq R/v_F$ , що призводить до  $\tau_\varepsilon \Delta\varepsilon \simeq (0,52 - 0,17) \hbar$ , тобто до уширення рівнів. Тільки умова низької температури (нерівність в (7.16)), коли розподіл електронів близький до сходянки, 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.

### 7.3.1. 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 (7.33) для переходу  $\delta N$  електронів з емітера на гранулу ( $\delta N = 1$ ), маємо:

$$\delta E = (-\delta N) \overleftarrow{\varepsilon}^e + (+\delta N) \varepsilon_p + \frac{(-e)^2}{2C} [(n + \delta N)^2 - n^2] - e\delta N \eta^+ V = 0. \quad (7.36)$$

Цей вираз записано виходячи з того, що  $\delta N$  електронів з рівня  $\overleftarrow{\varepsilon}^e$  в емітері (електрична ємність якого дорівнює нескінченності) переходять на рівень  $\varepsilon_p$  в гранулі з ємністю  $C$ , на якій вже знаходиться  $n$  електронів. Стрілками зверху позначаються енергії відповідних переходів (рис. 7.8).

Для *прямої гілки ВАХ* з урахуванням контактної різниці потенціалів (7.18), керуючись правилом (7.36) і виразом (7.33), маємо:

$$\overleftarrow{\varepsilon}^e = \varepsilon'_p + \tilde{E}_C(n + 1/2) - e\eta^+ V, \quad (7.37)$$

де  $\varepsilon'_p \equiv \varepsilon_p - e\delta\phi$ . Вважаємо, що  $n = n(V)$  і  $n = 0$  при  $V = 0$ . При цьому ще до прикладення напруги гранула заряджена зарядом  $Q_{\text{eff}}^0$ . Тому 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

$$\overleftarrow{\varepsilon}^e = \varepsilon'_p + \tilde{E}_C(n - 1/2) - e\eta^+ V. \quad (7.38)$$

Аналогічно для переходів гранула – колектор і колектор – гранула:

$$\overleftrightarrow{\varepsilon}^c = \varepsilon'_p + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) + e(1 - \eta^+)V, \quad (7.39)$$

де верхні/нижні знаки зліва узгоджуються із знаками справа, відповідно. Незалежно від величини  $n$ , мають місце співвідношення

$$\overrightarrow{\varepsilon}^e - \overleftarrow{\varepsilon}^e = \tilde{E}_C = \overleftarrow{\varepsilon}^c - \overrightarrow{\varepsilon}^c,$$

які підтверджують наявність циклів іонізації і прилипання, за аналогією зі співвідношенням  $IP - EA = \tilde{E}_C$  для кластерів (5.20). Вирази (7.37)–(7.39) відображають «золоте правило» переходів.

Тунелювання окремого електрона через бар'єр завжди є випадковою подією, яка протікає з певною швидкістю  $\Gamma$  – ймовірністю в одиницю часу. Тунельні швидкості переходів з рівнів на емітері/колекторі в стан на гранулі визначаються *тунельними матричними елементами*

$$\Gamma(\varepsilon^{e,c}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m |T_{mp}(\varepsilon^{e,c})|^2,$$

які залежать від геометрії переходів, напруги  $V$  і її фракції  $\eta$ . Їх розрахунок в загальному випадку є далеко нетривіальною задачею [143, 154]. Вважатимемо, що  $\Gamma^{e,c}$  малі, а температура є не надто низькою, тобто

$$k_B T > \hbar(\Gamma^e + \Gamma^c) \ll \min\{\Delta\varepsilon_p, \tilde{E}_C\}. \quad (7.40)$$

Якщо умови (7.40) виконуються, динаміку тунелювання можна описати керуючим рівнянням.

Уведемо парціальні швидкості тунелювання (з електродів) на гранулу:

$$\overrightarrow{w}_n^e = 2 \sum_p \Gamma(\overrightarrow{\varepsilon}^e) f(\overrightarrow{\varepsilon}^e - \mu_V^e) [1 - f(\overrightarrow{\varepsilon}^e - \mu_C^e)], \quad (7.41)$$

$$\overleftarrow{w}_n^c = 2 \sum_p \Gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^c) f(\overleftarrow{\varepsilon}^c - \mu_V^c) [1 - f(\overleftarrow{\varepsilon}^c - \mu_C^c)] \quad (7.42)$$

і з гранули на електроди:

$$\overleftarrow{w}_n^e = 2 \sum_p \Gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^e) [1 - f(\overleftarrow{\varepsilon}^e - \mu_V^e)] f(\overleftarrow{\varepsilon}^e - \mu_C^e), \quad (7.43)$$

$$\overrightarrow{w}_n^c = 2 \sum_p \Gamma(\overrightarrow{\varepsilon}^c) [1 - f(\overrightarrow{\varepsilon}^c - \mu_V^c)] f(\overrightarrow{\varepsilon}^c - \mu_C^c), \quad (7.44)$$

де множник 2 зумовлений спіновим виродженням рівнів в електродних. З урахуванням прикладеної напруги і зарядки для гранули спектри (7.37)–(7.39) автоматично зсуваються в розподілах (7.17) і (5.25) для колектора і для гранули. Відповідно зсуваються і хімічні потенціали:

$$-\mu_V^e \equiv W_0^e, \quad \overleftrightarrow{\mu}_C^e = \mu^g - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) - e\eta^+V,$$

$$\overleftarrow{\mu}_C^e = \mu^g - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \pm 1/2) + e(1 - \eta^+)V, \quad \mu_V^c = \mu_0^c - eV.$$

В першому наближенні теорії збурень (при малих  $V$ )  $\mu^g$  буде визначатися не тільки формальним зсувом глибини ями, але й у відповідності з числом електронів провідності в даному стані ( $N = N_0 + n_q$ ,  $n_q = n + [Q_{\text{eff}}^0/e]$ , [...] – ціла частина числа). Використання хімічних потенціалів справедливо у квазірівноважному (метастабільному) стані, тобто в проміжках між актами тунелювання, коли час релаксації гранули набагато менший цих проміжків. Передбачається також, що зовнішнє поле і кулонівська блокада (зарядка кластера) не знімають виродження рівнів. В цьому випадку при  $T = 0$  ймовірності (7.58)–(7.44) будуть ненульовими для

$$\overrightarrow{\mu}_C^e \leq \overrightarrow{\varepsilon}^e \leq \mu_V^e \leq \overleftarrow{\varepsilon}^e \leq \overleftarrow{\mu}_C^e, \quad \overleftarrow{\mu}_C^c \leq \overleftarrow{\varepsilon}^c \leq \mu_V^c \leq \overrightarrow{\varepsilon}^c \leq \overrightarrow{\mu}_C^c.$$

Позначимо повні швидкості переходу електронів на гранулу і назад на електроди як

$$w_n^{\text{in}} = \overrightarrow{w}_n^e + \overleftarrow{w}_n^c, \quad w_n^{\text{out}} = \overleftarrow{w}_n^e + \overrightarrow{w}_n^c.$$

Уведемо ймовірність  $P_n$  знаходження  $n$  надлишкових електронів на островці. Вона визначається з розв'язку рівняння Паулі для матриці густини [157] або *керуючого рівняння* (master equation) [151]

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_n}{\partial t} = & w_{n+1}^{\text{out}} P_{n+1} + w_{n-1}^{\text{in}} P_{n-1} - (w_n^{\text{in}} + w_n^{\text{out}}) P_n \equiv \\ & \frac{1}{-e} \left( \overrightarrow{I}_{n+1}^e + \overleftarrow{I}_{n+1}^c \right) P_{n+1} + \frac{1}{-e} \left( \overleftarrow{I}_{n-1}^e + \overrightarrow{I}_{n-1}^c \right) P_{n-1} - \\ & \frac{1}{-e} \left( \overrightarrow{I}_n^e + \overleftarrow{I}_n^e - \overrightarrow{I}_n^c - \overleftarrow{I}_n^c \right) P_n, \quad (7.45) \end{aligned}$$

де  $\overrightarrow{I}^e$  і  $\overleftarrow{I}^c$  – електричні струми через обидва тунельні переходи на гранулу і  $\overleftarrow{I}^e$ ,  $\overrightarrow{I}^c$  – у зворотних напрямках. Зміна  $P_n$  визначається приростом і спадом у значеннях густини ймовірності. Доданки

із знаком плюс відповідають зростанню ймовірності виявити на острівці  $n$  електронів. Знак мінус 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

$$P_{n+1} = P_n \frac{w_n^{\text{in}}}{w_{n+1}^{\text{out}}}. \quad (7.46)$$

Постійний струм, який протікає через квантову гранулу (з обмеженням на її нестійкість (7.34)), визначається як [158]

$$I = -e \sum_{\substack{n_{\text{max}} > 0 \\ n_{\text{min}} < 0}} P_n \left( \vec{w}_n^e - \overleftarrow{w}_n^e \right) = -e \sum_{\substack{n_{\text{max}} > 0 \\ n_{\text{min}} < 0}} P_n \left( \vec{w}_n^c - \overleftarrow{w}_n^c \right). \quad (7.47)$$

Розглянемо екзотичний випадок «сильного квантування» електронного спектру в гранулі:

$$\Delta \varepsilon \gg \tilde{E}_C. \quad (7.48)$$

Такий режим гіпотетично досягається сильним збільшенням електричної ємності кластера (форму кластера необхідно змінити на голко- або дископодібну) за умови збереження його об'єму (див. п. 3.3) і експерименти з плоскими кластерами Au [121] і нанодротоми CdSe кінцевої довжини [159]). При цьому залишковий заряд  $Q_{\text{eff}}^0$  у (7.19), що забезпечує контактну різницю потенціалів внаслідок пропорційності ємності, може бути дуже великим. В цьому режимі за наявності напруги на фоні  $Q_{\text{eff}}^0$  додаткові електрони, що поступають в гранулу, не впливають на енергетику кластера. В реальних ситуаціях нерівність  $\Delta \varepsilon_p \gg \tilde{E}_C$  не досягається навіть для ланцюжка атомів (п. 3.3). Проте розгляд такого режиму є корисним з методичної точки зору для аналізу струмової щільності на ВАХ.

Якщо рівність (7.48) має місце, тоді в (7.37)–(7.39) членами  $\sim \tilde{E}_C$  можна знехтувати і стрілки для одночастинкових енергій ставити немає необхідності:

$$\varepsilon^e = \varepsilon'_p - e\eta^+ V, \quad \varepsilon^c = \varepsilon'_p + e(1 - \eta^+) V.$$

В цьому випадку при низьких температурах  $k_B T \ll \{\Delta \varepsilon_p, \tilde{E}_C\}$  теоретична ВАХ є квантовими сходами.

Як припущення, вважатимемо тунельні швидкості фіксованими при енергії Фермі електронів в емітері, що справедливо для малих напруг у структурі. Використовуючи вирази (7.37)–(7.39) і

(5.25), знайдемо різниці

$$\overrightarrow{w}_n^e - \overleftarrow{w}_n^e = \Gamma^e \left[ 2 \sum_p f(\varepsilon^e - \mu_0^e) - N \right], \quad (7.49)$$

$$\overrightarrow{w}_n^c - \overleftarrow{w}_n^c = \Gamma^c \left[ N - 2 \sum_p f(\varepsilon^c - \mu_V^c) \right], \quad (7.50)$$

де  $N = N_e + n_q$ . Підставимо ці вирази в (7.47), використовуючи нормування

$$\sum_n P_n = 1, \quad (7.51)$$

маємо

$$\frac{2}{\Gamma^e + \Gamma^c} \sum_n P_n \sum_p [\Gamma^e f(\varepsilon^e - \mu_0^e) + \Gamma^c f(\varepsilon^c - \mu_V^c)] = \sum_n P_n N = N_e + \langle n_q \rangle. \quad (7.52)$$

Замінюючи  $N$  в (7.49) на  $N_e + \langle n_q \rangle$ , а потім повертаючись до (7.47), отримаємо:

$$I = I_0 \sum_p [f(\varepsilon^e - \mu_0^e) - f(\varepsilon^c - \mu_V^c)], \quad (7.53)$$

де  $I_0 = 2e\Gamma^e\Gamma^c/(\Gamma^e + \Gamma^c)$ . При  $T \rightarrow 0$  вираз (7.53) зручно представити в вигляді «комбінації» сходячкових функцій:

$$I/I_0 \rightarrow \sum_p [\theta(\xi_p - \mu_0) - \theta(\zeta_p - \mu_V^c)], \quad (7.54)$$

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 (7.47) 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 (7.37)–(7.39) тепер виглядають так:

$$\overleftarrow{\varepsilon}^c = \varepsilon'_p + \tilde{E}_C(n + 1/2) - e(1 - \eta^-)V,$$

$$\begin{aligned}\overrightarrow{\varepsilon}^c &= \varepsilon'_p + \tilde{E}_C(n - 1/2) - e(1 - \eta^-)V, \\ \overleftarrow{\varepsilon}^e &= \varepsilon'_p + \tilde{E}_C(n - 1/2) + e\eta^-V, \\ \overrightarrow{\varepsilon}^e &= \varepsilon'_p + \tilde{E}_c(n + 1/2) + e\eta^-V.\end{aligned}$$

Використовуючи також

$$\begin{aligned}-\mu_V^c &\equiv W_0^c, \quad \overleftrightarrow{\mu}_C^g = \mu^g - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \pm 1/2) - e(1 - \eta^-)V, \\ \overleftrightarrow{\mu}_C^e &= \mu^g - e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) + e\eta^-V, \quad \mu_V^e = \mu_0^e - eV\end{aligned}$$

і  $I \rightarrow -I$ , 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 (7.54) буде різною на прямій і зворотній гілках, оскільки відношення тунельних швидкостей  $\beta = \Gamma^e/\Gamma^c$  буде іншим. Зміниться і вираз (7.32), оскільки емітер і колектор «помінялися місцями»:

$$\eta^- = \frac{\varepsilon_2\varepsilon_3(\varepsilon_1d_c/\varepsilon_3 + \varepsilon_1L/2\varepsilon_2)}{\varepsilon_1\varepsilon_2d_c + \varepsilon_1\varepsilon_3L + \varepsilon_2\varepsilon_3d_e} = \eta^- = 1 - \eta^+.$$

### 7.3.2. Розрахунок ВАХ структури на металевій квантовій точці

Для досліджуваної системи Au/Au<sub>N</sub>/Au має місце нерівність  $|\mu^g| < < |\mu_0|$ , тому ще до прикладення поля кластер заряджується позитивним зарядом  $Q_{\text{eff}}^0$ . На рис. 7.12 наведена розмірна залежність заряду  $Q_{\text{eff}}^0(N)$  (7.19) для досліджуваних кластерів Au. Для сферичних кластерів на всьому інтервалі розмірів виконується нерівність  $Q_{\text{eff}}^0 < e$ . Для дископодібних кластерів внаслідок їх постійної (одноатомної) товщини і змінного радіусу  $Q_{\text{eff}}^0$  може приймати значення, більші за  $e$ . Значення, які лежать на середині стрибків залежностей  $Q_{\text{eff}}^0(N)$  відповідають магічним кластерам. Величина  $Q_{\text{eff}}^0$  фактично близька до критичного заряду (п. 5.1), тому додаткова зарядка кластера у порівнянні з  $Q_{\text{eff}}^0$  може призвести до кулонівської блокади або «вибуху» кластера. Крім того, внаслідок зарядки може мати місце електрострикція центральної гранули, яка розглядалася в п. 5.2.

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  $G_1 \gg G_2$ ;

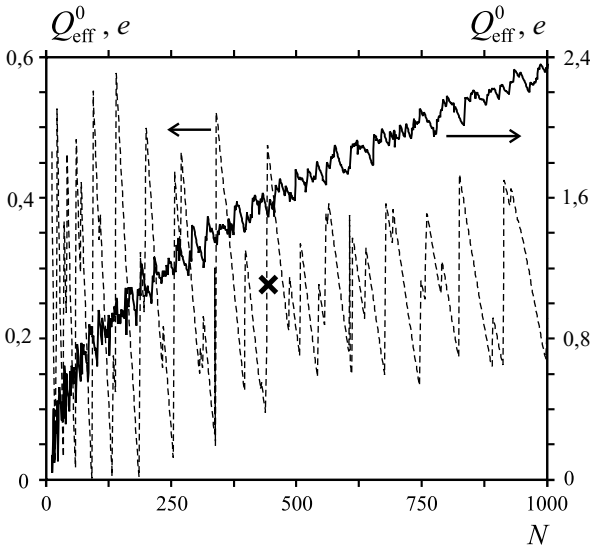


Рис. 7.12. Розмірна залежність «залишкового» заряду  $Q_{\text{eff}}^0$  (7.19) для кластерів різної форми: сфери (штрихова лінія); диска (суцільна лінія). Як приклад відмічені ( $\times$ )  $Q_{\text{eff}}^0$  структури на сферичній магічній гранулі  $\text{Au}_{439}$  [158]

- 2) подальше витікання електронного заряду з кластера у випадку, якщо гранула знаходиться поблизу колектора, тобто при реалізації режиму  $\eta^+ \leq 1$  і  $G_1 \ll G_2$ .

Межі струмової щілини визначаються таким максимальним (граничним) значенням  $|V|$ , при якому струм ще дорівнює нулю. Якщо  $\tilde{E}_C \ll \Delta\epsilon_p$ , то розмір струмової щілини повинен слабо залежати від кулонівської блокади і визначатися розв'язком (7.54). Доданки в (7.54) є конкуруючими. Особливо ця конкуренція помітна для магічних кластерів, оскільки для них значення хімічного потенціалу не співпадає з реальним енергетичним рівнем.

Задаючи  $\eta^+$  (або, що є тим самим, відстань  $d_c$ ), значення  $\beta = \Gamma^e/\Gamma^c$ , і використовуючи рекурентні співвідношення (7.46) для будь-якої кластерної структури за загальною формулою (7.47), можна обчислити зведений струм  $\tilde{I} \equiv I/(eP_0\Gamma^e)$ . Порогові напруги в наших розрахунках окремо не обчислюються, а отримуються автоматично.

На рис. 7.13, а наведена розрахована ВАХ структури на сферичному кластері ( $\text{Au}/\text{Au}_{N=40}/\text{Au}$ ). Для зручності аналізу приводяться також залежності ймовірностей  $\tilde{P}_n(V) \equiv P_n/P_0$  і  $\Delta\omega_n =$

$= \overrightarrow{w}_n^e - \overleftarrow{w}_n^e$  від напруги. Кластер  $\text{Au}_{40}$  є магічним, значення його  $\mu^g$  лежить у забороненому проміжку між енергетичними рівнями  $\varepsilon^{\text{HO}}$  і  $\varepsilon^{\text{LU}}$ . Тому при нульовій напрузі після вирівнювання хімічних потенціалів кластера і електродів верхній зайнятий рівень  $\varepsilon^{\text{HO}}$  при  $T = 0$  лежить нижче хімічного потенціалу електродів. У розглянутому інтервалі напруг ненульовими виявляються лише ймовірності  $\tilde{P}_0, \tilde{P}_{-1}, \tilde{P}_{+1}$ .

Перший стрибок струму на зворотній гілці ВАХ виникає при пороговій напрузі  $V = V_{0-}$  і визначається стрибком потоку  $\Delta\omega_0(V)$ . Розглядаючи залежність від напруги компонент потоку  $\Delta\omega_0(V)$ , приходимо до висновку, що його стрибок повністю визначається зміною потоку  $\overrightarrow{w}_n^c(V)$ . При напрузі  $V = V_{0-}$  також стрибкоподібно змінює своє значення залежність  $\tilde{P}_{-1}(V)$ , проте оскільки  $\Delta\omega_{-1}(V_{0-}) = 0$ , зміна ймовірності  $\tilde{P}_{-1}(V)$  в цій точці на струм не впливає. Наступний стрибок струму при напрузі  $V = V_{1-}$  зумовлений зміною ймовірності  $\tilde{P}_{+1}$ .

На прямій гілці ВАХ перший стрибок виникає при пороговій напрузі  $V_{0+}$  і визначається лише  $\tilde{P}_{-1}(V)$ . В інтервалі напруг  $0 \dots V_{0+}$  всі компоненти  $\tilde{P}_{-1}(V)$  (7.46) окрім потоку  $\overrightarrow{w}_n^c$  залишаються незмінними. Залежність  $\overrightarrow{w}_n^c(V)$  стрибкоподібно змінюється в

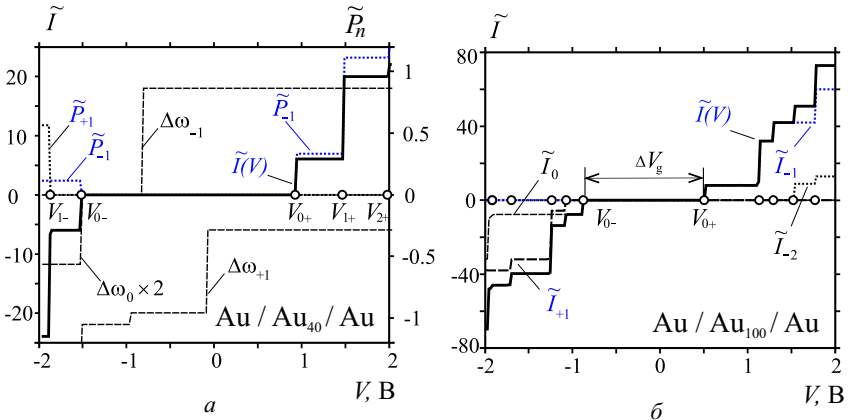


Рис. 7.13. (а) – Розрахункові залежності струму  $\tilde{I}(V)$  (суцільні лінії) і його різних компонент в (7.47) для структур на сферичних кластерах  $\text{Au}/\text{Au}_{40}/\text{Au}$ . Значення  $\Delta\omega_n(V)$  наведені в одиницях  $\Gamma^e$ ;  $\beta = 1$ ;  $\eta^+ = 0, 1$ ;  $T = 30$  К; (б) –Розраховані залежності струму  $\tilde{I}(V)$  і його різних компонент  $\tilde{I}_n(V)$  в (7.47) для структур на сферичних кластерах  $\text{Au}/\text{Au}_{100}/\text{Au}$ .  $\beta = 1$ ;  $\eta^+ = 0, 1$ ;  $T = 30$  К [158]

точці  $V_{0+}$  і, отже, визначає вигляд залежності  $\tilde{P}_{-1}(V)$ .

Для зручності, введемо позначення  $\sum_n \tilde{I}_n(V)$ , тоді з рис. 7.13, б 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 (7.37)–(7.39). 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 розрахунках 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  $\vec{w}_0^c(V)$ :

$$\vec{w}_0^c = 2 \sum_p \Gamma(\vec{\varepsilon}^c) [1 - f(\vec{\varepsilon}^c - \mu_V^c)] f(\vec{\varepsilon}^c - \mu_C^c).$$

При  $T \rightarrow 0$  першим стрибкоподібно змінює своє значення вираз, взятий в квадратні дужки. Напруга, при якій ця функція змінює своє значення, може бути знайдена з рівності  $\vec{\varepsilon}^c = \mu_V^c$ :

$$\varepsilon_p - e\delta\phi - \tilde{E}_c/2 + e(1 - \eta^\pm)V = \mu_0^c - eV.$$

Враховуючи, що тунелювання відбувається з верхнього зайнятого рівня, і вводячи позначення  $\Delta\varepsilon = \varepsilon^{\text{HO}} - \mu^g \geq 0$ , можна отримати вираз для величини струмової щілини  $\Delta V_g = V_{0+} + |V_{0-}|$ . В аналітичному вигляді це можна зробити при умові  $\Delta\varepsilon_F \gg k_B T$ , де  $\Delta\varepsilon_F$  – відстань між рівнями поблизу фермієвського:

$$\Delta V_g = \left( \frac{1}{2e} \tilde{E}_C + \frac{1}{e} \Delta\varepsilon \right) \left[ \frac{1}{2 - \eta^+} + \frac{1}{2 - \eta^-} \right]. \quad (7.55)$$

Для великих кластерів  $\Delta V_g \rightarrow 0$  при  $N \rightarrow \infty$ . Для немагічних кластерів величина  $\Delta\varepsilon = 0$ .

Дослідимо проблему асиметрії плато ВАХ одноелектронних транзисторів. Аналіз отриманих результатів виконаємо за виразом (7.47).

Розраховані вольт-амперні характеристики Au/Au<sub>100</sub>/Au-структури при різних значеннях параметра  $\eta^+$  і сталому  $\beta \equiv \Gamma^e/\Gamma^c$  наведені на рис. 7.14. З ростом  $\eta^+$  залежність  $\tilde{I}(V)$  зсувається вправо. При цьому ширина щілини дещо зменшується. При  $\eta^+ = 0, 5$

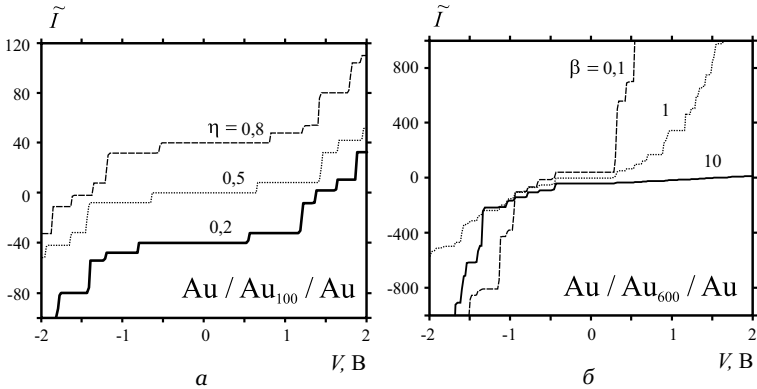


Рис. 7.14. (а) – Розрахункова залежність  $\tilde{I}(V)$  при  $T = 30$  К для структур на сферичних кластерах  $\text{Au}/\text{Au}_{100}/\text{Au}$  при  $\beta = 1$  і  $\eta = 0, 2; 0, 5; 0, 8$ . Для наочності криві дещо зсунуті по вертикалі; (б) – Розрахункова залежність  $\tilde{I}(V)$  при  $T = 30$  К для структур на сферичних кластерах  $\text{Au}/\text{Au}_{600}/\text{Au}$  при  $\eta^+ = 0, 2$  і  $\beta = 0, 1; 1; 10$

для всіх кластерів струмова щілина симетрична відносно  $V = 0$ . Експериментам зі сферичними кластерами відповідає  $\eta^+ \simeq 0, 5$ , тому на вимірних кривих асиметрія практично не спостерігається. Для структур на дископодібних кластерах фракція напруги відмінна від 0,5, тому асиметрія більш виражена.

ВАХ структури  $\text{Au}/\text{Au}_{600}/\text{Au}$  при різних значеннях параметра  $\beta$  і сталому  $\eta^+ (d_c = 2\text{Å})$  показані на рис. 7.14. З цих двох рисунків витікає, що в даній моделі амплітуди стрибків струму практично не залежать від  $\eta^+$ , але сильно залежать від величини параметра  $\beta$ , який, в свою чергу, не впливає на порогові напруги, при яких спостерігаються стрибки струму.

Вплив температури на ВАХ ілюструється на рис. 7.15. 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.

На рис. 7.16 представлені залежності  $\Delta V_g(V)$  для сферичних і дископодібних кластерів при різних значеннях  $N$  і сталих  $\eta^+$  і  $\beta$ , які розраховані за (7.47). Найбільші величини  $\Delta V_g$  відповідають магічним числам, для яких  $\Delta \varepsilon \neq 0$ . Суцільними лініями позначені струмові щілини, розраховані за (7.53) в режимі «сильного квантування» електронного спектру гранули. В цьому випадку розмір струмової щілини немагічних кластерів дорівнює нулю. Це зумовлено неспівпаданням фермієвського рівня в емітері з дискретним

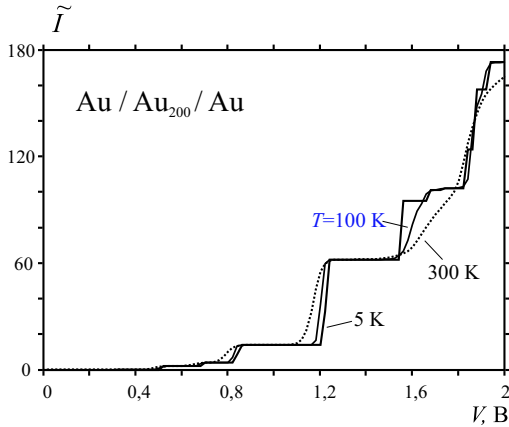


Рис. 7.15. Розрахункова залежність  $\tilde{I}(V)$  для структур на сферичних кластерах Au/Au<sub>200</sub>/Au при різних значення температури  $T = 5, 100, 300 \text{ K}$ ;  $\eta^+ = 0,5, \beta = 1$  [158]

рівнем в гранулі. Для магічних кластерів струмова щілина визначається різницею між хімічним потенціалом і верхнім зайнятим рівнем  $\epsilon^{\text{HO}}$ . Порівняння двох залежностей показує, що зарядка призводить до збільшення величини струмової щілини. Відзначимо також, що на відміну від експериментальних даних (рис. 7.9), при збільшенні розміру кластера струмова щілина повинна змінюватися немонотонно у відповідності з заповненням енергетичних рівнів.

На рис. 7.17 показана залежність струмової щілини від відстані гранула-колектор  $d_c$  структури на магічному дископодібному кластері Au<sub>178</sub> ( $R \approx 3,5 \text{ nm}$ ), розрахована за (7.47) і (7.53). Розрахунки демонструють немонотонну залежність  $\Delta V_g(d_c)$ . Нагадаємо, що в експериментах [121, 122] величина щілини спочатку зменшується від 0,8 до 0,4 В, а потім зростає до 0,7 В при циклічній зміні  $d_c \approx 0,25 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,25 \text{ nm}$ . Така суттєва відмінність від експерименту може бути пояснена розмиттям енергетичних рівнів, посиленням 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  $\tilde{E}_C$ , крім того не виключена ситуація, коли  $GR_Q \sim 1$ ) [146, 147], проявляючи немонотонну залежність від  $\Gamma^c$ . Це означає, що в реальності ми маємо справу з проміжними випадком між «граничними» обчисленнями за (7.47) і (7.53) на рис. 7.17.

Обговоримо інші особливості тунельної конструкції, які ро-

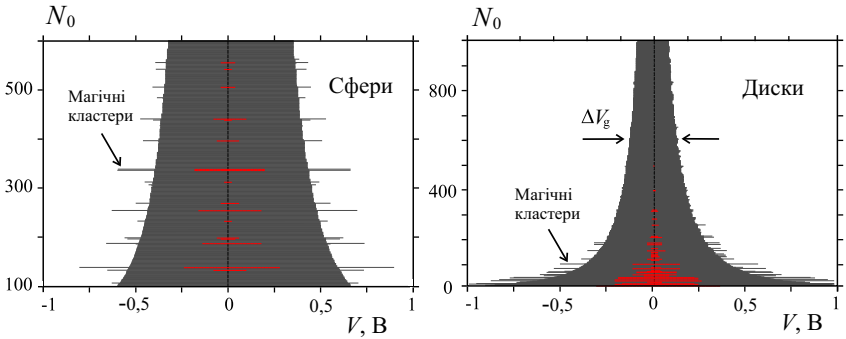


Рис. 7.16. Розрахована за (7.47) розмірна залежність струмової щільності при  $\beta = 10$  і  $\eta^+ = 0,6$  для ОЕТ на сферах і дисках. В центрі суцільними лініями виділений розрахунок за (7.53) у випадку «сильного квантування» [158]

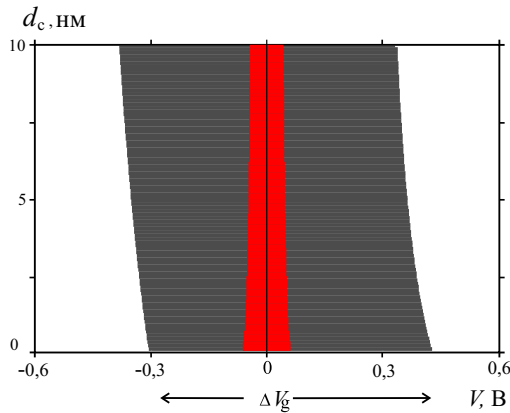


Рис. 7.17. Розрахована за (7.47) і (7.53) залежність струмової щільності від  $d_c$  при  $\beta = 10$  для транзисторів на дисках  $Au_{178}$  [158]

блять 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 являє собою товсту плівку Au (111), а колектор – полікристал Au, роботи виходу яких відрізняються. Робота виходу низькорозмірних структур (в тому числі і кластерів), очевидно, підпорядковується нерівності  $W < W_0$ . Крім того, на роботу виходу електронів з емітера впливає той факт, що емітер покривався шаром діелектрика. Оцінимо цей внесок.

Виходячи з непрямих експериментальних вимірювань [102],

робота виходу зменшується з ростом  $\epsilon$ . В [104] виконані обчислення роботи виходу  $W_d$  електронів для поверхонь металів, занурених у діелектрик:  $W_d$  зменшується приблизно на 20 % при збільшенні  $\epsilon$  від 1 до 4 (див. п. 2.9). 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.

### 7.3.3. Ефекти уширення рівнів та нагріву електронів

Досліджений вплив уширення рівнів і перегріву електронної підсистеми золотих кластерів-острівців дископодібної і сферичної форми на характер ВАХ трьохелектродної структури. Запропонована схема розрахунку уширення електронних рівнів в одномувимірному випадку прямокутних бар'єрів. У двохтемпературній електрон-йонній моделі металевого кластера з урахуванням розмірної залежності дебаєвської частоти оцінена кінетична температура електронів залежно від напруги зсуву. При низьких температурах іонів ефекти уширення і перегріву електронів приводять до зникнення щаблів квантової і кулонівської сходин, тобто до сильної згладженості ВАХ навіть в структурах на кластерах, що складаються з ліченого числа атомів, що і спостерігається у експериментах.

Динаміка релаксації нерівноважних електронів розглядалася в металах, наноплівках, нанодропках, вільних кластерах і в тому числі під дією піко- і фемтосекундних лазерних імпульсів. Обмежена кількість робіт відноситься до прямих експериментів з вільними металевими кластерами в полі фемтосекундного випромінювання (див. [13]). Введена лазером потужність за час імпульсу дозволяє безпосередньо досліджувати кінетику релаксації між електронами і ґратками в металах і кластерах.

Передбачена раніше [160] розмірна залежність дебаєвської температури експериментально підтверджена в [161]. Наслідком деформації фононного спектру гранул є ослаблення електрон-фононної взаємодії в них. Ця взаємодія може бути пригнічена настільки, що електрон-електронна взаємодія виявляється основним механізмом розсіяння введеної в частинку енергії. Ця енергія приводить до перегріву електронної підсистеми, яка описується фермієвською статистикою з деякою ефективною (підвищеною) температурою, а температура іонної підсистеми практично не змінюється.

Передбачається, що релаксація нетермалізованих електронів

в малих металевих частинках і дротиках відбувається за рахунок збудження релеєвських хвиль або поверхневих акустичних фононів. Проте одержані вирази в цитованих роботах не мають граничного переходу до нескінченних систем.

Згідно теореме Вейля тільки для великих частинок або товстих ниток можливо розділити об'ємні і поверхневі акустичні коливання. Для малих частинок моди перемішуються, швидкість звуку стає невизначеною і, як правило, використовується як припасувальний параметр. З другого боку, як показали вимірювання електрон-йонного енергообміну у вільних кластерах  $\text{Na}_{16-250}^+$ , для розумних оцінок цілком можна використовувати концепцію об'ємних фононів, але з урахуванням розмірної залежності дебаєвської частоти. Такий підхід для малих об'єктів слід розглядати як екстраполяційний.

**Уширення рівнів.** Електронні стани вільного кластера у вакуумі не розпадаються і є стаціонарними. Стаціонарним станам відповідають полюси матриці розсіяння  $S(k)$ , розташовані на дійсній осі площини комплексних значень хвильових чисел  $k$ .

Якщо кластер помістити між електродами, електронні стани кластера стають квазістаціонарними. Уширення рівнів відбувається за рахунок тунельного ефекту по аналогії з утворенням зон в кристалі. При включенні поля між електродами уширення рівнів у кластері-квантовій точці збільшується. Тунельний бар'єр є тривимірним і розрахунок уширення в загальному випадку є далеко нетривіальною задачею. Наближене аналітичне рішення задачі про тунельне уширення рівнів можна провести тільки в окремих одновимірних випадках для прямокутних бар'єрів [158].

Уширення одноелектронного рівня, згідно принципу невизначеності, пов'язано з кінцевим часом життя. Квазістаціонарним станам відповідають полюси матриці розсіяння  $S(k)$ , розташовані в нижній напівплощині комплексної площини хвильового вектора  $k$ . Енергії квазістаціонарних станів стають комплексними, уявна частина яких описує уширення. Стан з добре визначеною енергією відповідно замінюється нормованою кривою Лоренца з природною шириною енергетичного рівня  $\gamma_p$ , яка характеризує величину розкиду енергії:

$$L_p(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma_p}{(\varepsilon - \varepsilon_p)^2 + \gamma_p^2/4}, \quad (7.56)$$

де індекс  $p$  позначає набір квантових чисел (окрім спіну), які характеризують одноелектронний стан з енергією  $\varepsilon_p$  (рис. 7.11).

З урахуванням уширення одержуємо модифіковану функцію густини станів

$$\bar{\rho}(\varepsilon) = 2 \sum_p L_p(\varepsilon). \quad (7.57)$$

Коефіцієнт 2 враховує виродження за знаком проекції спіну.

Струм, який протікає через квантову гранулу (з обмеженням на її кулонівську нестійкість, визначається рівністю емітерного і колекторного струмів ( $I^e = I^c \equiv I$ ) (див. (7.47)). З урахуванням ухилення рівнів для прямої вітки ВАХ можна записати

$$\begin{aligned} \vec{w}_n^e &= \frac{1}{\pi} \Gamma^e \sum_p \int_{U_0 + \vec{U}^e}^{+\infty} \frac{\gamma(\vec{\varepsilon}^e)}{(\varepsilon' - \vec{\varepsilon}^e)^2 + (\gamma(\vec{\varepsilon}^e)/2)^2} \times \\ &\times f(\varepsilon' - \mu_V^e; T) [1 - f(\varepsilon' - \vec{\mu}_C^e; T_e)] d\varepsilon', \end{aligned} \quad (7.58)$$

$$\begin{aligned} \overleftarrow{w}_n^c &= \frac{1}{\pi} \Gamma^c \sum_p \int_{U_0 + \overleftarrow{U}^c}^{+\infty} \frac{\gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^c)}{(\varepsilon' - \overleftarrow{\varepsilon}^c)^2 + (\gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^c)/2)^2} \times \\ &\times f(\varepsilon' - \mu_V^c; T) [1 - f(\varepsilon' - \overleftarrow{\mu}_C^c; T_e)] d\varepsilon', \end{aligned} \quad (7.59)$$

$$\begin{aligned} \overleftarrow{w}_n^e &= \frac{1}{\pi} \Gamma^e \sum_p \int_{U_0 + \overleftarrow{U}^e}^{+\infty} \frac{\gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^e)}{(\varepsilon' - \overleftarrow{\varepsilon}^e)^2 + (\gamma(\overleftarrow{\varepsilon}^e)/2)^2} \times \\ &\times [1 - f(\varepsilon' - \mu_V^e; T)] f(\varepsilon' - \overleftarrow{\mu}_C^e; T_e) d\varepsilon', \end{aligned} \quad (7.60)$$

$$\begin{aligned} \overrightarrow{w}_n^c &= \frac{1}{\pi} \Gamma^c \sum_p \int_{U_0 + \overrightarrow{U}^c}^{+\infty} \frac{\gamma(\overrightarrow{\varepsilon}^c)}{(\varepsilon' - \overrightarrow{\varepsilon}^c)^2 + (\gamma(\overrightarrow{\varepsilon}^c)/2)^2} \times \\ &\times [1 - f(\varepsilon' - \mu_V^c; T)] f(\varepsilon' - \overrightarrow{\mu}_C^c; T_e) d\varepsilon'. \end{aligned} \quad (7.61)$$

де  $f(\varepsilon - \mu; T) = \{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T]\}^{-1}$  – функція розподілу Фермі–Дірака,

$$\begin{aligned} \overleftarrow{U}^e &= -e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \mp 1/2) - \eta^+ V, \\ \overleftarrow{U}^c &= -e\delta\phi + \tilde{E}_C(n \pm 1/2) + e(1 - \eta^+) V, \\ -\mu_V^e &\equiv W_0^e, \quad \overleftarrow{\mu}_C^{e,c} = \mu^g + \overleftarrow{U}^{e,c}, \quad \mu_V^c = \mu_0^c - eV. \end{aligned}$$

Фракція напруги  $\eta^+$  на прямій гілці ВАХ дорівнює

$$\eta^+ = \frac{d_e + \epsilon L/2}{\epsilon(d_c + L) + d_e}, \quad (7.62)$$

де  $L \equiv 2R$  і  $H$  для сфери і диска, відповідно;  $\epsilon$  – діелектрична проникність плівки, яка покриває лівий електрод. Величина  $\eta^+V$  є потенціалом в точці  $d_e + L/2$  у разі відсутності кластера (передбачається, що електричне поле в острівці повністю екрановане). Аналогічно описується і зворотна гілка ВАХ структури ( $\eta^- = 1 - \eta^+$ ).

Для розрахунку уширення рівнів в кластері-диску розглянемо розпад станів в потенціалі, який представлений на рис. 7.18.

Як розв’язок рівняння Шредінгера виберемо хвильові функції у вигляді:

$$\overrightarrow{\psi}(z) = \begin{cases} e^{ik_{nz}z} + B_1e^{-ik_{nz}z}, & z < 0, \\ A_1e^{\kappa_{nz}z} + B_2e^{-\kappa_{nz}z}, & 0 < z < d_e, \\ A_2e^{ik_{nz}z} + B_3e^{-ik_{nz}z}, & d_e < z < H + d_e, \\ A_3e^{\kappa_{nz}z} + B_4e^{-\kappa_{nz}z}, & H + d_e < z < H + d_e + d_c, \\ A_4e^{ik_{nz}z}, & z > H + d_e + d_c \end{cases} \quad (7.63)$$

для потоку електронів, що падають зліва направо і

$$\overleftarrow{\psi}(z) = \begin{cases} e^{-ik_{nz}z} + B_5e^{ik_{nz}z}, & z > H + d_e + d_c, \\ A_5e^{-\kappa_{nz}z} + B_6e^{\kappa_{nz}z}, & H + d_e < z < H + d_e + d_c, \\ A_6e^{-ik_{nz}z} + B_7e^{ik_{nz}z}, & d_e < z < H + d_e, \\ A_7e^{-\kappa_{nz}z} + B_8e^{\kappa_{nz}z}, & 0 < z < d_e, \\ A_8e^{-ik_{nz}z}, & z < 0 \end{cases} \quad (7.64)$$

для потоку електронів, що падають справа наліво, відповідно. У (7.63) і (7.64)  $\hbar\kappa_{nz} = \sqrt{2m_e|U_0| - \hbar^2k_{nz}^2}$ .

Зшиваючи хвильові функції в точках  $z = 0, d_e, d_e + H, d_e + H + d_c$ , одержимо систему рівнянь щодо коефіцієнтів  $A$  і  $B$ , яку вирішуємо чисельно методом LU-розкладання.

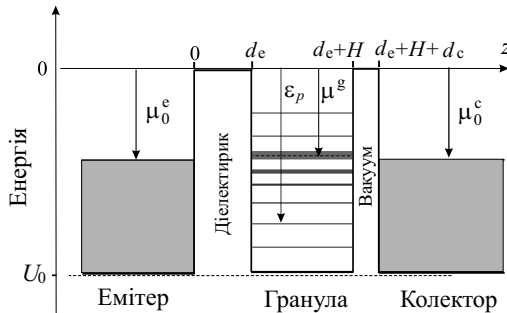


Рис. 7.18. Енергетична схема структури на немагічній гранулі-диску при нульовій напрузі зсуву

Повна хвильова функція може бути записана за допомогою  $S$ -матриці розсіяння як

$$\psi(z) \sim \{\overleftarrow{\psi}(z) - S\overrightarrow{\psi}(z)\}.$$

У континуумі, тобто в будь-якій з точок  $z = z^* \leq 0$  або  $z^* \geq d_e + H + d_c$  (рис. 7.18) знаходимо матрицю розсіяння

$$S = (\overleftarrow{\psi} / \overrightarrow{\psi})|_{z=z^*}. \quad (7.65)$$

У нижній напівплощині комплексних хвильових чисел в околі точки  $k_{n_z}$  методом Мюллера обчислюємо полюс матриці розсіяння. Уявна частина енергії  $\hbar^2 k_{n_z}^2 / 2m_e$  дає величину уширення.

Метод нескладно узагальнити на випадок ненульової напруги зсуву. У цьому випадку підбар'єрні хвильові функції виражаються через функції Ейрі.

Унаслідок того, що в експериментах має місце нерівність  $d_c \ll \ll d_e$ , для оцінки уширення рівнів в сферичному кластері можна використовувати розв'язок задачі про розпад станів в сферично симетричному потенціалі завглибшки  $U_0$ , завширшки  $R$  (радіус кластера) і товщиною бар'єру  $d_c$ . Для резонансних рівнів величину уширення можна визначити як

$$\gamma_p \approx 8e^{-2\kappa_p d_c} \frac{\hbar^2 k_p^3 \kappa_p^3}{m_e k_0^4 (1 + \kappa_p d_c)}. \quad (7.66)$$

**Рівняння балансу.** У двохтемпературній моделі рівняння балансу енергії в кластері при наявності напруги зсуву має вигляд

$$\begin{aligned} \Omega \frac{\partial(c_e T_e)}{\partial t} &= \mathcal{P}(T_e, T_i) - \mathcal{Q}(T_e, T_i), \\ \Omega \frac{\partial(c_i T_i)}{\partial t} &= \mathcal{Q}(T_e, T_i), \end{aligned} \quad (7.67)$$

де  $c_{e,i}$  – питома теплоємність електронної і іонної підсистем (з температурами  $T_e$  і  $T_i$ ) кластера об'ємом  $\Omega$ ,  $\mathcal{P}(T_e, T_i)$  – потужність, що поглинається кластером,  $\mathcal{Q}(T_e, T_i)$  – енергія обміну між електронами і іонами в одиницю часу. Унаслідок того, що рівновага в першу чергу встановлюється в електронній підсистемі ( $dT_e/dt = 0$ ), то за умов сталого процесу

$$\mathcal{P}(T_e, T_i) - \mathcal{Q}(T_e, T_i) = 0. \quad (7.68)$$

Для підрахунку  $\mathcal{Q}$  скористаємося результатом роботи [163], що одержаний для масивного металу на основі розв'язку кінетичного

рівняння:

$$Q(T_e, T_i) = \Omega \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{m_e^2 U_{e-ph}^2 k_B^5 T_{D0}^5}{\hbar^7 \rho s^4} \times \left\{ \left( \frac{T_e}{T_{D0}} \right)^5 \int_0^{T_{D0}/T_e} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} - \left( \frac{T_i}{T_{D0}} \right)^5 \int_0^{T_{D0}/T_i} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} \right\}. \quad (7.69)$$

Тут  $U_{e-ph}$  – константа електрон-фононної взаємодії,  $T_{D0}$  – температура Дебая в масивному металі, густина якого  $\rho$ ,  $s$  – «середня» швидкість звуку. За умови  $T_e, T_i \gg T_{D0}$  вираз (7.69) у літературі прийнято записувати у вигляді

$$Q(T_e, T_i) = \Omega \alpha (T_e - T_i).$$

У квазікласичному наближенні для низькорозмірного об'єкту об'ємом  $\Omega$  і площею поверхні  $S$  вираз для розмірної залежності температури Дебая має вигляд [160]:

$$T_D = T_{D0} \frac{1 + \pi\xi/8}{1 + \pi\xi/4 + (\xi/3)^2}, \quad \xi = \frac{1}{k_{WS}} \frac{S}{\Omega}, \quad (7.70)$$

де  $k_{WS} = (6\pi^2/v)^{1/3}$  – граничний хвильовий вектор в масивному металі,  $v = 4\pi r_0^3/3$ ,  $r_0$  – радіус осередку Вігнера–Зейца ( $r_0 = 3a_0$  для Au). У подальшому експерименті [161] по розсіянню рентгенівських променів на кластерах Au діаметром {1.5, 4.3} нм підтвердили хорошу працездатність виразу (7.70).

На прямій гілці ВАХ потужність, яка закачується в острівцець, підраховується за експериментальною залежністю  $I(V)$  з урахуванням (7.62) як  $\mathcal{P} = I\eta^+ V$ . Потім вираз (7.69), в якому робиться заміна  $T_{D0} \rightarrow T_D$ , використовуючи (7.70), підставляється в (7.68). Вважаючи температуру  $T_i$  рівній температурі термостата  $T$ , з розв'язку (7.68) знаходиться електронна температура  $T_e$ , яка і характеризує розподіл електронів за енергіями в острівці (див. (7.58) і (7.61)).

**Результати обчислень.** Моношарові острівці-диски Au, радіуси яких знаходяться у діапазоні  $2R \simeq \{1, 8.5\}$  нм, містять  $\simeq \{14, 10^3\}$  атомів. Сферичні острівці, радіуси яких знаходяться у діапазоні  $2R \simeq \{1, 4; 2, 8\}$  нм, містять  $\simeq \{100, 600\}$  атомів.

Характеристична енергія зарядки кластера  $\tilde{E}_C$  визначається як  $\tilde{E}_C = e^2/C_{\text{eff}}$ . Ефективна електрична ємність сферичного кластера  $C_{\text{eff}} = (R + \delta)$ , де величина  $\delta$  характеризує впливання електронної зарядової хмари за геометричні розміри кластера. Для золота  $\delta \simeq 1,8a_0$ . У разі диска  $C_{\text{eff}}$  оцінюється як ємність сплюсненого сфероїда, мала вісь якого дорівнює  $H$ . Велика вісь знаходиться з умови  $\pi R^2 H = 4\pi(H/2)^2/3$ . При цьому враховується той

факт, що диск майже половиною площі своєї поверхні знаходиться у контакті з діелектричною плівкою, проникність якої  $\epsilon = 3$ . Тому використано вираз

$$C_{\text{eff}} = \frac{1 + \epsilon \sqrt{a^2 - (H/2)^2}}{2 \arccos(H/2a)}.$$

Розрахунки проведені для структур на кластерах, для яких виміряні ВАХ при різних температурах: диска з діаметром  $2R = (4 \pm 0.5)$  нм і товщиною  $H \approx 0.3$  нм і сфери з  $2R = (2 \pm 0.35)$  нм. Унаслідок невизначеності точних розмірів і способу підрахунку числа атомів нами використана модель желе та узяті значення 240 і 248 атомів для диска і сфери, відповідно. Для цих острівців розраховані значення  $\tilde{E}_C$  дорівнюють 0.44 і 1.31 еВ, відповідно. Унаслідок того, що об'єми кластерів близькі, значна відмінність величин  $\tilde{E}_C$  обумовлена відмінністю форми поверхні.

Вказані острівці є немагічними. Енергії нижчого незайнятого  $\epsilon^{LU}$ , вищого зайнятого станів  $\epsilon^{HO}$  і положення хімічного потенціалу електронів  $\mu^g$  у них співпадають.

Виходячи з умов експериментів і виду симетрії прямої і зворотної гілок виміряних тунельних ВАХ, у якості початкових параметрів для розрахунків були обрані значення  $d_e = 1$  нм,  $d = 0, 1$  нм, а також значення параметра  $\beta \equiv \Gamma^e/\Gamma^c = 2$  і  $1/2$  для структур на диску і сфері, відповідно.

Як видно з формули для щільності струму

$$\Delta V_g = \frac{\tilde{E}_C}{2e} \left( \frac{1}{2 - \eta^+} + \frac{1}{2 - \eta^-} \right),$$

у структурі на немагічному кластері залежність від параметра  $\beta$  відсутня. Із зростанням  $\beta$  зменшувалася/збільшувалася крутість прямої/зворотної гілок ВАХ.

При розрахунку перегріву використані для Au: константа електрон-фононої взаємодії  $U_{e-ph} = 1$  еВ, температура Дебая  $T_{D0} = 150$  К, густина  $\rho = 19.3 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, «середня» швидкість звуку  $s = 1500$  м/с.

На рис. 7.19 приведені розмірні залежності дебаєвської температури  $T_D(R)$  (7.70) для широкого діапазону розмірів кластерів золота. Відмінність асимптотичної поведінки цих кривих обумовлена тим, що у виразі (7.70) при  $R \rightarrow \infty$  для сфер і дисків величина  $S/\Omega \rightarrow 0$  і  $2/H$ , відповідно.

На рис. 7.19 для двох структур на сфері і диску (температура іонів 5 К і 30 К, відповідно) приведені залежності  $T_e(V)$ . Спостерігається сильна залежність електронної температури від напруги зсуву. Нагрів електронів в диску майже на порядок перевищує подібний ефект в сфері і досягає тисяч градусів. Цікаво відзначити,

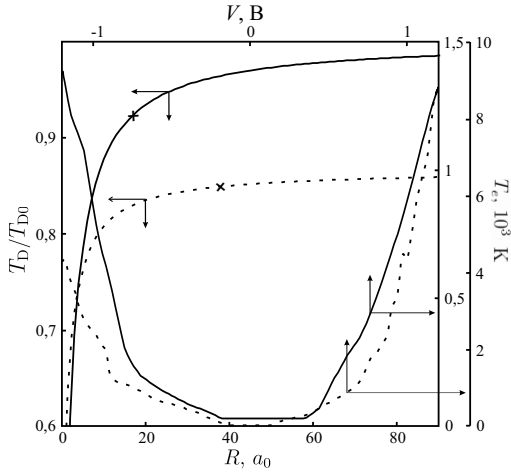


Рис. 7.19. Розмірні залежності дебаєвської температури  $T_D(R)$  у кластерах-сферах (суцільна лінія) і дисках (пунктирна лінія). На кривих вказані ( $\times$ ) значення величин  $T_D(R)$ , які використовуються для розрахунків перегріву в сфері з  $R = 1$  нм і диску з  $R = 2$  нм. Для цих двох кластерів приведені залежності електронної кінетичної температури  $T_e(V)$  у острівці від напруги зсуву

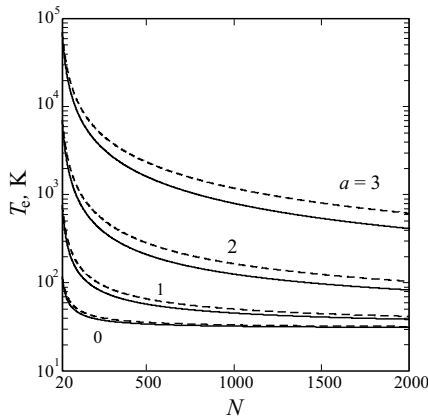


Рис. 7.20. Розмірна залежність електронної кінетичної температури  $T_e(N)$  у сферах (суцільна лінія) та дисках (пунктирна лінія) для різних значень інжектованої потужності  $\mathcal{P} = 10^a \mathcal{P}_0$ ,  $\mathcal{P}_0 = 10^{-12}$  Вт.  $N$  – число атомів

що тунельний струм всього в 1 пА забезпечується числом  $\sim 10^6$  електронів, що є значною величиною для гранули, яка містить сотні атомів.

В роботі [164] були досліджені термо- та фотоemisійні характеристики гранульованих плівок Ag і Au під дією піко- та фемтосекундних лазерних імпульсів. Одним із висновків [164] є той факт, що із зменшенням розмірів кластера при  $\mathcal{P} = \text{const}$  зростає кінетична температура електронів. Також дана оцінка температури електронів у 2800 К для гранул Au з діаметром 5 нм. Результати наших обчислень, які представлені на рис. 7.19 і 7.20, узгоджуються з цими висновками.

На рис. 7.21 приведені результати обчислень ВАХ (для зручності криві зсунуті по вертикалі). При низьких температурах термостата розрахункові значення струмової щільності  $\Delta V_g$  добре узгоджуються з експериментальними значеннями для структури на дископодібному кластері. Відмінність (приблизно у півтора рази) для структури на сферичному кластері, мабуть, обумовлена неврахованими взаємними емностями.

Уширення рівнів «імітує» безперервний спектр у кластері. Розрахунок уширення рівнів у дисках виконано за відсутності напруги зсуви, що слід розглядати як нижню оцінку уширення для усієї ВАХ. У ямі дископодібної форми реалізуються тільки стани з «підзонами»  $n_z = 1$  і 2. Стани з  $n_z = 1$  майже не розпадаються. Уширення рівнів з  $n_z = 2$  складає приблизно 0.7 еВ. Оцінка уширення енергетичних термів в сферах зроблена достатньо грубо і не враховує явну тривимірність задачі. Рис. 7.22 демонструє залежність уширення від товщини тунельного переходу. Оцінка уширення у сфері є достатньо грубою, оскільки не враховується очевидна тривимірність тунельних переходів.

Величина щільності струму  $\Delta V_g$  для немагічних острівців визначається лише величиною енергії зарядки  $\tilde{E}_C$ . Перегрів неістотний у області щільності струму, оскільки закачувана енергія мінімальна. При  $T = 300$  К розрахункові і експериментальні величини  $\Delta V_g$  задовільно узгоджуються для структур з сферами. Емність структури на диску, проте, чутлива до температури термостата. Це може бути обумовлено зміною форми острівця одноатомної висоти і його властивостей унаслідок термічних флуктуацій.

На ВАХ, розрахованих без урахування уширення і перегріву, помітні дрібні щаблі квантових сходів (унаслідок дискретності рівнів) і широкі сходи кулонівської блокади. Із зростанням напруги зсуву протікання струму відбувається на фоні зростання температури електронного газу і для аналізу зручно користуватися диференціальними залежностями  $dI(V)/dV$ . Уширення і перегрів приводять до одного і того ж результату – згладжуванню ВАХ. Проте роль уширення набагато більш значна. З урахуванням уширення і перегріву електронів острівця квантові щаблі

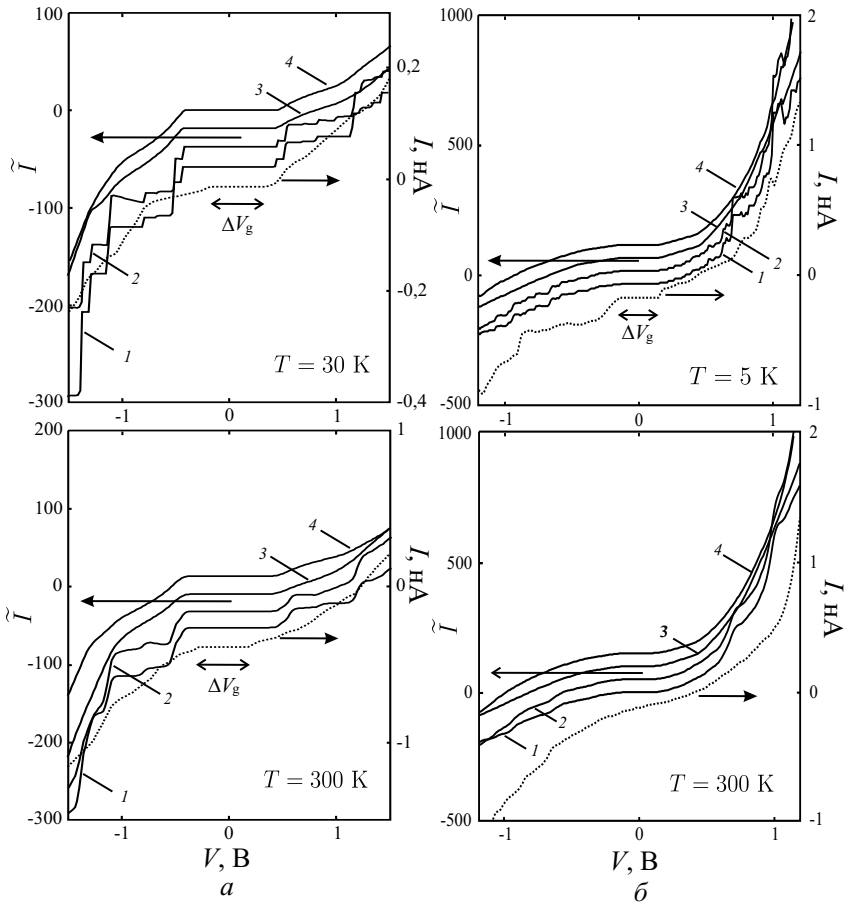


Рис. 7.21. (а) – Розрахункові залежності приведенного струму від напруги зсуву  $\tilde{I}(V)$  для структури на сфері радіусом 1 нм при двох значеннях температури термостата: 1 –  $T_e = T_i = T$  (тобто без урахування уширення і перегріву), 2 – з урахуванням тільки перегріву, 3 – з урахуванням тільки уширення, 4 – з урахуванням уширення і перегріву. Крапки – експериментальні криві  $I(V)$ . Вимірне значення щільності струму для цього кластера  $\Delta V_g = 0.55 \pm 0.1$  В при  $T = 30$  К і 300 К; (б) – Розрахункові ВАХ для структури на диску радіусом 2 нм. Крапки – експериментальні ВАХ. Вимірне значення щільності струму  $\Delta V_g = 0.3 \pm 0.075$  В при  $T = 5$  К і  $\Delta V_g \rightarrow 0$  при  $T = 300$  К

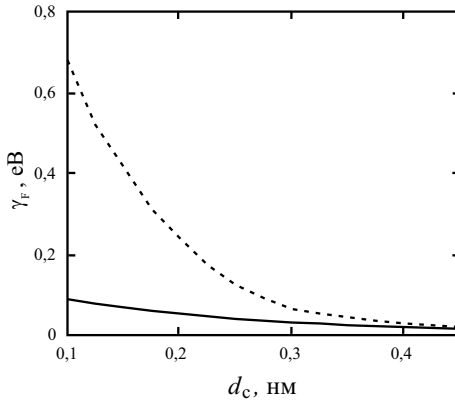


Рис. 7.22. Розрахована залежність уширення «робочої підзони»  $\gamma_F$  від товщини переходу гранула-колектор для трьохелектродної структури, що базується на сфері з  $R = 1$  нм (суцільна лінія) та диску з  $R = 2$  нм (пунктирна лінія)

стають взагалі непомітними. Малопомітні також кулонівські ефекти зарядки острівця.

Вказані механізми мають відношення до основної нерівності роботи одноелектронних приладів  $\{\tilde{E}_C, \Delta\varepsilon_F\} \gg k_B T$ , у якій необхідно замінити  $\Delta\varepsilon_F$  на  $\Delta\varepsilon_F + \gamma_F$  і  $T$  на  $T_e$  ( $\gamma_F$  – «середнє» уширення рівнів поблизу фермієвського).

Одна з основних задач одноелектроніки – створення стійких за формою і розміром ключових компонент елементної бази. Структури на металевих кластерах створити поки не вдається. Можливо цю задачу вдасться виконати на пікоелектронному рівні, тобто на кластерах-ендофулеренах типа  $Zn@C_{28}$  (див. рис. 1.13). Вони зручні тим, що тунельні переходи можуть бути достатньо точно організовані, оскільки діелектрична оболонка навколо атома металу стійка. Опис роботи приладу на такому кластері в простих моделях ускладнено, зокрема, через неможливість використання величини  $\tilde{E}_C$  на прямій і зворотній гілках ВАХ. Для цього необхідно знати енергію прилипання електронів і потенціал іонізації атома металу в оболонці атомів вуглецю. Ефект перегріву буде відсутнім через відсутність колективу електронів провідності.

Термоемісійний струм визначається експоненціальним співвідношенням роботи виходу електронів гранули до кінетичної температури. Зміна струму буде істотною при зміні температури в десятки разів. Ймовірно, що і уширення рівнів також повинне бути враховане при моделюванні термо- і фотоемісії в подібних структурах.

## Розділ 8.

# Спектроскопія низькорозмірних систем

### 8.1. Екситони в структурах

**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 Ванье–Мотта* або *екситон великого радіуса*. Розміри екситона Ванье–Мотта великі порівняно з періодом ґратки твердого тіла. Саме ця обставина дає можливість з певним наближенням розглядати взаємодію між електроном і діркою як кулонівську взаємодію двох точкових зарядів, ослаблену в  $\epsilon$  раз, де  $\epsilon$  – діелектрична проникність матеріалу.

Атоми або молекули кристала є диполями, які існують або самі по собі, або виникають під дією електричного поля, яке зсуває 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'язаний стан електрона і дірки, які розміщені поблизу одного атома чи молекули [23, 165–167]. 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, коли електрон і дірка розміщені на одному вузлі. Екситони Френкеля існують і в біологічних структурах поза кристалічного упорядкування.

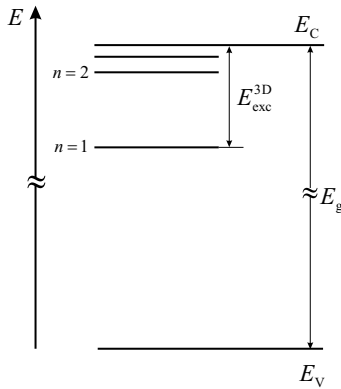


Рис. 8.1. Рівні енергії екситона

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, зумовлені поглинанням і випромінюванням екситонів. Екситонні рівні енергії розміщені усередині забороненої зони поблизу дна зони провідності (рис. 8.1). 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. Поля-

ритони 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 поведуться 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 цікаві властивості: високу густину електронів і дірок при малій (середній по об'єму) концентрації, велику рухливість в неоднорідних полях тощо.

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 та 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

$$E_{\text{exc}}^{3D} = \frac{e^4 m_{e,h}^*}{2\epsilon^2 \hbar^2} \equiv \frac{e^2}{2\epsilon a_{\text{exc}}}, \quad (8.1)$$

де

$$a_{\text{exc}} = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_{e,h}^*} \quad (8.2)$$

– 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

$$E_n^{3D} = -E_{\text{exc}}^{3D} \frac{1}{n^2}, \quad (8.3)$$

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 (8.1) 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 атома водню. Так, для кристала GaAs  $E_{\text{exc}}^{3D} = 4,2$  меВ,  $a_{\text{exc}} = 15$  нм [168].

Малі значення енергії зв'язку екситонів у напівпровідниках ускладнюють спостереження екситонних переходів при  $T = 300$  К, оскільки середня теплова енергія  $\sim 30$  меВ. Крім того, ефективність поглинання і заломлення світла на частоті екситонного переходу (сила осцилятора екситонного переходу) мала через великі значення ефективного радіуса екситона.

Отже, дві обставини ускладнюють створення напівпровідникових приладів, що могли б працювати на екситонних переходах [23]:

- 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  $a_{\text{exc}}$ . 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

$$E_n^{2D} = -E_{\text{exc}}^{3D} \frac{1}{(n - 1/2)^2}. \quad (8.4)$$

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.

**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  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$ , 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. Їхне поведіння, 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  $m_{\text{H}}$  і  $m_{\text{L}}$ .

Перехід електрона провідності на вакантне місце у валентній зоні (анігіляція електрона і дірки) супроводжується випромінюванням кванта світла з частотою  $\omega_n = E_g/\hbar$ . Наявність таких збуджених станів, як екситони Ваньє, є причиною появи в оптичних спектрах випромінювання і поглинання напівпровідників досить різких піків при  $\omega_n < E_n^{3\text{D}}/\hbar$ . Зокрема, може проявлятися воднеподібна серія піків при частотах

$$\omega_n = E_n^{3\text{D}}/\hbar. \quad (8.5)$$

При  $n \rightarrow \infty$  ця серія сходиться до  $\omega_n = E_g/\hbar$ . В реальних напівпровідниках випромінювання і поглинання на частотах  $\omega_n$  лише має місце при низьких температурах. Середня теплова енергія до-

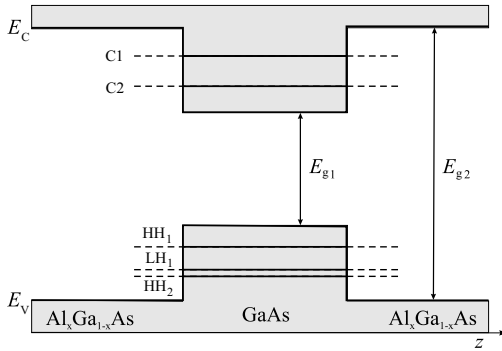


Рис. 8.2. Схема підзон розмірного квантування в гетероструктурах з квантовою ямою

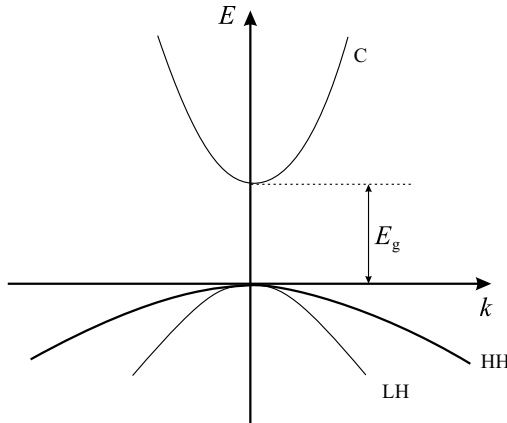


Рис. 8.3. Залежність енергії від хвильового числа: зона провідності (C) і валентні зони важких (HH) і легких (LH) дірок для  $k \leq \pi/a$

стаття для того, щоб через короткий час (менший за час випромінювання екситоном кванта світла) 3D екситон з енергією зв'язку близько 5 меВ розпадається на його складові: електрон і дірку. Екситонні лінії (8.5) 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 (8.2). Подальше зниження розмірності системи до одиниці призводить до досить значного результату: серія рівнів (8.2) збері-

гається, проте з неї випадає нижній рівень, енергія якого наближається до  $-\infty$ . Це означає, що в 1D системах екситонів Ванье фактично не існує, причиною цього є дуже швидке зростання величини енергії взаємодії електрона і дірки при  $r \rightarrow 0$ .

Наноструктури, як правило, не є строго 2D, 1D чи 0D системами. Відмінність діелектричних проникностей компонентів наноструктури, наприклад, матеріалів квантової ями і бар'єрних шарів, також призводить до неоднорідної поляризації структури. Виявляється, що при  $r \ll d$  має місце логарифмічна залежність енергії взаємодії від відстані:

$$U(r) = \frac{2e^2}{\epsilon d} \ln \frac{d}{r} + \text{const}, \quad (8.6)$$

де  $\epsilon$  – діелектрична проникність матеріалу квантової ями. Отже, на маленьких відстанях взаємодія внаслідок конфайнмента й електричної неоднорідності структури істотно відрізняється від однорідного, що позначається на величині енергії зв'язку 2D-екситона в основному ( $n = 1$ ) стані:

$$E_1 = \frac{e^2}{\epsilon d} \left[ \ln \left( \left( \frac{\epsilon}{\epsilon'} \right)^2 \frac{d}{a_{\text{exc}}} \right) + \text{const} \right], \quad (8.7)$$

де  $\epsilon'$  – 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 (8.7) приймає великі значення, і енергія основного стану екситона в квантовій ямі істотно відрізняється від значення з (8.2). 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 перекоонатися в тому, що поведження 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  $\alpha$ , причому  $2 < \alpha < 3$ . Енергетичний спектр зв'язаних станів має вигляд:

$$E_n^{\alpha 3D} = - \frac{E_n^{3D}}{\left( n - \frac{\alpha-3}{3} \right)^2}. \quad (8.8)$$

На жаль, не існує фізично обґрунтованого способу вибору величини  $\alpha$  для конкретної структури з квантовою ямою. Досить вдалим

є припущення, що  $\alpha$  може бути пов'язане з безрозмірним параметром  $\gamma$ , який визначається відношенням середньої відстані між електроном і діркою уздовж осі  $z$  до ефективного борівського радіусу екситона. У 3D просторі  $\gamma \rightarrow \infty$ , а в 2D-просторі -  $\gamma \rightarrow 0$ .

Можна запропонувати простий вираз для дробової розмірності, що відповідає граничним випадкам  $\alpha = 3 - \exp(-\gamma)$ . Оскільки  $\gamma$  залежить від ширини  $d$  квантової ями, то можна побудувати залежність енергії зв'язку екситона від  $d$  (рис. 8.4). При  $d \rightarrow \infty$  енергія зв'язку наближається до свого граничного 3D значення; при  $d \leq a_{\text{exc}}$  енергія зв'язку помітно зростає, не досягаючи, проте, граничного 2D значення. При  $d \rightarrow 0$  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.

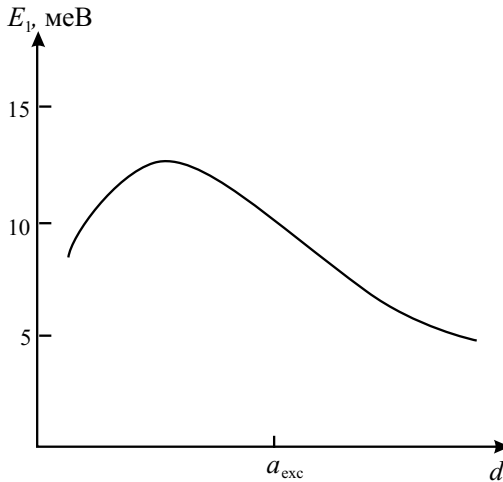


Рис. 8.4. Енергія зв'язку екситона в основному стані як функція ширини квантової ями

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 структурі 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. 8.3). Дійсно, в оптичних спектрах ідеальних наноструктур спостерігається до десятка екситонних серій, кожна 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 взаємодії 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 бісмуту 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 пригніченням (через квазидвмірний характер екситонів) деяких каналів взаємодії з тепловими коливаннями атомів.

Дійсно, гетеромежі в реальних структурах із квантовими яма-

ми – 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  $\tau \sim 10^{-8} \dots 10^{-7}$  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.

**Екситон у надгратках.** Надграткою (superlattice) називають гетеросистему з численними квантовими ямами, бар'єри яких тунельнопрозорі для електронів (дірок) [169]. Як правило, це вимагає товщини бар'єрів в декілька нанометрів. У випадку надгратки транспортування носіїв струму стає можливим як уздовж, так і поперек шарів. Проте зонна структура системи повністю перебудується 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 надгратці на краях міні-зон зменшується відносно відповідних квантових ям з непрозорим бар'єром.

У системі електронних станів, які характеризують надгратку, роль домішок і дефектів можуть відігравати будь-які порушення періодичної послідовності шарів. Наприклад, періодично повторюваний 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 надгратки підібрані так, щоб задовольнити бреггівським умовам відбиття на відрізках надгратки, які

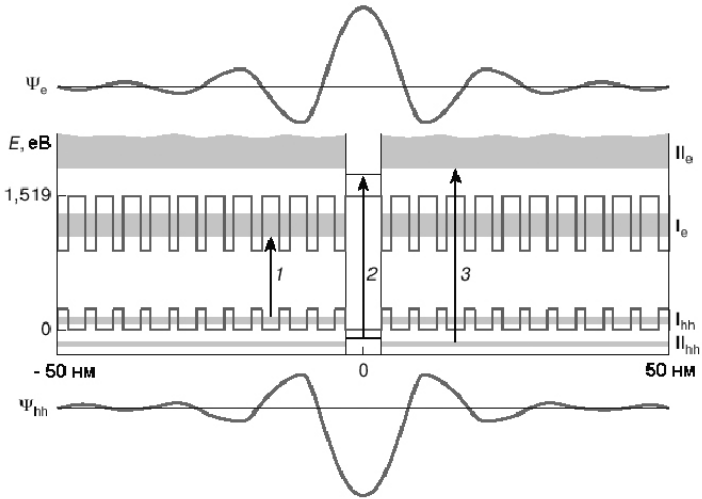


Рис. 8.5. Фрагмент надгратки з періодично повторюваним розширеним бар'єром (у центрі), створеної на базі гетеросистем  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  з дотриманням умови бреггівської локалізації електронних хвильових функцій над бар'єром. Верхня і нижня криві – хвильові функції локалізованих електронів і дірок. Вертикальними стрілками 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

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  $\lambda = (e^2\hbar/c)^{1/2}$ , а всі збуджені стани двічі вироджені внаслідок симетрії.

Першим видом об'єктів, продуктивним при дослідженні квантових точок, виявилися мікрочастинки напівпровідникових сполук типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  у склоподібній матриці. Мікрочастинки 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 з маленької ділянки зразка, яка

включала мінімальну кількість мікрочастини. Встановлено, що широка лінія, утворена сукупністю мікрочастини з невеликим розкидом радіусів, при зменшенні розмірів кристалів трансформуються у вузькі лінії, які характерні 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

$$E_{l,n} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^* a^2} \beta_{l,n}, \quad (8.9)$$

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 нанокристалу:

$$E_{0,1} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e,h}^* a^2}. \quad (8.10)$$

Врахування кулонівської взаємодії призводить до червоного зсуву ліній поглинання. Однак екситонні поправки до положень спектральних ліній стають несуттєвими при дуже маленьких радіусах мікрочастини [170, 171].

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  $n = 1$ :

$$E_{0,1} = E_g - E_n^{3D} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M a^2}. \quad (8.11)$$

Типовий вигляд спектрів поглинання нанокристалом Cd різних розмірів наведено на рис. 8.6. Видно, що при одній і тій же кількості напівпровідникового компонента в склі край поглинання зсувається більш ніж на 1 еВ при зменшенні радіуса мікрочастини  $a$  від 32 до 1,2 нм. За рахунок розмірного квантування колір скляного бруска з мікрочастини 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.

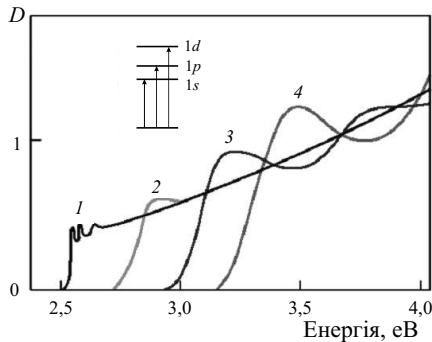


Рис. 8.6. Спектри оптичної густини  $D$  зразків, що містять нанокристали Cd різних радіусів: 1 – 32; 2 – 2,3; 3 – 1,5; 4 – 1,2 нм

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.

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,  $F \approx e^2/\epsilon_d z^2$ . У цьому випадку ефективна діелектрична проникність системи напівпровідника – 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  $(d_s/a_{\text{exc}}^{3D})^{8/3}$ . При цьому збільшується ймовірність поглинання і випромінювання на частоті екситонного переходу [172].

## 8.2. Інфрачервоне 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  $R = 1 \dots 10$  нм в області частот  $\tilde{\nu} = 10 \dots 100$  см<sup>-1</sup> виявили аномалію, яка на декілька порядків перевищує оцінку електричного дипольного поглинання. В експериментах вимірювався коефіцієнт поглинання  $\gamma$  спеціально виготовлених діелектричних «пігулок», які містять суспензію частинок приблизно сферичної форми й однакового радіуса. Величина  $\eta = \frac{4}{3}\pi R^3 n_c$  характеризує частку наночастинок концентрації  $n_c$  в діелектричній матриці. Якщо  $\eta \ll 1$ , то кореляцією між частинками можна знехтувати і  $\gamma(R, \tilde{\nu}) = n_c \sigma(R, \tilde{\nu})$ , де  $\sigma(R, \tilde{\nu})$  – 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. 8.7). 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 ча-

стинки.

Незважаючи на те, що електромагнітному поглинанню наночастинок присвячено багато теоретичних досліджень, передбачені розмірні та частотні залежності  $\sigma(R, \nu)$  виявилися сильно перебільшеними [22]. Це стосується, переважно, спроб виявити квантові ефекти в дипольному поглинанні. Для гелієвих температур квантуванням рівнів у частинках можна знехтувати при  $R > 1,5$  нм (врахування квантування призведе до появи коефіцієнта  $5 \dots 10$ , 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 електронів 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  $\alpha_e$  і магнітною  $\alpha_m$  поляризованостями:

$$\sigma = \frac{4\pi w}{c} \text{Im}(\alpha_e + \alpha_m), \quad (8.12)$$

де  $c$  – швидкість світла у вакуумі, а знак  $\text{Im}$  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

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{v_F}{R}, \quad (8.13)$$

де  $\tau_0$  – час релаксації електрона у масивному металі,  $v_F$  – швидкість електронів на поверхні Фермі.

Оцінки показують, що для досліджуваних розмірів частинок при  $T = 295$  К ефективна частота зіткнень визначається в однаковій мірі електрон-фононним розсіюванням в об'ємі і розсіюванням електрона на стінках, а при  $T = 4$  К – тільки другим доданком у (8.13).

Вдалині від плазмового резонансу ( $w \ll w_p$ ), використовуючи

(8.12) і визначення діелектричної функції

$$\varepsilon = 1 - \frac{w_p^2}{\left[w^2 + \frac{iw}{\tau_{\text{eff}}}\right]},$$

отримано [22]

$$K_{\text{eff}} = \frac{12\pi\tilde{\nu}^2 c R}{\sigma_D} \left( 1 + \frac{16\pi^2 R^2 \sigma_D^2}{90 A c^2} \right), \quad (8.14)$$

де  $\sigma_D$  – статична провідність Друде,  $w_p^2 = 4\pi\bar{n}e^2/m$ ,  $\bar{n}$  – 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.

Результат для  $w\tau_{\text{eff}} \ll 1$  отриманий при розрахунку коефіцієнта поглинання  $\gamma$  згідно теорії Максвелл–Гарнет за умови малої концентрації металевих частинок в діелектричній матриці в лінійному за  $\eta \ll 1$  наближенні. Другий доданок у (8.14) відповідає магнітному дипольному поглинанню (вихровим струмам) і приблизно дорівнює  $(R/22r_s)^4$ . Для Al-частинок при  $R > 2$  нм магнітна частка поглинання в (8.14) превалює над електричною.

На рис. 8.7 наведені дані обчислень за формулою (8.14). Мо-

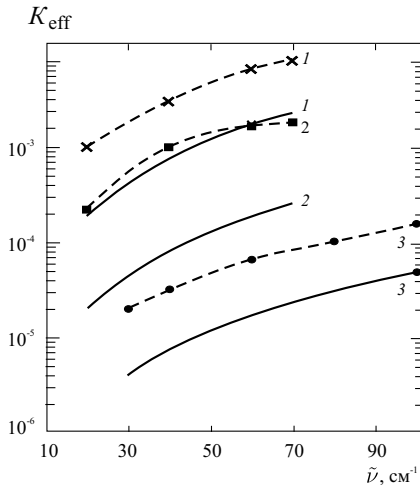


Рис. 8.7. Залежність фактора поглинання  $K_{\text{eff}}(\tilde{\nu})$  для частинок: 1 – золота ( $R = 70$  нм), 2 – срібла ( $R = 40$  нм), 3 – алюмінію ( $R = 18,3$  нм). Суцільні лінії – розрахунок за формулою (8.14), штрихові – експериментальні залежності

жна відзначити кількісне узгодження розрахункових і експериментальних кривих. Непогано відтворюється частотна залежність

$K_{\text{eff}}(\bar{v})$ . Спостерігається також слабка температурна залежність  $K_{\text{eff}}$ , яка відповідає результатам вимірювань. Кількісне розходження може визначатись як несферичністю форми частинок [173] і розмитістю її поверхні, так і наявністю на ній оксидної плівки.

### 8.3. Балістична провідність квантових ниток

Звернемося до питання про провідність квантових ниток. Найцікавішим є випадок коротких ниток завдовжки  $L$ , меншої від довжини вільного пробігу електронів, яка визначається розсіюванням на домішках та дефектах нитки. При цьому електрон, що вилетів з одного контакту, долітає до іншого контакту без зіткнень.

Нехай є балістична одновимірна структура з металевими контактами, між якими приклали різницю потенціалів  $V$ . Контакти можна розглядати як електронні резервуари, що характеризуються хімічними потенціалами  $\mu_1$  і  $\mu_2$ , причому  $\mu_1 - \mu_2 = eV$ . За низьких температур електрони в резервуарах повністю вироджені. В області енергій  $E < \mu_2$  стани в лівому і правому контактах повністю заповнені, тому електрони з цих станів не можуть створювати струму в ланцюзі. Такий струм пов'язаний виключно з електронами з енергетичного інтервалу  $\mu_2 < E < \mu_1$ , де в лівому контакті є електрони, що вилітають у нитку, а стани правого контакту порожні і здатні ці електрони прийняти. Розрахуємо величину струму, що виникає.

Якщо електрон має імпульс  $p_x$  і, отже, швидкість  $p_x/m$ , то його внесок у струм дорівнює  $-ep_x/Lm$ . Для отримання повної сили струму  $I$  треба скласти такі внески від всіх електронів нитки з енергіями в інтервалі від  $\mu_1$  до  $\mu_2$ :

$$I = \frac{-e}{mL} \sum_{i, p_x} p_x, \quad \mu_2 < E_i + \frac{p_x^2}{2m} < \mu_1. \quad (8.15)$$

Якщо різниця  $\mu_1 - \mu_2$  мала, то електрони існують лише в підзонах з енергіями  $E_i < \mu_2$ , причому імпульси їх лежать в інтервалі завдовжки  $\Delta p = -eVm/p$  поблизу імпульсу  $\sqrt{2m(\mu_2 - E_i)}$ . В інтервалі  $\Delta p$  кількість різних електронних станів визначається виразом  $\Delta pL/2\pi\hbar$ .

У цьому разі рівняння для повної сили струму має вигляд

$$I = e^2VN/(2\pi\hbar), \quad (8.16)$$

де  $N$  – кількість рівнів (підзон), що лежать нижче від рівня хімічного потенціалу, тобто містять електрони. Отже, провідність

балістичної квантової нитки можна записати так:

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi\hbar} N. \quad (8.17)$$

Ця формула носить загальний характер і не залежить ні від характеристик нитки (за винятком числа заповнених рівнів), ні від умов вимірювань. Оскільки електрони описуються моделлю ефективної маси, то їх вільний рух уздовж осі нитки характеризується квадратичною залежністю енергії від імпульсу. Проте формула (8.17) залишається справедливою і при довільному законі дисперсії  $E(p_x)$ . При цьому швидкість електрона із заданим  $p_x$  дорівнює  $dE/dp_x$ , а число станів в інтервалі енергій  $\Delta E$  становить

$$\frac{L}{2\pi\hbar} \left\{ \frac{dE}{dp_x} \right\}^{-1} \Delta E.$$

Інтегруючи їх добуток за інтервалом енергій  $eV$ , одержуємо формулу (8.17).

Наявність кінцевої провідності у системі означає, що при накладанні до неї напруги  $V$  в системі протікає струм і відбувається виділення енергії  $\sigma V^2$  в одиницю часу. Це аналог ефекту Джоуля-Ленца у звичайному провіднику. В класичній фізиці джоулеві втрати визначаються передачею енергії електронів кристалічній ґратці за рахунок зіткнень. Оскільки у балістичній нитці електронних зіткнень немає, то теплові втрати відбуваються не в самій нитці, а в контактах, причому в обох контактах порівну.

Відомо, що в системі вироджених електронів все струмоперенесення здійснюється електронами на рівні Фермі. Тобто, всі електрони, які надходять у лівий контакт із зовнішнього ланцюга, мають енергію  $\mu_1$ . Йдуть же з контакту в нитку електрони з інтервалу енергій  $\mu_2 < E < \mu_1$ , тобто з середньою енергією  $\langle E \rangle = (\mu_1 - \mu_2)/2$ . Якщо вважати, що розподіл електронів у лівому контакті рівноважний і не змінюється з часом, то кожний електрон, що приходить із зовнішнього ланцюга, за рахунок розсіювання в контакті має віддати кристалічній ґратці енергію  $\langle E \rangle$ . Аналогічна ситуація і в правому контакті. В нього з нитки надходять електрони з енергіями від  $\mu_2$  до  $\mu_1$ . Зрівноважуючись, вони мають «охолоджуватись» до значення  $\mu_2$  і тим самим віддати енергію, також рівну  $\langle E \rangle$ .

Цікаво прослідкувати, як залежить провідність балістичної нитки від концентрації електронів у ній. Концентрацію можна змінювати за допомогою напруги, що подається на додатковий електрод, відокремлений діелектриком (як в МДП-структурах). За низьких температур електрони заповнюють стани з найменшими енергіями. В кожному стані може перебувати по два електрони з протилежними спінами. Повне число можливих станів

можна розрахувати так само, як це було зроблено при виведенні формули (8.17) для провідності.

Встановлено, що поки число електронів на одиницю довжини нитки  $n$  менше як  $2\sqrt{2m(E_2 - E_2)}/(\pi\hbar)$ , то всі вони розташовуються на першому квантовому рівні й провідність нитки  $\sigma = e^2/(\pi\hbar)$ . Як тільки концентрація перевищить вказане значення, частина електронів буде вимушена розміститися на другому рівні і в провідності з'явиться додатковий член  $e^2/(\pi\hbar)$ , що описує внесок цього рівня, і провідність стрибком зростає. Такі стрибки відбуватимуться всякий раз, коли електрони починають заповнювати черговий рівень. Це призводить до ступеневого вигляду залежності  $\sigma(n)$ , причому висота цих сходинок дорівнює універсальній величині  $e^2/(\pi\hbar)$ .

Якщо нитка не є достатньо короткою і високоякісною, то електрон на шляху від контакту до контакту може відчути розсіяння на домішці або іншому дефекті нитки. Таке розсіяння є пружним, тобто відбувається без зміни енергії. Якщо електрон залишається на тому самому квантовому рівні  $E_N$ , то пружне розсіяння можна здійснити лише зміною імпульсу  $p_x$  уздовж осі нитки на  $-p_x$ . Природно, що сила струму при цьому зменшується. Якщо для електрона  $N$ -го рівня ймовірність такого відбиття дорівнює  $R_N$ , то замість формули (8.17) матимемо

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_N (1 - R_N). \quad (8.18)$$

Внаслідок залежності коефіцієнтів відбиття  $R_N$  від енергії електронів та теплового розмивання функції розподілу носіїв сходинки, що даються формулою (8.18), можуть бути дещо розмиті, проте в реальних високоякісних структурах вони можуть спостерігатися досить чітко.

Експериментальні дослідження описаного квантування провідності в коротких нитках проводяться на структурах, що є, строго кажучи, не нитками, а так званими точковими контактами, тобто вузькими перемичками, що з'єднують між собою дві ділянки двовимірного електронного газу досить значної площі. Формально це ніби нитка, що має довжину, порівнянну з її шириною, причому остання має досить малу величину. Квантування провідності має спостерігатися і в таких структурах, оскільки формула (8.17) не містить ніяких конкретних параметрів, що описують розміри і форму нитки. На рис. 8.8 показано результати одного з перших спостережень квантування провідності в точковому контакті.

Рухливість електрона – це величина, яка характеризує, наскільки вільно електрон рухається через речовину. За низьких

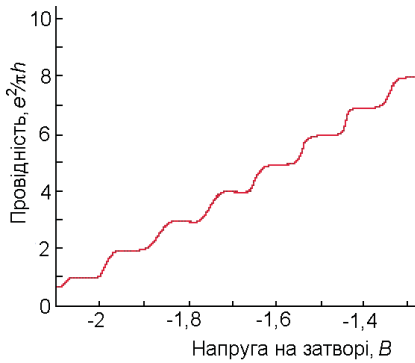


Рис. 8.8. Експериментальна залежність провідності квантової нитки від напруги на затворі, яка визначає концентрацію носіїв

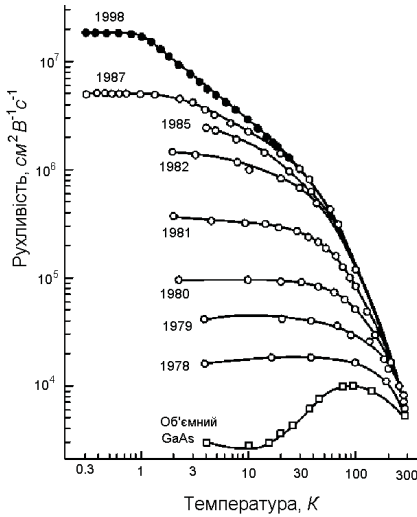


Рис. 8.9. Прогрес у підвищенні рухливості електронів у двовимірній електронній системі модульовано-легованих гетероструктур GaAs/AlGaAs

температур, коли розсіянням на фонах можна знехтувати, рухливість у гетероструктурах GaAs/AlGaAs майже в тисячу разів більша, ніж у силіцієвих польових МОН-транзисторах. Модульовано-леговані зразки є найдосконалішим втіленням концепції двовимірного металу, в якому практично відсутнє небажане розсіяння (рис. 8.9).

За високих температур значення рухливості обмежене розсіюванням на фонах у твердому тілі, у разі наднизьких температур обмежене розсіюванням на домішках і дефектах матеріалу. Крива «об'ємний GaAs» (рис. 8.9) подає характерні дані для об'ємного зразка GaAs. Тобто, з моменту відкриття модульованого легування рухливість зросла більш як у  $10^3$  разів. Рухливість  $2 \cdot 10^7 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  приблизно відповідає середній довжині вільного пробігу електрона між двома зіткненнями – балістичному польоту електрона через напівпровідник –  $1/5$  мм. Це означає, що електрон провідності проходить повз  $10^6$  атомів напівпровідника без розсіяння.

## 8.4. Енергетика плівок і ниток

Вперше були проведені вимірювання роботи виходу плівок Ag в кількості моношарів від 1 до 24 на підшарку Fe(100) [174]. *Магічні значення товщини*, яким відповідають максимуми роботи виходу, дорівнювали 3, 7, 12–15, 21–23 кількостям моношарів. Експериментально також виявлені магічні числа для висот  $h$  острівців Pb на поверхні Cu(111) [175]. Дослідження найбільш ймовірних висот проведені за допомогою СТМ аж до  $h = 23$  моношару. Острівці мали діаметр приблизно 50 нм, 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) [176].

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 [177, 178]. Цей ефект досліджувався в деталях, включаючи моделювання одномірних металевих, вуглецевих контактів і нанотрубок.

Робота виходу електронів плівки вперше обчислена В.Б. Сандомірським. Робота виходу осцилювала поблизу свого середнього значення, яке не залежить від товщини плівки [179]. Наступні детальні обчислення (у тому числі і *ab initio*) не дають однозначної інформації про характер розмірної залежності роботи виходу ізолюваних плівок і ниток, а її осциляції виходять нефізично великими [22, 23].

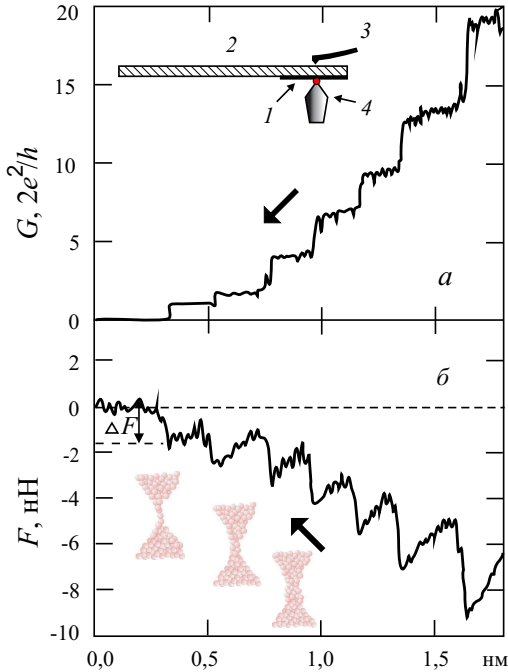


Рис. 8.10. Залежність кондактанса  $G$  (а) і деформаційної сили  $F$  (б), що виникають у процесі поступового розривання «точкового» контакту між золотими електродами. Лівий край горизонтальної осі відповідає розриву контакту [178]: 1 – золотий зразок; 2 – підтримувач зразка; 3 – кантилівер АСМ; 4 – золота голка [177, 178]

В експерименті (див. рис. 8.10) 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 дрітчик або нитка. Отже, в експерименті варто говорити про перехід від 2D (чи 0D) до 1D відкритої електронної системи.

У даному параграфі викладається аналітична теорія розмірно-залежних 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.

### 8.4.1. Розмірна залежність роботи виходу

Досліджується тонка металева плівка, товщина якої  $L_z$  близько фермієвської довжини хвилі  $\lambda_F^0$  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.

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. п. 3.2.1). У результаті розв'язку рівняння Шредінгера для такого потенціалу виходить набір хвильових чисел електрона  $k_j = 2\pi j/L_x$ ,  $k_s = 2\pi s/L_y$ ,  $j, s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  і  $k_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$ , що є коренями рівняння

$$k_i L_z = -2 \arcsin(k_i/k_0) + \pi i, \quad (8.19)$$

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:

$$\varepsilon_p = U_0 + \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_j^2 + k_s^2 + k_i^2).$$

Відлік  $\varepsilon_p$  від вакуумного рівня, тому  $\varepsilon_p < 0$ . Енергія Фермі для зручності відліковується від плоского дна ями  $U_0$ :

$$\varepsilon_F = \varepsilon_F^0 + \frac{\pi \hbar}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_F^0}{2m_e}} \left( 1 - \frac{8}{3\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_F^0}{|U_0|}} \right) \frac{1}{L_z}. \quad (8.20)$$

Вираз в дужках позитивний, тобто в асимптотиці завжди  $\varepsilon_F > \varepsilon_F^0 > 0$ .

Розмірна робота виходу електронів визначається тривіально:

$$W = -U_0 - \varepsilon_F. \quad (8.21)$$

У даному формулюванні  $W$  є енергетичною дистанцією від верхнього зайнятого рівня квазінеперервного спектра до вакуумного рівня електронів. Значення  $W$  відрізняється від  $W_0$  (для напівнескінченного металу) і  $W < W_0$ .

Для визначення силових характеристик необхідно визначити розмірнозалежну кінетичну енергію електронів:

$$K = \frac{3}{5} N \varepsilon_F^0 + \frac{3\pi \hbar}{8} N \sqrt{\frac{\varepsilon_F^0}{2m_e}} \left( 1 - \frac{32}{15\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_F^0}{|U_0|}} \right) \frac{1}{L_z}, \quad (8.22)$$

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.

### 8.4.2. 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 формулюванні 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 того режиму розтягнення, якому 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  $N$ .

**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. 8.11 представлені результати розрахунків роботи виходу електронів з ізольованих пластинок різної товщини. В усьому діапазоні розмірів виконується нерівність  $W < W_0$ . Амплітуди найбільших осциляцій роботи виходу  $\sim 0,1-0,2$  еВ відповідають експериментальним.

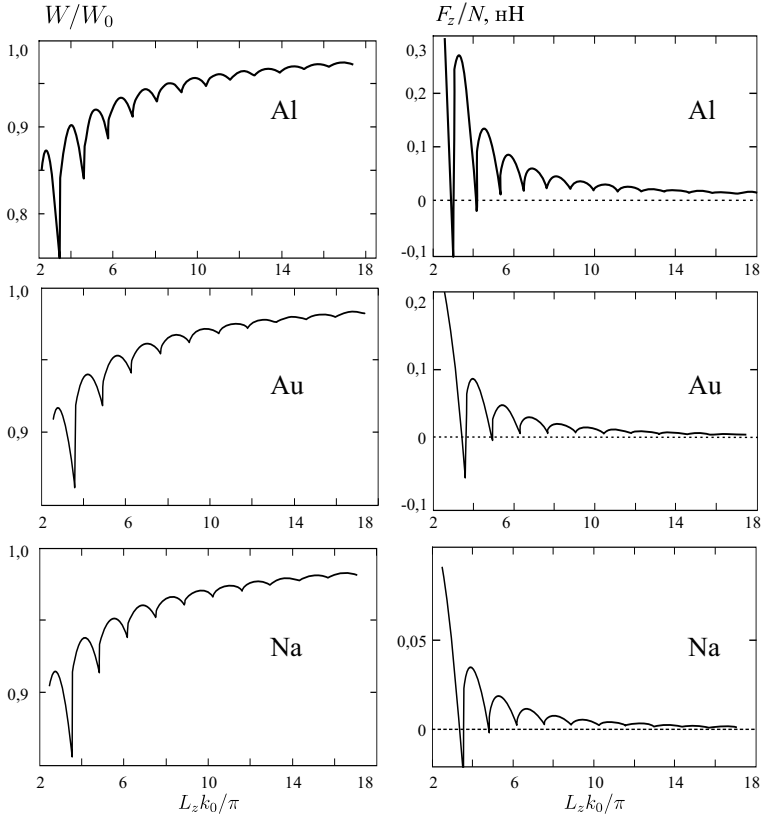


Рис. 8.11. Розмірна залежність роботи виходу електронів і осциляційна частина пружної сили  $F_z/N$  пластинок різної товщини [113]

З рис. 8.11 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. 8.11 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.

### 8.4.3. 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. 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 [22–24].

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, відрховані від дна складають квазіконтинуум,  $E_p = E_j + E_s + E_i$ . Компоненти хвильових векторів знаходяться розв'язком рівнянь (8.19).

Густина станів електронів  $D(E)$  визначається сумою  $\sum_p \delta_D(E - E_p)$  за всіма заповненими станами. Замінивши тривимірне підсумовування в  $k$  – просторі інтегруванням по  $k_j$  і  $k_s$  (чи  $k_i$ ) і підсумовуванням по  $i$  (чи по  $j$  і  $s$ ), отримуємо для нитки (чи плівки) аналітичний вираз для густини станів. Наприклад, для нитки (див. Розділ 3):

$$D(E) = \frac{L}{V} \sqrt{\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (E - E_j - E_s)^{-1/2}. \quad (8.23)$$

У (8.23) знак (+) у верхній межі підсумовування показує, що номери «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  $f(E)$  замінюється сходинкою,  $\theta(E - \varepsilon_F)$ . Тоді для пластинки

$$N = \frac{a^2 m_e}{\pi \hbar^2} \sum_{i=1}^{i_F} (\varepsilon_F - E_i), \quad (8.24)$$

де  $i_F$  – номер найвищої підзони,

$$i_F = \left[ \frac{k_F L + 2 \arcsin(k_F/k_0)}{\pi} \right], \quad (8.25)$$

де [...] – ціла частина числа.

Для нитки

$$N = 2L \sqrt{\frac{2m_e}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (\varepsilon_F - E_j - E_s)^{1/2}. \quad (8.26)$$

Повна кінетична енергія всіх електронів у нитці дорівнює

$$K = \frac{2L}{3} \sqrt{\frac{2m_e}{\pi^2 \hbar^2}} \sum_{j,s}^+ (\varepsilon_F - E_j - E_s)^{1/2} (\varepsilon_F + 2E_j + 2E_s). \quad (8.27)$$

Вимірюваною характеристикою ізольованого кінцевого зразка є потенціал іонізації

$$IP = W + \frac{e^2}{2C}, \quad (8.28)$$

де  $C$  – його електрична ємність. Для протяжних плівок чи ниток  $C \rightarrow \infty$ , і робота виходу збігається з потенціалом іонізації. У протилежному випадку  $W$  є тільки корисною методично, але не вимірюваною безпосередньо величиною. Вираз (8.28) можна інтерпретувати як вплив зарядки на роботу виходу нейтрального кінцевого зразка. Розмірна поправка у  $W(L)$  конкурує з  $e^2/2C$  (воно 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. п. 5.3).

Пружна сила повинна визначатися як  $F_z = -dE_t/d$ , де  $E_t$  – сумарна енергія електронів та іонів зразка. З віріальної теореми для кулонівської системи в адиабатичному наближенні випливає, що  $E_t = -K$ . Як і повинно бути, повна енергія зв'язаної електрон-іонної системи негативна. Використання віріальної теореми є виходом за рамки даного одночастинкового підходу (попереднього підрозділу), у якому підраховувати повну потенціальну енергію не представляється можливим,

$$F_z = \frac{dK}{dL}. \quad (8.29)$$

Унаслідок використання віріальної теореми вираз (8.29) відрізняється знаком від відповідних формул у попередньому підрозділі.

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  $\delta N$  вихлюпується в резервуари. У результаті виникає контактна різниця потенціалів  $\delta\phi$  (рис. 8.12).

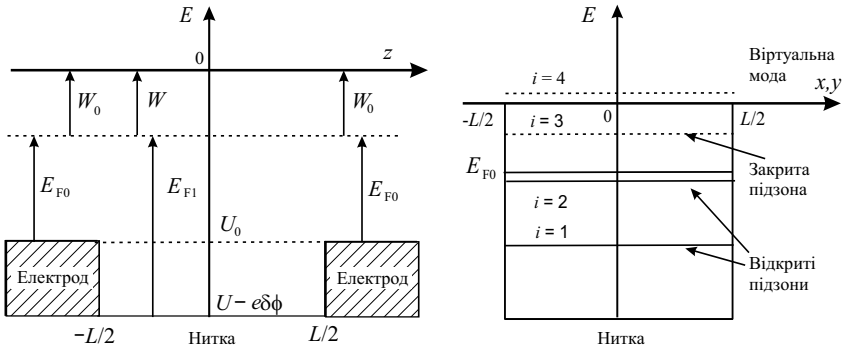


Рис. 8.12. Енергетичні схеми контакту, які пояснюють стрибки кондактанса

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 потім приврівнюючи їх, отримаємо:

$$W_0 - W - \frac{e^2}{2C}(2\delta N + \Delta) = 0. \tag{8.30}$$

Помітимо, що величина  $\Delta$  може бути нескінченно малою, оскільки через контакт «останній» електрон може переходити тільки частково (тобто його з відмінної від нуля ймовірністю можна знайти по обидві сторони геометричного контакту)<sup>1</sup>.

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  $C_c = e\delta N/\delta\phi$ ,  $\delta N \ll N$  і  $\Delta \rightarrow 0$ , з (8.30) випливає

$$e\delta\phi = W_0 - W. \tag{8.31}$$

<sup>1</sup> $\delta N$  можна вважати неперервною величиною. Ця ситуація типова для одноелектронних приладів (див. також п. 6.3).

Тепер, наприклад, енергетичний спектр  $E_{n_{1,x}}$  електронів, що залишилися в пластинці  $N_1 = N - \delta N$ , може бути визначений розв'язком (8.19) для прямокутної ями іншої глибини

$$U_1 = U - e\delta\phi, \quad (8.32)$$

де  $U$  відповідає ізольованій пластинці [181]. Порівнюючи (8.32) з (5.23) і використовуючи (8.31), знаходимо в умовах рівноваги збіг енергій Фермі в ізольованому кластері  $E_F$  і кластері в контакті  $E_{F1}$ . Величину  $\delta N$  знаходимо з виразу (8.24), в якому варто зробити заміну:  $N \rightarrow N_1$  і  $k_i \rightarrow k_{i1}$ . Повна кінетична енергія  $K_1$  електронів, що залишилися, буде визначатися, як і раніше, виразом (8.27), аналогічно випадку ізольованої нитки, але із змінним 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:

$$F_1 = -\frac{d\Omega}{dL}, \quad (8.33)$$

де надлишковий термодинамічний потенціал  $\Omega$  дорівнює

$$\Omega = E_1 + W_0 N_1, \quad (8.34)$$

і  $E_1 = -K_1$  відповідно до віріальної теореми.

Коли в результаті деформації підзони, піднімаючись угору за шкалою енергій, перетинають рівень Фермі (рис. 8.12), 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  $V = 4 \text{ нм}^3$  і число електронів  $N = 236$ . Поперечний розмір зменшувався в межах:  $\sqrt{\pi}r_s < L < 13a_0$  для пластинки і  $L_0/10 > a > \sqrt{\pi}r_s$  для нитки,  $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$  – радіус Бора, а довжина нитки  $L = L_0 + \Delta L$  збільшувалася приблизно у 7 разів. Отже, довжина нитки  $L$  передбачалася неперервною величиною.

На рис. 8.13, а наведено розраховану густину станів 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  $D(E_F)$  є більш інтенсивними для додатково вироджених станів,  $k_j = k_s$ . Це виродження визначається формальними особливостями подвійного підсумовування в (8.26).

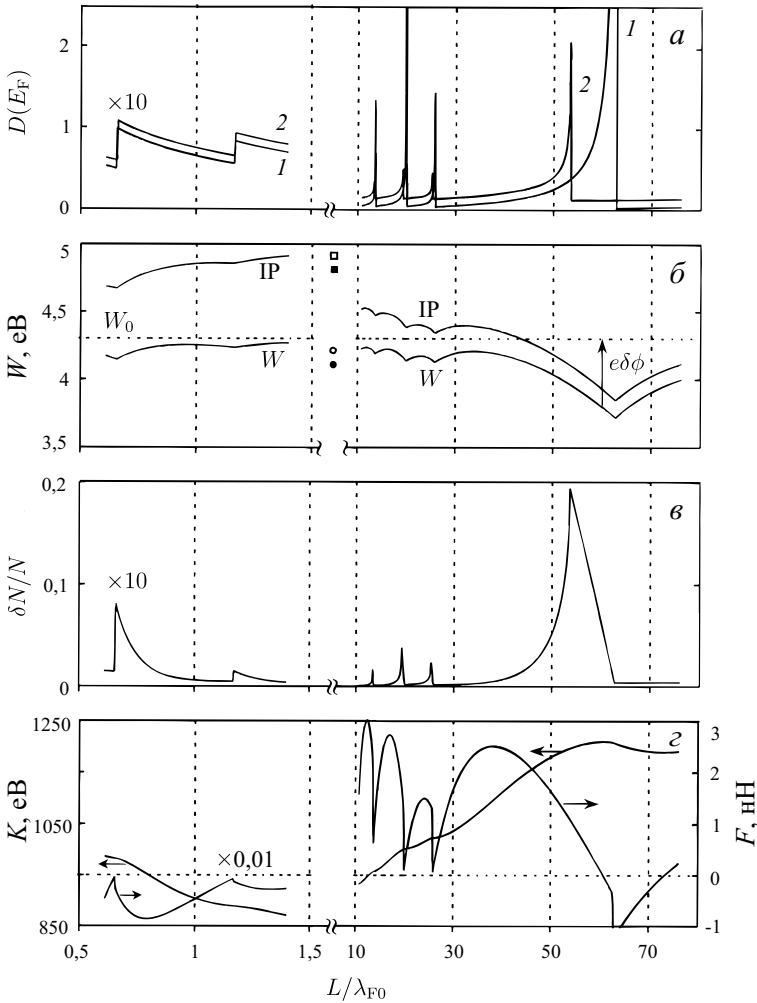


Рис. 8.13. Розмірні залежності характеристики зразка: *a* – густина станів в ізольованому зразку (1) і зразку в контакті (2); *б* – робота виходу і потенціал іонізації; *в* – частина електронів, що покинула зразок в результаті контакту; *г* – повна кінетична енергія електронів  $K$  і пружна сила  $F$  ізольованого зразка [181]

На рис. 8.13, б представлені результати розрахунків роботи виходу електронів з ізолюваного 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<sup>2</sup>. Відповідь проста: розмірна складова в  $W(L)$  конкурує з членом  $e^2/2C$  у виразі (8.28). Величина  $IP(L)$  залежить від форми зразка:  $IP(L) > W_0$  для  $L < 43\lambda_{F0}$  і  $IP(L) < W_0$  для  $L > 43\lambda_{F0}$ . Відмітимо, що положення локальних мінімумів у  $IP(L)$  і  $W(L)$  збігаються з піками густини станів в ізолюваному зразку (рис. 8.13, 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 самостійного (нижні точки) сферичного кластера об'ємом  $4 \text{ нм}^3$  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. 8.13, а), призводить до зсуву густини станів (крива 2) в область великих перетинів (чи менших довжин).

На рис. 8.13, в наведена розмірна залежність числа електронів  $\delta N$ , що залишили пластинку або нитку. Для поперечного розміру нитки  $a$  близько атомного діаметра величина  $\delta N$  складає понад 20 % від початкового числа електронів. Урахування контактної різниці потенціалів при підрахунку спектра призводить до того, що  $\delta N$  залежить також і від ієрархії рівнів в ізолюваній нитці. Внаслідок цього в  $\delta N(L)$  з'являються характерні зломи, положення яких збігається з піками обох  $D(E_F)$ . Стосовно берегів зразок, що розтягується, діє як «електронний насос», сприяючи то виплескуванню електронної рідини, то втягуванню її назад. Дипольні шари поблизу обох контактів повинні стимулювати додаткову подовжню деформацію нитки, змінюючи її форму і густину електронів. Отримані дані дають можливість розрахувати розмірну залежність ємності дротика у «точковому» контакті  $C_c = e\delta N/\delta\phi$ . З ростом поперечного перерізу чи зі зменшенням довжини нитка втрачає розмірні властивості. У випадку  $L = a$  величини  $\delta\phi(L)$  і  $\delta N(L)$  відповідають кубу в контакті.

На рис. 8.14 наведено результати обчислень повної кінетичний енергії електронів  $K_1(L)$ , термодинамічного потенціалу  $\Omega$  і пружної сили до і після приведення зразка в контакт.  $K(L)$  і  $K_1(L)$  металевого кубика асимптотично близькі до  $(3/5)NE_{F0}$ .

Амплітуди осциляцій сили  $F(L)$  ізолюваної нитки знаходяться у межах від 1,5 до 3 нм і добре узгоджуються з обмірюваними величинами. Для пластинки амплітуди в кілька разів більші, що

<sup>2</sup> див. обговорення в п. 4.3

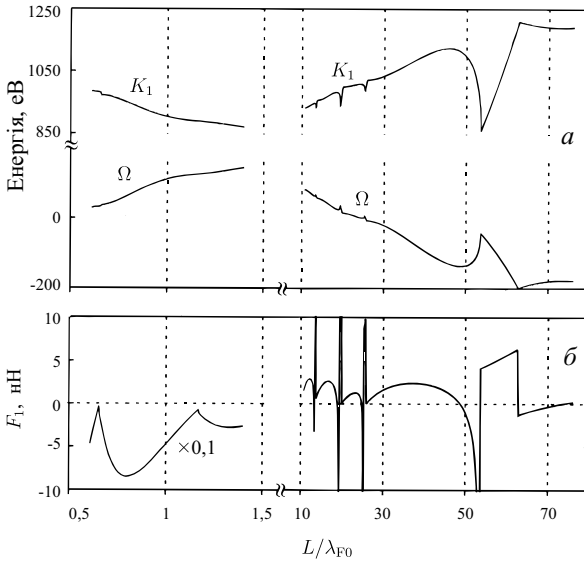


Рис. 8.14. Повна кінетична енергія  $K_1$ , термодинамічний потенціал  $\Omega$  – (а); пружна сила  $F_1$  – (б) пластинок і ниток у контакті з електродами

зумовлено великим значенням поперечного перерізу  $a \times a$ . При підведенні нитки в контакт характер залежності  $K(L)$  істотно 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 (8.34) лише частково згладжує осциляції  $\Omega(L)$ , тоді як для ями з непроникними стінками вони взагалі зникають. Внаслідок цього значно відрізняються розрахункові та експериментальні значення 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<sup>3</sup>. Найбільш повний огляд з даної тематики міститься в [178].

<sup>3</sup>Варто помітити, що поверхнева енергія, робота виходу й об'ємний модуль стищення 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.

## 8.5. Оптична прозорість нанометрових металевих плівок в інфрачервоному діапазоні

В роботі [182] були передбачені резонансні піки поглинання і ефекти розмірного квантування оптичних характеристик суцільних металевих плівок. Різноманітні вимірювання емісійних властивостей, коефіцієнта прозорості й провідності ультратонких суцільних і острівцевих металевих плівок в різних областях спектра при різних температурах описані в [185–205].

Однією з найбільш популярних теоретичних робіт з дослідження відгуку нанорозмірних металевих об'єктів на електромагнітну хвилю є *теорія Вуда і Ашкрофта* [199]. В рамках цієї теорії одноелектронний ефективний потенціал моделювався нескінченно глибокою ямою з вертикальними стінками. Ця теорія потім була тестована експериментами. Наступні численні роботи (див. посилання в [203]) присвячені теоретичному дослідженню розмірних ефектів у композитах і позовжньої провідності неоднорідних за товщиною плівок на різних частотах. Серед порівняно недавніх робіт слід зазначити таку, у якій вперше вимірювалась інфрачервона провідність ультратонких плівок Pb, а зменшення їхньої провідності пояснено гранулярністю структури. У наступній роботі [188]) 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 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 [203] 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 отримана формула для діелектричної функції. Для субатомних тонких плівок такий підхід варто розглядати як екстраполяційний. Розраховано коефіцієнт пропускання і проведено порівняння з експериментами для нанометрових плівок Au і Ag.

### 8.5.1. Наближення діагонального відгуку

Назвемо тонкою таку плівку, товщина якої  $L$  порядку величини фермієвської довжини хвилі електрона в нескінченному металі

( $\lambda_F^0 \approx 0,5$  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

$$H = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{-e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \quad (8.35)$$

де  $m_e$  – маса електрона,  $(-e)$  – заряд електрона,  $c$  – швидкість світла у вакуумі,  $\hat{\mathbf{p}}$  – оператор імпульсу,  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$  – векторний потенціал хвилі,  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  – ефективний одноелектронний потенціал за відсутності поля. Зберігаючи тільки лінійні по  $\mathbf{A}$  члени, перепишемо (8.35) у вигляді

$$H = \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) - \frac{-e}{2m_e c} \left( \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right) \equiv H_0 + H_1. \quad (8.36)$$

Будемо розглядати  $H_1$  як збурювання станів  $|i\rangle$  гамільтоніана  $H_0$  електронів провідності за відсутності поля.

Матриця густини визначається співвідношенням

$$\hat{\rho} = \frac{1}{e^{(H - \mu_e)/k_B T} + 1}, \quad (8.37)$$

так що для будь-якого стану  $|i\rangle$  гамільтоніана  $H$

$$\hat{\rho}|i\rangle = f_i|i\rangle,$$

де

$$f_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu_e)/k_B T} + 1}$$

– коефіцієнт заповнення стану  $\varepsilon_i$ . У лінійному наближенні представимо

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1, \quad (8.38)$$

де  $\hat{\rho}_0$  – матриця густини, що відповідає гамільтоніану  $H_0$ ,  $\hat{\rho}_1$  – її мале збурювання, що викликане  $H_1$ .

Матриця густини підкоряється рівнянню Ліувілля, ліанеризована форма якого має вигляд

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} = (H_1 \hat{\rho}_0 - \hat{\rho}_0 H_1) + (H_0 \hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_1 H_0). \quad (8.39)$$

Припускаючи відгук на тій же частоті, що і збурювання, отримуємо з рівняння (8.39)

$$\langle i | \hat{\rho}_1 | j \rangle = \frac{f_i - f_j}{\varepsilon_i - \varepsilon_j - \hbar\omega} \langle i | H_1 | j \rangle. \quad (8.40)$$

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:

$$\hat{\mathbf{j}}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{\mathbf{j}}\} \approx \text{Tr}\{\hat{\rho}_0\hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\rho}_1\hat{\mathbf{j}}_0\}, \quad (8.41)$$

де

$$\hat{\mathbf{j}}_0 = \frac{-e}{2m_e} \{ \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) \}, \quad (8.42)$$

$$\hat{\mathbf{j}}_1 = \frac{-e^2}{m_e c} \mathbf{A} \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}). \quad (8.43)$$

Після виконання усереднення і розкладання результату в ряд Фур'є отримуємо 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 (8.41)–(8.43) отримуємо:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{iNe^2}{m_e\omega\Omega} \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) + \frac{ie^2}{m_e\omega\Omega} \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) \times \\ &\times \sum_{ij} \frac{f_i - f_j}{\varepsilon_{ij} - \hbar\omega} \left( \langle i | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{p}_E | j \rangle + \frac{1}{2} \hbar q_E \langle i | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | j \rangle \right) \times \\ &\times \left( \langle j | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{q} \langle j | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | i \rangle \right), \quad (8.44) \end{aligned}$$

де  $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = (i\omega/c)\mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega)$  – напруженість електричного поля,  $\hat{p}_E$  і  $q_E$  – компоненти імпульсу і хвильового вектора вздовж напрямку електричного поля,  $\varepsilon_{ij} \equiv \varepsilon_i - \varepsilon_j$ ,  $N$  – кількість електронів провідності в плівці, об'єм якої  $\Omega = a \times b \times L$ .

Певний інтерес викликають оптичні переходи між підзонами зі зміною поперечної компоненти  $k_x$  імпульсу електронів. Дослідимо випадок, коли поле спрямоване перпендикулярно до поверхні півки (уздовж осі  $x$ ). Відповідно такому випадку оптична провідність визначається співвідношенням

$$j_x = \sigma_{xx} E_x, \quad (8.45)$$

і її легко можна знайти з формули (8.44):

$$\sigma_{xx} = \frac{iNe^2}{m_e\omega\Omega} + \frac{ie^2}{m_e\omega\Omega} \sum_{ij} \frac{f_i - f_j}{\varepsilon_{ij} - \hbar\omega} \left| \langle i | \hat{p}_E | j \rangle \right|^2. \quad (8.46)$$

Оскільки для тонкої півки в оптичній області виконуються умови  $q_x \ll k_x$ ,  $q_x L \ll 1$ , прийємо  $\mathbf{q} = 0$ .

Діелектрична функція півки пов'язана з оптичною провідністю співвідношенням

$$\epsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{xx}, \quad (8.47)$$

Використовуючи (8.46), після деяких перетворень отримуємо вираз:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} \frac{f_i |p_{ij}|^2}{\varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij}^2 - \hbar^2 \omega^2)}, \quad (8.48)$$

де  $p_{ij} \equiv \langle i | \hat{p}_E | j \rangle$ , яке буде використане далі.

### 8.5.2. Діелектрична функція і коефіцієнт поглинання

Передбачається, що електрони провідності півки квантуються у прямокутному потенціальному ящику  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  глибиною  $U_0 < 0$ , форма якого повторює форму півки. Незбурені стани в півці описуються хвильовими функціями

$$\Psi_{mnp} = \frac{1}{\sqrt{ab}} \psi_m(x) e^{2\pi n i y/a} e^{2\pi p i z/b}, \quad (8.49)$$

де  $n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $m = 1, 2, \dots$ . Індекс  $m$  нумерує підзони. При парних значеннях  $m$

$$\psi_m(x) = \begin{cases} A_m \sin k_{xm} x, & -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ (-1)^{(m/2)+1} B_m e^{-\kappa_m x}, & x > \frac{L}{2}, \\ (-1)^{m/2} B_m e^{\kappa_m x}, & x < -\frac{L}{2}, \end{cases} \quad (8.50)$$

а при непарних  $m$

$$\psi_m(x) = \begin{cases} A_m \cos k_{xm}x, & -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}, \\ (-1)^{(m-1)/2} B_m e^{-\kappa_m x}, & x > \frac{L}{2}, \\ (-1)^{(m-1)/2} B_m e^{\kappa_m x}, & x < -\frac{L}{2}, \end{cases} \quad (8.51)$$

де  $A_m = 1/\sqrt{\frac{1}{\kappa_m} + \frac{L}{2}}$ ,  $B_m = A_m \frac{k_{xm}}{k_0} e^{\kappa_m L/2}$ ,  $\kappa_m = \sqrt{k_0^2 - k_{xm}^2}$ ,  $\hbar k_0 = \sqrt{2m_e|U_0|}$ ,  $k_{xm}$  – корінь рівняння

$$k_{xm}L = -2 \arcsin(k_{xm}/k_0) + \pi m. \quad (8.52)$$

Обчислення матричних елементів оператора проекції імпульсу  $\hat{p}_E = i\hbar\partial/\partial x$  на базі (8.49)–(8.51) призводить до виразу

$$\begin{aligned} \left| \langle mnp | \hat{p}_E | m' n' p' \rangle \right|^2 &= \frac{\hbar^2}{\left(\frac{1}{\kappa_m} + \frac{L}{2}\right)\left(\frac{1}{\kappa_{m'}} + \frac{L}{2}\right)} \times \\ &\times \frac{2k_{xm}^2 k_{xm'}^2}{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^2} \left\{ 1 - (-1)^{m+m'} \delta_{nn'} \delta_{pp'} \right\}, \end{aligned} \quad (8.53)$$

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 східча ста функція  $f_{mnp} = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{mnp})$ , де  $\varepsilon_F$  – енергія Фермі. Після підстановки виразу (8.53) в (8.48) і заміни підсумовування за  $n, n', p, p'$  відповідним інтегруванням для діелектричної функції отримана наступна формула:

$$\begin{aligned} \epsilon(k_\omega) &= 1 + \left(\frac{4}{L}\right)^4 \frac{L}{a_0} \sum_{m=1}^{m_F} \sum_{m'=1}^{m_{\max}} \frac{\{1 - (-1)^{m+m'}\}}{\left(1 + \frac{2}{L\kappa_m}\right)\left(1 + \frac{2}{L\kappa_{m'}}\right)} \times \\ &\times \frac{k_{xm}^2 k_{xm'}^2 (k_F^2 - k_{xm}^2)}{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^3 \{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^2 - k_\omega^4\}}, \end{aligned} \quad (8.54)$$

де  $\hbar k_\omega = \sqrt{2m_e\omega}$ ,  $\hbar k_F = \sqrt{2m_e\varepsilon_F}$ ,  $a_0$  – радіус Бора і

$$m_F = \left[ \frac{Lk_F}{\pi} + \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{k_F}{k_0}\right) \right], \quad m_{\max} = \left[ \frac{Lk_0}{\pi} \right] + 1. \quad (8.55)$$

Квадратні дужки в (8.55) відповідають цілій частині числа (у дужках).

Уведемо уширення рівнів способом, запропонованим у роботі Д. Мерміна [204]. Формальна заміна  $\omega \rightarrow \omega + i/\tau$ , де  $\tau$  – 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 (8.37) вводиться зсув локального хімічного потенціалу  $\delta\mu_e$ , що дає необхідний ступінь вільності для забезпечення виконання рівняння неперервності. По-друге, у праву частину рівняння (8.39) додається член  $-i\hbar\hat{\rho}_1/\tau$ . Потім для спільного розв'язання із уже зміненим рівнянням (8.39) використовується рівняння неперервності. У результаті діелектрична функція стає комплексною функцією, яка пов'язана з початковою діелектричною функцією співвідношеннями

$$\operatorname{Re} \epsilon_1(\omega, \tau) = \operatorname{Re} \epsilon(\omega + i/\tau) - \frac{1}{\omega\tau} \operatorname{Im} \epsilon(\omega + i/\tau), \quad (8.56)$$

$$\operatorname{Im} \epsilon_1(\omega, \tau) = \operatorname{Im} \epsilon(\omega + i/\tau) - \frac{1}{\omega\tau} \left\{ \operatorname{Re} \epsilon(\omega + i/\tau) - 1 \right\}. \quad (8.57)$$

Після підстановки (8.54) в (8.56) і (8.57) отримуємо

$$\operatorname{Re} \epsilon(k_\omega) = 1 + \left(\frac{4}{L}\right)^4 \frac{L}{a_0} F_{\mp}, \quad \operatorname{Im} \epsilon(k_\omega) = \left(\frac{4}{L}\right)^4 \frac{L}{a_0} \frac{\gamma^2}{k_\omega^2} F_{\mp}, \quad (8.58)$$

де  $\gamma = \sqrt{2m_e/\hbar\tau}$  (тут і далі індекс 1 в діелектричній функції опущений),

$$\begin{aligned} F_{\mp} = & \sum_{m=1}^{m_F} \sum_{m'=1}^{m_{\max}} \frac{\{1 - (-1)^{m+m'}\}}{\left(1 + \frac{2}{L\kappa_m}\right)\left(1 + \frac{2}{L\kappa_{m'}}\right)} \times \\ & \times \frac{k_{xm}^2 k_{xm'}^2 (k_F^2 - k_{xm}^2)}{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^3 \{(k_{xm}^2 - k_{xm'}^2)^2 - k_\omega^4\}} \times \\ & \times \frac{(k_{xm'}^2 - k_{xm}^2)^2 \mp k_\omega^4 \mp \gamma^4}{\{(k_{xm'}^2 - k_{xm}^2)^2 - k_\omega^4 + \gamma^4\}^2 + 4k_\omega^4 \gamma^4}. \quad (8.59) \end{aligned}$$

В (8.59) верхній/нижній знак відповідає дійсній/уявній частині  $\epsilon(k_\omega)$ .

Наступний етап – урахування розмірної залежності енергії Фермі. Для цього використаємо розкладання коренів рівняння (8.52) і енергії Фермі  $\varepsilon_F$  за малим параметром  $\alpha = \pi/(Lk_0)$ .

Для урахування тільки першої поправки на кінцеву глибину потенціального ящика в розкладанні для кореня рівняння (8.52) можна обмежитися двома членами:

$$k_{xm}/k_0 = m\alpha - 2m\alpha^2/\pi. \quad (8.60)$$

У правій частині перший з них – розв'язок для нескінченно глибокого ящика, другий – мала поправка. Після підстановки (8.60)

у формулу для енергії Фермі тонкої плівки

$$\frac{\varepsilon_F}{|U_0|} = \frac{k_F^2}{k_0^2} = \frac{1}{m_F} \left( \frac{\nu}{2\pi\alpha} + \sum_{m=1}^{m_F} \frac{k_{xm}^2}{k_0^2} \right),$$

наступного відкидання членів більш високого порядку малості та підсумовування, отримано вираз

$$\frac{k_F^2}{k_0^2} = \frac{\nu}{2\pi m_F \alpha} + \frac{1}{6} (2m_F^2 + 3m_F + 1) \left( 1 - \frac{4}{\pi} \alpha \right) \alpha^2, \quad (8.61)$$

де  $\nu = (4\pi^3/k_0^3)(N/\Omega)$ . Отже, енергія Фермі залежить від товщини плівки не тільки прямо через малий параметр  $\alpha$ , але й побічно за допомогою числа заповнених (повністю або частково) підзон  $m_F$ . Замітимо, що відповідний результат для нескінченно глибокого потенціального ящика відрізняється від формули (8.61) 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  $\alpha$ ) число заповнених підзон збільшується на одиницю  $m \rightarrow m + 1$ , коли досягається значення  $\alpha_{m+1}$ , 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  $(\alpha_m, \alpha_{m+1})$ ,  $m = 2, 3, \dots$  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  $\alpha$ .

Діелектрична функція розраховувалася за формулами (8.58) і (8.59), у яких число заповнених підзон  $m_F$  визначалося в результаті наведеної вище процедури. Величини  $k_{xm}$  і  $k_F$  розраховувалися за формулою (8.60) і (8.61), відповідно. У роботі Вуда і

Ашкрофта було використане значення енергії Фермі для нескінченного металу  $\varepsilon_F^0$  і формула для числа заповнених підзон, що дає правильний результат тільки при досить великій товщині плівки. При  $|U_0| \rightarrow \infty$ ,  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $m_F \rightarrow k_F^0 L/\pi$ , де  $\hbar k_F^0 \equiv \sqrt{2m_e \varepsilon_F^0}$ , формули (8.58) і (8.59) переходять у відповідні формули з роботи [197].

*Коефіцієнт поглинання визначається співвідношенням*

$$\eta(\omega) = \frac{2\omega}{c} \operatorname{Im} \sqrt{\epsilon(\omega)}. \quad (8.62)$$

Він може бути розрахований за допомогою формул (8.45) і (8.46) для дійсної та уявної частин діелектричної функції:

$$\eta = \frac{2\omega}{c} \sqrt{\frac{-\operatorname{Re} \epsilon + \sqrt{(\operatorname{Re} \epsilon)^2 + (\operatorname{Im} \epsilon)^2}}{2}}. \quad (8.63)$$

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  $m'$  – номери підзон, між якими відбувається перехід,  $\hbar\omega_c \equiv \pi^2 \hbar / (2m_e L^2)$ . Практично цікавим є інтервал частот, що 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.

### 8.5.3. Розрахунки фотопровідності і поглинання

На рис. 8.15 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 проявляються лише переходи між підзонами з номерами  $m, m' \leq m_F$ . У тонких плівках число підзон, заповнених електронами повністю або частково, невелике і становить  $m_F \approx 2L/\lambda_F^0$ , 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  $\tau \simeq l/v_F$ , де  $v_F$

швидкість електронів на поверхні Фермі. Для оцінки використаємо значення  $\varepsilon_F^0 \simeq 11$  eV 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 [90])). Відзначимо, що результати наших розрахунків виявилися малочутливими до зміни значення  $\tau$  в межах порядку величини.

З рис. 8.15 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 піки взагалі зникають.

Лворуч від максимуму функції  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  розташовані піки, що відповідають переходам між сусідніми підзонами  $m'$  і  $m = m' - 1$ . Їхня висота росте пропорційно  $\omega$  аж до максимального значення, що досягається на частоті  $\omega_{\text{max}} \simeq \omega_c(2m_F - 1)$ . Ця частота відповідає переходу між підзонами  $m = m_F - 1$  і  $m' = m_F$ . Для  $\omega > \omega_{\text{max}}$  функція  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  швидко убуває.

Рис. 8.15 демонструє, що зі зменшенням товщини плівки розбіжність між результатами розрахунків за формулою (8.59) і результатами теорії Вуда і Ашкрофта зростає і стає досить значною. Причини такої розбіжності полягають у тому, що у виразі (8.59) врахована залежність рівня Фермі  $k_F(L)$  від товщини плівки, а також точно підраховується число заповнених підзон  $m_F$ . Попередній спосіб підрахунку  $m_F$  давав погрішність  $\pm 1$ , що для плівок з  $L \simeq \lambda_F$  призводить до втрати ряду ефектів.

На рис. 8.16 наведені розрахункові частотні залежності коефіцієнта пропускання тонких плівок Au і Ag різної товщини в порівнянні з експериментальними даними. Коефіцієнт пропускання (Transperance):

$$\text{TR} \equiv I/I_0 = \exp(-\eta L), \tag{8.64}$$

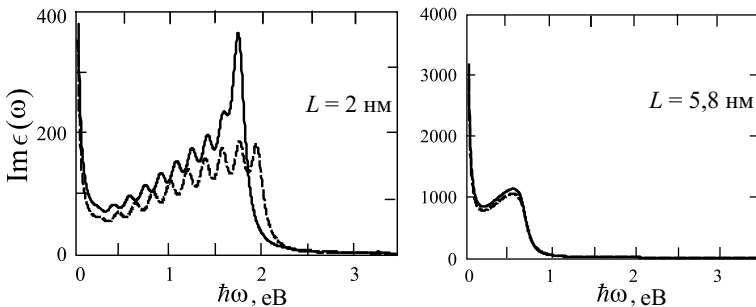


Рис. 8.15. Частотні залежності уявної частини діелектричної функції плівок Al різної товщини, розраховані за формулою (8.59) (суцільні лінії) [203]. Пунктирні криві – розрахунок за формулами з статті Вуда і Ашкрофта

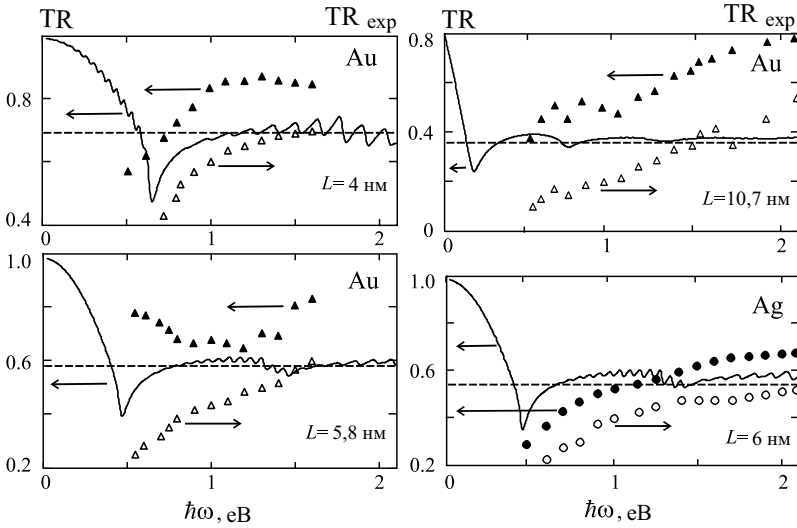


Рис. 8.16. Частотні залежності TR коефіцієнта пропускання плівок Au і Ag різної товщини, розраховані за (8.63) і (8.64) (суцільні лінії) [203]. Експериментальні дані для Au і Ag плівок – права вертикальна вісь і перераховані для порівняння з розрахунками – ліва вісь

де  $I_0$  і  $I$  інтенсивності хвилі до і після проходження. Коефіцієнт поглинання  $\eta$  визначається функціями  $\text{Im}\epsilon(\omega)$  і  $\text{Re}\epsilon(\omega)$  у відповідності з (8.63). Ці функції поведуться по-різному при зміні частоти (див. рис. 8.17).

На відміну від  $\text{Im}\epsilon(\omega)$ , функція  $\text{Re}\epsilon(\omega)$  має не тільки яскраво виражені резонансні максимуми, але й мінімуми, які відображають

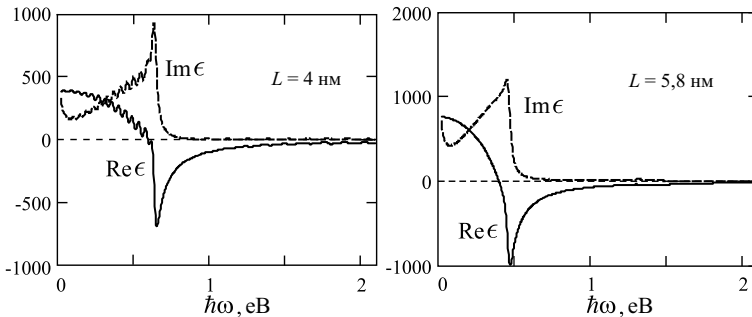


Рис. 8.17. Частотні залежності дійсної й уявної частин діелектричної функції плівок Au, розраховані за (8.58) і (8.59) [203]

ться зворотними піками. Висота і тих, і інших спочатку збільшується з ростом частоти, так що зрештою один із зворотних піків перетинає вісь абсцис, і  $\text{Re } \epsilon(\omega)$  стає негативною (на відміну від  $\text{Im } \epsilon(\omega)$ , що завжди позитивна за знаком). Мінімальне значення коефіцієнта пропускання відповідає мінімуму  $\text{Re } \epsilon(\omega)$ , що досягається при  $\omega_{\text{max}} = \omega_c(2m_F - 1)$ .

На частотах  $\omega > \omega_{\text{min}}$  коефіцієнт поглинання визначається в'яжково дійсною частиною діелектричної функції

$$\eta \approx (2\omega/c)\sqrt{|\text{Re } \epsilon|}.$$

Легко перевірити, що з ростом частоти коефіцієнт поглинання наближається до деякого постійного значення. Таку ж тенденцію має коефіцієнт пропускання TR. Це добре помітно на рис. 8.16. На тлі монотонного підйому чітко розрізняються піки, пов'язані з переходами між далекими підзонами. Так, перехід  $m_F - 3 \rightarrow m_F$  спостерігається при  $\hbar\omega \approx 1,7$  еВ. Цікаво, що такі піки відсутні на рис. 8.17. Експонента в (8.64) є своєрідним «підсилювачем» невеликих варіацій  $\text{Re } \epsilon(\omega)$ , 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. При усередненні піки згладжуються і зникають. Узгодження між розрахунковими й експериментальними кривими на рис. 8.16 можна визнати задовільним.

Спроби відтворити експериментальні залежності  $\text{TR}(\omega)$  для плівок Pb і Au в області частот  $(100, 500) \text{ см}^{-1}$ , а також плівок Pb на частоті  $1000$  і  $5000 \text{ см}^{-1}$  дали мінорний результат. Розрахункові значення в 2–3 рази перевищили обмірювані величини. Очевидно, що в умовах цих експериментів плівки були не суцільними, а гранульованими.

## **Розділ 9.**

# **Композити і низькорозмірні системи у магнітних полях**

### **9.1. Гранульовані магнітні матеріали**

Сучасна технологія відкрила можливості синтезу складних композиційних матеріалів і сполук, що характеризуються гетерогенною, багатофазною структурою або значною неоднорідністю фізичних властивостей на мікроскопічному рівні (гранульовані композити, багат шарові структури, синтетичні перовскіти на основі оксидів мангану – манганіти). У таких матеріалів відносний магнітоопір (МО) може сягати десятків тисяч відсотків у сильних магнітних полях. Значення МО у багатофазних гетерогенних матеріалів настільки великі, що було спеціально введено термін «гігантський магнітоопір» (ГМО).

Механізми, що обумовлюють виникнення ГМО, інші, ніж у простих провідників і значно складніші. Залежно від типу матеріалу його магнітоопір пов'язують або з розсіюванням поляризованих носіїв заряду на структурних неоднорідностях провідника, або з тунелюванням поляризованих електронів через непровідні ділянки композита, або зі зміною провідних властивостей усього матеріалу (перехід ізолятор-метал).

Усі ці матеріали, а також механізми, що відповідають за появу ГМО, нині активно досліджуються, оскільки МО надзвичайно привабливий для практичного використання й інтерес до вивче-

ння цього явища підтримується новими варіантами застосування МО у техніці. Найбільш традиційні напрямки використання матеріалів з МО – це виготовлення головок для зчитування інформації з магнітних носіїв, створення носіїв інформації, виробництво надчутливих датчиків магнітного поля і температури тощо.

### 9.1.1. Манганіти металу

*Магнітоопір* або *магніторезистивний ефект* – це зміна електричного опору матеріалів під дією зовнішнього магнітного поля. У металів, металічних сплавів та напівпровідників причина магніторезистивного ефекту полягає у скривленні траєкторії носіїв струму в магнітному полі. Очевидно, що з цієї причини для гомогенних провідників значимою є взаємно перпендикулярна орієнтація електричного струму і магнітного поля. На практиці зазвичай оперують поняттям «відносний магнітоопір»:

$$\Delta\rho/\rho = [R(H)/R(0) - 1]. \quad (9.1)$$

де  $R(H)$  – опір у фіксованому полі  $H$ ;  $R(0)$  – опір при  $H = 0$ .

У однорідних металах та сплавах відносна зміна електроопору при  $T = 300$  К складає  $0,01 \dots 0,1$  % у полях  $H = 0,8$  МА/м. Зазвичай, значення магнітоопору позитивне, тобто збільшення магнітного поля призводить до зростання електроопору.

**Магнітні властивості манганітів лантану зі структурою перовскіта.** Перовскітами (від назви мінералу перовскіта,  $\text{CaTiO}_3$ ) називають сполуки класу складних оксидів, галогенідів і сульфідів. Загальна хімічна формула перовскітів має вигляд  $A_m B_n X_p$ , де  $A$  і  $B$  – атоми металу,  $X$  –  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ . У випадку оксидів можливі перовскіти сполук  $A^+B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$  та  $A^{3+}B^{3+}O_3$ .

Найбільш повно у плані МО досліджено перовскіти на основі оксидів мангану. Класичною сполукою такого типу є манганіт лантану. Магнітна структура  $\text{LaMnO}_3$  являє собою антиферромагнітну ґратку, що складається з феромагнітних шарів іонів  $Mn$  у площині (100). Площини (100) чергуються і кожна з них має протилежну орієнтацію спінів (рис. 9.1, а). Вісь  $z$  – це напрям вектора антиферромагнетизму, а магнітні моменти розташовані у площині  $xy$ . Температура Нееля  $T_N$  для  $\text{LaMnO}_3$  дорівнює 141 К.

Заміна тривалентних іонів  $La$  у діелектрику  $\text{LaMnO}_3$  двовалентними йонами  $Ca$ ,  $Ba$  і  $Sr$  призводить до того, що тривалентні йони марганцю стають чотиривалентними –  $Mn^{4+}$ . Подвійна обмінна взаємодія між  $Mn^{3+}$  і  $Mn^{4+}$  призводить до появи феромагнітного упорядкування в матеріалі. Намагніченість насичення в сплавах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  досягає максимуму за концентрації  $Ca \sim 30$  % ат. При вмісті  $Ca$  близько 50 % ат. феромагнетизм знову

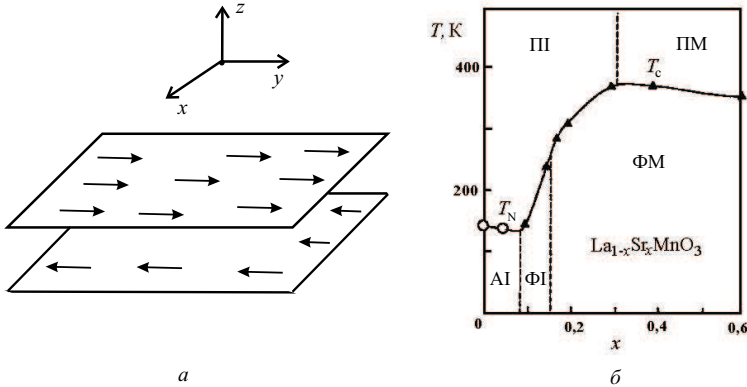


Рис. 9.1. *a* – Схема розташування магнітних моментів у антиферромагнітній ґратці сплаву  $\text{LaMnO}_3$ . *б* – Фазова діаграма  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ : AI – антиферромагнітний ізолятор; ФІ – феромагнітний ізолятор; ПІ – парамагнітний ізолятор; ПМ – парамагнітний метал

знижає, оскільки манганіт кальцію  $\text{CaMnO}_3$  є антиферромагнетиком. Характерно, що нижче температури Кюрі  $T_c$  «напівзаміщені» манганіти виявляють металічну провідність, незважаючи на висхідні діелектричні властивості [212].

У ненасичених сплавах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  встановлюється двофазний феро- і антиферромагнітний стан. За малих концентрацій Ca (30 % ат.) у сполуці зароджуються феромагнітні області розміром 8...10 нм, розділені антиферромагнітною фазою, причому опір феромагнітних областей набагато менший, ніж опір антиферромагнітних. Зі зміною концентрації легувального елемента змінюється не лише магнітне впорядкування, але й тип провідності.

На рис. 9.1, б наведено фазову діаграму манганіту лантану, в якому здійснюється заміщення лантану стронцієм. Для кераміки  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $x < 0,1$  і температур, нижчих температури Нееля ( $T_N$ ), матеріал являє собою антиферромагнітний ізолятор, а вище  $T_N$  – парамагнітний ізолятор. При  $0,1 < x < 0,15$  у низькотемпературній області матеріал стає феромагнітним, але залишається ізолятором і лише за концентрації стронцію  $> 0,15$  матеріал нижче від температури Кюрі є феромагнетиком з металічною провідністю. Характерно також, що вище від температури Кюрі матеріал залишається ізолятором до  $x = 0,3$ .

Постає питання: як і чому виникають феромагнітні області. Відомо два механізми зворотного поділу магнітних фаз: електронний, що утворюється на «заморожених», фіксованих домішках, і магніто-домішковий, що формується шляхом дифузії домішкових атомів. Обидва процеси формування феромагнітної фази пов'язані

ні між собою тим, що феромагнітне впорядкування ймовірніше для носіїв заряду, порівняно з антиферомагнітним. Носії заряду прагнуть забезпечити формування феромагнітного впорядкування магнітних моментів. Для встановлення феромагнітного впорядкування у всьому кристалі необхідна досить висока концентрація носіїв заряду – висока концентрація домішок (рис. 9.1, б). Якщо ж вона недостатня, то всі носії можуть розміститися в окремих областях кристала і тоді у кожній такій області виникає феромагнітне впорядкування. При цьому інша частина кристала залишається антиферомагнітною та непровідною або слабопровідною.

Електронні носії, зосереджені у місцях утворення феромагнітного впорядкування, створюють навколо себе заряд позитивних йонів, які рівномірно розподілені по об'єму області. Внаслідок цього з'являються сильні кулоновські поля, що прагнуть перемішати області з феромагнітною й антиферомагнітною фазами і знизити кулонівську енергію системи. За відносно невисокої концентрації носіїв високопровідні феромагнітні області утворюють кластери, які не стикаються між собою і знаходяться всередині ізолюючої матриці (рис. 9.2, а). Внаслідок розділення кластерів ізолюючими шарами, кристал у цілому при  $T = 0$  є ізолятором (без врахування струмів, що виникають у результаті тунелювання між провідними кластерами).

Зі зростанням концентрації носіїв при легуванні об'єм феромагнітної фази збільшується і з деякої критичної концентрації  $x$ , феромагнітні кластери починають торкатися один одного, тобто настає перколяція феромагнітних областей, які складаються з електронної рідини. Тим самим здійснюється концентраційний перехід ізолятор - метал. При подальшому зростанні концентрації електронних носіїв феромагнітна область із багатозв'язаної

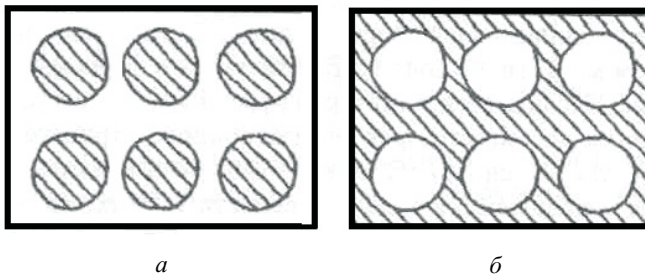


Рис. 9.2. Двофазний стан виродженого антиферомагнітного напівпровідника: а – провідна феромагнітна фаза у вигляді кластерів, оточена непровідною антиферомагнітною фазою; б – непровідна антиферомагнітна фаза, оточена провідною феромагнітною фазою

перетворюється на монозв'язану, тобто антиферромагнітна фаза являє собою ізольовані області усередині ферромагнітної матриці (рис. 9.2, б). Нарешті, за ще вищої концентрації носіїв весь об'єм кристала стає ферромагнітним.

Такий поділ фаз здійснюється у сильнолегованих антиферромагнітних напівпровідниках EuSe і EuTe. Зокрема, для EuSe за середньої концентрації електронів менш як  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  основна частина об'єму кристала при  $T < 5 \text{ К}$  антиферромагнітна і всі електрони зосереджені в ізольованих «краплинах». Питомий електричний опір такого зразка перевищує  $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Накладання зовнішнього магнітного поля  $H = 0,8 \text{ МА/м}$  на матеріал призводить до зниження електроопору на 8...9 порядків. Таке різке зменшення електроопору відбувається внаслідок переходу під дією магнітного поля всього кристала у ферромагнітний стан. В області температур ( $T < 5 \text{ К}$ ) спостерігається гігантський ефект магнітоопору, причому досягається рекорд ізотропного від'ємного магнітоопору, коли  $\Delta\rho/\rho_0 \sim -10^{11} \%$ .

**Електро- та магнітоопір манганітів лантану.** З погляду електропровідності система  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  при  $x < 0,2$  поводить ся як невироджений напівпровідник з  $\rho = 10^3 \dots 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  при  $T = 0 \text{ К}$ . Якщо  $0,2 < x < 0,5$  сплав є виродженим напівпровідником з електроопором  $\rho = 10^{-2} \dots 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Характерною рисою залежності  $\rho(T)$  такого роду матеріалів є наявність піка в районі температури Кюрі при  $H = 0$ . В околиці  $T_c$  відбувається утворення суцільних ферромагнітних протяжних областей з металічною провідністю та спостерігається негативний гігантський магнітоопір, що сягає 90 % у полі 12 МА/м (рис. 9.3, а).

Великий магнітоопір виявлено у монокристалах  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ . Типові криві  $\rho(T)$  наведено на рис. 9.3, б. Накладання магнітного поля  $H = 4,8 \text{ МА/м}$  призводить до зменшення при  $T = 320 \text{ К}$  від  $12 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  до  $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Магнітоопір  $\rho_0$  може сягати значень 20...30 % і більше.

Для підсилення чутливості магнітоопору до магнітних полів, виготовлялись містки із лантан-стронцієвого манганіту ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ) розміром менш як 100 нм і завдовжки 200 нм. При цьому величина магнітоопору становить 9 % у полях 80 кА/м при 77 К. Отже зменшення кластерів провідної фази та розмірів містків непровідної фази сприяє підвищенню чутливості таких структур до магнітного поля. Крім великих магнітних полів, необхідних для прояву ГМО недовліком є й досить вузький інтервал температур, у якому реалізується гігантський магнітоопір, а також серйозні вимоги до дотримання технології одержання манганітів, яка досить складна і багатоступенева.

У практичному плані перспективними є плівки манганітів лантану. Однак, властивості плівок істотно залежать від технології виготовлення. Для підвищення чутливості в області слабких полів

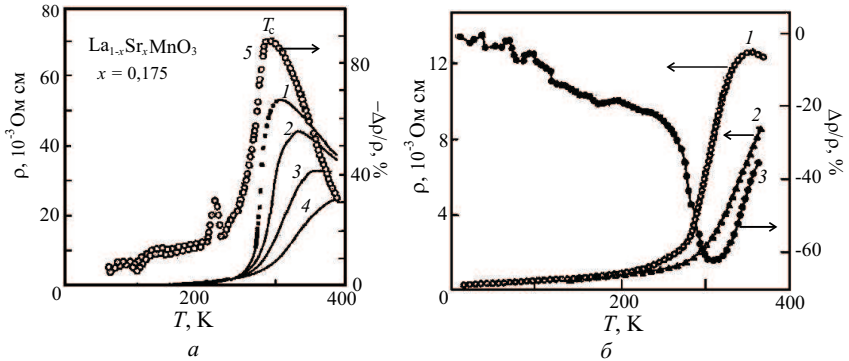


Рис. 9.3. *a* – Температурна залежність електроопору кристала  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,175$ ) у магнітному полі  $H$ , МА/м: 1 – 0, 2 – 24, 3 – 64, 4 – 120; 5 – значення магнітоопору при 1,3 МА/м. *б* – Температурна залежність електроопору (1 – при  $H = 0$  та 2 – при  $H = 4,8$  МА/м) і магнітоопору (3) для кристала  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Негативне значення магнітоопору при  $T = T_c$

у праці пропонується використовувати плівки манганіту в двофазному феро- і антиферомагнітному стані, коли високопровідні феромагнітні площадки відділені одна від одної ізолювальними прошарками. Ймовірність тунелювання між такими площадками через антиферомагнітний бар'єр має різко зростати навіть у слабких магнітних полях.

### 9.1.2. Особливості гранульованих матеріалів

Гранульованими магнітними матеріалами називають тверді тіла, що містять феромагнітні гранули, розміщені у немагнітному середовищі (матриці), яке може бути як ізолятором, так і провідником. Гранульовані матеріали мають складну структуру нанометрового масштабу (розміри гранул становлять 2...70 нм). Змінюючи розмір гранул, можна маніпулювати фізичними властивостями гранульованих матеріалів і при цьому змінювати їх настільки значно, що з'являються можливості не лише вивчати різноманітні фізичні явища, але й використовувати ці матеріали в сучасній техніці. Розмір гранул контролюється умовами формування та об'ємною часткою металу ( $x$ ), що може змінюватися від 0 до 1.

Якщо матриця гранульованого матеріалу є діелектриком ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  та ін.), то такі матеріали називають *гранульованими композитами* або *керметами* (cermet). Для композитів з малою величиною  $x$  металічні гранули електрично ізолювані одна від

одної в об'ємі матриці, і тому такі середовища близькі за своїми електричними властивостями до ізоляторів. Провідність у таких композитах здійснюється переважно за рахунок тунелювання електронів між металічними гранулами або внаслідок стрибкової провідності локалізованими станами у діелектричній матриці.

З погляду магнетизму всі гранули у композиті є однодоменними, а оскільки вони мають кристалічну структуру і характеризуються кристалографічною анізотропією, то виявляють при цьому висококоерцитивні властивості. З іншого боку, для сплавів з великою величиною  $x$ , із металічних гранул формується своєрідна суцільна «сітка», уздовж якої здійснюється металічна провідність. Разом з виникненням металічної провідності гранули починають магнітно взаємодіяти одна з одною і, отже, формуються магнітом'які властивості композита.

Протяжна провідна «сітка» і магнітна замкнута структура виникають у композитах при досягненні перколяційної межі (порогу протікання)  $x_p$ . *Поріг протікання* – це така об'ємна частка металічної фази в композиті, за якої формується кінцева «мережа» з металічних гранул у всьому об'ємі зразка, тобто, утворюються суцільні канали з металічною провідністю. Для великої кількості гранульованих композитів величина  $x_p$  лежить у межах 0,5...0,6. Для більшості металів (Fe, Au, Co, Cu), розмір гранул знаходиться в межах 1...70 нм. За таких розмірів гранули стають однодоменними і можливий їх перехід у суперпарамагнітний стан.

Гранульовані системи можна отримати різними методами осадження, однак йонне розпилення є найбільш універсальним методом. Важливою особливістю формування гранульованих композитів є обмежена кількість пар метал-метал і метал-ізолятор, у яких можливе одержання гетерогенної структури. Обов'язкова умова формування гранульованої структури – незмочуванність і нерозчинність одного компонента в іншому. Тобто, поверхнева енергія металічної (феромагнітної) фази має бути більшою, ніж поверхнева енергія матеріалу матриці (діелектрик або парамагнітний метал), і набагато більшою, ніж енергія взаємодії компонентів між собою. Якщо ці умови витримуються, то в процесі формування плівки атоми металу, що осаджуються, будуть збиратися у гранули, розміри яких визначаються умовами одержання. Фаза діелектрика також буде формуватися окремо від металічної фази. У результаті утвориться матеріал, у якому обидві фази не змішані, а розміри кожного конкретного включення не перевищують 2...70 нм.

Щільність металічних включень, як правило, сильно відрізняється від щільності діелектричної матриці, що їх оточує, тому об'ємна частка металу може сильно відрізнятися від концентрації, вираженої в атомних відсотках. Наприклад,  $\text{Fe}_{50}(\text{SiO}_2)_{50}$  в атом-

них відсотках еквівалентно  $\text{Fe}_{21}(\text{SiO}_2)_{79}$  в об'ємних відсотках.

**Однодоменні частки і суперпарамагнетизм.** Для ультрамалих магнітних часток існує критичний розмір, нижче якого у гранулах може існувати лише один домен, навіть у нульовому магнітному полі. Для Fe, Ni і Co критичний розмір гранулу залежить від форми і не перевищує кількох десятків нанометрів. Магнітна вісь однодоменної частинки визначається енергією магнітної анізотропії ( $W_a V$ ), де  $W_a$  – загальна енергія магнітної анізотропії на одиницю об'єму і  $V$  – об'єм частинки. За низьких температур орієнтація осей намагніченості однодоменних гранул випадкова і «заморожена». Це призводить до нульової намагніченості гранульованого матеріалу. Під дією зовнішніх магнітних полів усі магнітні осі, які дають внесок у намагніченість насичення ( $M_s$ ), будуть повертатися.

Коли зовнішнє магнітне поле зменшується до нуля, то зразок має залишкову намагніченість ( $M_r$ ), яка у загальному випадку дорівнює половині намагніченості насичення ( $M_r = M_s/2$ ), оскільки осі намагніченості випадковим чином орієнтовані у півсфері і  $\langle \cos \theta \rangle = 1/2$ . Тут  $\theta$  – тілесний кут, у якому орієнтовані магнітні моменти гранул, а усереднення проведене у межах всієї півсфери.

Експериментальні дані для гранульованої системи  $\text{Fe}_{60}(\text{SiO}_2)_{40}$  наведено на рис. 9.4, а. При  $T = 0$  залишкова намагніченість  $M_r$  дійсно становить половину від  $M_s$ . Подібні результати характерні для гранульованих структур з добре відокремленими феромагнітними частинками, розміри яких не перевищують кількох десятків нанометрів, і випадковим розподілом осей легкого намагнічування.

За істотно більших температур ( $W_a V \ll k_B T$ ) бар'єри, обумовлені енергією магнітної анізотропії однодоменних частинок, можна подолати за рахунок теплової енергії. Тоді у матеріалі виникає суперпарамагнітний стан. У найпростішому випадку суперпарамагнітну релаксацію в нульовому магнітному полі можна описати законом Ареніуса

$$\tau = \tau_0 \exp[W_a V / k_B T], \quad (9.2)$$

де  $k_B$  – стала Больцмана;  $\tau_0$  – характеристичний час;  $T$  – абсолютна температура.

Дві особливості, що визначаються експериментально, можуть вказувати на формування суперпарамагнітного стану. По-перше, це відсутність магнітного гістерезису, по-друге, залежність сумарної намагніченості від температури і зовнішнього магнітного поля, як від  $\mu H / k_B T$ , де  $\mu$  – магнітний момент гранули;  $H$  – напруженість магнітного поля. Це означає, що криві намагнічування, виміряні за різних температур і перебудовані в координатах  $H/T$ , мають збігатися. Суперпарамагнітний стан може також спостерігатися при використанні методів, що дають змогу фіксувати

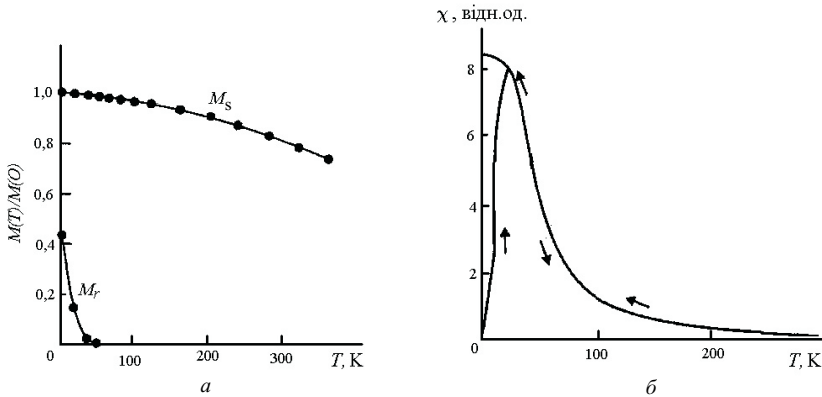


Рис. 9.4. *a* – Температурна залежність нормалізованої намагніченості насичення ( $M_s$ ) при 4 МА/м і залишкової намагніченості ( $M_r$ ) для гранульованої системи  $\text{Fe}_{60}(\text{SO}_2)_{40}$ . *б* – Типова залежність магнітної сприйнятливості від температури, отримана при охолодженні у нульовому магнітному полі і при охолодженні у полі  $H = 4$  МА/м

вимірюваний час і за температур, вищих від температури блокування ( $T_B$ ), яка записується у вигляді

$$T_B = \frac{W_a V}{k_B [\ln(\tau_i / \tau_0)]}. \quad (9.3)$$

Суперпарамагнетизм і пов'язане з ним явище блокування можуть спостерігатися у магнітних гранульованих матеріалах за допомогою кількох методів. Шляхом вимірювання намагніченості та сприйнятливості можна визначити  $T_{B1}$  (9.3), що відповідає температурі, при якій залишкова намагніченість зменшується до нуля (рис. 9.4, *a*), або температурі, що відповідає максимуму сприйнятливості при охолодженні в нульовому або малому магнітному полі (рис. 9.4, *б*). Зазначимо, що час  $\tau_1$  при таких вимірюваннях є значним. Використовуючи мессбауерівську спектроскопію, величину  $T_{B2}$  можна визначити як температуру, за якої спостерігається поява взаємодії надтонкого магнітного поля.

Нижче  $T_B$  коерцитивна сила однодомених частинок значно більша, ніж у об'ємному матеріалі. Температурна залежність коерцитивної сили визначається суперпарамагнітною релаксацією, і це призводить до залежності:

$$H_c = H_c(0)(1 - \sqrt{T/T_B}). \quad (9.4)$$

Така температурна залежність, пропорційна  $T^{1/2}$ , спостерігається для багатьох гранульованих зразків. Вище  $T_B$  у суперпара-

магнітному стані крива намагнічування  $M(H)$  невзаємодіючих і однорідних за розмірами частинок описується функцією Ланжевена

$$M = x_v M_s \coth \left( \frac{\mu H}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu H} \right), \quad (9.5)$$

де  $x_v$  – об'ємна частка магнітних часток;  $\mu M_s V$  – магнітний момент частинки об'єму  $V$ ;  $H$  – напруженість зовнішнього магнітного поля.

Інша характерна риса гранульованих магнітних систем – це магнітна сприйнятливність ( $\chi$ ) і її температурна залежність:

$$\chi = \frac{M_s^2(T)}{T - T_0}. \quad (9.6)$$

Із рівняння (9.6) випливає, що як  $M_s(T)$ , так і  $1/\chi$ , нелінійно залежать від  $T$ , що узгоджується з експериментом. Величина  $T_0$  може бути визначена при побудові залежності  $1/\chi$  від  $T$ , як температура, за якої  $1/\chi$  зменшується до нуля. Знаючи значення  $T_0$  для зразків, можна визначити температурну залежність спонтанної намагніченості феромагнітних частинок  $M_s(T)$ .

**Коерцитивна сила гранульованих систем.** У разі, коли об'ємна частка металічних гранул незначна (тобто, до порогу протікання), система проявляє суперпарамагнітні властивості. Підвищення об'ємної частки металічної фази і, відповідно, перехід за поріг протікання призводять до появи феромагнітних властивостей матеріалу.

На рис. 9.5 наведено концентраційну залежність коерцитивної сили гранульованих плівок Fe-SiO<sub>2</sub>, отриманих напленням при 300 К. Максимальні зміни  $H$  спостерігаються при 2 К. При наближенні до перколяційного порога (протікання) ( $x_v < x_p$ , але  $x_v \rightarrow x_p$ ) проявляється гігантське зростання  $H_c$ , що сягає максимуму при 200 кА/м. При подальшому збільшенні  $x_v$  коерцитивна сила різко зменшується до значень  $H_c = 4$  кА/м, які порівнянні з величиною для звичайного напленого Fe. Величина  $H_c$  залишається незмінною при збільшенні  $x_v$  від 60 до 100 %. За таких значень об'ємної частки металу в матеріалі сформується провідна мережа, і магнітні властивості такої системи аналогічні властивостям суцільної плівки. Різке збільшення коерцитивної сили в області  $(0,2 \dots 0,5)x_v$  обумовлене збільшенням розмірів феромагнітних гранул.

**Електричні властивості і магнітоопір гранульованих композитів метал-діелектрик.** У багатьох гранульованих композитів (Co-Al-O, Co-Si-O, Fe-Hf-O, Fe-Mg-F, Ni-Si-O) при 300 К спостерігається ГМО, що сягає 8 % у полях 0,8 МА/м. Питомий електричний опір ( $\rho$ ) гранульованих композитів монотонно зростає зі

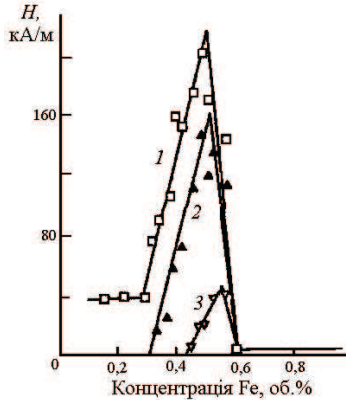


Рис. 9.5. Концентраційна залежність коерцитивної сили, виміряна при 2 К (1), 77 К (2) і 300 К (3) у гранульованих плівках системи Fe-SiO<sub>2</sub>

збільшенням частки діелектрика, причому зі зміною цієї частки від 0 до 1 опір збільшується на кілька порядків. У концентраційній області до порога протікання (коли гранули ще не контактують між собою) зміна опору носить експоненційний характер. При великій частці металічної фази (за порогом протікання) гранули формують провідну суцільну мережу і провідність матеріалу в цілому є металічною.

Теоретично у реальних гранульованих композитів можливі: стрибова провідність, подібна провідності у аморфних напівпровідниках, провідність за рахунок тунелювання електронів між металічними гранулами і, нарешті, напівпровідникова провідність, яка реалізується у звичайних кристалічних напівпровідниках.

Для визначення конкретного механізму електропереносу перебудовують температурну залежність опору в координатах, що дають змогу «спрямити» отримані дані. Відомо, що стрибова провідність дає залежність  $\log \rho \sim T^{-1/4}$ , тунельна –  $\log \rho \sim T^{-1/2}$  і напівпровідникова –  $\log \rho \sim T^{-1}$ . Випрямлення залежності у певних координатах вказує на механізм електропровідності, що реалізований у даному матеріалі. На рис. 9.6 наведено результати перебудовування залежності  $\rho(T)$  в зазначених координатах. Очевидно, що для даного композиту Co-Al-O домінує тунельна провідність, оскільки залежність спрямляється у координатах  $\log \rho \sim T^{-1/2}$ .

Вперше залежність  $\log \rho \sim T^{-1/2}$  була запропонована П. Шенгом для опису провідності у гранульованих середовищах з врахуванням тунелювання і термічно активованих процесів. Електрони провідності у системі провідних гранул, розділених діелектри-

чними бар'єрами, можуть проходити крізь матеріал, здійснюючи незначне електроперенесення, за допомогою тунелювання між гранулами. Тунельна провідність пропорційна

$$\exp \left\{ -\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m^*U} \right\}, \quad (9.7)$$

де  $m^*$  – ефективна маса електрона;  $U$  – ефективна висота бар'єра;  $s$  – ширина бар'єра.

Розглядаючи опір гранульованих композитів, коли розмір гранул становить кілька нанометрів, необхідно брати до уваги зміну заряду гранул, яка відбувається при тунелюванні електрона із гранули або до неї. Зміна заряду гранули (порушення її електронейтральності) призводить до того, що її кулонівська енергія зростає. П. Шенг розглядав модель, за якою електрони, збуджені збільшенням кулонівської енергії, можуть термічно генеруватися настільки, що стає можливим наступний акт тунелювання. Припускалось, що електрони, збуджуючись до такого стану, здатні подолати кулонівську енергію гранули. Ймовірність, пов'язана з цим процесом, пропорційна кулонівській енергії і температурі. Із врахуванням цих двох процесів електроопір можна записати у вигляді

$$\rho = \rho_0 \exp \left\{ 2\sqrt{\frac{A}{k_B T}} \right\}, \quad (9.8)$$

де  $A = E_C(2s/\hbar)\sqrt{2m^*U}$  – енергія активації тунелювання,  $E_C = e^2/2C$  – кулонівська енергія гранули ( $C$  – ємність гранули), що зростає при тунелюванні (див. розд. 7).

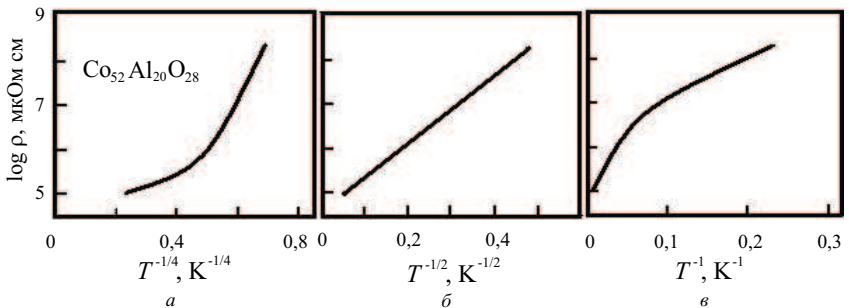


Рис. 9.6. Температурна залежність питомого електроопору у гранульованому композиті

Вираз (9.8) зручно використовувати для аналізу експериментальних даних у вигляді:

$$\ln \rho = 2\sqrt{\frac{A}{k_B T}} + \text{const.}$$

Якщо розглянути дві феромагнітні гранули, розділені діелектричним бар'єром, то перенесення електрона з однієї гранули у іншу здійснюватиметься лише за рахунок тунельного ефекту. У такій системі метал-діелектрик-метал електрон з певним спіновим станом може тунелювати через бар'єр лише у такий самий спіновий стан. Ймовірність тунелювання електрона у стан із протилежним спіном дорівнює нулю. Це означає, що інтенсивність тунелювання, а отже, й сила тунельного струму залежать від відносної орієнтації магнітних моментів гранул. Для гранульованих композитів з неметалічною провідністю (гранули ізольовані у матриці) і суперпарамагнітними властивостями (магнітні моменти гранул орієнтовані випадковим чином) за відсутності зовнішнього магнітного поля сила тунельного струму є незначною. Збільшення магнітного поля призводить до того, що магнітні моменти гранул стають рівнобіжними, а отже, росте сила тунельного струму і, відповідно, провідність матеріалу.

Магнітоопір гранульованих композитів пропорційний квадрату намагніченості  $\Delta\rho/\rho_0 \propto (M/M_s)^2$ , де  $\Delta\rho/\rho_0 \propto (M/M_s - \text{намагніченість насичення})^2$ . На рис. 9.7 наведено залежність  $\rho$  і  $(M/M_s)^2$  від напруженості зовнішнього магнітного поля. Така сама залежність може бути отримана і виходячи з простих фізичних міркувань. Зміна при збільшенні напруженості магнітного поля обумовлена спін-залежним тунелюванням. Тунельний струм, а значить і магнітоопір, пропорційні відносному куту між векторами намагніченості гранул, які беруть участь у тунелюванні, тобто

$$\rho - \rho_s \approx 1 - \cos \theta_{12},$$

де  $\theta_{12}$  – кут між векторами намагніченості, що є функцією магнітного поля  $H$ ;  $\rho_s$  – це електроопір при  $\theta_{12} = 0$ .

У випадку великого ансамблю бар'єрів, як це реалізовано в реальному композиті, необхідно зробити усереднення і тоді можна одержати такий вираз:

$$\rho - \rho_s \approx 1 - \langle \cos \theta_i \rangle_i^2 = 1 - (M/M_s)^2, \quad (9.9)$$

де  $\rho_s$  – опір при практично паралельній орієнтації магнітних моментів гранул. Усереднення  $\langle \dots \rangle_i$  проведено для усіх гранул ансамблю.

Вираз (9.9) показує, що зміни, пов'язані з присутністю магнітного поля, обумовлені «стягуванням» магнітних моментів до

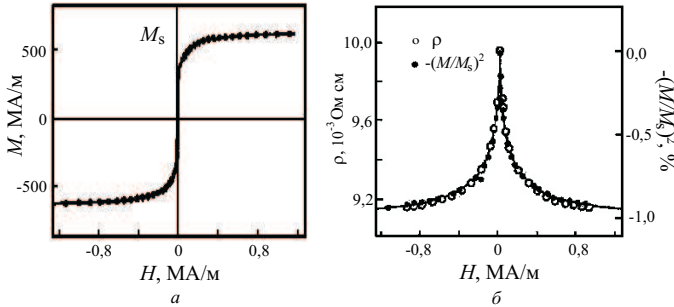


Рис. 9.7. Залежність намагнічування (а), магнітоопору і квадрату зведеної намагніченості (б) від магнітного поля в гранульованому композиті  $\text{Co}_{52}\text{Al}_{20}\text{O}_{28}$ , виміряні при кімнатній температурі

одного напрямку, що пропорційно квадрату середньої намагніченості. Експериментально отриманий збіг залежностей  $\rho$  і  $(M/M_s)^2$  від напруженості магнітного поля підтверджує тунельну природу ГМО у гранульованих матеріалах.

**Магнітоопір, обумовлений спін-залежним тунелюванням.** Гранульовані композиційні матеріали (кермети) мають досить великі значення магнітоопору у зовнішньому магнітному полі  $H > > 1$  MA/м. Одним з альтернативних варіантів використання переваг спін-залежного тунелювання є застосування тунельних контактних переходів, що являють собою два тонких (кілька нанометрів) металічних шари, розділених діелектриком порівнянної товщини. Тунельні контактні переходи мають високу чутливість до зовнішніх магнітних полів. Головною проблемою таких переходів є технологічні труднощі, пов'язані з виготовленням точкових ізолюючих бар'єрів.

Певний інтерес становлять структури, що є варіантом комбінацій властивостей звичайних багатошарових структур і керметів. Такі півки виготовляються розпиленням двох різних мішеней, наприклад, металічної (Co, Fe) і оксидної ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Товщина металічного шару добирається таким чином, щоб суцільна півка не могла сформуватися. Крім того, добирається така пара метал-діелектрик, щоб поверхнева енергія металічних елементів була набагато вищою за поверхневу енергію діелектричного матеріалу. У цьому випадку метал не змішується з оксидом і, отже, формується у вигляді розділених діелектриком наногранул. У результаті структура являє собою багатошаровий сандвіч, кожен шар якого складається з металічних гранул, розділених між собою і занурених у плоску ізоляційну матрицю.

Так, найбільш відомі багатошарові гранульовані структури  $(\text{Co}/\text{SiO}_2)_n$  ( $n$  – число шарів) одержують при напиленні на підкладку

матеріалів з двох окремих мішеней. Товщина шарів варіюється від 1,5 до 2 нм – для Co і 3,5...5 нм – для SiO<sub>2</sub> при напиленні 15...20 бішарів.

На рис. 9.8, а наведена мікрофотографія поперечного перерізу гранульованої багатошарової композиції Si/(SiO<sub>2</sub>-5 нм/Co-1,5 нм)<sub>15</sub>. Хоча кожен металічний шар і складається з гранул, багатошарова структура залишається і легко простежується навіть при великій кількості повторень шарів.

Протікання електричного струму вздовж ланцюжка металічних гранул сильно залежить від номінальної товщини нанесеного металу. Площинна провідність таких структур збільшується на шість порядків, коли номінальна товщина шару Co змінюється від 1,5 до 2,2 нм. Металічний перколяційний перехід (перехід до металічної провідності) здійснюється при  $h = 2$  нм для зразків, напилених на підкладку при 300 К.

Якщо порівняти властивості одиночного тунельного контактного переходу (*спінового вентиля*) і багатошарових гранульованих плівок, то істотною перевагою останніх є зменшення впливу металічних точок дотику (так званих *пінолей*) через ізолятор. У переходах типу метал-ізолятор-метал одиночна точка дотику (піноль) через ізоляційний бар'єр створює круговий струм і робить такий перехід непрацездатним. У гранульованих багатошарових плівках точки дотику можуть бути у кількох гранул, проте вони залишаються ізольованими всередині ізоляційного шару і майже не впливають на провідність.

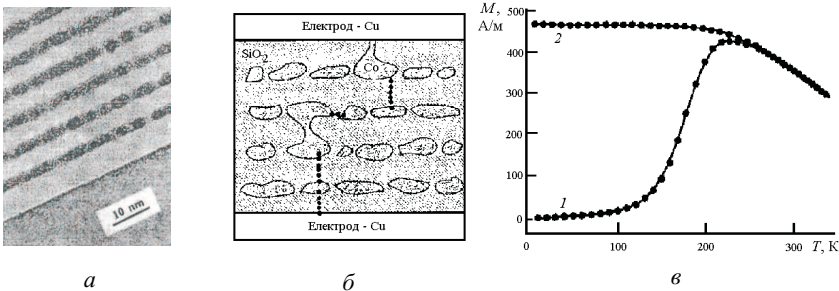


Рис. 9.8. а – Мікрофотографія, отримана за допомогою ПЕМ, поперечного перерізу гранульованої багатошарової композиції Si/Co-1,5 нм/SiO<sub>2</sub>-5 нм)<sub>16</sub> (аморфний SiO<sub>2</sub> – світлий контраст, кристалічний Co – темний контраст). б – Схематичне уявлення поперечного перерізу гранульованих багатошарових структур Co/SiO<sub>2</sub>. Точки зображують найкращий шлях для електронів провідності. в – Криві намагнічування, отримані при охолодженні без магнітного поля – ZFC (1) і в магнітному полі  $H = 0,8$  кА/м – FC (2) для гранульованої композиції (Co-2 нм/SiO<sub>2</sub>-3 нм)<sub>16</sub>

Схематичне зображення такої ситуації показано на рис. 9.8, б. Нарівні з кількома наявними пінолями у структурі плівок залишаються перервні (не суцільні) шляхи для руху електронів від нижнього шару до верхньої частини структури, якщо струм протікає саме у цьому напрямі. Електрони провідності змушені тунелювати з одного шару в інший або всередині шару. Спін-залежне тунелювання призводить до негативного МО навіть при наявності кінцевої щільності пінолів (пробою).

**Магнітно-транспортні властивості багатшарових систем.** Інформацію про магнітний матеріал можна отримати під час вимірювання температурної залежності намагніченості при охолодженні зразка у нульовому магнітному полі, подальшому його відігріванні в полі (zero-field cooled – ZFC), при охолодженні і відігріванні у магнітному полі (field cooled – FC). На рис. 9.8, в показана ZFC–FC-крива гранульованої багатшарової структури (Si-2 нм/Co-2 нм), отримана при  $H = 0,8$  кА/м. Для ZFC-кривої намагніченість зростає з підвищенням температури від 150 до 220 К. Нижче від 150 К намагніченість більшості гранул блокована (магнітні моменти гранул заморожені) і сумарний магнітний момент практично не змінюється при зміні температури. Вище за 150 К починається процес розблокування. Він займає широкий температурний інтервал, що обумовлено розкидом розмірів і форми гранул (на рис. 9.8, а видно гранули різної форми і ланцюжки, що складаються з кількох гранул). Найменші магнітні гранули стають суперпарамагнітними за нижчих температур, ніж гранули більшого розміру.

*Температура бифуркації* для даної системи відповідає температурі, за якої магнітні гранули максимальних розмірів стають суперпарамагнітними. Із рис. 9.8, в видно, що більшість частинок стають розблокованими при 250 К, але слабке розщеплення між ZFC- і FC-кривими, обумовлене наявністю ще більших заблокованих магнітних гранул, зберігається аж до 340 К. Очевидно, що температура блокування сильно залежить від номінальної товщини шару Co, оскільки це впливає і на розмір гранул.

На рис. 9.9 наведено ВАХ за різних температур, отримані в умовах СПрП для номінальної композиції (SiO<sub>2</sub>-5 нм/Co-1,5 нм)<sub>16</sub>. Нелінійність кривих вказує на неомічний механізм переносу зарядів. Як і в керметів, механізм переносу в гранульованих багатшарових структурах є комбінацією тунельної і термічної активації носіїв над кулонівськими бар'єрами, що пов'язані з зарядом металічних гранул (змінюю заряду металічної гранули внаслідок тунелювання електрона у гранулу або з неї).

Співвідношення, що зазвичай використовується для керметів,  $sE_C = \text{const}$ , де  $s$  – відстань між частинками і  $E_C$  – енергія зарядження гранули, не виконується для гранульованих багатшарових систем. У керметах це співвідношення є результатом припу-

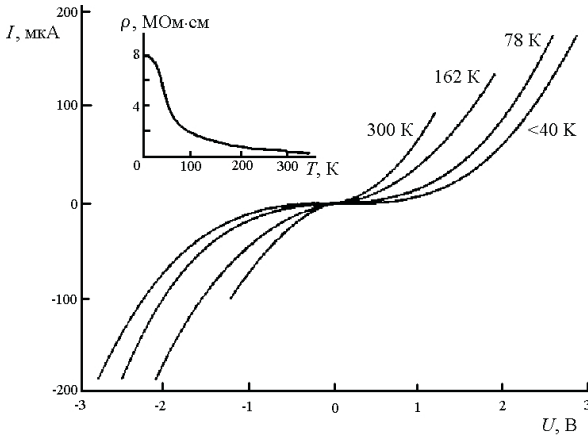


Рис. 9.9. ВАХ за різних температур, отримані в умовах протікання струму перпендикулярно до площини гранульованої плівки номінальної композиції  $(\text{Si}/\text{Co}-1,5 \text{ нм}/\text{SiO}_2-5 \text{ нм})_{16}$ . ВАХ, зняті при температурах нижче від 40 К (2,7 і 25 К), практично зливаються в одну лінію. На вставці – зміна опору, пов'язаного з термічним нагріванням

щення про те, що для даної концентрації металу є прямий зв'язок між розміром металічних гранул (і, отже, їхньою енергією заряду) та відстанню між гранулами. На противагу цьому, у гранульованих багатошарових структурах відстань між гранулами в напрямі, перпендикулярному до площини плівки, визначається товщиною діелектричних шарів (рис. 9.8, а). З іншого боку, розмір і форма гранул (і, отже, енергія, пов'язана зі зміною заряду гранули) залежать, головним чином, від товщини металічних шарів та умов відпаду. Отже, два параметри  $s$  і  $E_C$  у гранульованих багатошарових системах є незалежними.

У верхній частині рис. 9.9 наведено температурну залежність опору, отриману за низької різниці потенціалів і постійної сили струму 0,5 мкА. За гелієвих температур відносна нечутливість опору до температури припускає наявність лише тунельного механізму провідності. Тунелювання виникає між великими металічними гранулами, що мають більш низьку зарядову енергію. За вищих температур термічна активація стає досить великою для подолання енергії  $E_C$ , пов'язаної із зарядом, причому, з підвищенням температури долаються бар'єри у дрібніших гранул. Отже, стає доступною більша частина можливих шляхів для руху електронів крізь матеріал. Крім того, для даного значення  $E_C$  щільність зарядів збільшується з температурою як  $\exp(-E_C/k_B T)$ . Обидва ефекти обумовлюють зменшення опору при температурах вище від 20 К. Така немонотонна залежність

опору від температури служить ілюстрацією того, що електричні властивості гранульованих багатошарових структур являють собою проміжний варіант між тунельними контактними переходами і керметами.

Існують два внески, які обумовлюють явну нелінійність ВАХ, що спостерігаються у гранульованих багатошарових структурах (рис. 9.9). Перший внесок – власне нелінійність, характерна для тунелювання. Така нелінійність виявляється в  $I(U)$  характеристиках тунельного контактного переходу. У цьому разі прикладена різниця потенціалів стає величиною, порівнянною з висотою ізолюючого бар'єра. Висота цього бар'єра у тунельних переходах з діелектриком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  становить  $1 \dots 1,5$  еВ, що значно нижче, ніж ширина забороненої зони оксидних матеріалів ( $5 \dots 8$  еВ).

За низьких температур той самий порядок висоти бар'єра очікується й у гранульованих багатошарових системах з діелектриком  $\text{SiO}_2$ . На рис. 9.9 провідність при  $T < 40$  К починає значно збільшуватися, коли прикладена різниця потенціалів перевищує 1 В, що відповідає електричній напрузі порядку 0,06 В між сусідніми площинами, які містять гранули. При напрузі 1 В реалізується режим, при якому прикладена різниця потенціалів становить значну частку (приблизно, одну десяту) від висоти бар'єра і, отже, спричинює нелінійність кривих  $I(U)$  вище 1 В.

Другий внесок у нелінійність залежності  $I(U)$  пов'язаний з ефектом кулонівського блокування (див. розд. 6). На відміну від тунельного контактного переходу, у гранульованих багатошарових структурах дуже складно оцінити висоту бар'єра за даними електроопору, виміряного за низьких температур, оскільки не можна достовірно визначити ефективну площу, через яку тунелюють електрони.

**Нанокompозити з аморфних сплавів у діелектричній матриці.** Практичний інтерес до нанокompозитів викликано перспективами їх застосування як магнітних головок для запису і зчитування інформації, при розробці захисних покриттів тощо. Для створення головок магнітного запису нині широко використовуються аморфні магнітом'які сплави на основі феруму та кобальту. В області низьких частот вони володіють власними магнітними властивостями. Проте у високочастотній області їх застосування ускладнюється внаслідок зростаючих втрат на вихрові струми. Для їх зменшення необхідно збільшувати питомий електричний опір магнітних сплавів.

Одним з шляхів вирішення даної задачі є отримання композиційних гранульованих матеріалів на основі аморфних металічних сплавів з діелектриком. Такі композити складаються з металічних гранул нанометрового розміру, що хаотично розподілені у діелектричній матриці. В якості діелектричних наповнювачів використовують  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Це збільшує питомий електроопір і

розширює частотний діапазон магнітом'яких матеріалів. Такі нанокомпозити мають високу механічну міцність і корозійну стійкість, що робить їх перспективними матеріалами при виготовленні захисних покриттів.

Для отримання композиційних наноструктур металічний сплав – діелектрик застосовують йонно-променевою розпилення. Перевагою цього методу є можливість отримання плівок того самого складу, що й розпилювані мішені. Керування розміром гранульованих частинок, співвідношенням вмісту діелектричної та металічної фаз здійснюється шляхом зміни відстані між мішенями та підкладкою, інтенсивності йонного променя, температури підкладки та режимів термообробки. Для отримання однорідних гранульованих структур підкладки розташовують на каруселі, що обертається з певною швидкістю.

Зазвичай структура отримуваних нанокомпозитів є сукупністю включень аморфного металічного сплаву розміру 2...10 нм, які хаотично розподілені в аморфній діелектричній матриці. Така чітко розділена двофазна структура характерна, наприклад, для  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{V}_{20})_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  і  $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  у вихідному стані.

Питомий електричний опір нанокомпозитів сильно залежить від їх складу. На рис. 9.10 наведено залежність питомого електричного опору композитів від концентрації металічного компоненту  $x$ . Усі концентраційні криві мають  $S$ -подібний вигляд у діапазоні

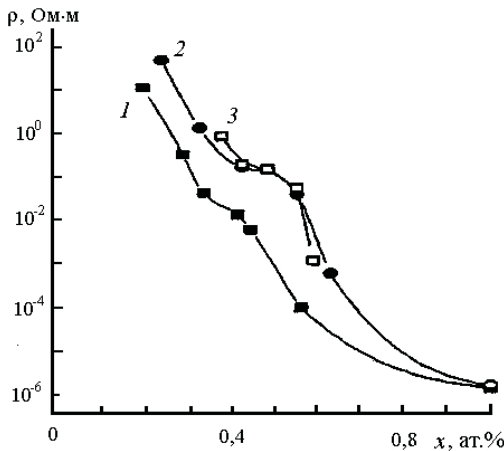


Рис. 9.10. Залежність питомого електричного опору композитів від вмісту металів при 300 К: 1 –  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{V}_{20})_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$ ; 2 –  $\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  осаджені на нерухому підкладку; 3 – композити  $\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$ , осаджені на підкладку, що обертається

концентрацій 30...100 % ат. металічного компоненту. У діапазоні концентрацій  $x \sim 20 \dots 35$  % ат. у зразків  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  спостерігається плавний загиб концентраційної залежності  $\rho$ , що підтверджує висновки моделі теорії перколяції у разі нульової провідності діелектричних областей. Такий діапазон концентрацій для композитів  $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  знаходиться в межах  $x \sim 32 \dots 45$  % ат.

В області високих концентрацій діелектричного компонента у композиті, коли металічні гранули не контактують, перенесення носіїв заряду між ними здійснюється шляхом електронного тунелювання через діелектричну матрицю. Температурна залежність провідності  $\sigma(T)$ , що відповідає цьому механізму перенесення, описується залежністю  $\ln \sigma(T) \sim T^{-1/2}$ . В аморфних напівпровідниках за низьких температур (без термічної активації носіїв у зону провідності), процес електропереносу на постійному струмі здійснюється шляхом стрибків носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. У цьому разі маємо

$$\sigma = e^2 L^2 \nu_{\text{ph}} D(E_{\text{F}}) \exp(-B/T^{1/4}), \quad B \approx 1,66(a^3/k_{\text{B}}D(E_{\text{F}}))^{1/4}, \quad (9.10)$$

де  $L$  – довжина стрибка;  $D(E_{\text{F}})$  – густина станів на рівні Фермі;  $\nu_{\text{ph}}$  – фактор взаємодії фононів;  $a$  – радіус локалізації хвильової функції електрона.

При перебудові температурної залежності питомого електричного опору композитів  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  і  $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x + (\text{SiO}_2)_{100-x}$  за низьких температур у координатах  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  від  $T^{1/4}$  (для стрибкового механізму провідності) і від  $T^{1/2}$  (для механізму електронного тунелювання), отримана залежність спрямляється. Для композитів з високим вмістом діелектричного компонента ( $x = 19 \dots 28$  % ат.) температурна залежність провідності спрямляється у координатах  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  від  $T^{1/2}$ , отже в даних структурах у вказаній області температур домінуючим механізмом перенесення заряду є механізм електронного тунелювання між провідними металічними гранулами через діелектричну матрицю.

Для складу ( $x = 28 \dots 33$  % ат.) у області низьких температур, електроперенесення здійснюється одночасно тунелюванням електронів між металічними гранулами через діелектричну матрицю і стрибками електронів по локалізованим станам зі зміною довжини стрибка. Зі збільшенням об'ємної частки металічного компоненту в складі композиту відбувається поступовий перехід від електронного тунелювання до стрибкового механізму провідності. Це пов'язано з тим, що діелектричний прошарок  $\text{SiO}_2$  при  $x = 19$  % ат. перетворюється на напівпровідниковий за рахунок недостачі молекул кисню. Остаточний перехід до стрибкового механізму провідності відбувається на рівні концентрації

$x = 44 \%$  ат.

Провідність композитів не залежить від напруженості прикладеного електричного поля до значень 10 кВ/м. При накладанні електричного поля вище вказаного значення спостерігаються ефекти нелінійного зростання питомої провідності.

Відносна довжина стрибка носіїв заряду для  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{28} + (\text{SiO}_2)_{72}$  зі зниженням температури різко зростає, і при  $T = 100 \dots 120 \text{ K}$  прагне кінцевого значення, яке дорівнює середній відстані між металічними провідними гранулами. Це еквівалентно переходу від стрибкового механізму провідності по локалізованим станам до електронного тунелювання між металічними гранулами через діелектричний прошарок.

**Структури феромагнітний метал–немагнітний метал.** Одержати гетерогенні структури, неоднорідні відносно потоку електронів провідності, можна не лише за рахунок застосування оксидних сполук або композиційних матеріалів типу метал–діелектрик. Використовуючи той самий принцип, що лежить в основі формування керметів, можна легко одержувати гранульовані матеріали і в системах метал–метал. Існують бінарні металічні системи, у яких взаємна розчинність компонентів незначна (не більш як  $1 \dots 2 \%$  ат.), а проміжні сполуки не утворюються. До таких систем можна віднести сплави феромагнітних елементів (Co, Fe, Ni) з високопровідними немагнітними елементами (Cu, Ag, Au). Ці феромагнітні і немагнітні метали практично не розчиняються один в одному і не змішуються. Тому при одночасному напilenні такої пари металів на підкладки відбувається формування гранульованої структури, подібної до структури керметів. Розміри гранул, так само як і в керметах, становлять не більш як 10 нм.

Незважаючи на те, що обидва компоненти у сплавах є провідними металами, у них також проявляється гігантський магнітоопір, причому його величина залежить від взаємної орієнтації напрямку струму і поля. Тому в металічних сплавах вживають термін «анізотропний магнітоопір» (АМО) і цілком зрозуміло, що механізм АМО відрізняється від механізму, який реалізується у композитах типу метал–діелектрик. Очевидно, що у гранульованих металічних сплавах при певних співвідношеннях концентрації металів не існує суцільних каналів для електронів провідності, що складаються з чистого феромагнітного металу або з немагнітного металу. Отже, при електропереносі через такий матеріал електрони провідності неминуче мають перетинати межі поділу гранула–матриця, що впливає на транспортні властивості сплавів (провідність матеріалу матриці приблизно втричі вища, ніж матеріалу гранул). Причиною АМО у цьому разі є спін-залежне розсіювання на поверхні і/або в об'ємі феромагнітних гранул, що знаходяться у високопровідній немагнітній матриці. Це розсіюва-

ння залежить від зовнішнього магнітного поля та від орієнтації магнітних моментів гранул.

При описі АМО у гранульованих металічних сплавах припускається, що у феромагнітних гранулах існують дві підзони: електрони зі спінами «вгору» і «вниз» (протилежно напрямлені спіни) відносно магнітного моменту гранули і провідність цих підзон  $\sigma_+$  і  $\sigma_-$  відрізняється. Провідність матриці також залежить від напрямку спіна електронів провідності внаслідок їхньої поляризації підмагнічувальним полем гранул.

При переміщенні через матеріал під дією прикладеної різниці потенціалів електрон зустрічає на своєму шляху феромагнітну гранулу з магнітним моментом, орієнтованим уздовж одного напрямку  $n$ . Відбувається розсіювання електрона на межі матриця-гранула, і електрон може виявитися в одній із двох підзон.

Ймовірність розсіювання електрона в одну з підзон для паралельної або антипаралельної орієнтації спіна магнітному моменту гранули відповідно пропорційна  $\cos^2(\theta/2)$  або  $\sin^2(\theta/2)$ . Тут  $\theta$  – кут між орієнтацією магнітного моменту гранули і напрямом зовнішнього магнітного поля. Тоді вираз для сили струму, що протікає через феромагнітну гранулу, можна записати у такій формі:

$$j^\uparrow(n) = P(n)[\cos^2(\theta/2)j^\uparrow(\sigma_+) + \sin^2(\theta/2)j^\uparrow(\sigma_-)], \quad (9.11)$$

де індекс  $\uparrow$  характеризує напрям спіна електрона відносно середньої намагніченості (зовнішнього поля); індекси  $+/-$  характеризують напрям спіна відносно локальної намагніченості гранули;  $P(n)$  – це ймовірність зустрічі електроном магнітної гранули з вектором намагніченості уздовж напрямку  $n$ .

Середнє значення сили струму через зразок визначатиметься так:

$$\langle j^\uparrow \rangle_V = f \langle j^\uparrow \rangle_\mu + (1 - f)j^\uparrow, \quad (9.12)$$

де  $f$  – об'ємна частка феромагнітних гранул;  $\langle \dots \rangle_\mu$  означає усереднення за можливими напрямками магнітного моменту даної гранули  $\mu$  із густиною ймовірності  $P(n)$  і усереднення за величинами магнітних моментів гранул, що знаходяться в об'ємі  $V$ .

Зовнішнє магнітне поле спричинює зростання ймовірності  $P(n)$ , що відповідно до (9.9) призводить до збільшення провідності. Крім того, коли вектори намагніченості гранул стають паралельними, відбувається однозначна поляризація електронів провідності, які знаходяться у матриці. Це спричинює зростання ймовірності розсіювання електронів у підзону гранули з тим самим електронним станом, що й у матриці. Збільшення магнітного поля обумовлює подальше зростання цієї ймовірності і, відповідно, загальної провідності сплаву. Обидва ці механізми призводять до зменшення

електроопору при накладанні зовнішнього магнітного поля, що, власне, і є ознакою наявності магнітоопору в матеріалі.

Відповідно до іншої моделі, ймовірність розсіювання електронів у підзоні залежить від густини електронних станів на рівні Фермі. Зовнішнє магнітне поле змінює густину станів у гранулах, а це призводить до зростання провідності. На жаль, досі остаточно не встановлено, який із наведених механізмів відіграє домінуючу роль і, що має більше значення – розсіювання поляризованих електронів на межі поділу фаз чи їх розсіювання у об'ємі гранули.

Подібно керметам магнітоопір гранульованих металічних сплавів проявляється не за всіх концентрацій, а лише в певному інтервалі складів (хоча й досить широкому). Як і у керметах, вводиться поняття порога протікання, тобто концентрації феромагнітного металу, за якої гранули починають формувати безперервні канали провідності, по яких електрони можуть проходити через сплав, не перетинаючи межі поділу. Значення об'ємної частки магнітного матеріалу, що відповідають порогу протікання, визначені в рамках теорії протікання, для систем Co-Cu і Co-Ag становлять 0,5...0,6 (рис. 9.11). Характерно, що у цьому разі поблизу порогу протікання магнітоопір прагне до нуля, тоді як у керметах він максимальний.

Оскільки формування гранульованої структури відбувається в основному при осадженні з газової фази, одержувана структура є метастабільною. Тому відпали гранульованих сплавів здатні значно впливати на структуру сплавів та їх магніторезистивні властивості. Відпали ведуть до зростання розмірів гранул і часткового розпаду твердих розчинів на основі компонентів, що утворюють сплав.

У системі Co-Cu, наприклад, у результаті відпалів відбувається формування кластерів кобальту і міді, розміри яких у 2...3 рази більші, ніж розміри вихідних гранул. Як немагнітна ма-

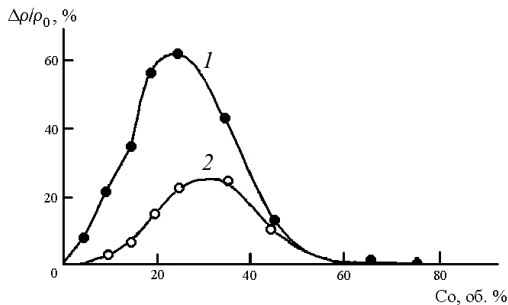


Рис. 9.11. Концентраційна залежність магнітоопору гранульованих металічних сплавів Co-Ag за температури, К: 1 – 5; 2 – 300

триця, так і самі феромагнітні гранули стають чистішими, тобто вміст у них другого компоненту знижується. Тоді ж межі поділу гранула-матриця виявляються чіткішими і різкішими. Ці процеси призводять до значного зростання магнітоопору сплавів. Отже, відпали можна використовувати для поліпшення і стабілізації магніторезистивних властивостей сплавів.

Нарівні із гранульованими сплавами одержують багат шарові металічні сплави феромагнітних і немагнітних шарів: Fe-Ag, Co-Cu, Fe-V тощо. У таких шаруватих структурах також має місце магнітоопір, що сягає кількох десятків відсотків, а механізм його виникнення аналогічний механізму, який реалізується у ізотропних гранульованих сплавах.

### 9.1.3. Застосування матеріалів з гігантським магнітоопором

Кількість матеріалів, які мають гігантський магнітоопір, досить велика. Різноманітні також варіанти використання цього явища на практиці. Один з очевидних напрямів застосування нових матеріалів з гігантським магнітоопором – це створення високочутливих головок для зчитування інформації з магнітних носіїв (магнітна стрічка, магнітний диск тощо). Головка «розпізнає» інформацію, що збережена на носіях, за допомогою детектування крайових полів, які виникають на межах доменів із протилежною орієнтацією магнітних моментів. Ці поля детектуються робочим матеріалом головки, для якого характерний магнітоопір, тобто опір чутливого елемента змінюється пропорційно зміні магнітного поля. За інших рівних умов чутливість такої головки залежить від магніторезистивних властивостей матеріалу, що використовується як сенсор.

В якості магніторезистивного матеріалу у магнітних головках використовується сплав пермалою ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ), магнітоопір якого становить 2...2,5 % у полях 0,4...0,8 кА/м за кімнатної температури. Застосування матеріалів, для яких характерний гігантський магнітоопір, або створення спеціальних структур із ГМО – це реальний шлях поліпшення параметрів зчитувальної апаратури.

Перемагнічення феромагнітного матеріалу відбувається, зазвичай, за рахунок руху доменних стінок. Коли частота коливань поля сягає десятків мегагерц, пінігування доменних стінок на структурних дефектах починає перешкоджати процесам перемагнічування і, відповідно, погіршує експлуатаційні характеристики виробів із традиційних металічних сплавів. Гранульовані матеріали позбавлені цього недоліку. Зазвичай розміри гранул становлять від кількох нанометрів до кількох десятків нанометрів. Цей масштаб розмірів настільки малий, що гранули не розбива-

ються на окремі домени, а являють собою єдиний монодомен. За таких умов процес перемагнічування феромагнітного сплаву не ускладнюється переміщенням доменних стінок і, отже, частотні межі якісної роботи гранульованих матеріалів значно вищі, ніж у звичайних гомогенних сплавів.

З використанням гранульованих магніторезистивних матеріалів розробляють високоякісні магнітні головки. Єдиним мінусом таких головок є те, що для досягнення гігантського магнітоопору потрібні магнітні поля  $H > 10$  кА/м. Тому наступний крок у практичному використанні магнітоопору було зроблено у напрямі створення штучних структур, що мають властивості гранульованих матеріалів.

Використовуючи явище спін-залежного розсіювання електронів, вдалося створити унікальні структури, що складаються з кількох металічних шарів. Ці структури одержали назву «спінові вентилі» (spin valve), або «структури зі спіновим блокуванням». Вони характеризуються високою чутливістю до магнітного поля за кімнатної температури. Головна особливість таких структур полягає в тому, що магнітний момент одного з шарів фіксується або блокується, тоді як у іншому магнітному шарі він вільний і легко змінює напрям під дією зовнішнього магнітного поля. Структура спінового вентиля містить зазвичай три магнітних шари. Наприклад, спочатку на підкладку осаджується перший пермалоевий шар (NiFe) завтовшки 5,0 нм, потім – шар міді завтовшки 2,5 нм, поверх якого знову напильється шар пермалою тієї самої товщини, що й перший, після чого послідовно осаджуються антиферомагнітний MnFe і захисний шар завтовшки 5,0 нм.

У такій багатшаровій структурі завдяки обмінній взаємодії між антиферомагнітним і верхнім пермалоевим шарами виникає блокування магнітного моменту верхнього шару NiFe. Перемагнічування першого (нижнього) пермалоевого шару, не пов'язаного обмінною взаємодією з MnFe, легко здійснюється зовнішнім магнітним полем. Тобто, зовнішнім магнітним полем змінюють взаємну орієнтацію магнітних моментів двох пермалоевих шарів, а відносна орієнтація магнітних моментів цих шарів визначає величину електричного опору структури в цілому. Фактично спіновий вентиль працює як пристрій, опір якого змінюється при зміні величини магнітного поля.

На основі спінових вентилів створено зчитувальні головки, розроблено високочутливі датчики магнітного поля (магнітні реле), порогом спрацьовування яких можна керувати. На рис. 9.12, а наведено схему такого датчика, а на рис. 9.12, б, в показано принцип його роботи. У звичайних умовах залежність опору датчика від величини поля показана суцільною лінією (рис. 9.12, б, в), де  $H_r$  і  $H_f$  - значення магнітного поля, за яких опір різко збільшується і зменшується, відповідно.

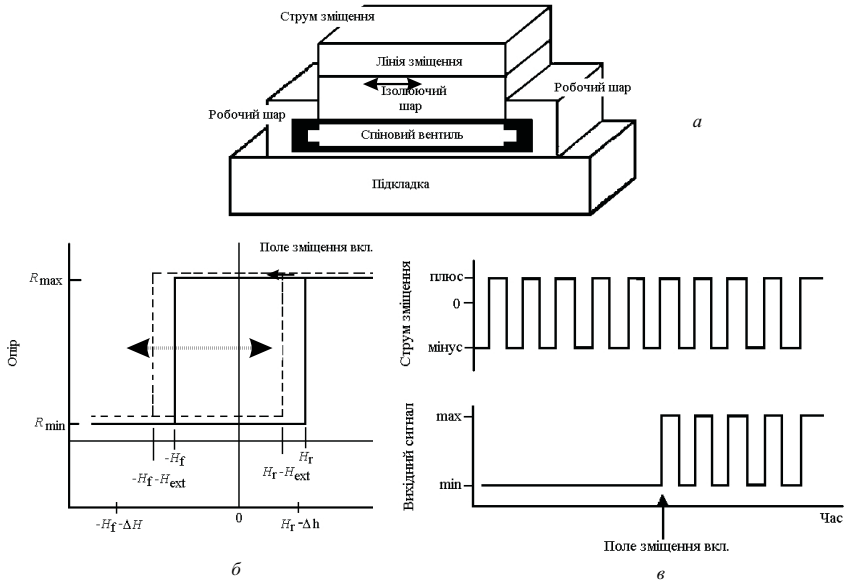


Рис. 9.12. Схема датчика на основі спінового вентиля (а). Принцип роботи датчика на основі спінового вентиля (б, в)

Через верхній шар структури (лінія зсуву) пропускається зсувний змінний струм, що створює в сенсорному шарі змінне магнітне поле. Значення амплітуди струму (як позитивного, так і негативного півперіодів) дібрані таким чином, щоб результуюче магнітне поле у сенсорному шарі дорівнювало  $H_r - \Delta h$  і  $-H_r - \Delta H$ , відповідно. У цьому разі опір датчика залишається постійним (базове значення), тому що позитивне значення результуючого поля  $H_r - \Delta h$  виявляється меншим, ніж граничне  $H_r$ . Якщо до датчика прикладене зовнішнє поле  $H_{ext}$ , причому  $\Delta h < H_{ext} < \Delta H$ , то це рівнозначно тому, що зовнішнє поле зсуває «петлю опору» в область негативного поля (штрихова петля на рис. 9.12, б). Тепер максимальне позитивне поле у сенсорному шарі дорівнюватиме  $H_r - H_{ext}$ , і це значення виявляється меншим від граничного значення, обумовленого струмом зсуву  $H_r - \Delta h$ . Таким чином, опір датчика буде змінюватися, повторюючи зміни струму зсуву (рис. 9.12, в). Суттєво, що чутливість такого датчика задається величиною сили зсувного струму. Подібні тришарові структури застосовують для створення спін-тунельних переходів, керованих магнітним полем. На таких елементах створено нанометрові комірки пам'яті.

Гранульовані ізотропні матеріали можна використовувати як

надчутливі датчики температури, оскільки температурна залежність електроопору у них перевищує чутливість нинішніх вуглецевих і напівпровідникових термодатчиків приблизно на порядок; як чутливі датчики поля (заміна датчиків Холла)<sup>1</sup>.

Перовскіти, які посідають перше місце за величиною магнітоопору, не зовсім зручні для застосування, оскільки їх КМО досягається за високих магнітних полів у вузькому інтервалі температур. Проте на основі манганітів лантану вже створено телефонну мембрану. Плівка манганіту наноситься на мембрану, яка розміщується у неоднорідному магнітному полі електромагніта. Звукові коливання переміщують плівку в цьому полі і змінюють її опір, що спричинює зміну спаду напруги на плівці. Навіть без підсилювачів електричний відгук на звук становить значну величину – кілька мілівольт. Використання манганіту лантану в якості датчика різного призначення є вигідним і перспективним напрямом. Більш вражаючим уявляється застосування таких структур як інформаційних матеріалів з високою щільністю запису інформації.

## 9.2. Упорядкований наноконкомпозит: 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 [132, 205].

В композитах, що складаються з феромагнітних частинок з малим значенням параметра *магнітної жорсткості*  $Q = 2K/\mu_0 M_s^2 < 1$  ( $K$  – константа анізотропії,  $\mu_0$  – магнітна стала,  $M_s$  – намагніченість насичення), основну роль відіграє магнітостатична компонента енергії  $W_m$  [206–208]. Для матеріалів з  $Q \gg 1$  аналогічну роль виконує енергія кристалграфічної анізотропії  $W_a$ . Систематичні дослідження впливу  $W_a$  на властивості магнітожорстких наноконкомпозитів проводилися неодноразово [209, 210]. Урахування енергії магнітостатичних полів при вивченні властивостей композитів з магнітомагнітних матеріалів, як правило, або повністю ігнорується, або проводиться в простих моделях з однорідним розподілом намагніченості. Такі наближення пов'язані зі значними

<sup>1</sup>Однак слід відмітити сильну температурну залежність їх опору і необхідність забезпечення якісної термостабілізації датчиків.

труднощами самоузгоджених обчислень.

Точний розрахунок магнітостатичної енергії в рамках тривимірного самоузгодженого розподілу намагніченості став можливим у зв'язку з розвитком обчислювальної техніки великої продуктивності. Так, виконані в [208] мікромагнітні розрахунки властивостей наномагнетиків з пермалою були підтверджені прямими спостереженнями структури магнітних областей на магнітному силовому мікроскопі. Дослідження магнітних характеристик упорядкованих масивів наночастинок залежно від розмірів і форми наведені також в [209, 210].

В роботі [211] розраховані магнітні властивості масиву частинок з параметром магнітної твердості  $Q = 0$  типу пермалою ( $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ ). У рамках теорії мікромагнетизму вивчено вплив ступеню дисперсності впорядкованого композиту, що складається з однакових феромагнітних наночастинок, на його магнітні характеристики. Розрахунки показують різку залежність форми петель магнітного гістерезису від розмірів полімерних проміжків між наночастинками, характеру непрямого обміну між ними й напрямку зовнішнього магнітного поля.

**Модель наноккомпозиту.** Композит моделюється двовірним 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. 9.13). Для нумерації частинок вводиться індекс  $i \in [1, N^2]$ .

У більшості випадків для розрахунків використовують магнітні гранули або еліпсоїдальної, або циліндричної форми (magnetic nanodots). Порівняльний розрахунок методом кінцевих елементів для гранули-паралелепіпеда і циліндра не показує принципових розходжень у механізмах їхнього перемагнічування, а призводить лише до значного ускладнення обчислювального алгоритму. Тому використовуються кінцеворізнисні комірки у формі паралеле-

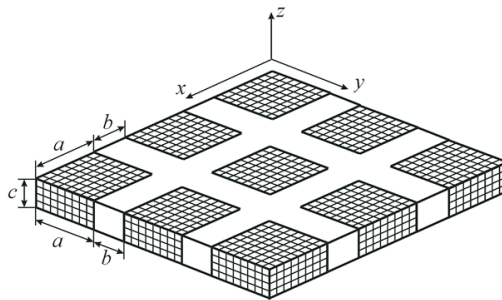


Рис. 9.13. Якісна схема композиту

лепіеда. У цьому зв'язку тетрагональна форма гранул найбільше відповідає кінцеворізнісній схемі.

### 9.2.1. Функціонал енергії. Рівняння Ландау–Ліфшиця

Явний вид розподілу спонтанної намагніченості в об'ємі кожної із частинок нанокомпозиту не постулюється [211]. Передбачається тільки, що тривимірний розподіл намагніченості в кожній  $i$ -ій частинці визначається як

$$\mathbf{M}^{(i)} = M_s(\cos \theta_i \sin \varphi_i \cdot \mathbf{e}_x + \sin \theta_i \sin \varphi_i \cdot \mathbf{e}_y + \cos \varphi_i \cdot \mathbf{e}_z), \quad (9.13)$$

де  $\theta_i(\mathbf{r})$  – полярний кут між проекцією вектора  $\mathbf{M}$  на координатну площину  $xy$  і віссю  $x$ ,  $\varphi_i(\mathbf{r})$  – азимутальний кут між вектором  $\mathbf{M}$  і віссю  $z$ . Зовнішнє магнітне поле  $\mathbf{H}^e$  орієнтувалося в площині  $xy$  розглянутої системи під різними кутами  $\beta$  до осі  $x$ . Рівноважний розподіл векторів намагніченості в кожній із взаємодіючих частинок при різних значеннях і напрямках зовнішнього магнітного поля  $\mathbf{H}^e$ , а також величина сумарного магнітного моменту  $\langle \mathbf{M} \rangle = \sum_i \mathbf{M}^{(i)} \cos \beta$  в напрямку  $\mathbf{H}^e$  можуть бути знайдені в рамках теорії мікромагнетизму мінімізацією функціоналу повної вільної енергії системи ( $\delta W[\mathbf{M}^{(i)}] \rightarrow 0$ ) за направляючими косинусами намагніченості в кожній із частинок, за умови  $\delta^2 W[\mathbf{M}^{(i)}] > 0$ . Функціонал повної енергії

$$W = \sum_i W^{(i)} = \sum_i (W_{\text{ex}}^{(i)} + W_{\text{m}}^{(i)} + W_{\text{H}}^{(i)} + W_{\text{coupl}}^{(i)}), \quad (9.14)$$

є сумою (за всіма частинками композиту) енергії обмінної взаємодії  $W_{\text{ex}}$  магнітних моментів атомів усередині частинок, енергії магнітостатичної взаємодії  $W_{\text{m}}$ , енергії зовнішнього поля  $W_{\text{H}}$ , а також енергії непрямой обмінної взаємодії між найближчими сусідніми частинками  $W_{\text{coupl}}$ . У рамках даної моделі вільна енергія кожної із частинок записується у вигляді:

$$W^{(i)} = \int_{V_i} \left[ \frac{A}{M_s^2} (\nabla \mathbf{M}^{(i)})^2 - \frac{\mu_0}{2} \mathbf{M}^{(i)} \mathbf{H}^d - \mu_0 \mathbf{M}^{(i)} (\mathbf{H}^s + \mathbf{H}^e) \right] dV_i + \int_{S_i} \sum_k \varepsilon_{\text{coupl}}^{(i,k)} dS_i. \quad (9.15)$$

В (9.15) доданки у квадратних дужках є об'ємною густиною обмінної, магнітостатичної і енергії намагніченості в зовнішніх полях,

відповідно; останній інтеграл є поверхневим внеском енергії прямого обміну між спінами, розташованими на бічних поверхнях сусідніх частинок, де підсумовування ведеться за найближчими сусідами  $k$ .

Феноменологічний вираз для поверхневої густини енергії такої взаємодії в теорії мікромагнетизму має вигляд:

$$\varepsilon_{\text{coupl}}^{(i,k)} = C_{\text{bl}} \left( 1 - \frac{\mathbf{M}^{(i)} \cdot \mathbf{M}^{(k)}}{M_s^2} \right) + C_{\text{bq}} \left( 1 - \frac{\mathbf{M}^{(i)} \cdot \mathbf{M}^{(k)}}{M_s^2} \right)^2, \quad (9.16)$$

де  $\mathbf{M}^{(i)}$  і  $\mathbf{M}^{(k)}$  – вектори намагніченості на поверхнях, які взаємодіють,  $C_{\text{bl}}$  і  $C_{\text{bq}}$  білінійна та біквадратична константи обмінного зв'язку.

Обмежимося першим доданком в (9.16). Величина й знак константи  $C_{\text{bl}}$  визначаються особливостями квантовомеханічних взаємодій в об'ємі матриці. Якщо матриця металева і виконується умова  $b \ll a$ ,  $c$ , то взаємодія здійснюється через електрони провідності (РККІ-взаємодія) [18]. Якщо відстань між частинками  $b$  приблизно дорівнює ефективній довжині обмінної взаємодії  $l_{\text{eff}} = \sqrt{2A/\mu_0 M_s^2}$  ( $l_{\text{eff}} = 5$  нм для  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ ), то для немагнітних матриць приймають  $C_{\text{bl}} = A/b$  [206], 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 йони домішки (внаслідок дифузії), то вони можуть брати участь в процесі обміну між спінами на поверхні частинок, тобто маємо випадок непрямого обміну.

Введемо додатковий феноменологічний параметр  $\eta$  у формулу для  $C_{\text{bl}}$  (тобто тепер  $C_{\text{bl}} = \eta A/b$ ) і використаємо її для обчислення енергії обмінної взаємодії між поверхнями частинок. Якщо концентрація домішок велика, то  $\eta \rightarrow 1$  (сильна взаємодія), якщо низька, то  $\eta \rightarrow 0$  (слабка взаємодія).

В (9.15) власне поле розмагнічування

$$\mathbf{H}^{\text{d}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{4\pi} \nabla \int_{V_i} \mathbf{M}^{(i)}(\mathbf{r}'_i) \nabla' \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|} d\mathbf{r}'_i, \quad (9.17)$$

частинки з намагніченістю  $\mathbf{M}^{(i)}$ , а також поле розсіювання

$$\mathbf{H}^{\text{s}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=1, k \neq i}^{N^2-1} \nabla \int_{V_i} \mathbf{M}^{(k)}(\mathbf{r}'_k) \nabla' \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_k|} d\mathbf{r}'_k, \quad (9.18)$$

створюване всіма  $N^2 - 1$  частинками в точках  $\mathbf{r}_i$ , визначаються з рівнянь магнітостатики зі звичайними граничними умовами.

В (9.17) і (9.18)  $\mathbf{r}'$  – радіус-вектор джерел поля, а  $\mathbf{r}$  – радіус-вектор точок його спостереження.

Відомо, що мінімізація функціоналу повної енергії (9.14) зводиться до розв'язання динамічного рівняння Ландау–Ліфшиця

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mu_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \frac{\alpha}{M_s} \mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}, \quad (9.19)$$

де  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  – розподіл намагніченості у всьому зразку (усередині частинок  $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}^{(i)}(\mathbf{r})$  і дорівнює нулю в проміжках);  $\gamma$  – гіромагнітне відношення,  $\alpha$  – коефіцієнт загасання. Рівняння (9.19) описує загасаючу прецесію векторів намагніченості біля напрямку «ефективного» поля  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ , що визначається варіаційною похідною від об'ємної густини енергії по намагніченості

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\delta w}{\delta \mathbf{M}}$$

і може бути записане у вигляді суперпозиції ефективних полів кожної із взаємодій

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{2A}{\mu_0 M_s^2} \nabla^2 \mathbf{M} + \mathbf{H}^d + \mathbf{H}^s + \mathbf{H}^e + \mathbf{H}^{\text{coupl}}. \quad (9.20)$$

Для чисельного розв'язання (9.19) використовувалась ітераційна процедура із просторовою та часовою дискретизацією методом кінцевих різниць. При цьому кожна із частинок у межах розрахункової області розбивалася по осях координат кінцево-різницевою сіткою на комірки-кубики з ребром 2,5 нм. В комірках фіксувалися орієнтації векторів намагніченості  $\mathbf{M}$ , а потім обчислювалися значення напруженості ефективного поля  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ . Для прискорення розрахунку ефективного магнітостатичного поля використана методика швидкого Фур'є-перетворення. Інтегрування за часом рівняння Ландау–Ліфшиця виконувалося *методом Адамса* (метод прогнозу-корекції), що дало можливість істотно скоротити час розрахунку порівняно з однокроковими методами Ейлера і Рунге–Кутта. Розрахунок рівноважного розподілу  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  в частинках для конкретного значення зовнішнього поля  $\mathbf{H}^e$  закінчувався, коли сумарний обертаючий момент, що діє на намагніченість у кожній розрахунковій комірці, ставав досить малим, тобто при виконанні умови  $\max\{\mathbf{M}(\mathbf{r}) \times \mathbf{H}_{\text{eff}}(\mathbf{r})/M_s^2\} \leq 10^{-6}$ .

### 9.2.2. Розрахунок магнітних характеристик

Чисельні дослідження рівноважного розподілу спонтанної намагніченості проведені в системі, яка складається з 100 частинок

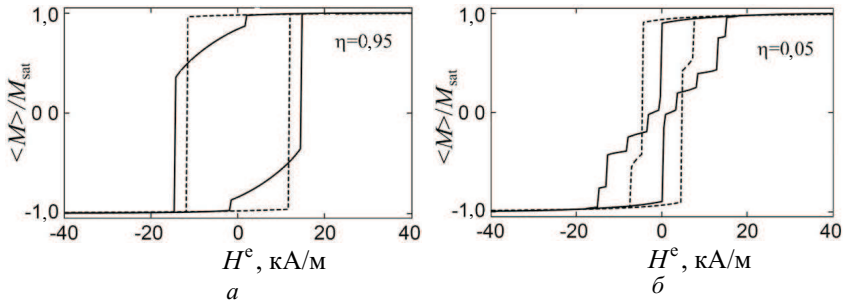


Рис. 9.14. Петлі магнітного гістерезиса композиту для  $b = 10$  нм; напрямок зовнішнього поля  $\mathbf{H}^e$  вздовж осі  $x$  становить кути  $\beta = 0$  (суцільні лінії) і  $\beta = 45^\circ$  (пунктирні лінії) [211]

( $N = 10$ ) сплаву  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$  ( $A = 13 \times 10^{-12}$  Дж/м,  $M_s = 860 \times 10^3$  А/м). Частинки мають фіксований об'єм  $20 \times 20 \times 10$  нм<sup>3</sup> і занурені в немагнітну матрицю. Проміжки між ними в процесі статичного перемагнічування варіювалися в діапазоні  $b = \{5, 25\}$  нм. Вплив матриці на магнітні властивості враховувався зміною параметра  $\eta$  непрямої обмінної взаємодії між сусідніми частинками. Тому ми використовували значення  $\eta = 0, 05$  і  $0,95$ .

Розрахунки показують, що композит перемагнічується за рахунок обертання векторів спонтанної намагніченості в площині  $xy$  в кожній із частинок під дією сумарного магнітного поля. Така однорідність  $\mathbf{M}^{(i)} = M_s(\cos \theta_i \cdot \mathbf{e}_x + \sin \theta_i \cdot \mathbf{e}_y)$  у розподілі векторів  $\mathbf{M}_s$  зумовлена переважним впливом енергії  $W_{\text{ex}}^{(i)}$  ізотропного обміну в об'ємі наночастинок та їхньою формою. Так, прямування до мінімуму енергії обміну призводить до паралельної орієнтації магнітних моментів атомів, а їхнє розташування в площині  $xy$  пов'язане з дією анізотропії форми (енергією магнітостатичного поля  $\mathbf{H}^m = \mathbf{H}^d + \mathbf{H}^s$ , що має плоский розподіл) типу «легка площина» і співпадаючого з нею напрямком зовнішнього магнітного поля  $\mathbf{H}^e$ . Тому розподіл намагніченості в композиті фактично визначається рівноважними значеннями полярних кутів  $\theta_i(\mathbf{H}_{\text{eff}}) = \text{const}$ , які, у свою чергу, залежать від величини ефективного поля системи і не залежать від координат  $\mathbf{r}_i$  у частинці.

Відзначимо, що при збільшенні об'єму частинок магнітостатична взаємодія буде домінувати над обмінною і прямування  $W_m^{(i)} \rightarrow \min$  призведе до появи сильних неоднорідностей  $\theta_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{H}_{\text{eff}})$  у розподілі векторів спонтанної намагніченості в частинках. Для комплексного аналізу поведінки магнітної системи замість розподілу  $\mathbf{M}^{(i)}$  зручно скористатися безрозмірною (зведеною) величиною  $\langle \mathbf{M} \rangle / M_{\text{sat}}$  проекції середньої намагніченості на напрямок

поля  $\mathbf{H}^e$ , яка може бути безпосередньо обмірювана в ході експерименту.

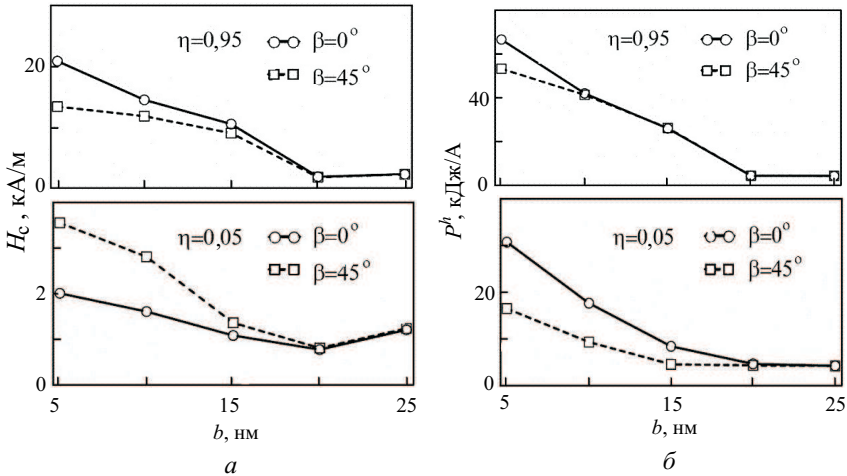


Рис. 9.15. Залежності коерцитивної сили  $H_c$  від розмірів проміжків  $b$  між частинками (а). Залежності втрат енергії на статичний гістерезис  $P_h$  від розмірів проміжків  $b$  між частинками (б). Суцільні лінії –  $\beta = 0^\circ$ , пунктир –  $\beta = 45^\circ$  [211]

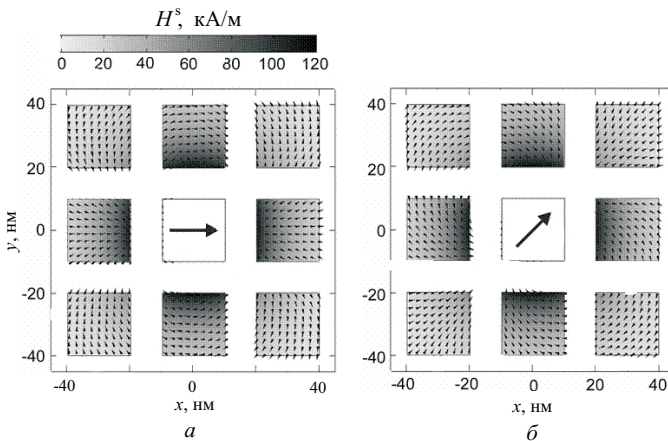


Рис. 9.16. Просторовий розподіл поля розсіювання  $\mathbf{H}^s$ , яке створюється однорідно намагніченою під кутом  $\beta = 0^\circ$  – (а),  $\beta = 45^\circ$  – (б) центральною частинкою у місцях розташування сусідніх частинок для випадку  $b = 10$  нм [211]

На рис. 9.14 представлені розраховані криві магнітного гістерезиса наноккомпозиту з  $b = 10$  нм для випадків сильного і слабого непрямого обміну, відповідно, при різних напрямках зовнішнього поля. Видно, що зміна параметру обмінного зв'язку й кута орієнтації зовнішнього поля призводить до значної зміни форми петлі гістерезиса. Так, для випадку  $\eta = 0,95$ , коли позитивний 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  $180^\circ$ ). Значення основних параметрів кривих перемагнічування (гістерезисних петель): коерцитивної сили  $H_c$  і втрати енергії на статичний гістерезис (площа петлі)  $P_h$  для розглянутого наноккомпозиту залежно від параметрів  $\eta$ ,  $\beta$  і  $b$  наведені на рис. 9.15.

При фіксованих значеннях  $\eta$  і  $\beta$  має місце зменшення залишкової намагніченості композиту  $M_r$  зі збільшенням відстані  $b$  між наночастинками. Це зумовлено зменшенням відносного об'єму феромагнітної фази і, отже, сумарного магнітного моменту системи. Коерцитивна сила  $H_c$  і втрати енергії  $P_h$  (рис. 9.15) зменшуються з ростом  $b$  і досягають свого мінімуму при величині проміжку, рівному одному з розмірів магнітних частинок, тобто при  $b \approx a$ . Внаслідок того, що магнітні властивості визначаються конкуренцією компонентів вільної енергії композиту, за зміною залежності енергетичних внесків від  $b$  у процесі перемагнічування можна судити про причини, які формують такі властивості (рис. 9.17). Аналіз показує, що зміни орієнтації векторів спонтанної намагніченості в наночастинках під дією зовнішнього поля визначаються, переважно, енергіями непрямого обміну і полів розсіювання.

Проаналізуємо залежність магнітних властивостей системи від орієнтації зовнішнього поля стосовно осі  $x$  (залежність від кута  $\beta$ ). Для випадку  $\beta = 0$  поле  $\langle H^d \rangle$ , що сприяє процесу саморозмагнічування, більше, ніж для  $\beta = 45^\circ$ . Тому при перемагнічуванні в цьому напрямку залишкова намагніченість матеріалу виявляється меншою, ніж для  $\beta = 45^\circ$  (рис. 9.16).

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  $\eta \rightarrow 1$  магнітні властивості наноккомпозитів визначаються конкуренцією непрямої обмінної та магнітостатичної взаємодій між частинками, а при  $\eta \rightarrow 0$  – винятково магнітостатичною взаємодією. Отже, простим варіюванням величини діелектрично-

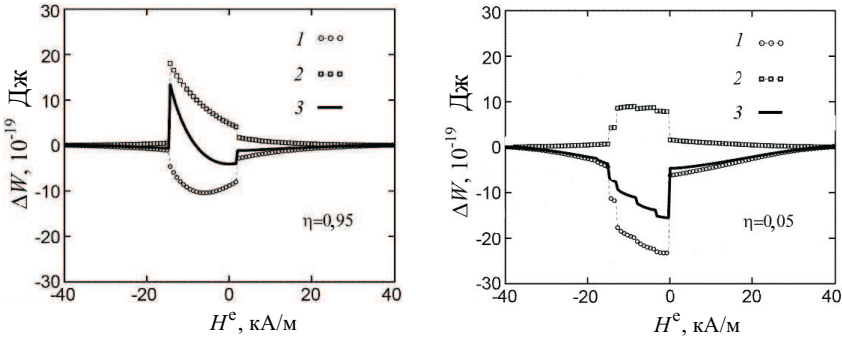


Рис. 9.17. Зміна енергії обміну  $\Delta W_{\text{coup}}$  (крива 1), магнітостатичної енергії  $\Delta W_s$  (крива 2) та їх суми (крива 3) у процесі перемагнічування композиту з  $b = 10$  нм і  $\eta = 0,95; 0,05$ . Зовнішнє поле направлено під кутом  $\beta = 0$  [211]

го зазору між частинками можна ефективно керувати магнітними властивостями нанокompозитів.

Відмітимо, що вимірювання кривих магнітного гістерезису нанокompозитів і їхнє порівняння з результатами обчислень дозволяє визначити константу білінійного зв'язку, розв'язуючи зворотну задачу.

### 9.3. Двовимірний електронний газ у магнітному полі

Магнітні поля істотно впливають на низькорозмірні системи. Наприклад, неперервна густина станів двовимірного електронного газу розщеплюється у систему  $d$ -функцій, яка називається рівнями Ландау. Це проявляється у поздовжній електропровідності, як ефект Шубнікова–де Гааза, і має чіткі ознаки двовимірної поведінки. Квантовий ефект Холла (КЕХ) – найяскравіше відкриття в сучасній фізиці твердого тіла, яке торкається глибинних основ всієї фізики [213, 214]. Цей ефект відкрито під час вивчення двовимірних електронних систем, які реалізуються, наприклад, у силіцієвих структурах метал-оксид-напівпровідник високої якості. КЕХ демонструє, що в складних напівпровідникових структурах можна виявити макроскопічний квантовий ефект, що дає змогу вимірювати фундаментальні фізичні сталі з тією самою точністю, що і в прецизійних і досить складних експериментах фізики елементарних частинок.

Формула (8.17) описує холлівську провідність двовимірних еле-

ктронних систем у сильних магнітних полях, коли електрони заповнюють ціле число рівнів Ландау. Такий збіг не випадковий. Незважаючи на те, що за відсутності магнітного поля одновимірні системи принципово відрізняються від двовимірних електронних систем, останні в сильному магнітному полі набувають риси, властиві квантовим ниткам.

Розглянемо динаміку двовимірних електронів у магнітному полі  $\mathbf{H}$ , перпендикулярному до їх площини. Це можна б було зробити шляхом розв'язання відповідного рівняння Шредингера, але для простоти обмежимося квазікласичним розглядом електронних траєкторій.

Як відомо, сила  $\mathbf{F}$ , що діє з боку магнітного поля на заряджену частинку, завжди перпендикулярна до вектора її швидкості  $\mathbf{v}$ :  $\mathbf{F} = (e/c)[\mathbf{v}\mathbf{H}]$ . На рис. 9.18 показано траєкторії руху двовимірних електронів у магнітному полі, перпендикулярному до їх площини. У глибині зразка, де інші сили на електрон не діють, він здійснюватиме кругове обертання з циклотронною частотою  $\omega_c = eH/(mc)$ .

Енергія такого періодичного руху квантується (3.35), тобто може набувати (рис. 9.19) лише певних дискретних значень

$$E_p = \hbar\omega_c(i + 1/2), \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad (9.21)$$

які називаються *рівнями Ландау*.

Зовсім інакше поведуться електрони, що містяться поблизу межі зразка. Із рис. 9.18 видно, що за рахунок багаторазових відображень від межі вони отримують змогу поступального руху уздовж краю. Цей рух може бути охарактеризований деяким значенням імпульсу  $p_x$  і кінетичною енергією  $E$ . Динаміка межових двовимірних електронів у сильному магнітному полі нагадує динаміку в квантових нитках, де електрони можуть вільно рухатися в одному напрямі й різко обмежені у русі в двох інших. У цьому разі залежність енергії  $E$  від імпульсу  $p_x$  не є квадратичною, але формула (8.17) носить універсальний характер і справедлива при будь-якому законі дисперсії.

У квантовій нитці без магнітного поля струм, паралельний осі нитки, створюється електричним полем, що має той самий на-



Рис. 9.18. Траєкторії двовимірних електронів у перпендикулярному магнітному полі в глибині зразка (а) та поблизу його межі (б)

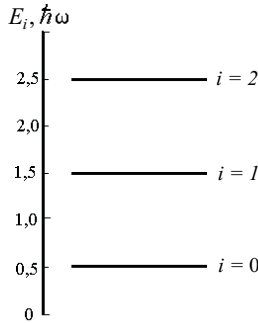


Рис. 9.19. Структура рівнів енергії електрона в магнітному полі

прям. У магнітному полі сила Лоренца, що діє на електрон з боку електричного поля, перпендикулярна як електричному, так і магнітному полю. Тому формула (8.17) у даному разі зв'язує між собою  $x$ -компоненту електричного поля з  $y$ -компонентою струму і навпаки. Отже, у двовимірному електронному газі в сильному магнітному полі недиагональна, холлівська компонента провідності дається виразом (8.17), що і становить основний зміст квантового ефекту Холла.

Важливою відмінністю від нитки є той факт, що вздовж даної межі електрони можуть рухатися лише в один бік. Рух в іншому напрямі здійснюється уздовж протилежної межі зразка. При цьому стає неможливим відбиття електронів, тобто зміна знаку імпульсу за рахунок пружного розсіяння на домішках або дефектах. Такий процес потребував би перескоку електрона на макроскопічну відстань від однієї межі до іншої, що неможливо при розсіянні. Тому на відміну від ниток, де розсіяння носіїв назад може призвести до значних відхилень провідності від універсального значення (8.17) (див. формулу (8.18), в умовах квантового ефекту Холла даний результат є точним.

У сильному магнітному полі електрони рухаються циклотронними орбітами радіуса  $r = \sqrt{2\hbar/(eB)}$ , отже, їх рух обмежений площами  $s_0 = 2\hbar/(eB)$ . Тому кратність виродження кожного рівня Ландау (максимальна густина станів на будь-якому з рівнів Ландау при заданому магнітному полі) становить

$$N_H = \frac{1}{s_0} = \frac{eB}{2\pi\hbar} = \frac{B}{\Phi_0}, \quad (9.22)$$

де  $\Phi_0 = 2\pi\hbar/e$  – квант магнітного потоку.

Наочно це ніби найщільніша упаковка циклотронних орбіт на одиницю площі 2D-шару, при якій на елементарний квант магні-

тного потоку припадає один електронний стан. Оскільки двовимірна густина станів за відсутності магнітного поля визначається виразом  $D_{2D} = m/(\pi\hbar^2)$  (3.63), то густина станів на рівні Ландау  $N_H$  дорівнює добутку  $D_{2D}$  і  $\hbar\omega_c$ . Тобто, на кожний рівень Ландау, створений магнітним полем, «конденсуються» стани континууму з інтервалу  $\hbar\omega_c$ .

Для розрахунку концентрації електронів на рівнях Ландау, слід врахувати, що вірогідність заповнення електронами будь-яких енергетичних рівнів у напівпровіднику визначається положенням рівня енергії Фермі  $E_F$ . Розподіл електронів за енергіями при температурі  $T$  визначається формулою Фермі:

$$f(E) = \exp((E - E_F)/kT + 1)^{-1}, \quad (9.23)$$

де  $f(E)$  – ймовірність зустріти електрон з енергією  $E$ .

Звідси випливає, що і при кінцевих, але не дуже високих температурах всі рівні, розташовані за енергіями нижче від рівня Фермі, заповнені електронами, а всі вищі рівні – порожні. Тому, якщо рівень Фермі  $E_F$  потрапляє в щілину між рівнями Ландау, тобто заповнено  $i$  нижніх рівнів Ландау, то концентрація електронів 2D-шару на одиницю площі визначається так:

$$n_s = iN_H. \quad (9.24)$$

У загальному випадку часткове заповнення одного з рівнів Ландау характеризується фактором заповнення

$$\nu = \frac{n_s}{N_H} = \frac{2\pi n_s \hbar}{eB}, \quad (9.25)$$

який може набувати як цілих, так і дробових значень.

До цього моменту не враховувалась неоднорідність поперечного електричного поля усередині потенціальної ями, в якій знаходиться двовимірний електронний газ. У реальних структурах це поле є неоднорідним внаслідок недосконалості оксиду в МОН-структурі, неоднорідності розподілу заряду в оксиді, наявності заряджених йонів на межі поділу тощо. Це призводить до того, що в одних точках 2D-шару реальних структур електростатична енергія електронів виявляється більшою, а в інших – меншою.

Якщо відкласти в кожній точці шару величину електростатичної енергії або потенціал точки, то отримаємо не площину, як в ідеальному випадку, а деякий випадковий енергетичний рельєф  $E(x, y)$  або випадковий потенціал двовимірного шару (рис. 9.20, а). Кожному електронному стану відповідає своя еквіпотенціаль. Впадини рельєфу є областями нерухомих (локалізованих) електронних станів, вершини – областями діркових локалізованих станів,

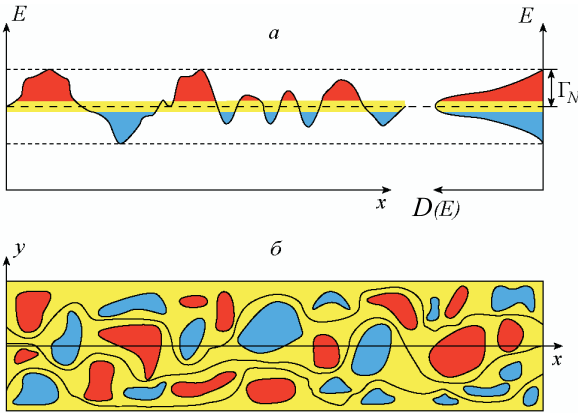


Рис. 9.20. Зв'язок (а) просторового потенціального рельєфу  $E(x, y)$  з густиною станів  $D(E)$ ; схематичне зображення (б) інфінітних еквіпотенціалів рухомих станів і фінітних еквіпотенціалів рухомих станів. (Області електронних локалізованих станів світлі, діркові локалізовані стани – темні)

оскільки еквіпотенціали у цих областях замкнуті (фінітні). Інфінітні еквіпотенціали, розтягнуті на всю довжину зразка, відповідають рухомим (делокалізованим) станам.

Наявність випадкового потенціалу в реальних електронних системах впливає на їх енергетичний спектр. Так, якщо в ідеальному 2D-електронному газі за наявності сильного магнітного поля густина станів  $D(E)$ , згідно з (9.21), є системою  $\delta$ -функціональних піків, а кожний із рівнів вироджений з кратністю  $N_H$  і характеризується фактором заповнення  $\nu$ , то в реальній ситуації випадковий потенціал знімає виродженість і розширює рівні Ландау в енергетичні зони. При цьому розподіл густини станів за енергіями через випадковий характер флуктуацій потенціалу підкоряється закону Гауса

$$D(E) \sim \exp(-(E - E_N)^2 / \Gamma_N^2)^{-1}, \quad (9.26)$$

в якому характерний масштаб неоднорідностей  $\Gamma_N$  визначається півшириною розподілу, а величина  $E_N$  є висотою піка рівня Ландау. Енергетичне положення локалізованих станів відповідає експоненційним хвостам розширених рівнів Ландау, а рухомі стани розташовані в центрах піків (рис. 9.20).

Області локалізованих станів називають *цілинами рухливості*, а їхні межі  $E_T$  з областями рухомих станів – *краями або порогами рухливості*. За низьких температур ( $T \approx 1$  К) проводити струм можуть лише рухомі стани.

## 9.4. Квантовий ефект Холла

**Класичний ефект Холла.** Явище, відкрите Е. Г. Холлом, полягає в тому, що в провіднику зі струмом, поміщеному в магнітне поле перпендикулярно до напрямку струму, виникає електричне поле в напрямі, перпендикулярному до напрямів струму і магнітного поля. Електричне поле (*поле Холла*) у провіднику спричинено дією сили Лоренца, яка примушує носії струму відхилитися в напрямі, перпендикулярному до напрямку руху. Діючи на заряди, поле Холла  $E_H$  зрівноважує силу Лоренца і між бічними гранями зразка виникає різниця потенціалів  $V_H$ , яка піддається вимірюванню [212].

*Опором Холла*  $R_H$  називається відношення напруги Холла до сили струму в зразку. Він не є опором у звичайному значенні, оскільки відповідні струми і електричні поля перпендикулярні один до одного. Ефект Холла посилюється зі збільшенням індукції магнітного поля  $B$  і зменшенням концентрації носіїв заряду  $n$ . Звідси випливає, що опір Холла пропорційний відношенню індукції магнітного поля  $B$  до концентрації носіїв заряду, тобто  $R_H \sim B/n$ .

У двовимірних електронних шарах при відносно високих температурах також має місце звичайний (двовимірний) ефект Холла. Холлівський опір  $R_H = v_y/I_x$  лінійно змінюється з магнітним полем  $B$  відповідно до виразу

$$R_H = \frac{B}{en_s}, \quad (9.27)$$

де  $n_s$  – поверхнева концентрація носіїв. Поздовжній опір  $R_{xx} = v_x/I_x$  слабо залежить від індукції магнітного поля, залишаючись за величиною близьким до свого значення при  $B = 0$ .

**Цілочисельний квантовий ефект Холла (ЦКЕХ)** [15]. На відміну від класичного квантовий ефект Холла спостерігається в провідниках, товщина яких  $d$  порівнянна з міжатомною відстанню. В таких двовимірних електронних системах поступальний рух носіїв заряду уздовж осі  $z$  неможливий. Типовим прикладом двовимірної електронної системи, в якій спостерігається квантовий ефект Холла [15], є структура металл-діелектрик-напівпровідник (МДН-структура), утворена шарами металу і напівпровідника, розділеними шаром діелектрика (рис. 9.21). Така структура є плоским конденсатором, обкладками якого є шари металу і напівпровідника.

При подачі напруги  $V_g$  між цими обкладками у приповерхневій області напівпровідника виникає тонкий провідний електронний шар (інверсійний канал), що є двовимірною електронною системою, причому заряд цього електронного шару визначається

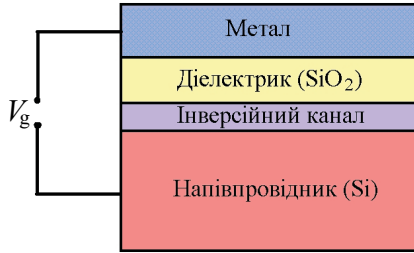


Рис. 9.21. Силіцева МДН-структура

виразом  $Q = C_0 V_g$ , де  $C_0$  - ємність МДП-структури. Оскільки  $Q = Ne$ , то кількість електронів в двовимірній системі визначається рівнянням  $N = C_0 V_g / e$ .

У випадку ідеального дискретного енергетичного спектра (9.21) можливість плавної зміни енергії електрона відсутня, оскільки зміна енергії під час переходу електрона з одного рівня Ландау на інший може бути лише стрибкоподібною. Такої стрибкоподібної зміни енергії електричне поле забезпечити не може, у зв'язку з чим за наявності дискретного енергетичного спектра (9.21) протікання струму  $I$  виявляється неможливим. Проте в реальних двовимірних електронних системах сила струму  $I$  не дорівнює нулю. Це пов'язано з тим, що при виведенні співвідношення (9.21) для дискретного енергетичного спектра не була врахована можливість розсіювання електрона на дефектах кристалічної ґратки (на дошкочових атомах, дислокаціях тощо), які присутні в будь-якому реальному матеріалі.

Нехай електрон рухається по циклотронній орбіті з центром у точці 1 (рис. 9.22). При зіткненні з розсіювальним центром  $S$  електрон перескочить на циклотронну орбіту з центром у точці 2. Таким чином, за наявності розсіювання електрон вже не можна вважати локалізованим у межах однієї циклотронної орбіти: рух електрона в площині  $(x, y)$  стає делокалізованим, що призводить до зникнення дискретного характеру енергетичного спектра.

Аналіз рівняння Шредінгера для електрона в магнітному полі

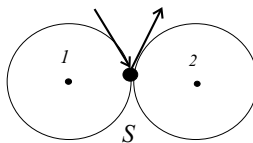


Рис. 9.22. Процес розсіювання електрона на дефекті кристала

за наявності дефектів кристалічної ґратки показує, що внаслідок розсіювання електрона дискретні енергетичні рівні (9.21) перетворюються на вузькі енергетичні смуги завширшки  $\Delta E \sim 2\pi\hbar/\tau$ , де  $\tau$  – середній час між актами розсіювання електрона. Оскільки в межах розширеного рівня Ландау можлива плавна зміна енергії електрона під дією електричного поля, то стає можливим механізм протікання електричного струму вздовж осі  $x$ . Таким чином, неодмінною умовою протікання електричного струму уздовж осі  $x$  є наявність процесів розсіювання електрона.

У процесі розсіювання електрона (рис. 9.22) із стану з центром циклотронної орбіти в точці 1 (стан 1) в стан з центром циклотронної орбіти в точці 2 (стан 2), припускається, що стан 2 не зайнятий іншим електроном. Припущення про те, що стан 2 вільний і розсіювання електрона можливе, цілком справедливе для випадку, коли кількість електронів на рівні Ландау незначна порівняно з кількістю електронів на повністю заповненому рівні Ландау  $N_0$ . У разі, коли кількість електронів на рівні Ландау дорівнює  $N_0$ , всі стани на даному рівні виявляються зайняті електронами і, не дивлячись на наявність розсіювальних центрів, перехід електрона з однієї циклотронної орбіти на іншу (рис. 9.22) в межах одного рівня Ландау виявляється неможливим.

Для здійснення процесів розсіювання з переходом електрона на вільні (вищі за енергіями) рівні Ландау необхідно подолати енергетичний поріг  $\hbar\omega/(2\pi)$  між сусідніми рівнями Ландау (9.21)). Від навколишнього середовища при температурі електрон може отримати середню енергію  $\langle E \rangle \approx kT$ . Тому за достатньо низьких температур

$$k_B T = \hbar\omega \quad (9.28)$$

електрон не може отримати ззовні енергію, порівнянну з величиною енергетичного порога між рівнями Ландау, у зв'язку з чим переходи електрона між різними рівнями Ландау також виявляються забороненими.

Таким чином, при повністю заповненому електронами рівні Ландау і виконанні умови (9.28) зникає розширення рівня Ландау внаслідок зникнення процесів розсіювання електронів і протікання струму  $I$  виявляється неможливим. Звідси випливає, що сила струму  $I$  обертається на нуль за тих значень  $V_g$ , коли  $N = iN_0$ , де  $i = 1, 2, 3 \dots$  – число повністю заповнених електронами рівнів Ландау.

Залежність поперечного холлівського опору  $R_H$  2D-системи електронів від індукції магнітного поля  $B$  або поверхневої концентрації носіїв заряду  $n_s$  в 2D-каналі має низку плоских сходинок. Величина  $R_H$  на цих сходинок з високою точністю дорівнює комбінації фундаментальних фізичних констант, поділений на ці-

ле число  $i$ :

$$R_H = \frac{2\pi\hbar}{ie^2}. \quad (9.29)$$

Зі зниженням температури сходинки (плато) стають все більш плоскими і вираз (9.29) виконується точніше. Таким чином,  $R_H$  квантується в одиницях  $2\pi\hbar/e^2$ . Сходинки  $R_H$  супроводжуються глибокими провалами поздовжнього опору  $R_{xx}$ , і за низьких температур є кінцеві інтервали за  $B$  або  $n_s$ , де величина  $R_{xx}$  дорівнює нулю. При  $T = 0$  струм в даних зразках може протікати без дисипації (розсіювання). Справедливість виразу (9.29) доведена експериментально з відносною точністю порядку  $10^{-7}$ , а значення поздовжнього опору  $R_{xx}$ , які спостерігалися, виявляються на багато порядків меншими, ніж при  $B = 0$ , а також меншими, ніж опір будь-якого ненадпровідного металу.

Прецизійні вимірювання показали, що на точності квантування  $R_H$  не впливають розміри зразків, а також ступінь досконалості структур, тобто наявність значної кількості домішок і дефектів, тип матеріалу, в якому знаходиться 2D-електронний газ, температура і сила струму. Експериментальна точність квантування така висока, що постає питання про метрологічне застосування КЕХ: перевірка формул квантової електродинаміки за допомогою прецизійного визначення сталої тонкої структури або створення нового еталона опору.

Змінюючи  $V_g$  та вимірюючи  $1/R_H$  у той момент, коли сила струму  $I$  уздовж осі  $x$  обернеться на нуль, можна з високою точністю визначити величину  $e^2/2\pi\hbar$ . Якісний вид експериментальної залежності величини провідності  $1/R_H$  від  $V_g$  має характерний вид сходів (рис. 8.8). На таких «сходинах» значення величини  $1/R_H$  виявляються кратними значенням  $e^2/2\pi\hbar$ . Саме така комбінація фундаментальних сталих спільно із швидкістю світла  $c$  визначає фундаментальну світлову константу, що характеризує взаємодію електронів з електромагнітним випромінюванням, називається сталою тонкої структури:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}. \quad (9.30)$$

Стала (9.30) відіграє важливу роль у теорії квантової електродинаміки, у зв'язку з чим для перевірки правильності положень цієї теорії необхідно мати незалежні методи визначення точного числового значення  $\alpha$ . Одна з цих методик і побудована на використанні квантового ефекту Холла.

Таким чином, квантовий ефект Холла, з одного боку, є фундаментальним явищем, в якому квантові властивості речовини виявляються в макроскопічних масштабах, а з іншого – має важли-

ве прикладне значення в метрології як метод точного визначення фундаментальних фізичних сталих.

**Якісна інтерпретація ЦКЕХ.** Для ідеального електронного газу формулу (9.29) можна отримати дуже просто. Дійсно, в магнітному полі спектр ідеального 2D-електронного газу розбивається на сукупність рівновіддалених  $\delta$ -функціональних рівнів Ландау, кожний з яких вироджений з кратністю  $N_H = eB/2\pi\hbar$ . Якщо рівень Фермі потрапляє в щілину між рівнями Ландау, то заповнено ціле число  $i$  нижніх рівнів Ландау, і концентрація електронів в 2D-системі

$$n_s = \frac{ieB}{2\pi\hbar}. \quad (9.31)$$

Підставляючи (9.31) у вираз для звичайного ефекту Холла (9.28), отримуємо результат (9.29). Проте цей формальний висновок не пояснює ЦКЕХ, а швидше підкреслює труднощі, пов'язані з його інтерпретацією, оскільки в цьому разі квантування виникає в єдиній точці за концентрацією або магнітним полем. Згідно з експериментом, значення холлівського опору (9.29) зберігаються в кінцевому інтервалі зміни незалежних змінних  $n_s$  і  $B$ .

Теорія КЕХ має відповісти на такі запитання: Чому холлівський опір  $R_H$  має плато в певних інтервалах за  $n_s$  і  $B$ ? Чому сходинки  $R_H$  супроводжуються відсутністю дисипації ( $R_{xx} = 0$ ) поблизу  $T = 0$ ? Чому на сходинки  $R_H$  квантуються в одиницях  $2\pi\hbar/e^2$  з такою високою точністю незалежно від деталей експерименту? Які реальні фізичні механізми лежать в основі ЦКЕХ і які є обмеження на точність квантування?

Достовірні відповіді відомо поки лише на перші три запитання. Підхід до них ґрунтується на аналізі реального спектра 2D-систем у магнітному полі. Якісна інтерпретація КЕХ може ґрунтуватися на перколяційній моделі провідності, у якій використовуються поняття локалізованих і рухомих станів реального двовимірного електронного газу. Розглянемо випадок фіксованого  $B$  і заданого спектра рівнів Ландау з щілиною рухливості  $2\Delta$  (рис. 9.23). Локалізовані стани струму не несуть, внесок у позовжню провідність дають лише рухомі стани. Можливі дві ситуації.

1. Рівень Фермі знаходиться в щілині рухливості між серединами сусідніх рівнів Ландау. В цьому разі всі рухомі стани розташовані нижче за рівень Фермі. Концентрація носіїв в областях, зайнятих рухомими станами, дорівнює максимально можливій  $N_H$  і кожний з  $i$  заповнених рівнів Ландау створює холлівський опір  $R_H = 2\pi\hbar/e^2$ , а всі  $i$  рівні разом  $R_H = 2\pi\hbar/ie^2$ . Ця ситуація відповідає бездисипативному ( $R_{xx} = 0$ ) протіканню струму по областях, де принцип Паулі забороняє дисипативні переходи.

2. Рівень Фермі лежить в області рухомих станів поблизу  $i$ -го рівня Ландау. Протікання рухомими станами відбувається в смузі

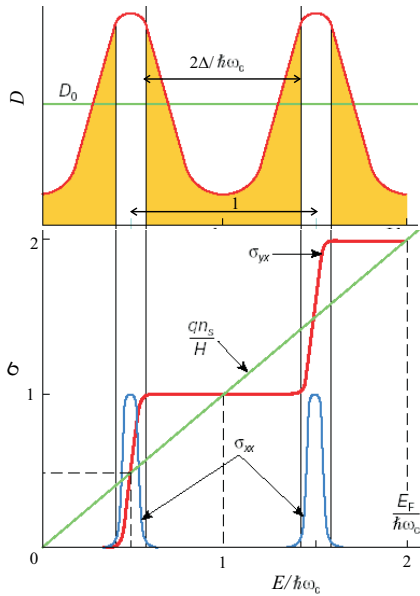


Рис. 9.23. Локалізація станів спектра і осциляції компонентів провідності 2D-електронного газу у сильному магнітному полі (див. [1, 165]). Локалізовані стани заштриховані;  $\Delta$  точка активації; лінії – залежності  $D(E)$  і  $1/R_H$  без врахування квантування Ландау

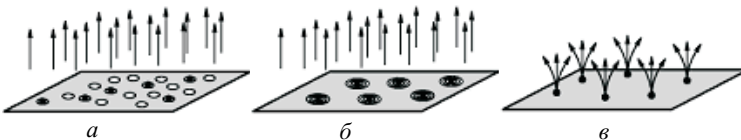


Рис. 9.24. Схема електрон-вихорового притягування при дробовому заповненні рівня Ландау,  $\nu = 1/3$  (див. [214]): (а) один вихор на електрон; (б) три вихори на електрон; (в) електрони перетворюються на композитні частинки. Чорні крапки представляють електрони. Білі кулі – вихори. Стрілки – кванти потоку  $\Phi_0$  магнітного поля  $B$

завширшки  $k_B T$  поблизу рівня Фермі (рис. 9.20) і супроводжується максимальною дисипацією. Концентрація носіїв у області рухомих станів на  $i$ -му рівні змінюється від 0 до  $N_H$  у міру проходження рівнем Фермі області рухомих станів. Цьому відповідає перехідна ділянка між плато холлівського опору з сусідніми значеннями  $i$  та  $i + 1$ .

Пояснення третього питання ґрунтується на фундаментальних фізичних законах. Таке аргументування запропоновано Р. Лафлінім [155] і ґрунтується на калібрувальній інваріантності. Властивості симетрії призводять до того, що додавання кванта магнітного потоку не змінює енергетичний спектр носіїв, а приводить лише до збудження або дезбудження початкової системи. Р. Лафлін розглядав уявний експеримент, коли стрічка двовимірного електронного шару зігнута в петлю. Магнітне поле пронизує її та спрямоване по нормалі до поверхні, а між двома краями петлі прикладена напруга  $V_H$ . За відсутності дисипації енергія зберігається, і можна записати закон індукції Фарадея у формі, яка зв'яже силу струму  $I$  у петлі з адіабатичною похідною від повної енергії системи  $E$  за магнітним потоком  $\Phi$ :

$$I = \frac{dE}{d\Phi}. \quad (9.32)$$

Якщо магнітний потік зміниться на квант  $\Phi_0 = 2\pi\hbar/e$ , то енергетичний спектр має залишитися незмінним через калібрувальну інваріантність. При цьому всі носії зміщуються на сусідні стани так, що один носій на кожному рівні Ландау виходить за один край петлі, і другий входить з другого краю, тобто ефективно крізь систему переноситься  $i$  носіїв, по одному з кожного із заповнених рівнів Ландау. Якщо рівень Фермі розташовано в щілині рухливості, то дисипація в системі відсутня і повна зміна енергії відповідає переходу  $i$  електронів від одного краю петлі до іншого:

$$\Delta E = NeV_H. \quad (9.33)$$

Із рівнянь (9.32) і (9.33) знаходимо співвідношення між бездисипативним холлівським струмом і холлівською напругою

$$I = \frac{\Delta E}{\Delta\Phi} = \frac{\Delta E}{\Phi_0} = i \frac{e^2}{2\pi\hbar} V_H. \quad (9.34)$$

Звідси витікає, що значення квантового холлівського опору  $R_H$  визначається рівнянням (9.29).

У цій інтерпретації основна причина квантування холлівського опору – квантування магнітного потоку на елементарні кванти  $\Phi_0 = 2\pi\hbar/e$  та електричного заряду – на елементарні заряди  $e$ .

Переконливість цих доводів пов'язана з тим, що вони витікають з найзагальніших міркувань – калібрувальної інваріантності.

**Квантовий опір Холла і фундаментальні сталі.** Дві фундаментальні сталі визначають квантовий опір Холла, і кожна з них сама по собі має принципове значення для будови фізичного світу, що складається з елементарних частинок. При цьому передусім мається на увазі речовина, тобто атоми або елементарні частинки, з яких складаються атоми, причому найменший електричний заряд – заряд електрона  $e$ .

Електромагнітне поле також складається з фотонів, енергія яких дорівнює добутку частоти світла на сталу Планка  $\hbar$ . Комбінація елементарного заряду і сталої Планка дає величину з розмірністю опору:  $2\pi\hbar/e^2 = 25812,808$  Ом. Враховуючи високу точність, стабільність і відтворюваність цього квантованого опору, а також загальне прагнення метрологів до використання при визначенні фізичних одиниць незмінних фундаментальних величин пропонується визнати фундаментальний опір  $R_H$  міжнародним еталонним опором.

**Дробовий квантовий ефект Холла.** Після відкриття К. Клітцинга було відкрито квантування  $R_H$  за дробовими значеннями числа  $N$  – раціональним дробом зі значеннями чисельника і знаменника порядку кількох одиниць. Це явище називають *дробовим КЕХ* (ДКЕХ) на відміну від *цілочисельного* – при цілих значеннях  $i$ . Не дивлячись на зовнішню схожість з цілочисельним, дробовий КЕХ має абсолютно іншу природу. Це явище багатоелектронне, і його пояснення спирається на ідею Р. Лафліна про електронну квантову рідину в сильному магнітному полі. Воно відносно складне, оскільки необхідно враховувати сукупність всіх електронів у зразку та взаємодію між ними.

Дробовий квантовий ефект Холла – дуже незвичайне фізичне явище [15]. Воно означає, що багато електронів, діючи спільно, можуть утворити нову частинку, заряд якої менший, ніж заряд окремо взятого електрона. Залежно від умов утворення ці заряди становлять  $1/3$ ,  $1/5$ ,  $1/7$ , ... заряду електрона. У цьому ефекті квантові числа також виявляються дробовими ( $2/5$ ,  $4/9$ ,  $11/7$  або  $5/23$ ). Більш того, електрони можуть захоплювати «шматочки» магнітного поля, утворюючи композитні частинки. Властивості таких композитних частинок значно відрізняються від властивостей електронів. Вони «забувають» про гігантські магнітні поля і рухаються по прямій, тоді як «голий» електрон мав би обертатися по колу дуже малого радіуса. Їх маса не має нічого спільного з масою первинного електрона, а виникає виключно за рахунок взаємодії з сусідами. Більш того, захоплене магнітне поле істотно змінює класифікацію цих частинок: залежно від величини магнітного поля композитні частинки переходять від ферміонів до бозонів і потім знову до ферміонів.

Деякі композитні частинки об'єднуються і утворюють пари, які віддалено нагадують електронні пари у надпровідниках, що може призвести до ще одного вражаючого нового стану з унікальними властивостями.

Всі ці незвичайні явища відбуваються за температур  $T < 0,1 \text{ К}$  у двовимірній електронній системі, розміщеній у сильному магнітному полі. Електрони знаходяться всередині твердого тіла, на поверхні поділу двох трохи відмінних напівпровідників. Нині це найгладкіша поверхня, яку можна виготовити, щоб обмежити рух електронів у двох вимірах.

Які причини появи сходинок на залежності холлівського опору від напруженості магнітного поля?

У класичній фізиці електрон у сильному магнітному полі обертається по круговій орбіті, підкоряючись дії сили Лоренца. У квантовій механіці для нього існує лише дискретний набір рівнів Ландау з енергіями, пропорційними напруженості магнітного поля (9.21).

Нехтуючи ефектами, пов'язаними з наявністю у електрона спіну, з формули (9.21) витікає, що електрон може мати лише певні значення енергії і не може мати тих, які лежать у великих енергетичних щілинах між ними. Наявність таких щілин істотна для прояву ЦКЕХ. Саме в цьому полягає якісна відмінність 2D-електронної системи від тривимірних електронних систем. Рух у третьому вимірі, вздовж магнітного поля, може додати будь-яку кількість енергії до енергії рівня Ландау. Тому в трьох вимірах енергетичні щілини відсутні, що перешкоджає виникненню квантового ефекта Холла. Крім існування енергетичної щілини, у 2D-електронній системі кількість електронів, що заповнюють кожний рівень Ландау, строго фіксована. Це відображається у кількості орбіт  $d$ , які можуть належати даному рівню Ландау на одиниці поверхні зразка:

$$d = eB/2\pi\hbar. \quad (9.35)$$

Ця виродженість рівня Ландау залежить лише від універсальних сталих і напруженості магнітного поля.

За низьких температур, коли всі електрони прагнуть зайняти найнижчий з наявних енергетичних станів, і досить сильного магнітного поля всі електрони знаходяться на найнижчому рівні Ландау, заповнюючи його лише частково. При зменшенні магнітного поля виродженість рівнів Ландау падає відповідно до формули (9.35). При  $B_1 = 2\pi\hbar n/e$  ( $n$  – двовимірна концентрація електронів) нижній рівень Ландау повністю заповнений. При подальшому зменшенні поля один з електронів має покинути нижній рівень Ландау і перестрибнути через енергетичну щілину на наступний, більш високий рівень Ландау, затративши енергію  $\hbar eB_1/m$ .

Зменшення напруженості поля до  $B_2 = B_1/2$  призведе до заповнення двох рівнів Ландау, і один з електронів має перейти на третій рівень і т. д.

Такий процес створює послідовність полів  $B_i = 2\pi\hbar n/ie$ , за яких усі електрони повністю заповнюють рівні Ландау, залишаючи усі вищеразміщені рівні Ландау порожніми. В цих виділених на осі магнітного поля точках магнітоопір  $R$  миттєво згортається в нуль, а холлівський опір  $R_H$  набуває лише певних значень. Використовуючи вираз  $R_H$  для холлівського опору для послідовності характеристичних полів  $B_i$ , одержуємо квантований холлівський опір, величина якого визначається формулою (9.29). Проте це не пояснює відмінні риси ЦКЕХ: широкі плато  $R_H$  і широкі мінімуми  $R$ .

Причиною виникнення широких плато  $R_H$  і мінімумів  $R$  є локалізація електронів. У 2D-електронних систем на поверхні поділу залишаються енергетичні «впадини» і «горби», які обумовлені залишковими дефектами, сходинками або домішками. Цей ландшафт відтворюється певною мірою на кожному рівні Ландау. Коли рівень Ландау заповнюється електронами, деякі з них потрапляють у пастки (локалізуються) і виявляються ізольованими. Вони не беруть участі в електропровідності.

При заповненні або звільненні рівня Ландау спочатку заповнюються або звільнюються лише локалізовані стани на краях енергетичної зони. Стани рівня Ландау, які відповідають великим плоским областям, залишаються повністю заповненими. При цьому холлівський опір зразка і магнітоопір залишаються сталими. Оскільки стани рівня Ландау, що відповідають провідним областям, повністю заповнені, то холлівський опір залишається рівним квантованому значенню. Локалізовані електрони є резервуаром носіїв, які підтримують точне заповнення рівнів Ландау в енергетично гладенькій області зразка для певного інтервалу магнітних полів. Це призводить до існування протяжного інтервалу для квантованого холлівського опору і для нульового омичного опору.

Точність квантування не залежить від форми і розмірів зразка, а також від того, наскільки чітко обкреслені області контактів. Для існування в ЦКЕХ сходинки строго певної висоти необхідна наявність дефектів у зразку. Без дефектів не було б ЦКЕХ. Замість ЦКЕХ чиста система навіть у двовимірі демонструвала б пряму лінію ефекту Холла.

За допомогою дотепного уявного експерименту Р. Лафлін довів існування точно квантованого ЦКЕХ, виходячи з дуже простих міркувань. Величина  $R_H$  трактується як відношення кванта магнітного потоку  $\Phi_0$  до заряду електрона, помноженого на номер заповненого рівня Ландау  $i$ . Кванти магнітного потоку – це деякі елементарні одиниці, за допомогою яких можна описувати

взаємодію магнітного поля з системою електронів. Саме по собі магнітне поле не квантується, що відрізняє його від заряду, який зазвичай кратний  $e$ .

ЦКЕХ можна пояснити, розглядаючи лише квантований рух одиничних двовимірних електронів у присутності магнітного поля та випадкові флуктуації потенціалу на поверхні поділу, що створюють локалізовані стани. Існування інших електронів враховується за участю у заповненні або звільненні рівнів Ландау. Електростатична кулонівська взаємодія між однаково зарядженими носіями неістотна для розуміння ЦКЕХ. Тому його називають одночастинковим ефектом.

Причина ДКЕХ полягає у взаємодії між електронами. ДКЕХ називається багаточастинковим ефектом або ефектом електронних кореляцій, оскільки заряджені електрони уникають зустрічі один з одним, складним чином погоджуючи свій відносний рух. У ЦКЕХ електрони не мають можливості уникати один одного, оскільки повністю заповнили рівні Ландау, електрони вже «щільноупаковані». При дробовому заповненні це не так. На рівні Ландау з'являється більше «місця». Електрони мають свободу, яка дає змогу уникати зустрічі один з одним енергетично найвигіднішим способом. Електронний кристал, у якому електрони займають фіксовані позиції на максимальному віддаленні один від одного, є статистичною картиною, яка мінімізує електронну взаємодію. У ДКЕХ електрони знаходяться в ще вигіднішому стані, який є складним загальним квантово-механічним явищем. Багаточастинкові ефекти вносять лише малі поправки у опис поведінки електронів і можуть враховуватися приблизно. У ДКЕХ багаточастинкові взаємодії стають основою фізичного ефекту.

*Електрони і кванти потоку.* З точки зору класичної механіки двовимірні електрони поводяться як заряджені більярдні кулі на столі. З квантово-механічної точки зору електрони розмазані по всьому столу. Вони принципово нерозрізнувані, і можна говорити лише про ймовірність знаходження електрона у певному місці. В ідеальних двовимірних системах ця ймовірність однорідна по всій площині.

Важливий концептуальний крок вперед полягає в тому, щоб уявити, як пронизує систему магнітне поле  $B$  створює крихітну «водоверть» в електронному «морі» (так звані *вихори*), подинці на кожний квант потоку магнітного поля  $\Phi_0$ . Таким вихором властиве певне квантово-механічне «завихрення» – зміна фази хвильової функції при обході навколо центра вихора. Все-редині вихора концентрації електронів прагне до нуля в центрі і виходить на значення зовнішньої зарядової концентрації на межі. Розмір вихора приблизно дорівнює площі, яка містить один квант магнітного потоку (площа  $\Phi_0$ ). Кожен вихор несе один квант потоку. Зазвичай, вихори так само однорідно «розмазали» по площині,

як і електрони. Відповідно до вимог квантової механіки, ймовірність знайти електрон, як і вихор, у певному місці залишається однорідною. Проте картина електронів і вихорів є інтуїтивним способом розгляду електрон-електронних кореляцій у присутності магнітного поля.

Електрон і вихор – у певному розумінні об'єкти протилежного типу: перший є згустком заряду, а другий – ознакою його відсутності. Ув'язка їх відносного розташування енергетично дуже вигідна. Наприклад, вигідно розміщувати вихор безпосередньо на електроні, оскільки середина водоверті витісняє з себе всі сусідні заряди та утримує їх на відстані, зменшуючи тим самим взаємне відштовхування. Кожен електрон знаходиться у центрі вихора і одночасно є частиною сукупності електронів. Ці електрони створюють вихори, що оточують всі інші електрони.

Необхідно, щоб кожен електрон був оточений одним вихором. На мові електронів і вихорів – це спосіб виконання у даній системі принципу Паулі, який в цій ситуації потребує, щоб два електрони не знаходилися в одному і тому самому положенні. При повному заповненні нижнього рівня Ландау, коли кількість електронів дорівнює кількості квантів потоку, розташування електронів і вихорів повністю визначається принципом Паулі – один вихор на один електрон. Це і є умова виникнення ЦКЕХ з  $i = 1$ . Його неважко узагальнити для  $i = 2, 3, 4 \dots$ , якщо включити в розгляд більшу кількість рівнів Ландау і врахувати наявність спіна в електроні. Таким чином, ЦКЕХ керується принципом заборони Паулі для електронів. Наявність багатьох електронів враховується в ЦКЕХ тривіальним чином – вони заповнюють порожні стани. Коли кількість вихорів відрізняється від кількості електронів, виникають нові можливості.

Коли магнітні поля перевищують величину, що відповідає ЦКЕХ з  $i = 1$ , сильніше магнітне поле породжує більше квантів потоку, і, отже, вихорів стає більше, ніж електронів. Принцип Паулі виконується при розміщенні по одному вихору на кожному електроні (рис. 9.24, *a*), але при цьому залишаються невикористані вихори. Електростатична кулонівська енергія електронної системи могла б значно зменшитися при розміщенні більше одного вихору на кожному електроні.

Більша кількість вихорів на електроні утворюють потужнішу водоверт і витісняють сусідні електрони ще далі, зменшуючи таким чином енергію відштовхування. Відносний рух електронів при цьому не керується більше принципом Паулі, а визначається можливістю зменшення кулонівської енергії. Це – основний механізм електрон-електронних кореляцій у 2D-електронній системі, яка знаходиться у сильному магнітному полі.

Опис електрон-електронних кореляцій на мові захоплення вихорів електронами полегшує розуміння цієї складної багаточа-

стинкової взаємодії. Розгляд вихорів як маленької водовертгі залишає можливість наочно уявити щось, що не має класичного аналога.

Концепція вихорів – це засіб опису квантів потоку магнітного поля у двовимірній електронній системі, і можна вважати, що вихор – це об'єкт, створений квантом потоку. Зручно замінити вихори квантами магнітного потоку. Тоді розміщення вихорів на електронах стає еквівалентним захопленню квантів магнітного потоку носіями (рис. 9.24, б, в). Електрон плюс квант потоку можна розглядати, як новий об'єкт, який називають *комполитною частинкою*. При русі цього об'єкта крізь рідину квант потоку діє як щит, який захищає його від дії інших електронів. Заміна системи сильно взаємодіючих електронів системою електронів з квантами магнітного потоку усуває проблему міжелектронної взаємодії і дає змогу перейти до композитних частинок, які майже не взаємодіють одна з одною. Таке перетворення дало змогу перейти від складної багаточастинкової задачі про поведінку електронів у магнітному полі до простішої одностинкової задачі про поведінку композитних частинок.

Комполитні частинки поводять себе не так, як голі електрони. Усе зовнішнє магнітне поле ввійшло до складу частинок внаслідок захоплення електронами квантів потоку. Отже, з точки зору композитної частинки магнітне поле зникло. Вони живуть на двовимірній площині, на яку ефективно не діє магнітне поле. Захоплення квант потоку змінює природу частинок, перетворюючи ферміони на бозони і навпаки.

Ферміони, наприклад електрони чи протони, характеризуються тим, що однаковим частинкам цього типу заборонено знаходитися в одному і тому самому квантово-механічному стані. Вони підкоряються принципу заборони Паулі і послідовно заповнюють один дозволений стан вслід за іншим. Бозони, наприклад, фотони, не мають таких обмежень і навіть переважно знаходяться в *одному і тому ж стані*. Вони підкоряються статистиці Бозе-Ейнштейна. Принцип заборони для ферміонів – причина того, що наш світ не стягується у точку (однакові ферміони тримаються на відстані один від одного), а поведінка бозонів – причина таких явищ (які називають *бозе-конденсацією*), як лазерна генерація світла або надтекучість (фотони або атоми гелію конденсуються в одному й тому самому стані). Ферміони мають напівцілий спіні, а бозони – цілий спіні.

Як видно на прикладі надплинності гелію, ферміони (елементи атома – електрони, протони, нейтрони) можуть об'єднуватися, утворюючи бозони (атоми гелію). У певному розумінні надпровідність також можна розглядати як попарне об'єднання ферміонів (електронів) у бозони (куперівські пари), які піддаються бозе-конденсації при переході системи у надпровідний стан. Про-

те неможливо створити квазіферміон об'єднанням бозонів (сума напівцілих значень може бути цілим числом, але сума цілих значень не може дати напівціле число). Ферміони і бозони мають різну статистику. Хвильова функція системи обміну двох частинок місцями помножується на  $-1$  для ферміонів і на  $+1$  для бозонів.

Якщо повільно перемістити два електрони у двовимірній електронній системі один відносно одного і поміняти їх місцями, то хвильова функція змінить знак. У разі композитних частинок необхідно враховувати захоплений квант потоку, а його наявність змінює статистику частинок. При повільному русі двох композитних частинок одна відносно одної та їх обміні електрони самі по собі змінюють знак хвильової функції, але кожен захоплений квант потоку створює додаткове «закручування», помножуючи хвильову функцію на ще одну  $-1$ . У результаті композитні частинки можуть бути як ферміонами, так і бозонами залежно від кількості захоплених квантів потоку. Електрон плюс парне число квантів потоку стає композитним ферміоном, оскільки його хвильова функція помножується на  $-1$  непарне число разів, тобто на  $-1$ . Електрон плюс непарне число квантів потоку стає композитним бозоном, оскільки хвильова функція помножується на  $-1$  парне число разів, тобто на  $+1$ . Ця трансмутація статистики частинок, яка виникає через захоплення квантів потоку, рішуче пов'язана з двовимірністю даної системи.

Якщо прийняти, що композитні частинки включають зовнішнє магнітне поле і демонструють або бозонну, або ферміонну поведінку, то можна зрозуміти властивості двовимірної електронної системи в сильному магнітному полі.

**Дробовий квантовий ефект Холла при  $\nu = 1/3$ .** Під час заповнення на  $1/3$  нижнього рівня Ландау ( $\nu = 1/3$ ) кількість квантів потоку магнітного поля на одиницю площі в три рази більша, ніж кількість електронів у двовимірній системі. Тому в електронній рідині міститься втричі більше вихорів, ніж носіїв. Для мінімізації електрон-електронної взаємодії кожен електрон приймає три вихори, що утримує інші електрони на оптимальній відстані. Це еквівалентно захопленню трьох квантів потоку кожним електроном, який перетворюється при цьому на композитну частинку. Оскільки все зовнішнє магнітне поле включено в частинки, то ці частинки знаходяться за умов ефективної відсутності магнітного поля. Результуюча частинка, яка складається з електрона і непарного числа квантів потоку, є композитним бозоном. Як бозони в умовах нульового магнітного поля, так і композитні частинки зазнають бозе-конденсацію в новий основний стан з енергетичним проміжком, характерним для такої бозе-конденсації. Це і є проміжок, який необхідний для виникнення квантування холлівського опору і для перетворення на нуль звичайного опору.

Коли напруженість магнітного поля перевищує значення, що

відповідає точному заповненню від  $\nu = 1/3$ , тоді виникає більше вихорів. Вони не захоплені електронами, оскільки це потребувало б зміни симетрії конденсуючого стану. Величина дефіциту заряду в кожному з таких вихорів становить точно  $1/3$  від заряду електрона. Порівняно з негативно зарядженими електронами ці квазідірки (водоверть в електронному морі) – ефективні позитивні заряди. Можна так само міркувати у випадку магнітного поля трохи меншого, ніж для  $\nu = 1/3$ , коли з'являються квазіелектрони з негативним зарядом  $e/3$ . Квазічастинки можуть вільно рухатися по двовимірній площині і переносити електричний струм. Вони і є тими самими частинками із зарядом  $1/3$ , що виникають у ДКЕХ. Утворення плато в ДКЕХ відбувається, як і в ЦКЕХ, через флуктуацію потенціалу і виникаючу в результаті цього локалізацію носіїв. У разі ДКЕХ носії – це не електрони, а химерні квазічастинки з дробовим зарядом.

ДКЕХ при  $\nu = 1/5, 1/7, \dots$  квазічастинками, що мають заряд  $e/5, e/7, \dots$ , пояснюється точно так само, як і ДКЕХ при  $1/3$ , тобто захопленням 5, 7, ... квантів потоку на кожний електрон. Стани  $\nu = 2/3, 4/5, 6/7, \dots$  пояснюються аналогічно. Наприклад,  $\nu = 2/3$  розглядається як рівень Ландау, на  $1/3$  заповнений відсутніми електронами.

**Стан з  $\nu = 1/2$ .** На перший погляд стан з  $\nu = 1/2$  має бути схожий на стан з  $\nu = 1/3$ , проте, вони дуже сильно відрізняються. При половинному заповненні нижнього рівня Ландау магнітне поле містить вдвічі більше квантів потоку на одиницю площі і, отже, є в два рази більше вихорів, ніж носіїв. По аналогії із станом  $\nu = 1/3$  з кожним електроном у цьому разі зв'язано два вихори, які утримують інші електрони на віддалі. Проте захоплення парної кількості квантів магнітного потоку кожним електроном створює об'єкти, які є композитними ферміонами, а не композитними бозонами. Це змінює їх поведінку порівняно з ДКЕХ при  $\nu = 1/3$  і аналогічними йому випадками.

Як і у випадку  $\nu = 1/3$ , зовнішнє магнітне поле при  $\nu = 1/2$  вже включене в частинки, і вони знаходяться за умов ефективно рівного нулю магнітного поля. Проте як ферміони вони не конденсуються в нижній енергетичний стан. Натомість вони заповнюють один за одним стани, що виявляються послідовно низькими за енергією, поки не досягнуть максимального і всі КФ будуть розміщені. Цей процес еквівалентний заповненню станів електронами при  $B = 0$ . Отже, з точки зору КФ, стан з  $\nu = 1/2$  еквівалентний випадку електронів при  $B = 0$ . Не дивлячись на гігантське зовнішнє магнітне поле, при половинному заповненні рівня Ландау КФ рухаються так само, як електрони в нульовому магнітному полі. Це безпосередньо спостерігається в експериментах. Захоплення квантів потоку перетворює колишні електрони і вони розповсюджуються уздовж прямолінійних траєкторій в сильно-

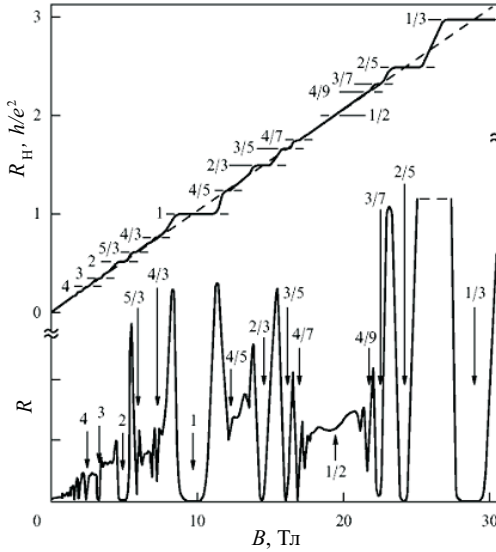


Рис. 9.25. ДКЕХ для 2D-електронної системи у модульовано-легованих гетероструктурах GaAs/AlGaAs з надвисокою рухливістю (див. [15]). Видно, що існує безліч станів з дробовим заповненням. Найбільш виражена серія  $\nu = p/(2 \pm 1)$ , що сходиться до  $\nu = 1/2$ . Штриховою діагональною лінією показано класичний холлівський опір (див. [214])

му магнітному полі, в якому звичайні електрони оберталися б по маленьких кругових орбітах.

Маса композитної частинки, яка зазвичай розглядається як характеристика частинки, не має ніякого відношення до маси початкового електрона. Натомість маса КФ залежить від магнітного поля і лише від магнітного поля. Фактично, ця маса має чисто багаточастинкове походження і є виключно результатом взаємодії, а не властивістю якої-небудь окремої частинки. Це ще один загадковий прояв міжелектронної взаємодії в сильному магнітному полі.

Відсутність конденсації і енергетичного проміжку перешкоджає появі квантованого холлівського опору в стані з  $\nu = 1/2$ . Натомість холлівська лінія не має ніяких особливостей, так само, як для електронів поблизу  $B = 0$  (рис. 9.25). Стани з  $\nu = 1/3$  і  $\nu = 1/2$  різко відрізняються один від одного. Перший – це бозеконденсований багаточастинковий стан, що демонструє квантовий ефект Холла і призводить до існування дробово заряджених частинок.

## Розділ 10.

# Приклади застосування наноструктур

Фізики завжди повинні думати про те, як застосовувати нові ідеї і явища для вирішення проблем техніки. Навчившись створювати ідеальні напівпровідникові структури, вони відразу ж почали розробляти нові електронні прилади. І хоча ці квантові прилади ще не повною мірою замінили звичайні діоди, транзистори і т. п., їхні потенціальні можливості оцінюються дуже високо. Розглянемо принцип дії деяких приладів сучасної наноелектроніки.

**Лазери на квантових ямах.** Квантові структури використовують для створення лазерів [170]. Ефективні лазерні пристрої на квантових ямах застосовують у волоконно-оптичних лініях зв'язку. Зазначимо, що для роботи будь-якого лазера необхідно створити інверсну заселеність енергетичних рівнів. На більш високому рівні може знаходитися більше електронів, ніж на нижчому, тоді як у стані теплової рівноваги ситуація зворотна. Кожному лазеру необхідний оптичний резонатор або система дзеркал, яка замикає електромагнітне випромінювання в робочому об'ємі.

Для перетворення квантової ями на лазер потрібно приєднати її до двох контактів, завдяки яким електрони можуть безперервно надходити в робочу зону. Нехай через один контакт електрони попадають у зону провідності. При переході електронів із зони провідності у валентну зону випромінюються кванти світла (рис. 10.1). Потім крізь валентну зону носії струму рухаються до іншого контакту. Частота випромінювання визначається умовою

$$\hbar\omega = E_g + E_1^c + E_1^v,$$

де  $E_1^c$  і  $E_1^v$  – відповідно енергії перших енергетичних рівнів у зоні провідності і валентній зоні;  $E_g$  – ширина забороненої зони.

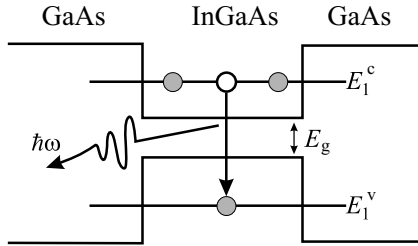


Рис. 10.1. Енергетична схема лазера на квантовій ямі

Електромагнітне випромінювання, яке генерує лазер, необхідно сконцентрувати в центральній (робочій) зоні приладу. Для цього показник заломлення внутрішніх шарів має бути більшим, ніж зовнішніх, тобто внутрішня зона лазера виконуватиме роль хвилеводу. На границях цього хвилеводу нанесені дзеркала, які утворюють резонатор.

Для роботи лазера в режимі генерації необхідно, щоб підсилення світла в резонаторі перевищувало сумарні втрати. При рівності сумарних втрат у резонаторі для досягнення порогу генерації треба інжектувати в активну зону лазера тим менше носіїв, чим більша густина станів поблизу краю зони. Це означає, що для зменшення граничної сили струму (яку бажано робити якнайменшою) варто мати структуру з високою щільністю станів. Прогрес у створенні лазерів пов'язаний з використанням напівпровідникових структур з квантовими ямами, оскільки густина станів поблизу краю зони квантової ями є скінченною, тобто значно перевищує густина станів у масивному напівпровіднику, яка наближається до нуля на краю. У квантових нитках очікується поліпшення характеристик лазерів внаслідок наближення густини станів до нескінченності. Зрозуміло, що в реальних структурах через розширення квантових рівнів за рахунок розсіювання носіїв густина станів матиме скінченне 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, яку генерує лазер, зростає. Оптимізуючи товщину квантової ями, можна домогтися, щоб загасання хвилі в оптичній лінії зв'язку, куди попадає випромінювання, було мінімальним. Крім того, у двовимірному електронному газі легше створити інверсну заселеність. Тому лазери на квантових структурах мають значний ККД.

Переваги напівпровідникових лазерів на квантових точках пов'язані з повною дискретністю енергетичного спектра і високою

просторовою локалізацією електронів і дірок, що сприяє підвищенню температурної стабільності 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 структурі GaSb-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Sb, лазери на надґратці з квантовими ямами GaAs-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As. В останньому випадку надґратка повинна мати не менше десяти періодів товщиною 10...15 нм. Інжекційні лазери на надґратках із квантовими ямами мають ККД до 60 %, низький граничний струм і вузьку діаграму спрямованості. Також перспективною є більш складна надґратка GaAs-(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>y</sub>In<sub>1-y</sub>P. Створено лавинний фотодіод на надґратці GaAs-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As ( $x = 0,55$ ) зі значним ефектом фотопомножувача. Польовий транзистор з модульованим легуванням, час перемикання якого усього декілька пікосекунд, відкриває реальні можливості його використання у надшвидкодійних високочастотних інтегральних схемах.

Завдяки унікальним можливостям нанотехнології створено мікропорожнинний лазер. Випромінювальні елементи цього крихітного пристрою – молекули флуоресцентного матеріалу, укладені в мікроскопічну порожнину в цеоліті на основі фосфату алюмінію. Особлива форма порожнини забезпечує повне внутрішнє відбиття світла і дає можливість сфокусувати і направити світло, яке випромінюється молекулами. Нова технологія створення мікроскопічних лазерів може виявитися настільки ефективною, що саме на їх основі стане можливим будувати мініатюрні пристрої для CD-плеєрів і комп'ютерів майбутнього. Також поверхневі наноструктури застосовують як високодисперсні сорбенти, катализатори і наповнювачі. Використання хімічної збірки для модифікації поверхні та вирощування поверхневих структур заданого складу і будови дало можливість істотно поліпшити властивості матеріалів та отримати нові, наприклад, високоселективні сорбенти, негорючі полімерні матеріали тощо.

Процеси безвипромінювальної релаксації електронів спричинюють погіршення характеристик квантових каскадних лазерів, робота яких базується на оптичних переходах електронів між підзонами розмірного квантування шаруватих напівпровідникових гетероструктур (рис. 10.2, а).

Характерний час таких процесів, зумовлених випусканням або поглинанням поздовжніх оптичних фононів, складає  $\tau \sim 1$  пс. Релаксація заважає створенню інверсної заселеності, що зменшує мінімальний (пороговий) струм накачки. Щоб вирішити цю проблему запропоновано замість двомірних наноструктур (квантових ям) використати нульмірні (квантові точки), в яких електронний спектр є строго дискретним (бездисперсійним). Якщо відстань  $\Delta E$  між енергетичними рівнями електрона в квантовій точці не співпадає з енергією оптичного фонона  $\omega_{LO}$ , то релаксація взагалі

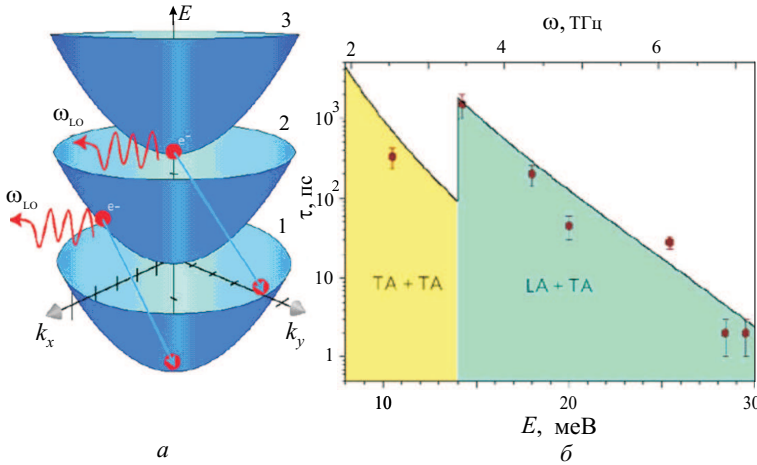


Рис. 10.2. (а) – Релаксація електронів у двовірних напівпровідникових наноструктурах за рахунок переходів між підзонами розмірного квантування при випусканні поздовжнього оптичного фонона. (б) – Залежність часу міжпідзонаної релаксації електронів від відстані між енергетичними рівнями квантової точки. Різні відтинки відповідають різним механізмам релаксації

неможлива. На практиці все трохи складніше: електрони і фонони формують зв'язані стани (полярони), і величина  $\tau$  виявляється скінченною, хоча й істотно більшою, ніж у двовірності.

Залежність  $\tau$  від  $\Delta E$  експериментально вивчена в системах самоорганізованих квантових точок InGaAs з  $\Delta E = (10-30)$  меВ, що відповідає терагерцовому діапазону лазерного випромінювання. Встановлено, що зменшення  $\Delta E$  від 30 меВ до 15 меВ (при збільшенні розмірів квантових точок) призводить до різкого зростання  $\tau$  від 1 пс до 1 нс (рис. 10.2, б). При подальшому зниженні  $\Delta E$  величина  $\tau$  знову зменшується через зміну механізму релаксації. Для практичної реалізації терагерцових лазерів на квантових точках необхідно вирішити низку технологічних питань, але з точки зору фізики перешкод немає.

**Квантові нитки пористого кремнію.** Вміст Si у земній корі оцінюють у 27,6 % маси. У багатьох його різновидах (моно-, полікристалічний чи аморфний) виявляються напівпровідникові властивості. На основі моно-Si виготовляють напівпровідникові прилади від дискретних діодів і транзисторів до надскладних інтегральних схем і процесорів. Високу фоточутливість Si використовують у Si-фотоприймачах і сонячних батареях. Енергетична діаграма c-Si наведена на рис. 10.3. У бездефектному кристалі Si кванти світла випромінюються при кімнатній температурі під час перехо-

ду електронів з рівнів гілки  $E_c(P)$  на рівні гілки  $E_v(P)$ . У невідродженому матеріалі заповненими є стани біля дна зони провідності  $E_c$  (точка 1), а вакантними – біля верху стелі валентної зони  $E_v$  (точка 2).

Кремній – непрямозонний напівпровідник, у якого абсолютний мінімум  $c$ -зони зсунутий щодо абсолютного максимуму  $v$ -зони по осі  $p$ . Тому під час переходу  $1 \rightarrow 2$  збереження квазіімпульсу неможливе і перехід заборонений. Реалізувати такий процес у непрямозонних напівпровідниках можна лише за участі фонона, що знижує ймовірність переходу на два порядки порівняно з випадком прямозонних матеріалів (наприклад, GaAs). Внаслідок цього квантова ефективність фотолюмінесценції  $c$ -Si при не дуже високих рівнях збудження складає усього  $10^{-4}$  %. Отже, випромінюється один фотон на мільйон поглинутих у Si фотонів збудження, причому фотолюмінесценцію зазвичай спостерігають при  $T = 4 \dots 80$  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 ймовірність оптичних переходів і зумовлюють зсув спектра фотолюмінесценції у видиму область.

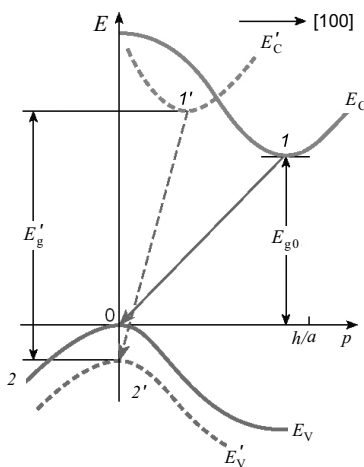


Рис. 10.3. Залежність енергії електрона від квазіімпульсу для монокристалу силіцію і Si-квантової нитки (позначення з штрихом)

**Електролюмінесцентні прилади.** Електролюмінесценція в пористому Si вивчена менше, ніж фотолюмінесценція. Однак саме з електролюмінесценцією пов'язують перспективи практичного використання пористого кремнію для створення певних пристроїв: світлодіодів, плоских кольорових дисплеїв і т.п. Світлодіоди з пористого кремнію значно дешевші, 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, що сприятиме швидкодіючій оптичній обробці інформації. Але на шляху реалізації подібних задач виникають проблеми.

Для появи електролюмінесценції необхідні якісні електричні контакти, які забезпечуватимуть інжекцію носіїв заряду в пористий кремній. В якості контактів використовують напівпрозорі шари золота чи прозорі провідні оксиди металів і полімери, а також рідкий електролітичний контакт. Другим електродом є кремнієва підкладка, на якій сформовано пористий шар (рис. 10.4). При проходженні електричного струму між контактами енергія

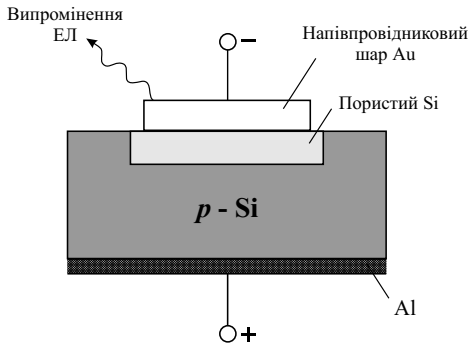


Рис. 10.4. Світловипромінювальний пристрій на основі пористого кремнію з напівпрозорими металевими електродами

інжектують носіїв заряду завдяки їх випромінювальній рекомбінації в шарі пористого кремнію перетворюється у світло. Кількісною характеристикою цього процесу є квантова ефективність  $\eta_e$ , яка визначається відношенням кількості випущених фотонів до кількості електронів, які проходять крізь збуджувану структуру. У твердофазних електролюмінесцентних структурах  $\eta_e = 10^{-4} \dots 10^{-2} \%$ . Великі значення  $\eta_e = 0,3 \%$  отримані в системах з рідким контактом, однак їх практичне застосування значно складніше.

Значення  $\eta_e$  для електролюмінесценції в пористому кремнії значно менше, ніж значення  $\eta$  для фотолюмінесценції, яка складає

кілька відсотків. Менші значення  $\eta_e$  для електролюмінесценції пов'язані зі складністю введення збуджених носіїв у пористу структуру. Тому оптимізація електричних характеристик контактів у пристроях електролюмінесценції на основі пористого кремнію має першорядне значення. Іншою проблемою в його використанні є нестабільність випромінювальних характеристик.

**Електрооптичний перемикач.** Збільшення енергії зв'язку і сили осцилятора екситонів у двовимірній структурі дає можливість створювати прилади на основі екситонів. Зокрема, розроблено ефективний електрооптичний перемикач на екситонних переходах. Основна частина такого перемикача складається (рис. 10.5) з декількох квантових ям напівпровідника GaAs, розміщених між бар'єрними шарами більш широкозонного матеріалу GaAlAs. У такій структурі екситонні піки поглинання чітко виражені навіть при кімнатній температурі. Під дією зовнішнього електричного поля, прикладеного перпендикулярно до шарів, які створюють квантові ями, піки екситонного поглинання зсуваються в червону зону спектра за рахунок ефекту Штарка.

В об'ємних напівпровідниках навіть при низьких температурах цей ефект пригнічується процесом іонізації екситонів, що проявляється в розпливанні 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).

У квантових ямах екситонний пік поглинання чітко виражений при напруженості зовнішнього поля до  $10^5$  В/см, і величина його зсуву в зону менших енергій може перевищувати енергію зв'язку екситона у декілька разів. У об'ємному напівпровіднику екситони іонізуються в полях, приблизно в сто разів слабкіших. Якісно високий поріг іонізації екситонів у квантовій ямі за наявності зовнішнього поля можна пояснити так. Зовнішнє електричне

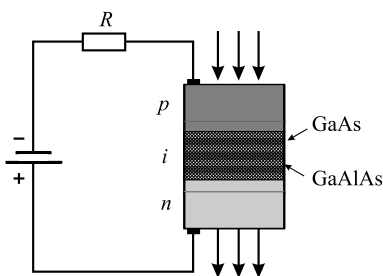


Рис. 10.5. Схема електрооптичного перемикача на екситонному переході

поле, прикладене перпендикулярно до квантової ями, тягне електрон і дірку до протилежних країв квантової ями. Проте воно не може йонізувати екситон з двох причин: 1) електрон і дірка не можуть залишити квантову яму через малу ймовірність тунелювання крізь бар'єри із широкозонного напівпровідника GaAlAs; 2) оскільки квантова яма співрозмірна з діаметром екситону, то між електроном і діркою залишається сильне кулонівське притягування. Отже, прикладаючи зовнішню напругу до квантової ями чи до серії квантових ям, можна модулювати інтенсивність світла на частоті екситонного переходу за рахунок зміни поглинання.

Зауважимо, що ця структура може одночасно бути як оптичним модулятором, так і детектором випромінювання. При 300 К унаслідок резонансного збудження у квантовій ямі екситони швидко ( $< 10^{-12}$  с) розпадаються на вільні електрони і дірки, тобто виникає фотопровідність. Швидкий розпад екситонів при кімнатній температурі відбувається внаслідок взаємодії з фононами – середня теплова енергія (26 меВ) значно перевищує енергію зв'язку екситону (10 меВ) для даної структури у квантовій ямі з бар'єрами скінченної висоти.

Як працює електрооптичний модулятор, у якому використаний Штарк-ефект? Методом молекулярно-променевої епітаксії виготовляють *p-i-n* діод, в якому у власному *i*-шарі вирощена система квантових ям. На діод через опір навантаження *R* подають напругу. Якщо структура не освітлюється, то опір квантових ям значний порівняно з послідовно включеним опором навантаження і більша напруга прикладена до *i*-шару перпендикулярно квантовим ямам. За рахунок Штарк-ефекту поглинання в області екситонного резонансу незначне. При освітленні на частоті екситонного переходу створюються екситони, які практично миттєво розпадаються на вільні електрони і дірки. Внаслідок виникнення фотоструму збільшується падіння напруги на навантаженні, зменшується напруга, прикладена до діоду, і збільшується поглинання світла діодом на частоті екситонного переходу (зменшується штарківський зсув екситонної лінії). Це, у свою чергу, збільшує концентрацію збуджених екситонів і фотоструму при їхньому розпаді. У такий спосіб виникає позитивний зворотний зв'язок пристрою. За рахунок нелінійного змінення поглинання в системі зі зворотним зв'язком можна отримати різні режими роботи: перемикання з великим контрастом, бістабільний режим, якщо при одній і тій самій вхідній інтенсивності світла існують два стабільних значення інтенсивності світла на виході приладового пристрою (Self-Electrooptic Effect Device (SEED)).

Для модуляційних приладів дуже зручним виявився ефект Штарка на квантових ямах, який отримав назву *гігантського ефекту Штарка*, оскільки електрон і дірка притискуються полем до двох протилежних стінок ями, і екситони можуть бути йоні-

зовані лише в результаті тунелювання крізь бар'єрні шари (див. [23]). Робочу температуру навколишнього середовища можна підвищувати аж до кімнатних температур і вище через стабілізуючі екситонні властивості гетероструктур. Стосовно ж сильної температурної залежності положення екситонних ліній, які йдуть слідом за шириною забороненої зони, то тут радикальним рішенням є інтеграція випромінювальних елементів з елементами, які здійснюють обробку інформації, закладеної у світловому потоці. Часто це можна реалізувати в межах однієї і тієї самої багатшарової гетероструктури. Ще більш вражаючими могли б виявитися можливості, закладені в екситонних поляритонах, оскільки високі швидкості поширення сигналів тут могли б поєднуватися з надзвичайно низькими енергетичними витратами на управління приладом.

**Мініатюрний рефрижератор** (рис. 10.6). Широкому використанню деяких типів електронних пристроїв з наноструктурами і дуже низькими робочими температурами перешкоджає відсутність надійних і порівняно дешевих систем для їх охолодження. Співробітники Nat. Inst. Standards and Technology повідомили про виготовлення мікрорефрижератора, за допомогою якого вдалося остудити кубик з Ge довжиною ребра 250 мкм до  $T = 220$  мК. Принцип його дії оснований на ефекті тунелювання в контактi NIS (N – нормальний метал, I – ізолятор, S – надпровідник). У надпровідника у густині електронних станів є щілина, причому в термодинамічній рівновазі рівень Фермі металу попа-

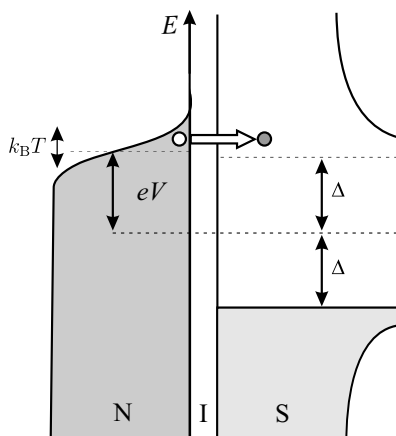


Рис. 10.6. Ілюстрація принципу роботи NIS-мікрорефрижератора. Пунктирна лінія – хімічний потенціал;  $V$  – напруга на контактi;  $\Delta$  – ширина надпровідної щілини (див. [24])

дає в центр цієї щілини, тому тунелювання електронів через діелектричний прошарок з металу в надпровідник неможливе. При досить великій напрузі на контакті хімічний потенціал металу подає в центр цієї щілини, і електрони можуть тунелювати у незайняті стани, розміщені вище щілини (рис. 10.6). Оскільки в надпровідник тунелюють лише електрони з енергіями, близькими до рівня Фермі (тобто найвисокоенергетичніші), сумарна енергія електронів, які залишилися, зменшується, і метал охолоджується. Це – так само, як випаровування найрозігрітіших молекул викликає охолодження в кондиціонері зі зволоженням повітря. Розроблювачі використовували чотири пари приладів з розмірами  $25 \times 15$  мкм<sup>2</sup>, для охолодження об'єкта – з розмірами  $450 \times 450$  мкм<sup>2</sup> від температури 320 мК до 225 мК.

Комбінація He<sup>3</sup> холодильників і пристроїв з електронним тунелюванням могла б охолоджувати об'єкти сантиметрового розміру до 100 мК і нижче. Така комбінація була б корисною для багатьох криогенних задач, наприклад, у рентгенівських датчиках для виявлення дефектів матеріалів напівпровідникової промисловості, у детекторах фотонів на космічних апаратах. На практиці зазвичай приходиться вирішувати низку проблем з метою збільшення потужності охолодження і т. п.

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

Відомо, що пептиди не тільки здатні кодувати інформацію в подвійних спіралях ДНК, але й мають селективну спорідненість до матеріалів, які важко собі уявити складовою частиною живих систем – напівпровідників ZnS, CdS чи магнітних сплавів FePt і CoPt. Використовуючи цей факт, біотехнологи впровадили відповідні пептиди в генетичні набори вірусу (бактеріофага M13). Бактеріофаг M13 був обраний тому, що за певних умов він, замість відтворення окремих екземплярів собі подібних, починає продукувати утворення невизначеної довжини. Поставлені у відповідні умови генетично модифіковані віруси, розмножуючись, стали будувати вірусні оболонки із того, що їм здалося придатним – з наночастинок напівпровідникових або магнітних матеріалів. Наступний відпал при порівняно низьких температурах

(400 . . . 500 °С) 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.** Р. Блайком і Д. Шеплі створено принципово новий електромеханічний одноелектронний транзистор з «механічною рукою», який переносить окремі електрони від джерела до стоку («електронний шаттл»). Робочий електромеханічний осцилятор міг вібрувати в діапазоні радіочастот і переносити окремі електрони від одного електрода до іншого при активації механічної руки пристрою (тобто працювати як транзистор). Пристрій зображено на рис. 10.7.

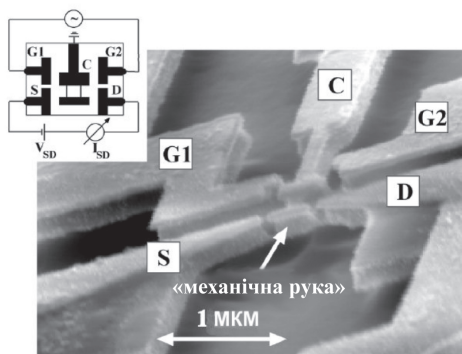


Рис. 10.7. Наноелектромеханічний транзистор (схема пристрою і електронна мікрофотографія) (див. [24])

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 та заземлений. Електроди S і D є відповідно джерелом і стоком транзистора. Як тільки маятник торкається електрода S, на його поверхню завдяки тунельному ефекту переноситься один електрон, який потім передається за допомогою коливань маятника на електрод D. На схемі показано джерело напруги транзистора  $V_{SD}$  і прилад, за допомогою якого дослідники спостерігали за переносом електронів  $I_{SD}$ .

Осцилятор дослідники виготовили з кремнію за технологією SOI (silicon-on-insulator). Пристрій виготовлявся в декілька ета-

пів. Спочатку дослідники за допомогою електроннопроменевої літографії нанесли на кремнієву поверхню золоту маску, яка повторювала геометрію пристрою, а також алюмінієву маску травлення (для тих ділянок на матриці, які треба видалити). Далі був витравлений механічний маятник (за допомогою комбінації мокрого і сухого травлення). І, нарешті, витравлено тунельні контакти маятника (з точністю до 10 нм).

Перші досліди із запуску транзистора дослідники провели при кімнатній температурі. Напруга, яка приводила в рух маятник, склала  $\pm 3$  В. Змінюючи частоту маятника, визначили оптимальні значення для перенесення електронів маятником. Відстань між електродами S і D склала 300 нанометрів, а ємність переходу S–D склала 84 аФ. При напрузі  $V_{SD} = \pm 1$  В маятник міг перенести  $\pm 527$  електронів. Змінивши напругу, яка подавалась на транзистор, вдалося домогтися ефекту перенесення окремого електрона. Далі дослідники знизили температуру пристрою до 12 К. І тут виявилось, що пристрій поводить ся по-іншому. Тестування транзистора при різних напругах  $V_{SD}$  (0...10 мВ) і частотах вібрації маятника показали, що при частоті 120 МГц вібрації «шаттла» він поводить ся так само, як і при кімнатній температурі. Можливо, позначається сильний вплив теплових ефектів. Зниження температури до 4 К не дало ніяких результатів - транзистор відмовив, оскільки його маятник став жорсткішим і тунельний контакт між електродами S і D не спостерігався.

Щоб забезпечити стан 1 чи 0, у звичайних мікроелектронних транзисторах переноситься близько  $10^5$  електронів. У новому електромеханічному транзисторі цю роль виконує один електрон. Перевагою нового пристрою є відсутність теплових шумів, оскільки стік і джерело фізично розділені. Також зменшиться споживання енергії пристрою, зібраного на цих транзисторах. Застосування маятника як переносника електронів дозволить 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 на два дефекти, наприклад, п'ятикутником, або семикутником (рис. 10.9), то нанотрубка зігнеться. З різних боків вигину орієнтація вуглецевих шестикутників виявляється різною. Але зі зміною орієнтації шестикутників стосовно осі нанотрубки змінюються і її електронний спектр, положення рівня Фермі, ширина оптичної щілини і т. п. Зокрема, для наведеного на рисунку випадку, ліворуч щодо вигину нанотрубка повинна бути металевою, а праворуч – напівпровідниковою. Отже, ця вигнута нанотрубка має бути молекулярним гетеропереходом метал-напівпровідник.

Якщо розглядати дані частини нанотрубки ізольовано, з різних

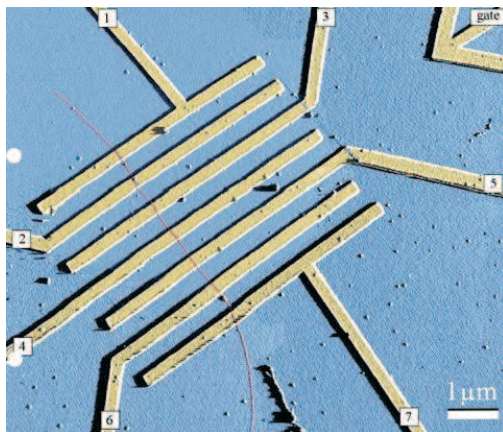


Рис. 10.8. Семиелектродний пристрій вимірень на окремій нанотрубці (див. [24])

боків щодо вигину, електрони на рівні Фермі мають різну енергію. У єдиній системі виграш в енергії призводить до перетікання заряду й утворення потенціального бар'єру. Електричний струм у такому переході тече тільки у разі переміщення електронів із зони нанотрубки з більшою енергією Фермі в зону з меншою. Інакше кажучи, струм може протікати тільки в одному напрямку. «Однобічне» проходження струму через нанотрубку з вигином використовують для створення випростувального діода – одного з основних елементів електронних схем.

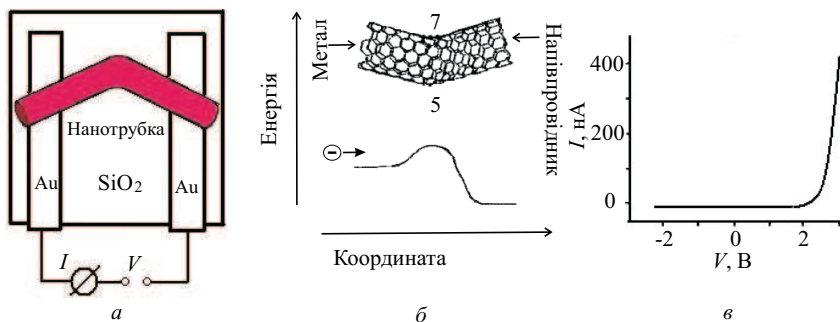


Рис. 10.9. Діод на вигнутій нанотрубці. Нанотрубка лежить на непровідній (кварцовій) підкладинці в контакті з двома надтонкими проводами (а); схема впливу дефекту семикутник-п'ятикутник на геометрію нанотрубки і енергію рухливих електронів (б); вольт-амперна характеристика такого приладу (в)

**Польовий транзистор на нанотрубці.** На базі напівпровідникової чи металевій нанотрубці вдалося зробити польові транзистори, які працюють при кімнатній (у першому випадку) і наднизькій (в другому випадку) температурах. Польовий транзистор (тріод) – електронний пристрій, на перенесення заряду через який впливає зовнішнє (керуюче) електричне поле, використовується в підсилювачах електричного сигналу, перемикачах і т. п. [27].

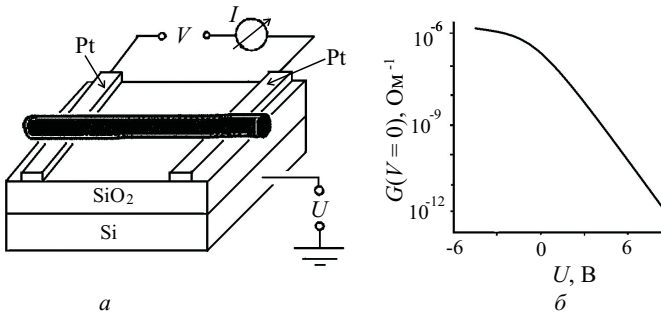


Рис. 10.10. Польовий транзистор на напівпровідниковій нанотрубці. Нанотрубка лежить на непровідній (кварцовій) підкладинці в контакті з двома надтонкими дротами, як третій електрод (затвор) використовується кремнієва куля (а); залежність провідності в ланцюзі від потенціалу затвору (б)

У транзисторі на напівпровідниковій нанотрубці електричне поле управляє концентрацією носіїв у зонах делокалізованих станів. У напівпровідниковій нанотрубці стани валентної зони відділені від станів зони провідності енергетичною щільною – забороненою зоною. Через наявність цієї щільності за звичайних умов концентрація носіїв у зонах незначна, і нанотрубка має високий опір. При подачі на третій електрод (затвор) електричного потенціалу  $V$  в зоні нанотрубки виникає електричне поле і вигин енергетичних зон змінюється. При цьому концентрація дірок у валентній зоні ( $i$ , відповідно, електропровідність) зростає за експоненціальним законом зі зсувом краю зони щодо рівня Фермі. При значенні потенціалу затвору приблизно  $-6 \text{ В}$  концентрація дірок досягає максимального значення, опір – мінімального, а нанотрубка стає металевою.

При створенні польового транзистора на металевій нанотрубці використовують ефекти тунельного перенесення електронів через нанотрубку. Через скінченну довжину нанотрубки ( $1 \text{ мкм}$ ) її електронний спектр є дискретним з відстанню між окремими рівнями  $1 \text{ меВ}$ . Такий характер розщеплення рівнів, звичайно, не позначається на електропровідності нанотрубки, наприклад, при кімнатній температурі ( $0,025 \text{ еВ}$ ), але цілком визначає її електри-

чні властивості при температурі нижче 1 К.

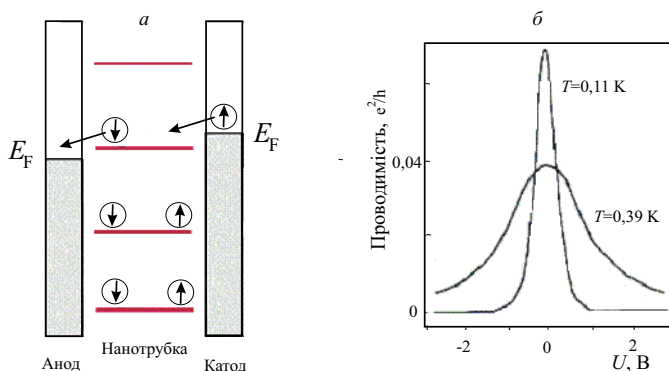


Рис. 10.11. Схема перенесення електронів за участю одного дискретного рівня в польовому транзисторі на металевій нанотрубці (а) і залежність провідності в ланцюзі від потенціалу затвору (б)

Провідність металеві нанотрубки за таких умов виникає завдяки тому, що електрони перестрибують з верхнього заповненого рівня катоду на провідний дискретний рівень нанотрубки, а потім з нанотрубки на нижній незаповнений рівень аноду. У межах нанотрубки тунелювання електрона відбувається дуже легко (практично без розсіювання і без втрат енергії) за рахунок  $p$ -електронних станів, делокалізованих на всю довжину нанотрубки. Висока металева провідність в електричному ланцюзі можлива у випадку, якщо так само легко здійснюється перенесення електронів між нанотрубкою і електродами. У експерименті це досягається, можливо, більш точною підгонкою рівнів Фермі електродів до енергії провідного рівня нанотрубки. Включення зовнішнього електричного поля при подачі електричного потенціалу на третій електрод зсуває електронний рівень нанотрубки і її опір зростає.

**Дисплей з нанотрубок.** Вуглецеві нанотрубки можуть бути корисними також і для створення дисплеїв нового покоління. Розглянемо вуглецеву нанотрубку, закріплену на катоді й орієнтовану в напрямку аноду. Якщо на електроди подати напругу відповідної полярності, нанотрубка заряджається від'ємно, лінії електричного поля поблизу зарядженої нанотрубки викривляються, і поблизу вістря нанотрубки напруженість поля стає значною, причому тим більше, чим тонше нанотрубка. Таке локальне поле може виривати електрони з нанотрубки. Під дією зовнішнього поля електрони, що летять, формуються в пучок. Цей ефект, який називають автоелектронною емісією, крім дисплеїв, використовується для створення випрямлячів.

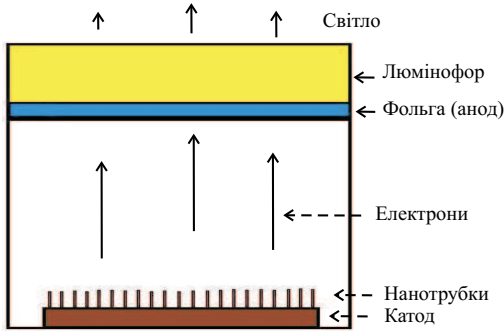


Рис. 10.12. Схема дисплея, в якому використовується автоелектронна емісія з нанотрубок

В обох випадках беруть два плоских електроди, один із яких покривають шаром з вуглецевих нанотрубок, орієнтованих перпендикулярно один до другого. Якщо на електроди подають таку напругу, що нанотрубка заряджається від'ємно, з нанотрубки на другий електрод випромінюється пучок електронів: струм у системі протікає. При іншій полярності нанотрубка заряджається позитивно, електронна емісія із 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 сульфід цинку з добавками міді й алюмінію, спостерігається зелене світіння, а при додаванні срібла – синє. Червоний колір отримують за допомогою легованого європієм оксиду іттрію.

# ПІСЛЯМОВА. НАНОЕЛЕКТРОНІКА?

У якості фінальної репліки приведемо концентровану інформацію з листопадного (2007р.) випуску ПерсТа [31].

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. Однак 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. 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) нанооб'єктам притаманні 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 представлено на Інтернет сайті, сформованому Woodrow Wilson International Center for Scholars (Washington, США) в рамках проекту «Emerging Nanotechnologi-

es» – «Народжувані нанотехнології». 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 нанооб'єкти в наступних категоріях:

- побутові прилади (прилади для нагрівання й охолодження, великі кухонні прилади, машини для прання і чищення одягу);

- автомобільного призначення (техобслуговування й аксесуари для автомобіля);

- товари для дітей (іграшки й ігри);

- електроніка і комп'ютери (аудіо і відео-апаратура, фототехніка, елементи комп'ютера, дисплеї, мобільні прилади, телебачення);

- харчові продукти і напої (кулінарія, продукти, збереження продуктів);

- здоров'я і фітнес (одяг, косметика, фільтри, персональні засоби догляду, спорттовари, засоби захисту від сонячних променів);

- будинки і сади (засоби для чищення, конструкційні матеріали, предмети обстановки, предмети розкоші, фарби);

- багатофункціонального призначення (покриття).

Категорії і підкатегорії можуть додаватися в міру надходження нової інформації про нанооб'єкти, що не вписуються у запропоновану класифікацію. Наповнення сайту ведеться в динамічному режимі. Пошук нанооб'єктів в Інтернеті проводить адміністрація сайту, а також передбачене надходження інформації від розроблювача і виготовлювача. Останнє оновлення сайту було проведено у вересні 2007 р. На сьогодні на сайті представлена інформація про більш ніж 600 нанооб'єктів. На рис. 10.13 – розподіл кількості нанооб'єктів за категоріями.

Такий розподіл визначається, у першу чергу, ставкою авторів сайту 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 технологією 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,

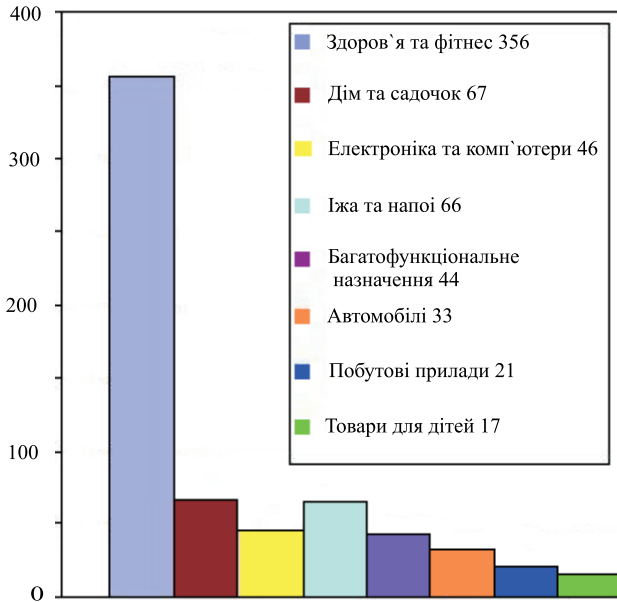


Рис. 10.13. Розподіл 600 найменувань нанопродуктів по напрямкам їх реалізації [31]

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 сьогоденних твердих комп'ютерних дисків використовують зчитувальні голівки на базі магнітних багаточарових структур з ефектом гігантського магнітоопору. Такі голівки виготовляються з застосуванням нанотехнологій. Енерго-незалежну 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 про-

сунуті 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 покриттів високої оптичної якості для телевізійних 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 шкіру від сонячних променів.

# СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] *Ando T., Fowler A.B., Stern F.* – Rev. Mod. Phys., 1982, **54**, р. 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. – 367 с.
- [5] *Halperin W.P.* – Rev. Mod. Phys, 1986, **58**, Р. 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**, Р. 201.
- [9] *de Heer W.A.* – Rev. Mod. Phys., 1993, **65**, Р. 611.
- [10] *Brack M.* – Ibidem, Р. 677.
- [11] *Likharev K. K.* – Proc. IEEE, 1999, **87**, Р. 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**, Р. 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] *Ткач М. В.* Квазічастинки у наногететеросистемах. Квантові точки та дрони. – Чернівці: Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, 2003. – 312 с.
- [17] *Фортон В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы. – Москва: Наука, 2004. – 457 с.
- [18] *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.
- [19] *Находкин М.Г., Шека Д.І.* Фізичні основи мікро- та наноелектроніки. – Київ: КНУ ім. Т.Г. Шевченка, 2005. – 431 с.
- [20] *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – Москва: Ком-Книга, 2005. – 589 с.
- [21] *Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А.* – Основы наноэлектроники. – Москва: Логос, 2006. – 496 с.
- [22] *Погосов В.В.* Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы. – Москва: Физматлит, 2006. – 328 с.
- [23] *Шпак А.П., Погосов В.В., Куницкий Ю.А.* Введение в физику ультрадисперсных сред. – 2006. – Киев: Академперіодика, 2006. – 424 с.
- [24] *Погосов В.В., Г.В. Корніч, Є.В. Васютін, К. В. Пугіна, В.І. Кіпріч* Основы нанофізики і нанотехнологій. Запоріжжя: ЗНТУ, 2008. – 630 с. (електронний підручник [[http://www.zntu.edu.ua/base/persons/el\\_txtbook/](http://www.zntu.edu.ua/base/persons/el_txtbook/)])
- [25] <http://www.ipt.arc.nasa.gov/nanotechnology.html>
- [26] *Hou J.G., Zhao A.* – NANO: Brief Reports and Reviews, 2006, **1**, P. 15.
- [27] *Лозовик Ю.Е., Попов А.М.* – УФН, 2007, **177**, P. 786.
- [28] *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.
- [29] *Ternes M., Lutz C.P., Hirjibehedin C.F., Giessibl F.J., Heinrich A.J.* – Science, 2008, **319**, no. 5866, P.1066.
- [30] *Gaudin S.* – ComputerWorld, 22.02.2008
- [31] <http://perst.issph.kiae.ru/Inform/perst.htm>
- [32] *Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л.* Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. – 2008 – Екатеринбург: Институт химии твердого тела УрО РАН, 169 с.
- [33] *Рувімський М.А., Рувімський Б.М.* – ФХТТ, 2009, **10**, с. 527.
- [34] *Шкляев А.А., Ичикава М.* – УФН, 2006, **176**, С. 913.
- [35] *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.]
- [36] *Фихтенгольц Г.М.* Курс дифференциального и интеграль-

- ного исчисления. Т.2 – 1959 – Москва: Физматлит, с. 220.
- [37] *Näher U. Bjornholm S., Frauendorf S., Garcias F., Guet C.* – Phys. Rep., 1997, **285**, P. 245.
- [38] *Флюгге З.* Задачи по квантовой механике. Т.1. – Москва: Мир, 1974. – 341 с.
- [39] *Kawabata A., Kubo R.* – J. Soc. Jap., 1966, **21**, P. 17.
- [40] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча.–Москва: Мир, 1987.–400 с.
- [41] *Кацнельсон А.А., Степанюк В.С., Фарберович О.Ф., Сас А.* Электронная теория конденсированных сред.–Москва: МГУ, 1990.–277 с.
- [42] *Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В.* – УФН, 1975, **117**, С. 3.
- [43] *Hohenberg P., Kohn W.* – Phys. Rev., 1964, **136**, P. B864.
- [44] *Merrin N.D.* – Phys. Rev., 1965, **137**, P. A1441.
- [45] *Dirac P.A.M.* – Proc. Camb. Phil. Soc., 1930, **26**, P. 376.
- [46] *Wigner E.P., Seitz F.* – Phys. Rev., 1933, **43**, P. 804.
- [47] *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твердых телах.–Москва: Мир, 1965.–382 с.
- [48] *Горобченко В.Д., Максимов Е.Г.* – УФН, 1980, **130**, с. 65.
- [49] *Weizsäcker C.* – Z. Phys., 1935, **96**, P. 431.
- [50] *Киржниц Д.А.* – ЖЭТФ, 1957, **32**, С. 115.
- [51] *Hodges C.H.* – Can. J. Phys., 1973, **51**, P. 1428.
- [52] *Perdew J.P., Burke K., Wang Y.* – Phys. Rev., 1996, **B54**, P. 16533.
- [53] *Kohn W., Sham L. J.* – Phys. Rev., 1965, **A140**, P. 1133.
- [54] *Lang N.D., Kohn W.* – Phys. Rev., 1971, **B3**, P. 1215; 1973, **B8**, p. 6010.
- [55] *Perdew J.P.* – Prog. Surf. Sci., 1995, **48**, P. 245.
- [56] *Лось В.Ф., Репецкий С.П.* Методы теории неупорядоченных систем: электронные свойства сплавов.–Киев: Наукова Думка, 1995.–175 с.
- [57] *Адаменко І.І., Булавін Л.А.* Фізика рідин та рідинних систем. – Київ: АСМІ, 2006. – 546 с.
- [58] Фізика електронно-іонних рідин / Л.А. Булавін, В.І. Лисов, С.Л. Рево та ін. – Київ: ВПЦ “Київський університет”, 2008. – 367 с.
- [59] *Shuttleworth R.* – Proc. Phys. Soc., 1950, **A63**, P. 444.
- [60] *Cammarata R.C.* – Prog. Surf. Sci., 1994, **46**, P. 1.
- [61] *Pogosov V.V., Kurbatsky V.P.* – ЖЭТФ, 2001, **119**, С. 350.
- [62] *Pogosov V.V., Shtepa O.M.* – УФЖ, 2002, **47**, С. 1065.
- [63] *Smith I.R.* – Phys. Rev., 1968, **181**, P. 522.
- [64] *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* – ЖФХ, 1995, **69**, С. 515.
- [65] *Tolman R.C.* – J. Chem. Phys., 1948, **16**, P. 758; 1949, **17**, P. 333.
- [66] *Kirkwood J.G., Buff F.P.* – Ibidem, 1949, **17**, P. 338.

- [67] *Buff F.P., Kirkwood J.G.* – Ibidem, 1950, **18**, P. 991.
- [68] *Роуллсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности.–Москва: Мир, 1986.–376 с.
- [69] *Щербаков Л.М., Самсонов В.М.* – Поверхность, 1995, № 3, с. 95.
- [70] *Vogelsberger W., Fritsche H.G., Müller E.* – Phys. Stat. Sol., 1988, **b148**, P. 155.
- [71] *Haberland H.* In Springer Series in Chemical Physics.– Berlin: Springer, 1994, **56**.
- [72] *Martins J.L., Car R., Buttet J.* – Surf. Sci., 1981, **106**, P. 265.
- [73] *Perdew J.P, Wang Y., Engel E.* – Phys. Rev. Lett., 1991, **66**, P. 508.
- [74] *Pogosov V.V.* – Sol. St. Commun., 1994, **89**, P. 1017.
- [75] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей: Собр.избр. тр. Т. 3.–Москва–Ленинград: Изд-во АН СССР, 1959, 460 с.
- [76] *Langmuir I.* – Chem. Rev., 1933, **13**, P. 147.
- [77] *Орлов А.Н., Трушин Ю.В.* Энергии точечных дефектов. – Москва: Энергоатомиздат, 1983. – 81 с.
- [78] *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.– Москва: Наука, 1972.–720 с.
- [79] *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.
- [80] Positrons in solids / ed. P. Hautojärvi.– Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer–Verlag, 1979.–195 p.
- [81] *Puska M.J., Nieminen R.M.* – Rev. Mod. Phys., 1994, **66**, P. 841.
- [82] *Дехтяр И.Я., Михаленков В.С., Левина Д.А.* – Доклады АН СССР, 1964, (Soviet Physics Doklady, **9**, P. 492).
- [83] Positron Annihilation (Material Science Forum) / Eds. Zs. Kajcsos, Cs. Szeles. – Aedermannsdorf - Switzelend: Trans Tech Publications, 1995.
- [84] *Погосов В.В., Якубов И.Т.* – ФТТ, 1994, **36**, С. 2343.
- [85] *Iakubov I.T., Pogosov V.V.* – in [83], **105–110**, Pt. 1, P. 169.
- [86] *Boronski E., Nieminen R.M.* – Phys.Rev., 1986, **B34**, P. 3820.
- [87] *Kiejna A., Pogosov V.V.* – Phys. Rev., 2000, **B62**, P. 10445.
- [88] *Li W., Li D.Y.* – Phil. Mag., 2004, **84**, P. 3717.
- [89] *Li W., Li D.Y.* –Phys. Stat. Sol., 2004, **a201**, P. 2005.
- [90] *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)].
- [91] *Smoluchowski R.* – Phys. Rev., 1941, **60**, P. 661.
- [92] *Bottlomey D.J., Ogino T.* – Phys. Rev., 2001, **B63**, 165412.
- [93] *Sanfeld A., Steinchen A.* – Surf. Sci., 2000, **463**, P. 157.
- [94] *Perdew J.P., Zunger A.* – Phys. Rev., 1981, **B23**, P. 5048.

- [95] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства химических элементов и их соединений.– Киев: Наукова думка, 1980.– 339 с.
- [96] Таблицы физических величин / Под ред. И.К.Кикоина.– Москва: Атомиздат, 1976. 1006 с.
- [97] Tyson W.R., Miller W.A. – Surf. Sci., 1977, **62**, P. 267.
- [98] de Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K. Cohesion in Metals, Amsterdam: North-Holland, 1988.
- [99] Michaelson H.B. – J. Appl. Phys. 1977, **48**, P. 4729.
- [100] 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.
- [101] Хотоп Н., Lineberger W. C. – J. Phys. Chem. Ref., 1985, **14**, P. 731.
- [102] Модинос А. Авто-, термо- и вторичная эмиссионная спектроскопия / Под ред. Г.Н. Фурсея.– Москва: Наука, 1990.– 319 с.
- [103] Елецкий А.В. – УФН, 2002, **172**, С. 401.
- [104] Погосов В.В., Бабич А.В. – ЖТФ, 2008, **78**, с. 116; Babich A.V., Pogosov V.V. – Surf. Sci., 2009, **603**, P. 2393.
- [105] Koopmans T.C. – Physica, 1933, **1**, P. 104.
- [106] Cini M. – J. Catal., 1975, **37**, P. 187.
- [107] Snider D.R., Sorbello R.S. – Sol. St. Commun., 1983, **47**, P. 845.
- [108] Ekardt W. – Phys. Rev., 1984, **B29**, P. 1558.
- [109] Brack M. – Sci. Amer., 1997, **277**, P. 30.
- [110] Snider D.R., Sorbello R.S. – Phys. Rev., 1983, **B28**, P. 5702.
- [111] 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.
- [112] Pogosov V.V. – Chem. Phys. Lett., 1992, **193**, P. 473; ФТТ, 1993, **35**, С. 1010; ФТТ, 1994, **36**, С. 2521.
- [113] 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.
- [114] Kiejna A., Pogosov V.V. – J. Phys.: Cond. Matter, 1996, **8**, P. 4245
- [115] Perdew J. P. – Phys. Rev., 1988, **B37**, P. 6175.
- [116] Smith J.R. – J. Am. Inst. Aer. Astr., 1965, **3**, P. 648.
- [117] Wood D.M. – Phys. Rev., 1981, **46**, P. 749.
- [118] Ohgi T., Sheng H.Y., Dong Z.C., Nejoh H., Fujita D. – Appl. Phys. Lett., 2001, **79**, P. 2453.
- [119] Ohgi T., Fujita D. – Phys. Rev., 2002, **B66**, 115410.
- [120] Ohgi T., Sakotsubo Y., Ootuka Y., Fujita D. – Appl. Phys.

- Let., 2004, **84**, P. 604.
- [121] Wang B., Xiao X., Huang X., Sheng P., Hou J.G. – Ibidem, 2000, **77**, P. 1179.
- [122] 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.
- [123] Kurkina L.I., Farberovich O.V. – Sol. St. Commun., 1996, **98**, P. 469.
- [124] Vieira A., Fiolhais C. – Phys. Lett., 1996, **A220**, P. 231.
- [125] Näher U., Göhlich H., Lange T., Martin T.P. – Phys. Rev. Lett., 1992, **68**, P. 3416.
- [126] Mukherjee S., Bennemann K.H. – Surf. Sci., 1985, **156**, P. 580.
- [127] Pfau P., Sattler K., Pflaum R., Recknagel E. – Phys. Lett., 1984, **A104**, P. 262.
- [128] Васютин Е.В., Погосов В.В. – Известия РАН. Серия физическая, 2006, **70**, С. 1214.
- [129] Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. – ФТТ, 1987, **29**, С. 1517.
- [130] Белл Дж.Ф. Экспериментальные основы механики твердых тел. Часть I (Малые деформации). – Москва: Наука, 1984, С. 505.
- [131] Лифшиц И.М. – ЖЭТФ, 1960, **38**, С. 1569.
- [132] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. – УХ, 2005, **174**, С. 539.
- [133] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. – Москва: Наука, 1976. – 583 с.
- [134] Шижин В.Б., Монарха Ю.П. Двумерные заряженные системы в гелии. – Москва: Наука, 1989. – 250 с.
- [135] Погосов В.В., Храпак А.Г. – ТВТ, 1988, **28**, С. 209.
- [136] Haberland H., Kolar T., Reiners T. – Phys. Rev. Lett., 1989, **63**, P. 1219.
- [137] Hernandez J.P. – Rew. Mod. Phys., 1991, **63**, P. 675.
- [138] Iakubov I. T., Pogosov V.V. – Phys. Rev., 1995, **B51**, P. 14941.
- [139] Iakubov I. T., Pogosov V.V. – Phys. Rev., 1996, **B53**, P. 13362.
- [140] Iakubov I. T., Pogosov V.V. – J. Chem. Phys., 1997, **106**, P. 2306.
- [141] Pogosov V.V., Pogosov W.V., Kotlyarov D.P. – ЖЭТФ, 2000, **117**, P. 1043.
- [142] Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир, 1970.
- [143] Туннельные явления в твердых телах (Ред. Э.Бурнштейн и С. Лундквист). – М.: Мир, 1973.
- [144] Кузьмин Л. С., Лухарев К. К. – Письма в ЖЭТФ, 1987, **45**, С. 389.
- [145] 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.
- [146] Wang J., Guo H., Mozos J.L., Wan C.C., Taraschi G., Zheng

- Q. – Phys. Rev. Lett., 1998, **80**, P. 4277.
- [147] König J., Schoeller H. – Phys. Rev. Lett., 1998, **80**, P. 4277.
- [148] Semrau S., Schoeller H., Wenzel W. – Phys. Rev., 2005, **B72**, 205443.
- [149] Korotkov A.N., Likharev K.K. – J. Appl. Phys., 1998, **84**, P. 6114.
- [150] Kitada M. – <http://lt.px.tsukuba.ac.jp/users/kitada>
- [151] Averin D., Korotkov A.N., Likharev K.K. – Phys. Rev., 1991, **B44**, P. 6199.
- [152] Petrov E.G., May V., Hanggi P. – Phys.Rev., 2006, **B73**, 045408.
- [153] Погосов В.В., Васютин Е.В., Бабич А.В. – Письма в ЖТФ., 2007, **33**, N17, С. 1.
- [154] Азбель М.Я. – УФН, 1998, **168**, С. 613.
- [155] Лафлин Р.Б. – УФН, 2000, **170**, С. 292.
- [156] Курбацкий В.П., Погосов В.В. – Письма в ЖТФ, 2000, **26**, С. 84.
- [157] Фудзита С. Введение в неравновесную квантовую статистическую механику /Пер. с англ.–Москва: Мир, 1969.–207 с.
- [158] 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; Погосов В.В., Васютин Е.В. – Микроэлектроника, 2007, **36**, С. 119.
- [159] Millo O., Katz D., Steiner D., Rothenberg E., Mokari T., Kazes M., Vanin U. – Nanotechnology, 2004, **15**, R1.
- [160] Couchman P.R., Karasz F.E., Phys. Lett. A, 1977, **62**, с. 59.
- [161] Valerna A., Mobilio S., Phys. Rev. B, 1986, **34**, с. 2293.
- [162] Бабич А.В., Погосов В.В. – ФТТ, 2010, **52**, С.165; Babich A.V., Pogosov V.V. – Surf. Sci., 2010, **604**, P. 210.
- [163] Каганов М.И., Лифшиц И.М., Танатаров Л.В., ЖЭТФ, 1957 **4**, 173.
- [164] A. Gloskovskii, D.A. Valdaitsev, M. Cinchetti, S.A. Nepijko, J. Lange, M. Aeschlimann, M. Bauer, M. Klimenkov, L.V. Viduta, P.M. Tomchuk, G. Schönhense, Phys. Rev. B 77 (2008) 195427.
- [165] Шпак А.П., Куницький Ю.А., Коротченко О.О., Смик С.Ю. Квантові низькорозмірні системи. – Киев: Академперіодика, 2003. – 310 с.
- [166] Шпак А.П., Покутний С.И., Куницький Ю.А. Спектроскопия электронных и экситонных состояний в низкоразмерных системах.–Киев: Академперіодика, 2005.–224 с.
- [167] Combescot M., Pogosov W.V. –Phys. Rev., 2008, **B77**, 085206.
- [168] Hoffmann M., Schmidt K., Fritz T., Hasche T., Agranovich V.M., Leo K. – Chem. Phys., 2000, **258**, P. 73.
- [169] Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. М.: Мир,

1989

- [170] *Тавгер Б.А., Демиховский В.Я.* – УФН, 1968, **96**, С. 61.
- [171] *Демиховский В.Я.* – СОЖ, 1997, №5, С. 80.
- [172] *Кастнер М.А.* Искусственные атомы // Phys. Today. 1993. Jan. P. 24.
- [173] *Томчук П.М., Томчук Б.П.* – ЖЭТФ, 1997, **112**, С. 661.
- [174] *Paggel J.J., Wei C.M., Chou M.Y., Luh D.A., Miller T., Chiang T.C.* – Phys. Rev., 2002, **B66**, 233403.
- [175] *Otero R., de Parga A.V., Miranda R.* – Ibidem, 115401.
- [176] *Ogando E., Zabala N., Chulkov E., Puska, M.J.* – Phys. Rev., 2005, **B71**, 205401.
- [177] *Rubio-Bollinger G., Bahn S.R., Agraït N., Jacobsen K.W., Vieira S.* – Phys. Rev. Lett., 2001, **87**, 026101.
- [178] *Agraït N., Yeyati A.L., van Ruitenbeek J.M.* – Phys. Rep., 2003, **377**, P. 81.
- [179] *Rogers III J.P., Cutler P.H., Feuchtwang T.E., Lucas A.A.* – Surf. Sci., 1987, **181**, P. 436.
- [180] *Смогунов А.Н., Куркина Л.И., Фарберович О.В.* – ФТТ, 2000, **42**, С. 1848.
- [181] *Pogosov V.V., Kotlyarov D.P., Kiejna A., Wojciechowski K.F.* – Surf. Sci., 2001, **472**, P. 172.
- [182] *Комник Ю.Ф.* Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты.–М.: Атомиздат, 1979.–264 с.
- [183] *Gasparini J.P., Fraisse R.* – Thin Solid Films, 1975, **30**, P. 11.
- [184] *Dryzek J., Czapl A.* – Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, P. 721.
- [185] *Ortega J.E., Himpfel F.J.* – Phys. Rev., 1993, **B47**, P. 16441.
- [186] *Evans D.A., Alonso M., Cimino R., Horn K.* – Phys. Rev. Lett., 1993, **70**, P. 3483.
- [187] *Melnichuk B.L., Lopatinsky A.I., Stasyuk Z.V.* – Phys. Status Sol., 1999, **a171**, p. 495; *Стасюк З.В., Лопатинський А.І.* – ФХТТ, 2001, **2**, С. 521.
- [188] *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.
- [189] *Fahsold G., Bartel A., Krauth O., Magg N., Pucci A.* – Phys. Rev., 2000, **B61**, P. 14108.
- [190] *Tu J.J., Homes C.C., Strongin M.* – Phys. Rev. Lett., 2003, **90**, 017402.
- [191] *Fahsold G., Priebe A., Magg N., Pucci A.* – Thin Solid Films, 2003, **428**, P. 107.
- [192] *Bonod N., Enoch S., Li L., Popov E., Neviere M.* – Optics Express, 2003, **11**, P. 482.
- [193] *Vilfan I., Phur H.* – Eur. Phys. J., 2003, **B36**, P. 281.
- [194] *Ding S., Wang X., Chen D.J., Wang Q.Q.* – Optics Express, 2006, **14**, P. 1541.
- [195] *Pucci A., Kost F., Fahsold G., Jalochowski M.* – Phys. Rev., 2006, **B74**, 125428.

- [196] Болтаев А.П., Пенин Н.А., Погосов А.О., Пудонин Ф.А. – ЖЭТФ, 2003, **123**, С. 1067; ЖЭТФ, 2004, **126**, С. 954.
- [197] Wood D.M., Ashcroft N.W. – Phys. Rev., 1982, **B25**, P. 6255.
- [198] Trivedi N., Ashcroft N.W. – Phys. Rev., 1988, **B38**, P. 12298.
- [199] Fishman G., Calecki D. – Phys. Rev. Lett., 1989, **62**, P. 1302; Phys. Rev., 1991, **B43**, P. 11581.
- [200] Popomarev I.V., Meyerovich A.E. – Phys. Rev., 2002, **B65**, 155413.
- [201] Cheng Y., Meyerovich A.E. – Phys. Rev., 2006, **B73**, 085404.
- [202] Дехтярук Л.В., Пазуха И.М., Проценко С.И., Чешко И.В. – ФТТ, 2006, **48**, С. 1729.
- [203] Курбацкий В.П., Коротун А.В., Погосов В.В., Васютин Е.В. – ФТТ, 2008, **50**, С. 909; Курбацкий В.П., Коротун А.В., Бабич А.В., Погосов В.В. – ФТТ, 2009, **51**, С. 2371; Kurbatsky V. P., Pogosov V.V. – Phys. Rev. B, 2010, **81**, 155404.
- [204] Mermin N.D., Phys. Rev., 1970, **B1**, P. 2362.
- [205] Захарченя Б.П., Коренев В.Л. – УФН, 2005, **175**, С. 629.
- [206] Hubert A., Schafer R. Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures.–Berlin: Springer, 1998.–696 p.
- [207] Шейко Л.М., Багрийчук А.С., Миллюкова И.Р. – ФММ, 2005, **99**, С. 14.
- [208] Шутый А.М., Семенцов Д.И. – ФТТ, 2004, **46**, С. 271.
- [209] Fidler J., Schrefl T., Tsiantos V.D., Scholz W., Suess D. – Comp. Mater. Sci., 2002, **24**, P. 163.
- [210] Suess D. – J. Magn. Magn. Mater., 2007, **308**, P. 183.
- [211] Багрийчук А.С., Погосов В.В., Куницкий Ю.А. – Металлофизика и новейшие технологии, 2008, **30**, С.444.
- [212] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.
- [213] Квантовый эффект Холла: Пер. с англ. / Под ред. Р. Пренджа, С. Гирвина. – М.: Мир, 1989. – 408 с.
- [214] Бормонтов Е.Н. Физика и метрология МДП-структур. – Воронеж: Воронеж. ун-т, 1997. – 184 с.
- [215] 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.
- [216] Brownlee C. – Sci. News, 2005, **168**, № 8, С. 117.
- [217] 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.
- [218] Scheible D., Weiss C., Blick R.H. – J. Appl. Phys., 2004, **96**, P. 1757.
- [219] Scheible D., Weiss C., Kotthaus J.P., Blick R.H. – Phys. Rev. Lett., 2004, **93**, 186801.

*Наукове видання*

**ПОГОСОВ Валентин Вальтерович**  
**КУНИЦЬКИЙ Юрій Анатолійович**  
**БАБІЧ Андрій Вікторович**  
**КОРОТУН Андрій Віталійович**

**ЕЛЕМЕНТИ ФІЗИКИ ПОВЕРХНІ, НАНО-  
СТРУКТУР І ТЕХНОЛОГІЙ**

Редактор  
Оформлення та художнє  
редагування  
Технічний редактор  
Коректор  
Верстання

*Райда Ігор Михайлович*  
*Веремєєнко Лілія Анатоліївна*  
*Грищай Сергій Васильович*  
*Михайленко Наталія Анатоліївна*

Підп. до друку 31.05.2010. Формат 60×84/16. Бум. офс.  
Різогр. друк. Ум. друк. арк. 21,3.  
Тираж 300. Зам. № 1012.

Запорізький національний технічний університет  
Україна, 69063 Запоріжжя, вул. Жуковського, 64  
Тел.: 8 (0617) 69–82–96, 220–12–14.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до державного реєстру видавців, виготівників  
і розповсюджувачів видавничої продукції  
від 27.12.2005 р., серія ДК № 2394