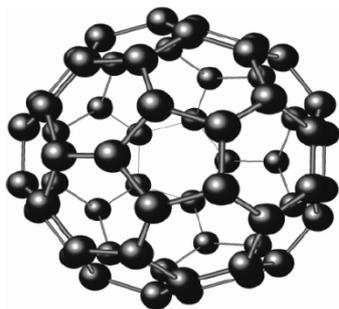




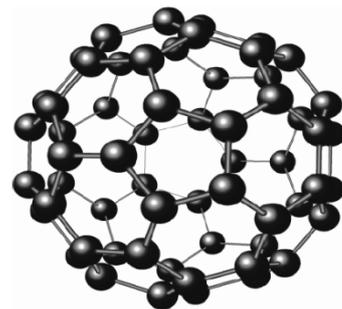
**ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ МОНМС УКРАИНЫ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**



**ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ им. А.А. Галкина  
НАН УКРАИНЫ**



**Терехов С.В.  
Варюхин В.Н.**



# **ФИЗИКА НАНООБЪЕКТОВ**



*“Если, вместо того, чтобы выстраивать атомы по ранжиру, строй за строем, колонну за колонной, даже вместо того, чтобы сооружать из них замысловатые молекулы запаха фиалок, если вместо этого располагать их каждый раз по-новому, разнообразя их мозаику, не повторяя того, что уже было, – представляете, сколько необыкновенного, неожиданного может возникнуть в их поведении.”*

**Р.Ф. Фейнман**

ДонНУ  
Донецк-2013

УДК 530.182, 530.417: 535: 536.7: 539.2: 539.21: 541.1: 541.18.046.8: 541.182:  
621.3.049.76: 621.38: 621.794: 681.7.066: 658.51(075.3): 669.15: 778.38

PACS 61.43.Nv; 61.46.Fg; 61.46.+w; 61.48.+c; 61.50.-f; 65.80.+n; 74.25.-q; 75.75.+a

**Т35** Терехов С.В. Физика нанобъектов / С.В. Терехов, В.Н. Варюхин.  
– Донецк: ДонНУ, 2013. – 418 с.

В учебном пособии изложены основные достижения физики нанобъектов, т.е. структур с линейными размерами *от 1 нм до 100 нм* ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Понимание способов получения, контроля, методов теоретического и экспериментального исследования строения и физико-химических характеристик нанобъектов является неотъемлемой составляющей профессиональной подготовки специалистов в области физики конденсированных сред, теоретической физики и нанотехнологий.

Для специалистов в области физики конденсированных сред, теоретической физики и нанотехнологий.

Ил. 259. Табл. 20. Библиогр.: с. 366-391 (431 назв.)

**УДК** 530.182, 530.417: 535: 536.7: 539.2: 539.21: 541.1:  
541.18.046.8: 541.182: 621.3.049.76: 621.38: 621.794:  
681.7.066: 658.51(075.3): 669.15: 778.38

**PACS** 61.43.Nv; 61.46.Fg; 61.46.+w; 61.48.+c; 61.50.-f;  
65.80.+n; 74.25.-q; 75.75.+a

Terekhov S.V. Physics of nanoobjects / S.V. Terekhov, V.N. Varyukhin. – Donetsk: DonNU, 2013. – 418 p.

© Терехов С.В., Варюхин В.Н., 2013

## *От авторов*

Исследования в области нанофизики открывают новый этап в развитии нашего понимания окружающего мира. Наноструктуры являются яркими представителями мезомира и занимают промежуточное положение между объектами, которые существуют по законам квантовой механики, и микрокосмосом с классическим ньютоновским поведением.

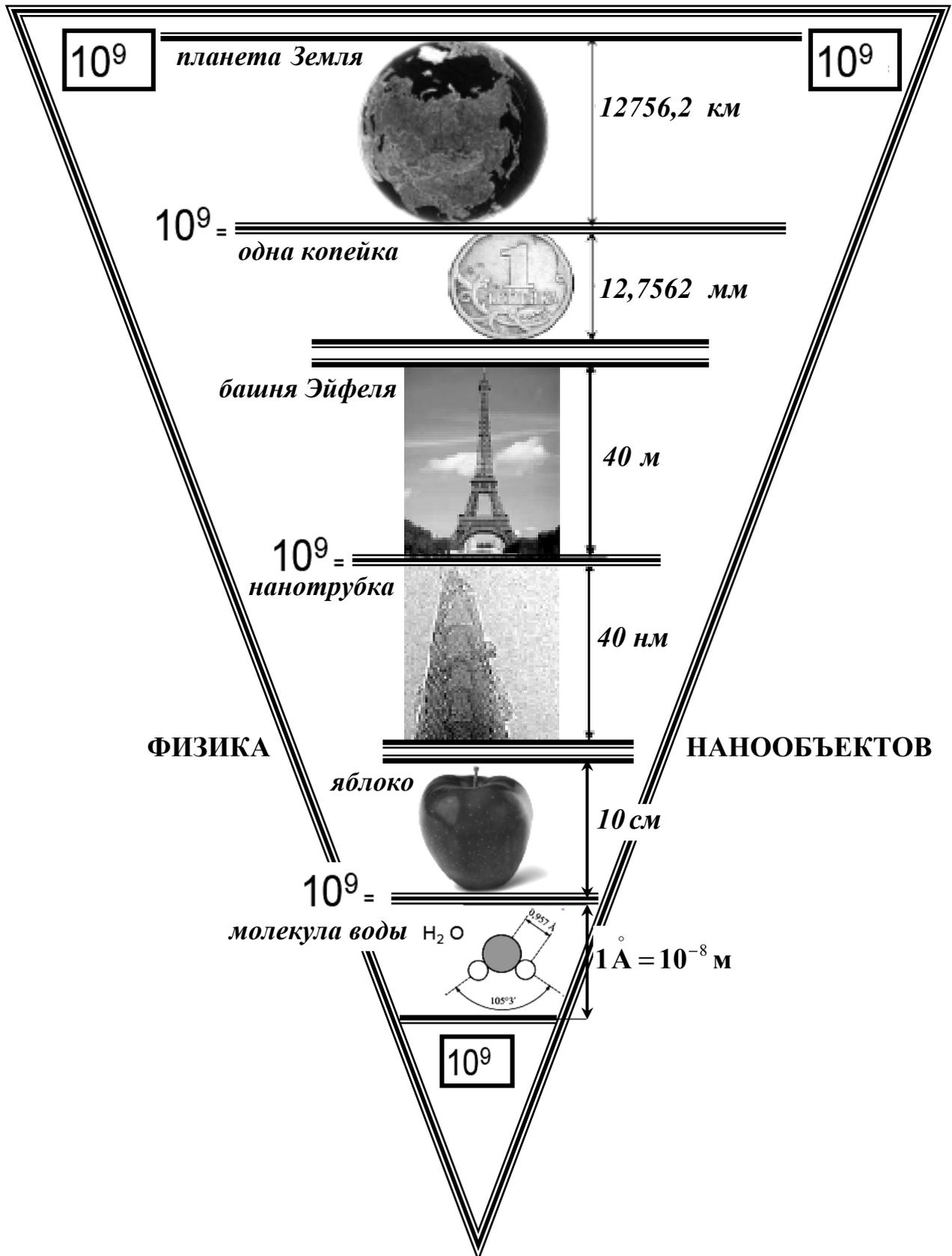
В нанобъектах содержится конечное число атомов, что весьма удобно для решения многих технологических задач наноинженерии. Нанобъекты нельзя рассматривать как большие молекулы, так как они демонстрируют уникальные особенности при квантовом рассмотрении. С классической точки зрения они имеют такие характеристики, которые не наблюдаются у более крупных систем. Наноматериалы обладают сложным внутренним строением ввиду способности атомов к самоорганизации; склонностью к плотной упаковке; сильным боковым (*латеральным*) взаимодействиям; в них практически равны количества частиц на поверхности и в объёме; нанобъекты обладают специфическими физико-химическими характеристиками.

Уникальность наноструктур порождает перспективы их использования для создания новых конструкционных и функциональных материалов, открывает новые возможности в технике. В силу того, что электрические и магнитные свойства нанобъектов описываются законами квантовой физики, то они являются наиболее перспективными объектами для использования в информационных технологиях и технических приборах. Спектр применения наноразмерных изделий и технических средств довольно широк: от молекулярной электроники до биороботов. Исследования наночастиц существенно расширяют научные представления о зарождении и формировании планетарных систем, механизмах минералообразования, границе между неорганическими соединениями и биомолекулами, о закономерностях эволюционного развития.

В связи с вышеизложенными соображениями возникает потребность в последовательном и систематическом изложении научных достижений физики нанобъектов. Насколько это удалось авторам, судить читателям. В заключение авторы выражают свою искреннюю признательность доктору физико-математических наук Филиппову А.Э. за полезные обсуждения и критические замечания по содержанию учебного пособия, которые способствовали существенному улучшению изложения научных фактов.

*Терехов С.В., Варюхин В.Н.*

**“Нано” –  $10^{-9}$  (от греч. гном)**

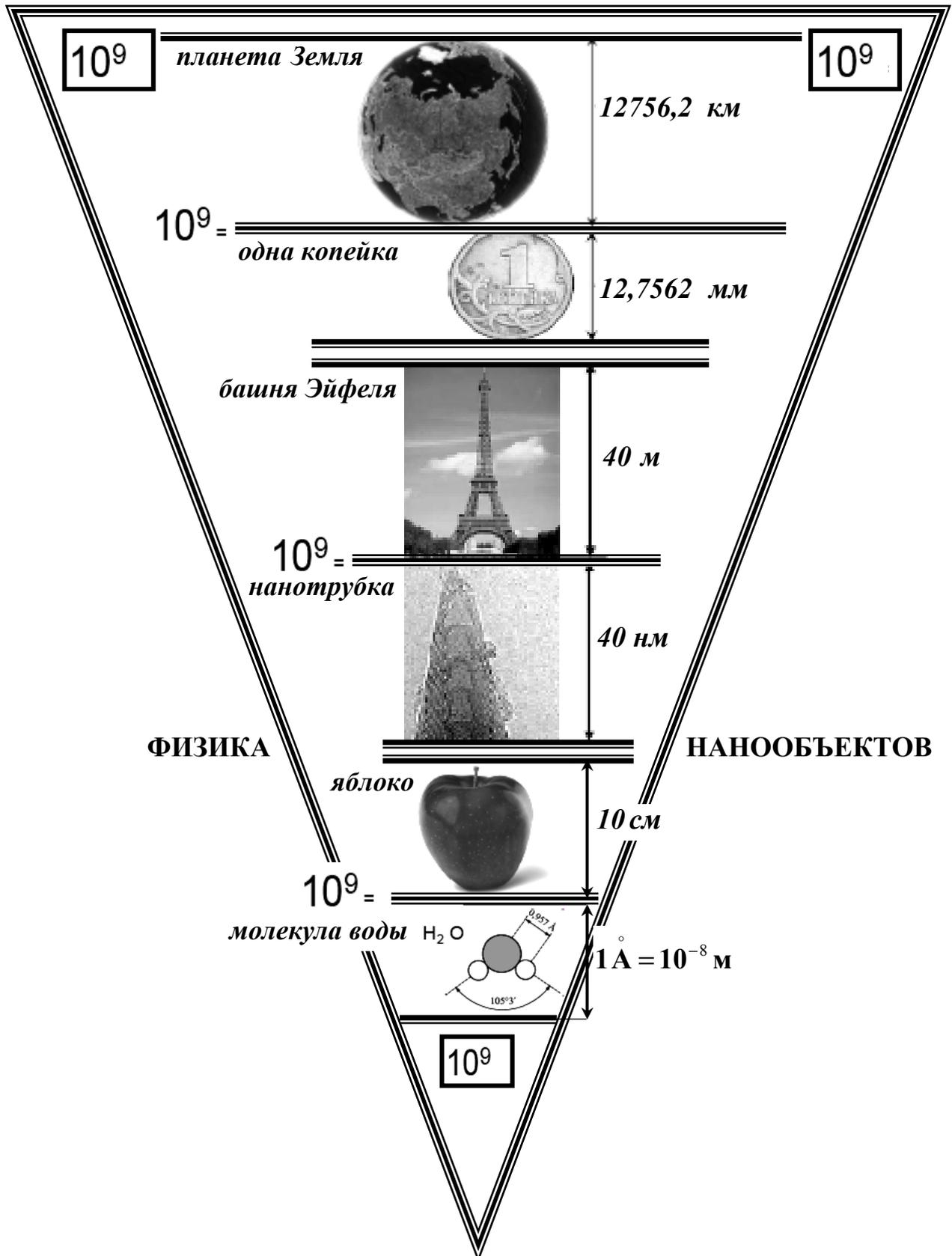


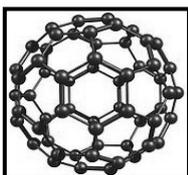
## Оглавление

	<i>Стр.</i>
<b>Введение. Нануровень организации материального мира</b> .....	7
<b>Глава 1. Среда обитания нанообъектов</b> .....	17
1.1. Связанные состояния $nD$ -нанообъектов.....	21
1.2. Мезообласти.....	24
1.3. Хаос, шум, эргодичность, перемешивание .....	27
1.4. Когерентность и локализация.....	34
1.5. Мезоскопические флуктуации.....	41
1.6. Тепловые и квантовые флуктуации.....	45
1.7. Модель среднего поля и теория Гинзбурга-Ландау.....	49
1.8. Моноэлектронные эффекты.....	53
1.9. Холловская жидкость.....	56
<b>Глава 2. Теоретические представления и модели</b> .....	59
2.1. Квазичастицы.....	62
2.2. Фононы в нанокристаллах.....	69
2.3. Локситоны.....	71
2.4. Нанокластеры.....	75
2.5. Самоорганизация и фракталы.....	79
2.6. Функция спектра сингулярностей.....	86
2.7. Уравнение Лапласа и фрактальные кластеры.....	90
2.8. Фазовые переходы в нанокластерах.....	94
2.9. Поверхность, размерные эффекты и фазовое равновесие... ..	96
2.10. Агрегаты.....	103
2.11. Уравнение Ланжевена и нанотрибология.....	105
2.12. Stick-slip процессы.....	111
<b>Глава 3. Углеродные нанообъекты</b> .....	116
3.1. Карбин, графен и графан, графит.....	119
3.2. Фуллерены, фуллериты и фуллероиды.....	122
3.3. Углеродные нанотрубки.....	129
3.4. Свойства углеродных кластеров.....	135
3.5. Подвижные элементы наномеханизмов.....	161
<b>Глава 4. Формирование гетероструктур</b> .....	167
4.1. Эпитаксиальная самосборка гетероструктур.....	168
4.2. Граничная поверхность.....	172
4.3. Поверхностные силы.....	175
4.4. Адсорбция.....	180
4.5. Работа выхода электрона.....	184
4.6. Периодический потенциал кристаллов.....	188
4.7. Электронно-дырочный газ и эффекты Холла .....	195

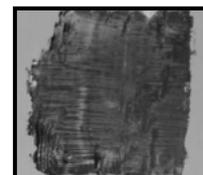
	<i>Стр.</i>
<b>Глава 5. Магнетизм и спинтроника</b> .....	207
5.1. Взаимодействие спина с магнитным полем.....	210
5.2. Основы теории магнетизма.....	213
5.3. Домены и магноны.....	219
5.4. Магнитные полупроводники.....	224
5.5. Наномагниты.....	227
5.6. Сверхпроводники I и II родов.....	230
5.7. Андреевское отражение.....	240
5.8. Вихри Абрикосова.....	244
5.9. Пиннинг.....	250
<b>Глава 6. Плазмоника и фотоника</b> .....	254
6.1. Виды плазмонов.....	255
6.2. Дифракционная оптика.....	260
6.3. Плазмонные состояния.....	263
6.4. Фотонные кристаллы.....	268
6.5. Перемещение фотонов в кристаллах.....	276
6.6. Оптические процессы в наноструктурах.....	279
6.7. Метаматериалы.....	289
<b>Глава 7. Механические свойства наноматериалов</b> .....	294
7.1. Наноматериалы и их применение.....	302
7.2. Трещины.....	305
7.3. Дефекты, прочность и пластичность.....	309
7.4. Динамика дислокаций.....	316
7.5. Перекрестные термические эффекты.....	321
7.6. Усталостное разрушение.....	326
7.7. Наноккомпозиты.....	329
<b>Глава 8. Технологии наноструктурирования</b> .....	334
8.1. Порошковая металлургия.....	334
8.2. Аморфизация.....	345
8.3. Интенсивная пластическая деформация.....	346
8.4. Масштабные уровни деформаций.....	349
8.5. Технологии обработки поверхности.....	353
<b>Список использованных источников</b> .....	366
<b>Терминология</b> .....	392
<b>Справочные данные</b> .....	401
<b>Фотогалерея выдающихся учёных</b> .....	409

**“Нано” –  $10^{-9}$  (от греч. гном)**





Введение.  
*Наночуровень организации  
материального мира*



Материальный мир состоит из различных уровней самоорганизации, подчиняющихся как уникальным, так и универсальным законам поведения. Обитатели этих уровней отличаются друг от друга геометрическими размерами, качественными и количественными признаками, типами самоорганизующихся структур, стационарными и агрегатными состояниями, физическими и другими характеристиками.

Одной из основных составляющих материального мира является вещество. Кванты вещества называют *атомами* (*неделимыми*; *Демокрит Абдерский* (460-370 г.г. до нашей эры) – греческий философ, 400 г. до нашей эры), размеры которых лежат в диапазоне **0,1...0,3 нм** (**нм** – **нанометр**;  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Атомы объединяются в молекулы, размер которых на порядок выше (например, согласно *А. Эйнштейну* (1879-1955), молекула сахара имеет размер около **1 нм** (1905)).

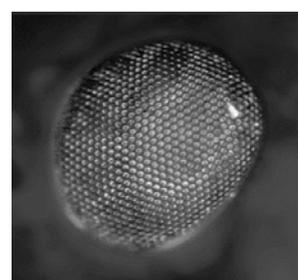
Объекты малых размеров (*от 1 нм до 100 нм*) называют *наночастицами*. Наглядное сопоставление линейных размеров из разных диапазонов продемонстрируем на примере мухи и её глаза (рис. В.1).



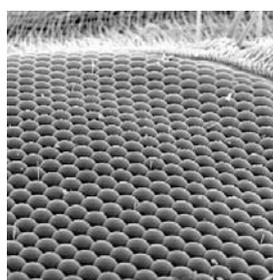
**10 см**



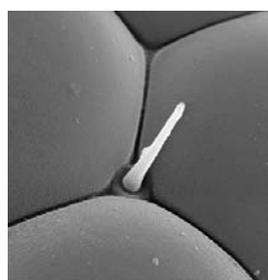
**1 см =  $10^{-2}$  м**



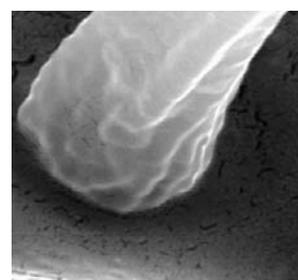
**100 мкм**



**10 мкм**



**1 мкм =  $10^{-6}$  м**



**100 нм**

**Рис. В.1.** Изменение линейных размеров от повседневных до масштаба наноскопического уровня организации мира.

Моделирование реального мира сводится к исследованию идеализированного представления об оригинале. Оно начинается с определения места объекта исследования в масштабной иерархии. В частности, предметом исследования *физики нанообъектов* являются системы, у которых хотя бы один из линейных пространственных масштабов принадлежит интервалу  $1 \dots 100 \text{ нм}$  (рис. В.2) и находящихся в определённом агрегатном состоянии (вставка, рис. В.2). Помимо геометрических размеров и естественнонаучных параметров нанообъектов, по пространственно-временным рамкам выбирают соответствующие методы моделирования (рис. В.3). Из рис. В.3 видно, что на наноуровне применяют методы описания мезоскопических объектов, методы классической молекулярной динамики, полуэмпирические методы и методы “*ab initio*” (математические расчёты на основе первых принципов).

При *физическом моделировании* реальных систем используют: способность оригиналов противостоять внешним и внутренним изменениям (равновесие, стационарность, персистентность); влияние геометрических размеров на физические свойства оригинала (инвариантность, фрактальность, конформанты); стремление к движению вдоль градиентов и поиск энергетически выгодных состояний (принцип минимакса, тенденциозность); наличие сохраняющихся величин (консервативность, эргодичность, перемешивание); универсальность их поведения на различных уровнях организации материи (подобие, синергетичность, самоорганизация); способность учитывать, обрабатывать, сохранять и передавать информацию (корреляция, гистерезис, эредитарность).

Ввиду малости геометрических размеров наночастиц в формировании их физических свойств особую роль играет граница. Вблизи этой поверхности возникают локальные уровни энергии и накапливаются заряды противоположных знаков, образуя электрические слои. Изменение размера нанообъекта приводит к нарушению его электронейтральности. Вне зависимости от агрегатного состояния наноразмерной системы нарушение электронейтральности происходит при достижении радиуса экранирования (*радиуса П. Дебая* (1884-1966)):

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{4 \pi e^2 n_0}}, \quad (\text{В.1})$$

где  $L_D$  – *радиус П. Дебая*,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $k_B$  – *постоянная Л. Больцмана* (1844-1906),  $T$  – температура по *абсолютной шкале Кельвина* (*Уильям Томсон* (1824-1907)),  $e$  – заряд электро-

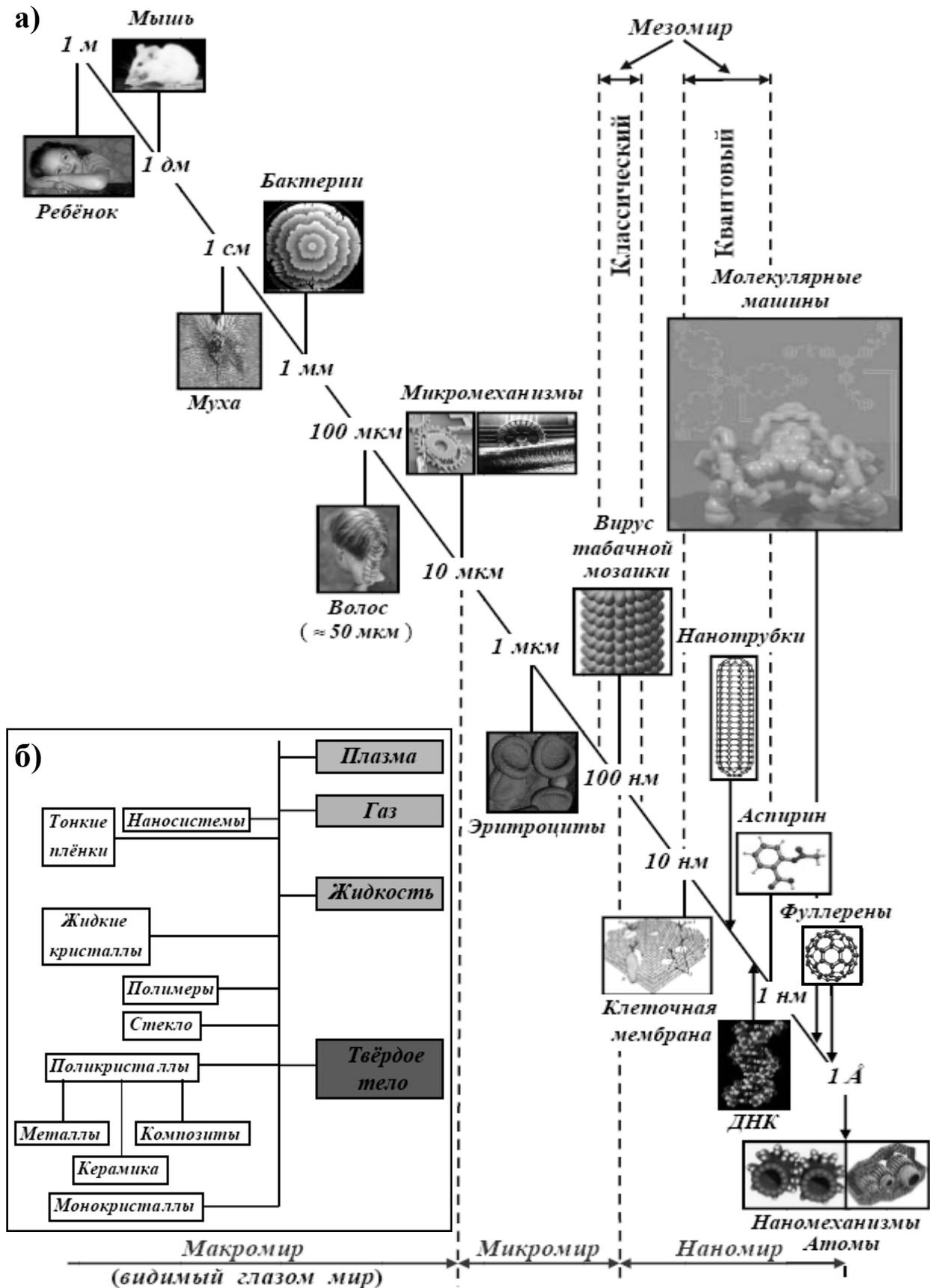


Рис. В.2. Расположение нанообъектов в масштабной иерархии (а) и их положение на шкале агрегатных состояний (б).

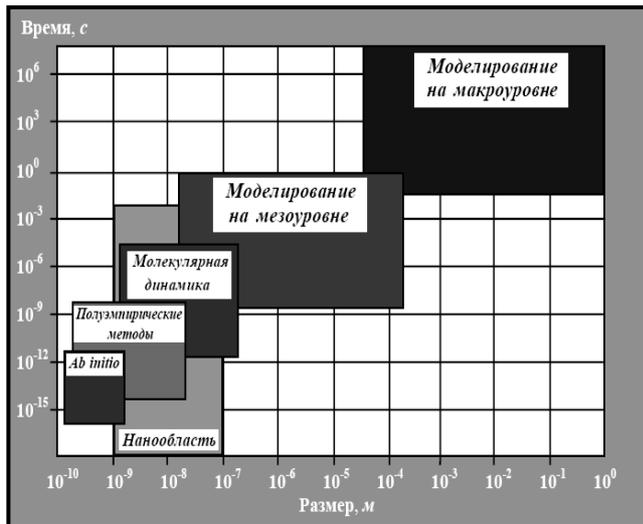


Рис. В.3. Пространственно-временные области применения моделей.

на,  $n_0$  — концентрация носителей заряда. При комнатной температуре радиус  $P$ . Дебая для полупроводников ( $\epsilon \approx 10$ ,  $n_0 \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) равен  $L_D \approx 10^{-7} \text{ м} = 100 \text{ нм}$ , а для металлов ( $n_0 \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) —  $L_D \approx 10^{-9} \text{ м} = 1 \text{ нм}$ . Приведенные размеры отвечают устойчивым нанокристаллам указанных веществ. Кроме того, при моделировании надо учитывать преобладание поверхностных и электрических сил над силой гравитации ( $F_{\text{эл}}/F_{\text{гр}} =$

$= 4,17 \cdot 10^{42}$ ). Значительное превышение электрических сил над силой гравитации указывает на то, что наноструктура трансформирует любой вид энергии в электрическую энергию и наоборот.

Малые размеры нанобъектов (*линейный масштаб наносистем не превышает 100 нм*) потребовали создания новых инструментов (например, электронного микроскопа в 1931 г. М. Кнолла (1897-1970) и Э. Руска (1906-1988)) и методов теоретического описания (например, нанотехнологии обработки поверхностей; А. Чо и Дж. Артур (1968)). В 1959 году американский физик Р. Фейнман (1918-1988) указал на то, что большинство проблем физики будут решены только тогда, когда учёные выяснят устройство *нано- и мезомиров*.

Греческое слово “*nannos*” означает *карлик (гном)*, поэтому вместо слов *наночастица* или *нанобъект* будем в дальнейшем использовать термин *гномон*. В частности, *гномонами* являются *фуллерены* (нульмерные или **0D**-объекты), обнаруженные при исследовании перегретых паров графита, возникающих при распылении поверхности вращающегося графитового диска лазерным лучом (1985). Эти нанокластеры представляют собой многоатомные молекулы углерода (рис. В.4) и были названы в честь американского архитектора-математика Б. Фуллера (1895-1983), который первым применил сфероиды для создания крыш помещений с большой площадью (рис. В.5). Как математик Б. Фуллер показал, что многогранный сфероид представляет собой *самостабилизирующуюся* структуру.

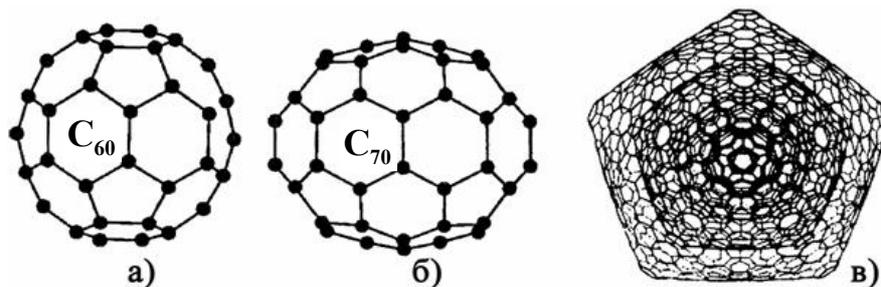
Рис. В.4. Фуллерены: C<sub>60</sub> (а); C<sub>70</sub> (б); луковица (в).

Рис. В.5. Сфероид Б. Фуллера.

Для получения *фуллеренов* проводят высокоэнергетическое испарение углерода в вакууме с получением перегретого (до  $10^4$  К) углеродного пара. Перегретый пар охлаждают в струе инертного газа (например, гелия), в результате чего происходит осаждение порошка. В осадке было обнаружено значительное количество *фуллереновых* многоатомных молекул двух групп: малого размера с нечётным числом атомов углерода (до C<sub>25</sub>) и большого размера с чётным числом атомов (C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>). Отметим, что кластеры первой группы нестабильны, поэтому они могут объединяться друг с другом с образованием молекул C<sub>100</sub> и более. Наиболее стабильными *фуллеренами* оказались молекулы с **60** (C<sub>60</sub>) и **70** (C<sub>70</sub>) атомами. Фуллерен C<sub>60</sub> похож на футбольный мяч, а молекула C<sub>70</sub> – на дыню. Существование *фуллерена* C<sub>60</sub> было предсказано в 1970 г. японскими учёными *Е. Осавой* и *З. Иошидой*.

В *фуллеренах* атомы углерода образуют замкнутые молекулы и располагаются в вершинах правильных пяти- или шестиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. *Фуллерены* обладают уникальными характеристиками и необычной кристаллографической симметрией. В частности, из-за насыщенности ковалентных связей многоатомные молекулы углерода взаимодействуют между собой посредством слабых сил *Я. Ван дер Ваальса* (1837-1923). Сил *Я. Ван дер Ваальса* достаточно, чтобы построить из сфероидов кристаллы, которые называют *фуллеритами* и *луковицами* (рис. В.4в). Высокая прочность *фуллеритов* открывает возможность создания новых инструментальных материалов, приспособленных для механической обработки сверхтвёрдых материалов.

Современные технологические методы позволяют получать легированные *фуллерены*: к их молекулам добавляются атомы или молекулы

других химических элементов. Легирование осуществляется помещением инородного атома во внутренний объём молекулы *фуллера* или его прикреплением к внешней оболочке.

Из *фуллеренов* создают также *углеродные нанотрубки* (одномерные или **1D**-объекты, рис. В.6) с металлической или полупроводниковой проводимостью и заданной шириной запрещённой зоны. Соединение двух таких трубок привело к созданию в 1998 году полевого транзистора наноскопического размера (*С. Деккер*).

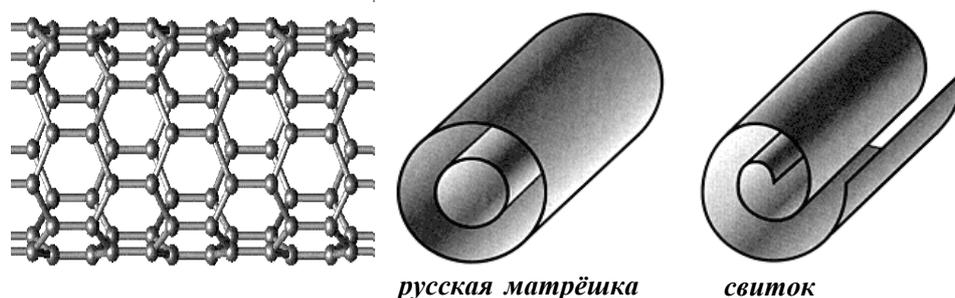


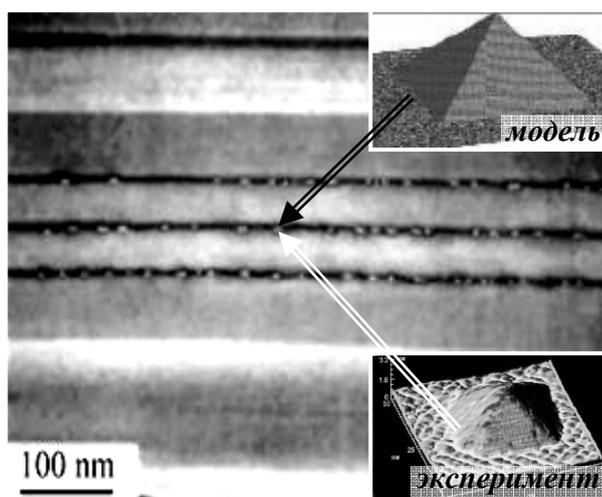
Рис. В.6. Нанотрубка и её возможные структуры.

Набор углеродных нанотрубок (*русская матрёшка*) является основой молекулярных сит с высокой избирательностью и газопроницаемостью (применяются, в частности, для очистки воды). Нанотрубки типа *свёртка* применяют при разработке экранных покрытий с низким уровнем электроизлучения.

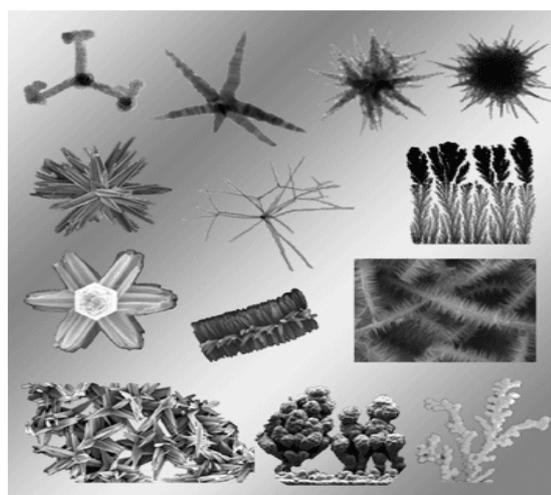
В зависимости от тонких особенностей молекулярной симметрии *фуллерены* и *нанотрубки* могут быть диэлектриками, полупроводниками, обладать металлической проводимостью или высокотемпературной сверхпроводимостью. Эти характеристики в сочетании с наномасштабной геометрией делают их почти идеальными для изготовления электропроводов, сверхпроводящих соединений и электротехнических приборов, называемых изделиями молекулярной электроники. Кроме того, углеродные нанотрубки используются: в сканирующих зондовых микроскопах (игольчатый щуп); в электронных приборах (например, в дисплеях с полевой эмиссией); в высокопрочных композиционных материалах; в водородной энергетике (контейнеры для хранения водорода) и так далее.

Другим примером *гномонов* являются *квантовые ямы* и *точки* (**0D**-объекты), которые возникают при вакуумном осаждении на плоскую подложку атомов иного вещества. Быстрая диффузия атомов по поверх-

ности подложки (стимулируемая ионным или другим энергетическим облучением) приводит к самоорганизации атомов с возникновением геометрически правильных структур. Кластеры напыляемых частиц образуют решётки из *квантовых ям* или *точек*. На рис. В.7 показана решётка *квантовых точек*, которая возникает в активном веществе арсениде индия **InAs**, расположенном в инертном веществе арсениде галлия **GaAs**, при их слоистом нанесении на подложку. Зачастую образование наноматериала происходит при наличии градиентов физических величин (концентрации, температуры, давления, заряда и т.п.), что приводит к *фрактальной геометрии* самоорганизующихся структур (рис. В.8).



**Рис. В.7.** “Сэндвич” из слоёв **InAs** и **GaAs** с решёткой квантовых точек.



**Рис. В.8.** Фрактальная геометрия наноматериалов.

Получение *гномонов* и создание на их основе систем технического применения называется *нанотехнологией* (термин *нанотехнология* введён японским учёным *Н. Танигучи* в 1974 г.). *Нанотехнология* – это производственные приёмы, которые обеспечивают возможность контролируемого получения, легирования и модифицирования наноматериалов, создания на их основе нано-, микро- и макроустройств для решения технических задач. Благодаря американскому футурологу (*футурология* – наука о будущем развитии общества) *Э. Дрекслеру* *нанотехнология* стала доступна широкой аудитории: им были предсказаны интенсивное развитие мини- и микроатюризации (1986).

В качестве примеров успехов экспериментальной и теоретической физики наноматериалов приведём следующие результаты:  
– в 1928 г. советский учёный *П.А. Ребиндер* (1898-1972) открыл эффект адсорбционного понижения прочности, возникновения хрупкос-

ти, облегчения деформации твёрдых тел и уменьшения долговечности службы изделий под воздействием водных растворов поверхностно-активных веществ (**ПАВ**);

– российский учёный *Ж.И. Алфёров* (1930) создал и исследовал гетероструктуры, широко используемые при разработке мобильных телефонов и других электронных устройств;

– американские физики *Дж. Тур* и *М. Рид* установили, что поведение отдельной молекулы подобно поведению полимерных цепочек и т.д.

К *наноматериалам* условно относят дисперсные и массивные материалы, которые состоят из структурных элементов (*зёрен, кластеров, блоков* и др.), с геометрическими размерами (хотя бы в одном линейном измерении) не превышающими **100 нм** и обладающими качественно новыми функциональными и эксплуатационными характеристиками. Физические отличия наноматериалов от стандартных систем и вытекающие из них следствия состоят в следующем.

*Первое отличие:* количества частиц на поверхности и в объёме *гномона* практически совпадают; доля приповерхностных частиц достаточно велика; у поверхности наблюдаются ненасыщенные атомные связи и значительные искажения кристаллической решётки.

*Следствие:* на поверхности *гномона* присутствует огромное количество стоков и источников кристаллических дефектов; изменяются механические и другие физические свойства, в частности, взаимодействие электрона со свободной поверхностью *гномона*; облегчается диффузионная миграция атомов к поверхности и обратно в объём.

*Второе отличие:* фрактальность внешней границы, что приводит к возрастанию её протяжённости.

*Следствие:* существенно возрастает неравновесность границ зёрен; возникают дальнедействующие упругие и пластические напряжения; происходит частичное разрушение дальнего порядка с возникновением хаотических областей; возрастает микротвёрдость наноматериала.

*Третье отличие:* нанобъекты склонны к самоорганизации, *массштабная* (скейлинговая) зависимость транспортных процессов.

*Следствие:* возможно появление фрактальных объектов со специфическим внутренним строением и свойствами, характерными для разных уровней организации материи.

*Четвёртое отличие:* влияние квантовых эффектов на внешние и внутренние параметры *гномона*. Эволюция наночастицы происходит в результате протекания транспортных процессов (деформация, электро-

и теплопроводность, диффузия, перекрёстные эффекты и т.п.), приводящих к уменьшению потоков физических величин (химического потенциала частиц, температуры, давления и т.д.) и достижению ими постоянных значений.

В кинетических задачах всегда присутствует характерная длина  $\lambda$  свободного пробега носителей той или иной физической величины (энтропии, массы, импульса и энергии). Если наименьший размер  $l$  области протекания кинетического процесса (например, диффузионной зоны) существенно превышает масштабный размер  $\lambda$  ( $l \gg \lambda$ ), то диссипативные явления слабо выражены и не оказывают влияния на кинетику процесса. Если же указанные размеры сопоставимы ( $l \sim \lambda$ ), то происходит рассеяние носителей, а транспортные явления начинают зависеть от геометрии областей реализации процессов. На атомарном уровне организации материи можно выделить четыре области с разным поведением атомов:

- 1) **квантовая область** ( $l \sim 0,1 \dots 1$  нм), в которой поведение частиц описывается моделью Э. Шрёдингера (1887-1961);
- 2) **мезообласть** ( $l \sim 1 \dots 10$  нм), в которой происходит “вымирание” волновых функций, а хаотические движения частиц заменяются их перемещениями в соответствии с законами классической кинетики;
- 3) **пограничная область** ( $l \sim 10 \pm 2$  нм), в которой происходит существенное изменение как структурных свойств нанобъекта, так и вида кинетических процессов;
- 4) **нанообласть** ( $l \sim 10 \dots 100$  нм), в ней происходят изменения физико-химических параметров материала в целом.

**Следствие:** влияние квантового туннелирования на реакцию *наночастицы* при внешнем силовом воздействии; смешение квантовых и классических свойств; изменение теоретических представлений в разных областях научного знания об устройстве материального мира.

К **наноструктурным (ультрадисперсным)** материалам относят:

- 1) **конструкционные ультрадисперсные твёрдые и прочные сплавы** для режущих инструментов с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, для защитных термо- и коррозионностойких нанопокровов;
- 2) **квазикристаллические наноматериалы** обладающие уникальным сочетанием повышенной механической прочности, низких коэффициентов трения и термостабильности, что делает перспективным их применение в машиностроении, альтернативной и водородной энергетике;

3) *жидкокристаллические ультрадисперсные материалы* для высокоинформативных и эргономичных типов дисплеев, новых жидко-кристаллических дисплеев (электронная бумага);

4) *разупорядоченные нанокристаллические среды* для лазерной генерации и получения лазерных дисплеев с высокой яркостью (на 2...3 порядка выше, чем на обычных светодиодах) и большим углом обзора;

5) *функциональная керамика* на базе литиевых соединений для перезаряжаемых твердотельных источников тока, твердотельных топливных элементов, сенсоров газовых и жидких сред для работы в жёстких технологических условиях;

6) *фотонные кристаллы* (рис. В.9) отличаются от классических оптических сред тем, что поведение фотонов в них сравнимо с поведением электронов в полупроводниках. Поэтому на их основе возможно создание приборов с быстродействием более высоким, чем у полупроводниковых аналогов;

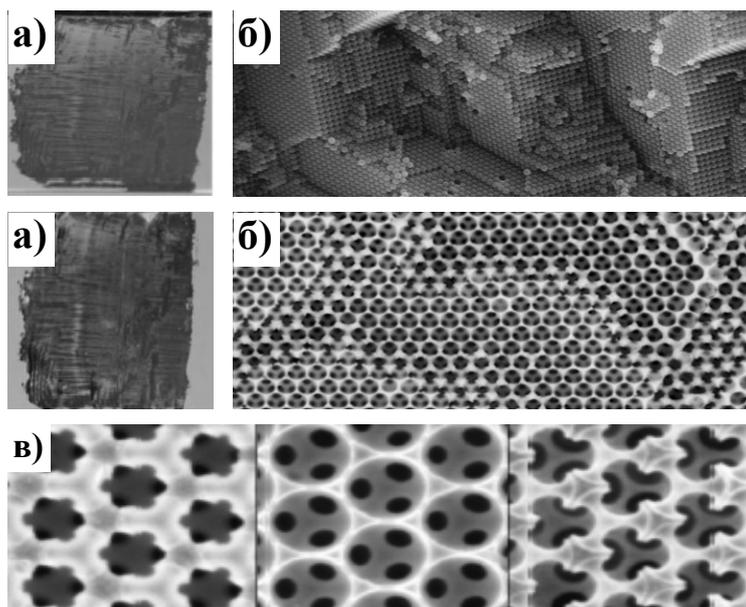
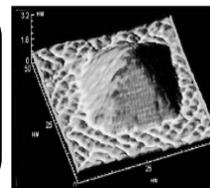


Рис. В.9. Фотонные кристаллы (а), их вид на наноуровне (б) и самоорганизующиеся структуры атомов в фотонных кристаллах (в).

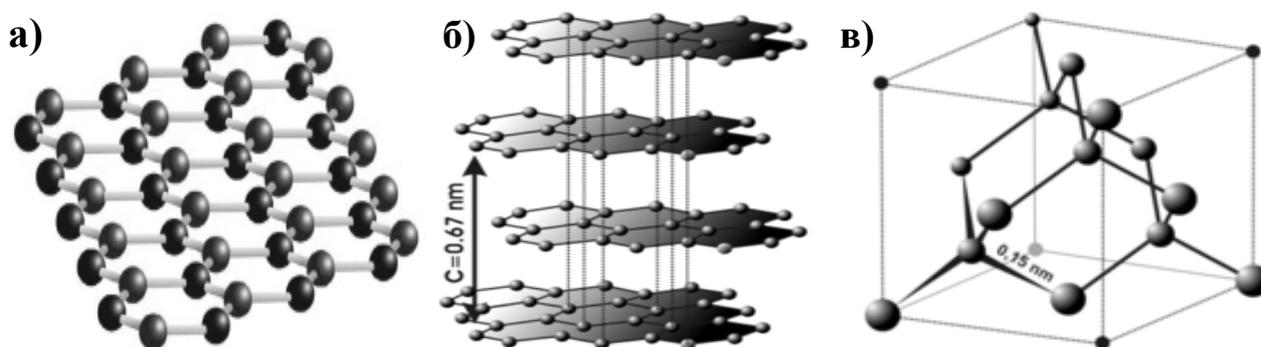
7) *наноразмерные порошки* с повышенной поверхностной энергией, в том числе магнитные, для дисперсионного упрочнения сплавов, создания элементов памяти аудио- и видеосистем, добавок к удобрениям, магнитным жидкостям, кормам и краскам, – и другие ультрадисперсные материалы.



Глава 1.  
Среда обитания  
нанообъектов



Свойства вещества определяются, в основном, его химическим составом и структурой. Элементы периодической системы и их соединения демонстрируют широкое разнообразие физико-химического поведения. Они входят в состав кислот и щелочей, интерметаллидов и кластеров, агрегатов и фрактальных структур. Различие характеристик, обусловленных *структурой*, продемонстрируем на геометрических размещениях атомов углерода в графене, графите и алмазе (рис. 1.1).



**Рис. 1.1.** Структурные модификации углерода:  
графен (а); графит (б); алмаз (в).

Графен (рис. 1.1а) представляет собой углеродный слой в графите (рис. 1.1б). В этой плоскости атомы углерода сильно связаны между собой, поэтому её сложно разрушить. Между графеновыми плоскостями в графите силы сцепления невелики, в результате чего происходит их лёгкое отслаивание при малых сдвиговых напряжениях, т.е. графит является очень “мягким” материалом. Иная структура, которую образуют атомы углерода в алмазе (рис. 1.1в), обеспечивает ему значительную твёрдость и устойчивость по отношению к внешним воздействиям.

Свойства и характер взаимодействия атомов между собой изменяются при переходе в диапазон наноразмеров. Это связано с проявлением *размерных эффектов*: размер *гномона* становится сопоставимым с характерным масштабом протекания физико-химических явлений (толщина диффузионной зоны; длина свободного пробега заряженной частицы в кристалле; диаметр траектории скольжения дисло-

кации и т.п.). Для квантоворазмерных эффектов характерным масштабом является *длина волны Л. де Бройля* (1892-1987). Гипотеза *Л. де Бройля* о корпускулярно-волновом дуализме вещества была подтверждена независимыми экспериментами *К.Д. Дэвиссона* (1881-1958) и *Дж. Томсона* (1856-1940) по исследованию дифракции электронов на монокристаллах никеля. Согласно представлениям о волновой природе вещества, любую частицу с массой  $m$  и скоростью  $v$  можно представить в виде монохроматической *волны Л. де Бройля* с длиной волны

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1.1)$$

где  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж · с – *постоянная М. Планка* (1858-1947). Волна распространяется в том же направлении, в котором движется частица. Например, длина волны электрона, ускоренного разностью потенциалов в **100 В**, равна **0,12 нм**, что совпадает с параметром решётки кристалла никеля. Изменяя энергию электрона, можно получить волны различной длины. Этот эффект позволил *Е. Руска* создать электронный микроскоп с изменяющейся разрешающей способностью. Дальнейшие усовершенствования привели к созданию просвечивающих, растровых (сканирующих), эмиссионных и отражательных микроскопов.

Для характеристики квантоворазмерных эффектов был введён дополнительный параметр: *наноразмерность* – число измерений, для которых размер *гномона* лежит вне нанодиапазона и в этих направлениях не наблюдаются квантовые размерные эффекты. Классификация *гномонов* по наноразмерности имеет вид:

- **3D**-объекты (трёхмерные структуры: объекты микро- и макродиапазонов; объёмные материалы);
- **2D**-объекты (плоские структуры: приповерхностный слой; покрытия; плёнки, графен);
- **1D**-объекты (одномерные структуры: вискеры; нити (рис. 1.2а); волокна; проволоки; трубки);
- **0D**-объекты (нульмерные структуры: наночастицы; квантовые точки и ямы (рис. 1.2б), фуллерены).

О влиянии квантоворазмерных эффектов на электрические, магнитные, оптические, тепловые и другие свойства материала судят по виду распределения плотности электронных состояний  $g(E)$  (количество квантовых состояний, которые наблюдаются на единичном энер-

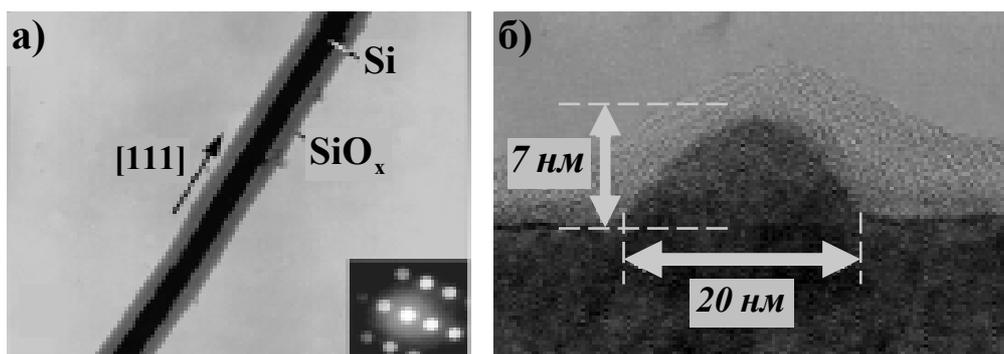


Рис. 1.2. Кремниевая нить в оболочке из собственного оксида (а) и квантовая точка арсенида индия (б) в арсениде галлия.

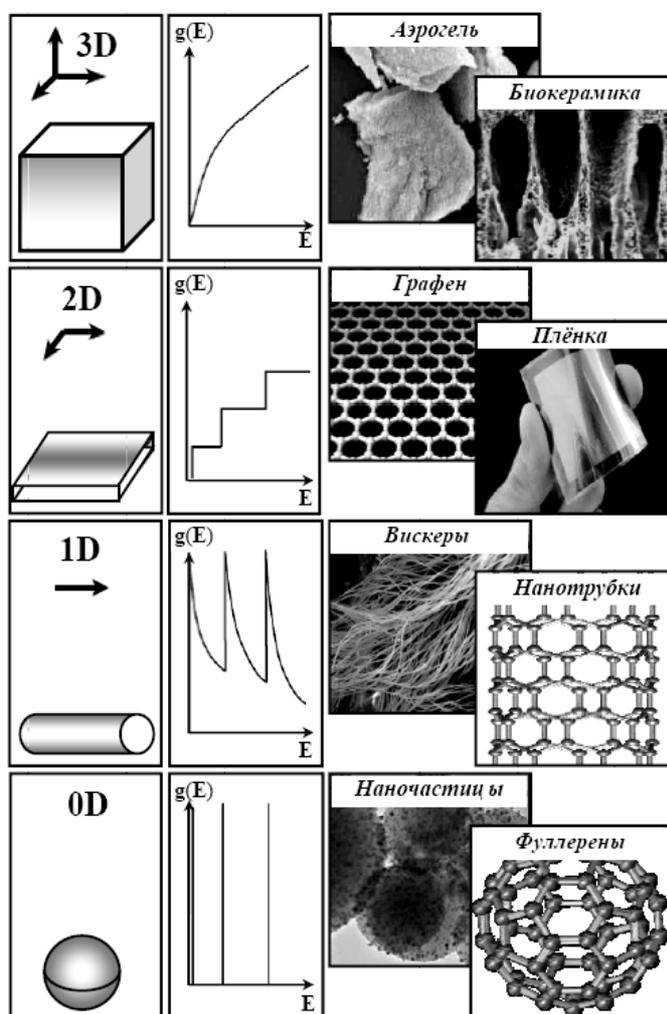


Рис. 1.3. Зависимость плотности состояний  $g(E)$  от энергии электронов  $E$  для гномонов различной размерности.

гетическом интервале) в зависимости от энергии электронов  $E$ . На рис. 1.3 показаны возможные виды плотности электронных состояний для гномонов различной размерности. Для **3D**-объектов электрон может перемещаться по всем **3** пространственным направлениям. Поверхность наноплёнки (толщина плёнки сопоставима с длиной электронной волны *Л. де Бройля*, **2D**-объект) выступает в роли потенциального барьера для электронов, т.е. они двигаются только в её плоскости. В этой связи работа выхода электрона с поверхности наноплёнки составляет **1...6 эВ**, что на два порядка превышает энергию его теплового движения ( $\sim 0,026$  эВ). Следовательно, в направлении, перпендикулярном к поверхности наноплёнки, электроны находят-

ся в потенциальной яме. Дискретный энергетический спектр в этом направлении сочетается с непрерывным энергетическим спектром элект-

рона в двух других направлениях. По этой причине **2D**-объекты называются *квантовыми ямами* (*quantum wells*). При наличии двумерной потенциальной ямы *нанообъект* представляет собой *квантовую проволоку* (*quantum wire*) или **1D**-объект.

Наноматериалы вида *квантовых ям* и *точек* получают при химическом напылении на сапфировые подложки в вакуумной камере (с использованием металлорганических соединений) эпитаксиальных слоёв нитрида галлия толщиной **3...4 мкм** (рис. 1.4). Металлические *нанопроволоки* (для использования в электронных микросхемах), *нанопроволоки* из точечных наночастиц (*мушек*) выращивают методом конденсации из паровой фазы на ступенчатых подложках (рис. 1.5).

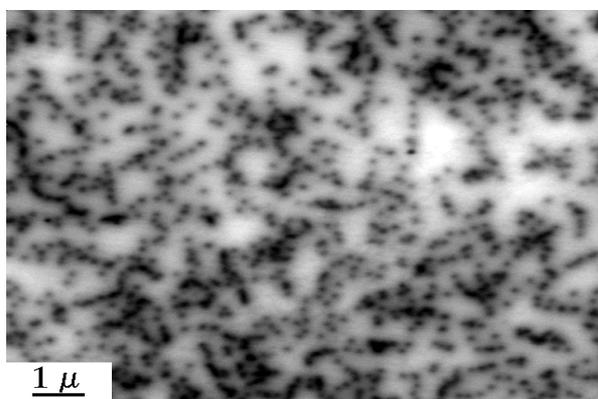


Рис. 1.4. Эпитаксиальный слой GaN на сапфировой подложке.

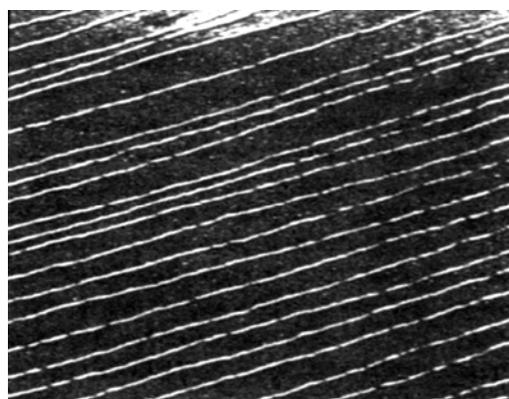


Рис. 1.5. Медные нанопроволоки диаметром 3 нм.

Частицы паровой фазы оседают на плоскости поверхностных ступенек. В углу ступеньки действуют силы *Я. Ван дер Ваальса* от двух поверхностей, что вынуждает диффундирующие частицы собираться непосредственно в этом месте ступеньки. Скопления частиц формируют *нанопроволоку* с диаметром порядка **3 нм** и полосы с шириной **20...60 нм**. Формирование *нанопроволоки* обусловлено превышением поверхностной энергии макроматериала подложки над поверхностной энергией вещества, из которого формируется *нанопроволока* или *нанополоса*. Так медную *нанопроволоку* получают на подложке из молибдена, а на подложке из вольфрама возникают цепочки из *наномушек*. *Нанопроволоки* из полупроводников (например, из сплавов **InGaAs**) получают методом селективной эпитаксии. Они формируются на гребешке подложки между двумя эпитаксиальными слоями материала. *Нановолокна* германия и кремния в изоляционной оболочке из **SiO<sub>2</sub>** формируют методом лазерного облучения мишеней из смесей **Ge + GeO<sub>2</sub>**, **Si + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** и других по схеме “пар-жидкость-твёрдое тело” (рис. 1.6).

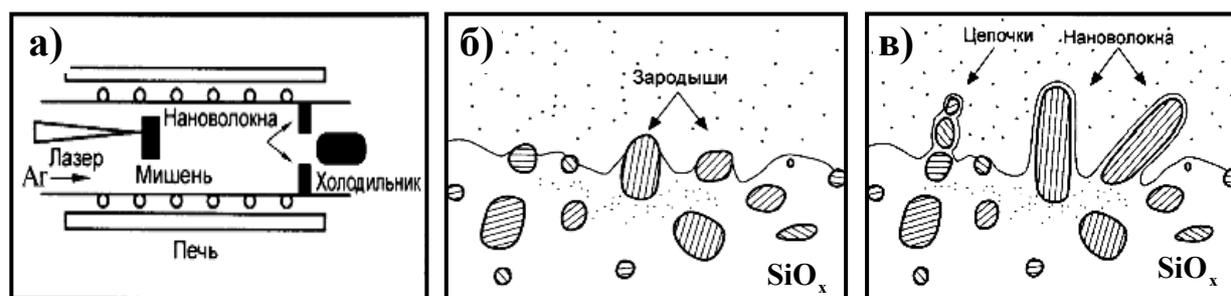


Рис. 1.6. Нановолокна кремния в оболочке из оксида кремния: схема установки для получения нановолокон (а); зарождение нановолокна (б); рост нановолокна (в).

К *1D*-объектам относятся и *вискеры* (от англ. *whisker* – волос, неорганические волокна, шерсть, “усы”) или “ковровообразные” наноструктуры с упорядоченным расположением ворсинок одинаковой толщины и высоты (рис. 1.7). *Вискеры* имеют совершенное, бездислокационное строение, они в десятки и сотни раз прочнее обычных кристаллов, обладают кристаллографической анизотропией свойств, огромной гибкостью и коррозионной стойкостью.

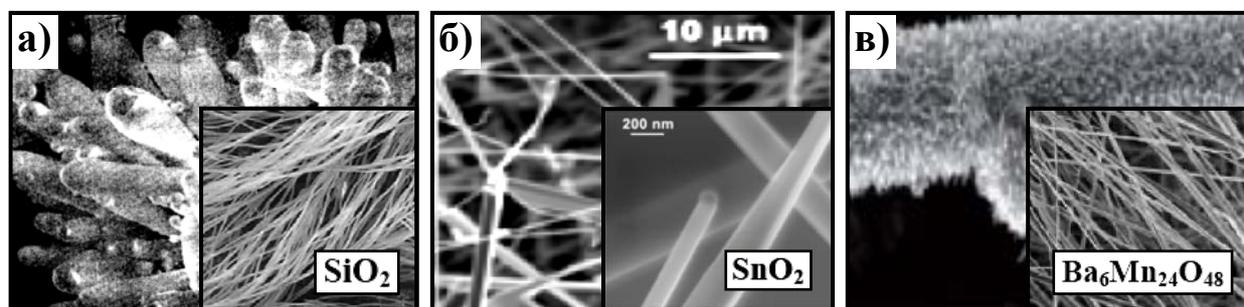


Рис. 1.7. Вискеры оксида кремния (а), олова (б) и сплава  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  (в).

Отдельные частицы (электроны, атомы и молекулы из них) являются представителями класса *квантовых точек* (*quantum dot*) или *0D*-объектов. Плотность квантовых состояний таких нанобъектов описывается набором дискретных линий, благодаря чему на основе *квантовых точек* создают лазеры и другие элементы квантовой наноэлектроники (размер полупроводниковых *квантовых точек* порядка  $5 \dots 15$  нм).

### 1.1. Связанные состояния *nD*-объектов

В *n*-мерной квантовой яме движение электрона квантуется в *n* направлениях, а в остальных  $3 - n$  направлениях оно квазисвободно. Для

простоты рассмотрения поставленной задачи будем считать, что движения в этих направлениях не происходит. Предположим также непрерывность волновой функции электрона и её первой производной вдоль нормали к границе потенциальных ям различных размерностей  $n$ . Рассмотрим решения уравнений Э. Шрёдингера для электрона, находящегося в симметричной потенциальной яме размерности  $n$  с глубиной  $V_0 > 0$  и шириной  $l$ .

Задача сводится к оценке энергии связи  $|E_0|$  и размера волновой функции в основном состоянии, для которого энергия электрона имеет наименьшее значение. Установим зависимость энергии связи от параметра  $\xi = \frac{mV_0l^2}{\hbar^2}$  (здесь  $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$  кг – масса электрона;  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-24}$  Дж·с – приведенная постоянная Планка) в случае, когда основное состояние только появилось и остаётся единственным (величина энергии связи  $|E_0|$  гораздо меньше  $V_0$ ).

1. Квантовая яма. Прямоугольная, симметричная, потенциальная яма  $V(z)$  определяется формулой:

$$V(z) = \begin{cases} -V_0, & |z| < l \\ 0, & |z| \geq l \end{cases} \quad (1.2)$$

Уравнение Э. Шрёдингера для стационарного состояния имеет вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \psi(z) = E \psi(z). \quad (1.3)$$

В случае мелкой ямы (параметр  $\xi \ll 1$ ) энергия связи  $|E_0|$  и волновая функция  $\psi_0(z)$  для основного состояния определяются выражениями

$$\frac{|E_0|}{V_0} = 2\xi \text{ и } \psi_0(z) \sim \exp\left(-2\xi \frac{|z|}{l}\right) \quad (|z| > l), \quad (1.4)$$

соответственно. Первое равенство (1.4) показывает, что локализованное состояние существует для всех значений  $V_0$ , причём энергия связи  $|E_0| \sim V_0^2$ . Это выражение является частным случаем для уровня энергии основного состояния в мелкой, одномерной яме с произвольным потенциалом  $V(z)$ :

$$|E_0| = \frac{m}{2\hbar^2} \left( \int_{-\infty}^{\infty} V(z) dz \right)^2. \quad (1.5)$$

Радиус локализации  $r_0$  волновой функции  $\psi_0(z)$  значительно превышает ширину потенциальной ямы  $l$ , т.е.

$$r_0 = \frac{l}{2\xi} \gg l. \quad (1.6)$$

**2. Квантовая проволока (нить или волокно).** Двумерная (круговая) потенциальная яма в цилиндрических координатах определяется равенствами (квазисвободное движение происходит вдоль оси абсцисс  $Ox$ ):

$$V(\rho) = \begin{cases} -V_0, & \rho < l \\ 0, & \rho \geq l \end{cases} \quad (1.7)$$

где  $\rho = \sqrt{z^2 + y^2}$ . Так как потенциал не зависит от угла  $\varphi = \arctg\left(\frac{z}{y}\right)$ , то

угол  $\varphi$  является циклической переменной. Следовательно, решение уравнения Э. Шрёдингера для стационарного состояния ищем в виде

$$\psi_{n,|k|}(\rho, \varphi) = \chi_{n,|k|}(\rho) \cdot \exp(ik\varphi), \quad (1.8)$$

где  $i = \sqrt{-1}$  – мнимая единица;  $n, k$  – радиальное и угловое квантовые числа. Функция  $\chi_{n,|m|}(\rho)$  удовлетворяет уравнению

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{k^2}{\rho^2} \right) + V(\rho) \right] \chi_{n,|k|}(\rho) = E \chi_{n,|k|}(\rho). \quad (1.9)$$

Для мелкой ямы ( $\xi \ll 1$ ) и  $k = 0$  энергия связи  $|E_0|$  и асимптотика волновой функции  $\psi_{n,0}(z)$  для основного состояния равны

$$\frac{|E_0|}{V_0} = \frac{2}{\xi} \exp\left(-\frac{2}{\xi}\right) \text{ и } \chi_{n,0}(\rho) \sim \frac{1}{\sqrt{\rho}} \exp\left(-\frac{\rho\sqrt{2m|E_0|}}{\hbar}\right) \quad (\rho > l). \quad (1.10)$$

Радиус состояния с энергией связи  $|E_0|$  удовлетворяет соотношению (1.6). Решение (1.10) показывает, что при любом значении  $\xi$  существует состояние дискретного спектра с угловым квантовым числом  $k = 0$ , но энергия связи в отличие от одномерной ямы экспоненциально мала. При отличных от нуля значениях углового квантового числа ( $k \neq 0$ ) в мелкой двумерной потенциальной яме отсутствуют состояния дискретного спектра.

**3. Квантовая точка.** Сферическая потенциальная яма определяется равенствами

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < l \\ 0, & r \geq l \end{cases} \quad (1.11)$$

здесь  $r = \sqrt{z^2 + y^2 + x^2}$ . Так как потенциальная энергия не зависит от углов  $\varphi$  и  $\theta$ , то движение частицы в центрально-симметричном поле можно представить в виде суперпозиции движения ротатора и движения частицы в поле потенциала (1.11), т.е. представить волновую функцию в виде  $\psi_{n,kq}(r, \varphi, \theta) = \psi_{kq}(\varphi, \theta)\phi_n(r)$ .

Для основного состояния при  $k = q = 0$  уравнение Э. Шрёдингера имеет вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) + V(r) \right] \psi_{n,00}(r) = E \psi_{n,00}(r). \quad (1.12)$$

Решение уравнения (1.12) имеет вид  $s$ -функции (волнового пакета)

$$\psi_{n,00}(r) \sim \frac{1}{r} \exp\left( -\frac{r \sqrt{2m|E_0|}}{\hbar} \right) \quad (r > l). \quad (1.13)$$

При малой глубине  $V_0$  потенциальная яма не связывает частицу. Увеличение величины  $V_0$  до значения бóльшего  $\bar{V}_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ml^2} \left( \xi = \frac{\pi^2}{8} \right)$  приводит к появлению уровня основного состояния.

При выполнении двойного неравенства  $0 < \frac{V_0 - \bar{V}_0}{\bar{V}_0} \ll 1$  оценка энергии связи имеет вид

$$\frac{|E_0|}{V_0} \sim \frac{\pi^2}{16} \left( \frac{V_0}{\bar{V}_0} - 1 \right)^2. \quad (1.14)$$

Радиус связанного состояния  $r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m|E_0|}}$  (см. формулу (1.13)) значительно превышает радиус сферического потенциала  $l$ :

$$\frac{r_0}{l} = \frac{\bar{V}_0}{V_0 - \bar{V}_0} \gg 1. \quad (1.15)$$

Таким образом, для *квантовой ямы* и *квантовой проволоки* связанное состояние возникает при сколь угодно малой глубине  $V_0$  потенциальной ямы.

## 1.2. Мезообласти

Пограничные области, отделяющие наномир от микромира и квантового мира атомов, называются *мезообластями* (см. рис. В.2). Исследо-

вания в мезообластях привели к целому ряду крупных открытий: слабая и сильная локализация зарядов в случайных полях; квантование проводимости в баллистических проводниках; кулоновская блокада туннелирования частиц в полупроводниковых наноструктурах; универсальность флуктуаций проводимости в проводниках, размер которых не более длины сбоя фазы волновой функции; целочисленный и дробный квантовые эффекты Э. Холла; необычность поведения сопротивления мезоскопических проводников при изменении их геометрических размеров и др.

*Мезоуровень* является промежуточным звеном между наномиром и микроматериалами, между нанобъектами и атомами (молекулами). Граница с микромиром расположена вблизи отметки **100 нм**, а с атомарным миром – в окрестности **0,5 нм**, ширина мезомиров составляет **2...5 нм**. В квантовой *мезообласти* (см. рис. В.2) наблюдается взаимное влияние друг на друга вероятностных и детерминированных процессов, для описания которых применяют квантовые и классические модели. Детерминированное взаимодействие описывается аналитическими выражениями для потенциалов (сил) и причинно-следственными (интегро-) дифференциальными уравнениями для различных физических величин. Для случайных явлений характерно вероятностное описание, введение статистических гипотез и недостаток информации о начальных динамических условиях.

Введение статистического описания связано с существованием того или иного ансамбля тождественных объектов, т.е. компонентов системы, которые находятся в одинаковых состояниях. Квантово-статистическое описание применяется для вычисления микроскопических параметров исследуемой системы, которые используются в динамических и кинетических уравнениях классической теории. Следовательно, моделирование квантово-классических явлений и процессов мезоуровня должно учитывать вероятностно-детерминированное поведение мезосистемы.

При использовании классической статистики обычно рассматривают только те совокупности тождественных частиц, в которых возникающие флуктуации подавляются. Такие системы будем называть *персистентными* (от лат. *persiste* – упорствовать). Если протекающие процессы будут поддерживать нарастание флуктуаций, возникающих в результате взаимодействия системы с внешним окружением, то такие системы будем называть *антиперсистентными*.

Значительное уменьшение линейных размеров объектов исследования, снижение температуры систем, пространственный и другие разнообразные *конфайменты* (ограничения) приводят к тому, что носители заряда *сохраняют свою квантомеханическую фазу (когерентность)* при пролёте через всю систему. Большое число когерентных коллективов, которые описываются законами квантовой механики и существенно отличаются от классических аналогов при высоких температурах, образуют *мезоскопическую* систему. Когерентный перенос носителей заряда в мезоструктурах проявляется при взаимодействии системы с внешним возмущением, которое изменяется с течением времени. Квантовые эффекты (*кулоновская блокада, андреевское отражение, фазовые флуктуации, эффекты близости, динамическая локализация и другие*) оказывают влияние на диссипацию энергии, что проявляется в отклонении сопротивления мезоскопических проводников от классического *закона Г. Ома (1787-1854)*. Кроме того, при циклических внешних воздействиях возникает неспособность мезосистемы к дальнейшему поглощению энергии.

Мезоуровень организации материального мира отличается наличием *подобия и самоподобия* (фрактальностью или масштабной инвариантностью), *самоорганизацией*, коллективизацией электронов и *когерентностью* их поведения, *универсальностью* свойств и описания эволюции диссипативных, неравновесных систем. Универсальность подхода позволяет с единых позиций рассматривать различные по своей физико-химической природе системы: низкоразмерные проводящие и диэлектрические наноструктуры, низкотемпературные химические реакции, сверхпроводимость и т.д. Согласно *В.И. Арнольду (1937-2010)*, математическое описание мира основано на деликатном взаимодействии дискретных (скачкообразных) и непрерывных (плавных) явлений. Поэтому согласие и подобие между квантовым миром атомов, нано-, микро- и макроуровнями материального мира наиболее ярко проявляется на их мезоскопических границах.

Квантово-классическая мезосистема характеризуется специфическими признаками: число частиц в системе *достаточно велико*, но применимо *уравнение Э. Шрёдингера*; число частиц *недостаточно велико* для применения статистического метода; *характерная длина* (длина туннелирования, радиус локализации носителя заряда, длина сдвига фазы) явления или процесса должна значительно превышать постоянную кристаллической решётки, тогда можно применять метод эффективной мас-

сы. Под *характерной длиной* явления или процесса понимается размер области, в которой сохраняется когерентность носителей заряда, или интерференция волн *Л. де Бройля* определяет основные параметры макрообъекта.

*Мезосистемы* возникают как со стороны мира частиц (атомы или *гномоны*  $\Rightarrow$  *мезокластер*  $\Rightarrow$  кристалл), так и со стороны макроскопических объектов (броуновская частица  $\Rightarrow$  *фрактал*  $\Rightarrow$  однородная макроструктура). Отличие мезодиапазона от микромира и макроуровня наиболее ярко проявляется при рассмотрении проблемы *эргодичности* или более общего свойства динамических систем *перемешиваемости*. Пусть прозрачный макрокуб частично заполнен движущимися чёрными и белыми шарами одинаковых размеров. На одной из стенок куба вырезается малое окно (отображает *мезообласть*), размеры которого значительно превышают размер шара, но существенно меньше длины стороны куба. Шары отражаются друг от друга и от стенок куба по законам упругого столкновения. На микроуровне наблюдатель фиксирует отдельные шары того или иного цвета. На макроуровне он обнаружит усреднённую по цвету, однородную, серую массу перемещающихся шаров. При наблюдении на мезоуровне экспериментатор будет в течение продолжительного времени видеть серую массу и дискретно фиксировать чёрную или белую “структуру” шаров.

### 1.3. Хаос, шум, эргодичность, перемешивание

Движение квантовой частицы в поле шумов термостата порождает квантовый хаос при достижении управляющими кинетическими параметрами критических значений. Характерная частота шумов сравнима с температурой системы и частотой движения частицы, поэтому шум термостата называют “красным”. Так затухание тока в сверхпроводящих контактах связано с неравновесностью функции распределения электронов, что вызывает резкий рост эффективной температуры контакта и возрастание вероятности распада метастабильного токового состояния. При превышении пороговой величины неравновесности эффективная температура становится отрицательной. Это явление приводит к возникновению на *контакте Б. Джозефсона* колебаний фазы и напряжения при значении тока, меньшем критического.

Квантовые флуктуации взаимодействуют как между собой, так и с носителями зарядов. Они способствуют подавлению возникшей тен-

денции изменений в системе (*персистентность*) или её развитию (*антиперсистентность*). Флуктуации оказывают влияние на квантовые кинетические процессы и могут породить *квантовый хаос*. *Квантовый хаос* представляет собой автоколебательный процесс перехода от одного кинетического режима перемещения носителей заряда к другому, например, от диффузионного процесса к баллистическому переносу. В отличие от квантового хаоса *детерминированный беспорядок* возникает в динамических системах и состоит в автоколебательном переходе динамической системой из одного стационарного состояния в другое. Появление детерминированного хаоса обусловлено корреляциями в состояниях движения частиц, а возникновение *квантового хаоса*, по-видимому, сопровождается появлением дополнительной корреляции в месторасположении частиц.

Корреляции в пространственном размещении частиц приводят к ориентационным эффектам для векторных характеристик частицы (*куперовское спаривание*, спиновая волна, возникновение доменов и т.д.) и размерному квантованию. Таким образом, проблема хаотичности неразрывно связано с неустойчивостью, случайностью, непредсказуемостью и невоспроизводимостью состояний движения, а также с размещением частиц в динамических (кинетических), неравновесных, диссипативных системах.

Представителем классического хаотического движения является перемещение броуновской частицы в вязкой жидкости: траектория её движения является случайной, непредсказуемой, невоспроизводимой и фрактальной кривой. Траектория движения броуновской частицы описывается недифференцируемой функцией, которая геометрически отображается кривой с воспроизводимой фрактальной размерностью  $\Phi$ . Хаусдорфа (1868-1942)-А.С. Безиковича (1891-1970), т.е. движение броуновской частицы сопровождается сохранением фрактальной размерности.

Иерархия неустойчивостей при достижении *управляющими параметрами* критических значений вынуждает систему преобразовывать свою пространственно-временную структуру. В частности, временными структурами являются стационарные состояния, периодические движения (колебания, волны), хаос и т.д. Выбор системой того или иного эволюционного пути (или сценария развития) осуществляется на основе сохранения тех или иных адиабатических инвариантов движения, например, интеграла, определяющего действие:

$$I = -\frac{\oint p dq}{2\pi}. \quad (1.16)$$

Динамические уравнения можно записать в переменных угол ( $\vartheta$ )-действие ( $I$ ), которые задают в фазовом пространстве инвариантный тор:

$$\begin{cases} \dot{I} = 0 \\ \dot{\vartheta} = \frac{\partial H}{\partial I} = \omega(I), \end{cases} \quad (1.17)$$

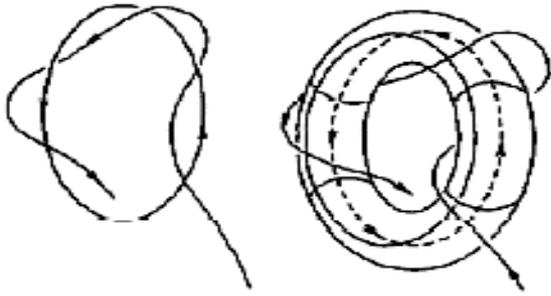
где  $\omega(I)$  – круговая частота нелинейных колебаний. Из приведенной системы уравнений видно, что для консервативных систем сохраняются действие  $I$  и угол  $\vartheta$  (полная энергия системы). При медленных возмущениях, вносимых в динамическую систему, действие приближённо сохраняется (*адиабатический инвариант*).

Если действие меняется существенным образом, то могут возникнуть новые гармоники возмущений, которые переводят систему в новое устойчивое состояние, вплоть до возникновения хаотических движений. Таким образом, хаотическое состояние динамического объекта определяет система уравнений

$$\begin{cases} \dot{i} = \frac{\partial H}{\partial \vartheta} \\ \dot{\vartheta} = \frac{\partial H}{\partial I} \end{cases}. \quad (1.18)$$

Если движение динамической системы характеризуется  $N$  адиабатическими инвариантами  $I_k$  ( $k = 1 \dots N$ ), то она имеет  $N$  сохраняющихся интегралов движения. При числе интегралов движения меньше числа  $N$  на величину  $n$  происходит “разрушение”  $n$  адиабатических инвариантов (например, *полная энергия системы не сохраняется* в нелинейных динамических системах, а также при необратимых процессах в случае возникновения упорядоченных структур).

Разрушение интегралов движения сопровождается деструкцией инвариантных торов фазового пространства. Среди инвариантных торов выделяют *обычные* и *резонансные*. На инвариантных торах фазовые траектории замкнуты, а частоты движения на обычном торе несоизмеримы, а на резонансном – соизмеримы. Инвариантные торы зарождаются при вырождении предельного цикла: фазовые траектории накручиваются на предельный цикл (рис. 1.8) и описывают квазипериодические колебания.



**Рис. 1.8.** “Рождение” инвариантного тора.

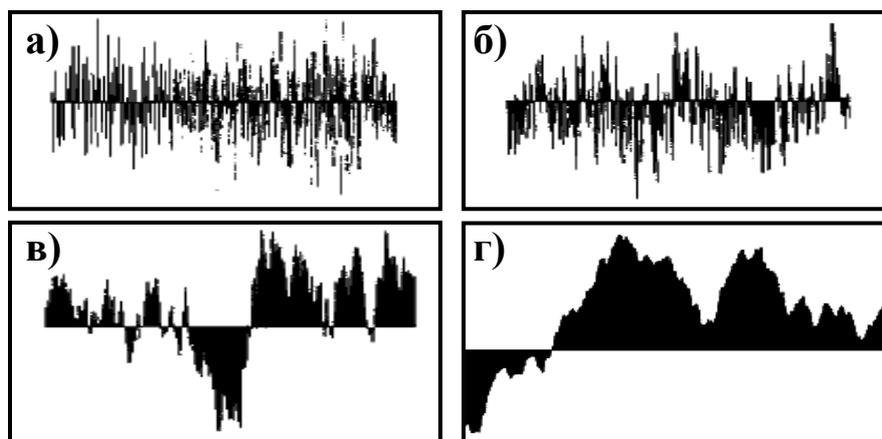
Отличительной особенностью инвариантных торов является их зависимость от числа интегралов движения. При  $N = 2$  торы вложены один в другой и делят фазовое пространство между собой. Разрушенные торы оказываются зажатыми между устойчивыми торами, поэтому возмущения фазовой траектории частицы в такой области ограничены (*слабый хаос*). При количестве интегралов движения  $N > 2$  торы пересекаются и разрушенные торы образуют сложную сетку каналов, по которым фазовая траектория начинает “гулять” по всему фазовому пространству (*сильный хаос*) и может уйти сколь угодно далеко от начального состояния (*диффузия В.И. Арнольда*).

Причиной разделения на *слабый* и *сильный хаосы* является тот факт, что в пространстве с  $2N$  измерениями *поверхность постоянной энергии* обладает размерностью  $2N - 1$ , а её *граница* –  $2N - 2$ . Разделение фазового пространства инвариантными торами между собой приводит к удовлетворению размерности неравенству  $N \geq 2N - 2$ , т.е.  $N \leq 2$ . При конечном значении числа  $N$  всегда существуют конечные по размеру (пусть даже не очень большие) области фазового пространства, в которых движение динамической системы будет детерминированным, а уравнения движения – обратимыми во времени. Приведенные рассуждения применимы для описания систем с конечным числом динамических переменных. Однако поля имеют бесконечное число интегралов движения, поэтому разрушение конечного числа интегралов движения может привести только к каким-либо видоизменениям поля (например, возникновению солитонов) или порождению *шума*, но не к качественной перестройке полевой системы.

Под *шумом* понимают аperiodические случайные колебания, отличающиеся от динамического хаоса достаточно сложной временной и спектральной структурой, а также полной непредсказуемостью их появления. Эти колебания всегда возникают в динамических и кинетических системах с очень *большим числом степеней свободы*. Виды шумов различают по физической природе (электрический, акустический и т.д.), по способу их возникновения (аддитивный или мультипликативный) и по

характерным особенностям (белый или равномерный; розовый, фликкер-шум или шум мерцания; броуновский или коричневый; чёрный).

Спектр мощности классических фрактальных “шумов” описывается степенным законом  $S(\omega) \approx \omega^{-\alpha}$ . Показатель степени  $\alpha$  для разных шумов равен:  $\alpha = 0$  – белый (равномерный, рис. 1.9а);  $\alpha = 1$  – розовый (шум мерцания или фликкер-шум возникает вблизи состояния самоорганизованной критичности, рис. 1.9б);  $\alpha = 2$  – коричневый (броуновский, рис. 1.9в);  $\alpha = 3$  – чёрный (рис. 1.9г).



**Рис. 1.9.** Виды шумов с целочисленным показателем  $\alpha$  : белый, равномерный (а); розовый, фликкер-шум, шум мерцания (б); коричневый, броуновский (в); чёрный (г).

Из рис. 1.9 видно, что значение показателя степени  $\alpha$  может служить характеристикой “гладкости” сигнала: чем больше величина показателя степени  $\alpha$ , тем менее “эксцессным” (острым) выглядит график сигнала. Величина показателя  $\alpha$  определяет следующие свойства хаотических систем:

1)  $-1 \leq \alpha < 0$  (ниже используется коэффициент корреляции  $\mathcal{X}(-t; t)$ , вычисляемый при изучении обобщённого броуновского движения, представляющего собой фрактальное преобразование нормального закона распределения. В данном случае гауссовская корреляция  $\mathcal{X}(-t; t)$  между прошедшими и будущими событиями

$$\mathcal{X}(-t; t) = 2^{-\alpha} - 1 \quad (1.19)$$

заклучена между значениями  $-0,5 \leq \mathcal{X}(-t; t) < 0$ ). В этом случае хаотические сигналы, посылаемые системой во внешний мир, являются зависимыми.

Если усреднённые по времени параметры динамической системы равны аналогичным характеристикам, полученным путём усреднения по ансамблям тождественных динамических подсистем, то движение системы называется *эргодическим*. При эргодическом перемещении фазовые траектории равномерно покрывают всё фазовое пространство. Чем ближе показатель  $\alpha$  к  $-1$ , тем устойчивее равновесное состояние; любые флуктуационные отклонения системы от равновесия подавляются (*антиперсистентная система*).

**2)**  $\alpha = 0$  ( $\mathcal{X}(-t; t) = 0$ ) – случайные сигналы обладают постоянным спектром мощности, энергией и характеризуются отсутствием корреляции между прошлым и будущим. Любые два произвольных значения случайного сигнала нескоррелированы, что отвечает случайным блужданиям: ни прошлое, ни настоящее не влияют на будущее состояние системы. В частности, такие временные ряды могут описываться плотностью вероятности *распределения К. Гаусса* (1777-1855) (классическое броуновское движение), хотя это и не является обязательным условием.

**3)**  $0 < \alpha < 1$  ( $0 < \mathcal{X}(-t; t) < 1$ ) – с приближением  $\alpha$  к 1 возрастает корреляция между разновременными сечениями случайного сигнала. Эти временные ряды сохраняют тенденции, возникшие в прошлом, поэтому их называют *персистентными, трендоустойчивыми* (от англ. “*trend*” – тенденция или течение). Трендоустойчивому ряду соответствует колоколоподобный случайный сигнал, который при приближении параметра  $\alpha$  к 0 асимптотически становится похож на *кривую К. Гаусса* для нормального закона распределения.

**4)**  $\alpha \geq 1$  ( $\mathcal{X}(-t; t) \geq 1$ ) – чем большее значение принимает показатель  $\alpha$ , тем детерминированнее становится случайный сигнал. Критического значения показатель  $\alpha$ , по-видимому, достигает при возникновении ближних и дальних корреляций в пространственном расположении частиц системы, а также корреляций между их скоростями перемещения. Смещение показателя  $\alpha$  в сторону значений, которые незначительно превышают единицу, демонстрирует рождение порядка в стохастической среде. Усиление тенденциозного развития порождает кинетический переход системы в области упорядочения и стационарного существования.

Разрушение адиабатических инвариантов движения *происходит в окрестности сепаратрис* и приводит к *перемешиванию* состояний динамической системы. При *перемешивании* состояний за время  $T$  фазовые траектории покрывают сеткой всё конфигурационное пространство. По

истечении времени  $2T$  картина повторяется, но линейный размер ячеек сетки становится вдвое меньше. Таким свойством обладают динамические системы, у которых фазовые траектории с течением времени отдаляются друг от друга из-за *неустойчивости* системы. Если фазовое пространство конечно, то траектории не могут уйти друг от друга далее характерного размера пространства и начинают образовывать “запутанный клубок” (*локальная неустойчивость*). Это означает, что существует направление в пространстве, для которого зависимость от времени расстояния  $D(t)$  между двумя точками описывается формулой  $D(t) = D(0) e^{-h_0 t}$ , где  $h_0$  – коэффициент затухания. Среднее значение этого параметра обратно пропорционально времени расцепления временных корреляций в распределении фазовых траекторий по фазовому пространству. Наличие локальной неустойчивости приводит к *перемешиванию* и, в частности, к *эргодичности* системы.

Под *детерминированным хаосом* понимают случайные периодические колебания, возникающие в динамических системах с *ограниченным числом степеней свободы* при достижении управляющими параметрами критических значений. Динамический хаос возникает в низкоразмерных, нелинейных, динамических, неравновесных, диссипативных системах с циклической сменой *персистентного* и *антиперсистентного* режимов поведения амплитуды флуктуаций. Динамические системы характеризуются свойствами возвращаемости, перемешиваемости (эргодичности), предсказуемости возникновения динамического хаоса и фрактальности, глобальной динамической неустойчивости, иерархичности явлений. Таким образом, понятия *шума* и *детерминированного хаоса* являются неотждественными, но взаимно дополняющими друг друга.

*Детерминированный хаос* проявляется в долговременном поведении динамической системы, а в квантовой системе это поведение находится под надёжным контролем унитарного оператора эволюции  $e^{-i\hat{H}t}$  ( $\hat{H}$  – оператор *У. Гамильтона* (1805-1865),  $t$  – время), спектр которого лежит на единичной окружности. Более того, квантовые системы с ограниченными состояниями обладают дискретным спектром энергии, поэтому их эволюция во времени описывается почти периодической функцией. Эволюцией классической системы управляет *оператор Ж. Луивилля* (1809-1882) с непрерывным спектром на единичной окружности и непредсказуемой временной эволюцией на больших промежутках времени. Это различие квантовой и классической систем привело к тому,

что возникновение *квантового хаоса* считалось довольно маловероятным.

Другими отличиями поведения квантовой и классической системы являются:

– в классической механике осуществляется переход к статистическому описанию в случае хаотического движения, а в квантовой механике возможно только статистическое описание;

– существование в квантовой механике *принципа неопределённости В. Гейзенберга* (1901-1976), который приводит к невозможности описания квантового хаоса теорией экспоненциально быстрого разбегания фазовых траекторий в конфигурационном пространстве;

– *принцип неопределённости* порождает дискретность  $2N$ -мерного конфигурационного пространства (ячейки с объёмом  $h^N$ ) и неразличимость точек в ячейках. Другими словами, классическое хаотическое движение не наблюдается в областях фазового пространства с размерами меньшими, чем размер ячейки: отличие от нуля *постоянной М. Планка*  $h$  приводит к подавлению *хаоса*.

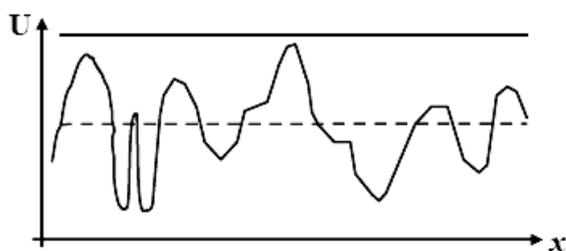
Наличие ячеек в фазовом пространстве для квантовых систем приводит к формированию условий, которые ответственны за смену кинетических режимов перемещения квантовой частицы, например, при выходе частицы из ячейки баллистический режим движения в ячейке сменяется диффузионным блужданием по конфигурационному пространству. Этот эффект указывает на существование энергетических масштабов самоподобного (фрактального) и беспорядочного поведения квантов вещества.

#### 1.4. Когерентность и локализация

Квантовое описание на базе *уравнения Э. Шрёдингера* нанообъектов, которые сформированы  $10^2 \dots 10^9$  атомами, практически невозможно, поэтому привлекают статистический метод. Его использование неизбежно приводит к рассмотрению ансамблей тождественных по тем или иным признакам частиц. Аналогом понятия “тождественности” при моделировании процессов является термин “*когерентность*” (от лат. “*cohaerentia*” – сцепление). Когерентность обусловлена интерференцией волн с выраженной фазовой памятью. Сложение волновых пакетов может приводить к увеличению их суммарной амплитуды в строго определённых областях пространства или в моменты времени (*конструктив-*

ная интерференция), а может приводить к подавлению волновых процессов (*деструктивная* интерференция). В силу того, что материальные частицы (например, электрон) обладают свойством корпускулярно-волнового дуализма, то когерентность волн вещества может проявляться на уровнях мезо- и макроскопических масштабов. Примерами квантовых эффектов макроскопического масштаба могут служить сверхпроводимость, дифракция электронных волн на кристаллических структурах, *контакты Б. Джозефсона* и т.п.

*Когерентность* поведения электронов наблюдается как в кристаллических структурах, так и в неупорядоченных средах (аморфные полупроводники, стеклообразные твёрдые растворы, жидкие сплавы замещения и внедрения, жидкости и т.п.). Отличительной чертой неупорядоченных систем является хаотичность изменения потенциала



**Рис. 1.10.** Схематическое изображение случайного потенциала.

электрического поля при переходе от одной точки образца к другой (рис. 1.10). Потенциал характеризуется конечным (ввиду ограниченности образца) множеством минимумов и максимумов, определяемых хаотично расположенными силовыми центрами, и постоянно изменяется. Если энергия электрона превышает наибольший из потенциальных максимумов (сплошная линия на рис. 1.10), то он свободно перемещается по неупорядоченной среде и подвергается рассеянию на центрах локализации. *Локализация* электронов в ямах случайного потенциала (1923, *локализация Ф. Андерсона*) происходит тогда, когда их энергия становится меньше максимума потенциального поля в данной точке (штрих-пунктирная линия на рис. 1.10). Если длина локализации (длина электронной волны *Л. де Бройля*, равенство (1.1)) существенно меньше расстояния между центрами локализации, то электрон находится в потенциальной яме до тех пор, пока тепловые колебания атома не перебросят его, или не произойдёт туннелирование электрона в соседнюю яму.

Движение электрона в произвольной среде подчиняется законам квантовой механики, поэтому неопределённость энергии-времени

$$\Delta E \cdot \Delta t \leq \hbar \quad (1.20)$$

накладывает отпечаток на рассеяние электрона на силовых центрах.

Соотношение (1.20) указывает на наличие “памяти” у электрона: его энергия сохраняет неопределённость  $\Delta E$  в течение времени  $\Delta t$  после выхода из области рассеяния. Это означает, что последующее рассеяние, происходящее после прохождения частицей расстояния свободного пробега  $l$ , может начаться раньше, чем  $\Delta E$  станет пренебрежимо малой величиной.

Неопределённость энергия-время является причиной невыполнимости основных теорем теории вероятностей для процесса рассеяния электрона. Возникающая связь между последовательными актами рассеяния электрона описывается суперпозицией амплитуд вероятностей. Если амплитуду вероятности процесса рассеяния  $i$  ( $i=1, 2$ ) обозначить через  $A_i$ , то амплитуда всего процесса будет равна

$$A = A_1 + A_2, \quad (1.21)$$

а вероятность его реализации

$$|A|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2\text{Re}(A_1 A_2). \quad (1.22)$$

При  $A_1 = A_2$  эта вероятность будет в два раза больше вероятности реализации процесса двукратного рассеяния без учёта интерференционного слагаемого  $2\text{Re}(A_1 A_2)$ .

Интерференция электронных волн зависит от безразмерного параметра  $\lambda/l$ , определяющего отношение длины волны  $L$ . де Бройля электрона к его длине свободного пробега в среде. Она будет конструктивной, если суммарный угол рассеяния электрона на силовых центрах составляет  $\pi$  (*рассеяние назад*). Преобладающую над другими возможностями тенденцию рассеяния электрона назад принято называть *слабой локализацией*. При *полной локализации* электрона его движение финитно (происходит в области с *конечными* размерами), а при *слабой локализации* – инфинитно, т.е. электрон способен переместиться на бесконечность.

Интерференция электронных волн снижает подвижность частиц, поэтому средняя скорость диффузии электрона становится меньше величины, вычисленной без квантовых поправок. В этой связи эффект *слабой локализации* проявляется в увеличении омической проводимости проводников. Усиление тенденции к проявлению *слабой локализации* может привести к возникновению состояния *полной локализации*, т.е. к фазовому переходу металл-диэлектрик.

Повышение температуры образца вызывает неупругое рассеяние электронов на тепловых колебаниях атомов и разрушению *когерентности их волн Л. де Бройля*. Подавление *когерентности* электронных волн сопровождается размытием интерференционной картины, что, в свою очередь, ведёт к уменьшению сопротивления металла при повышении температуры. Аналогичный эффект наблюдается при помещении проводника во внешнее магнитное поле (*аномальное магнетосопротивление*), которое изменяет фазы электронных волн и поэтому сказывается на их интерференции.

Исследование магнетосопротивления мезоскопических проводников при низких температурах показало наличие хаотических флуктуаций. Это явление получило название *универсальных флуктуаций сопротивления*, оно является следствием сохранения *когерентности* волновых функций электронов при их перемещении в мезопроводнике. Низкая температура образца обеспечивает отсутствие подавления интерференции тепловыми колебаниями атомов, что и вызывает беспорядочные, но воспроизводимые изменения сопротивления. При достижении температурой абсолютного нуля по *шкале Кельвина* любой проводник становится мезоскопическим, так как в нём будут отсутствовать процессы неупругого рассеяния, приводящие к разрушению фазовой “памяти”.

Эффект осцилляций магнетосопротивления обладает кажущейся парадоксальностью: магнитное поле проникает вглубь металла на расстояние, определяемое толщиной скин-слоя, тем не менее, электроны всё равно “узнают” о его существовании. Несмотря на то, что магнитное поле внутри металла отсутствует, в каждой точке металла отличен от нуля векторный потенциал  $A$ , от которого зависит фаза электронной волны  $\varphi = (\mathbf{p} - e\mathbf{A}/c)\mathbf{r}/\hbar$ . Векторный потенциал  $A$  связан с напряжённостью магнитного поля соотношением

$$\mathbf{H} = \text{rot } A, \quad (1.23)$$

поэтому включение магнитного поля изменяет фазу электронной волны. Такое свойство волновой функции электрона было предсказано *Я. Аароном* (1932) и *Д. Бомом* (1917-1992) в 1959 году и получило название *эффекта Я. Ааронова-Д. Бома*. Возникновению *конструктивной* интерференции электронных волн в магнитном поле отвечает движение электрона в двух противоположных направлениях. При движении по каждой из траекторий фаза меняется на разную величину, т.е. возникает разность фаз электронных волн. Изменение фазы на каждой

(почти) замкнутой квазиклассической траектории определяется равенством

$$\frac{e}{\hbar c} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = \frac{e\Phi}{\hbar c}, \quad (1.24)$$

здесь  $\Phi$  – магнитный поток, проходящий через площадь с границей, определяемой траекторией движения электрона. Следовательно, разность фаз двух волн, огибающих силовые центры в двух противоположных направлениях, будет равна

$$\Delta\varphi = 2 \frac{e\Phi}{\hbar c}. \quad (1.25)$$

При разности фаз  $\Delta\varphi = 2\pi$  рождается магнитный вихрь, который разрушает *конструктивную* интерференцию электронных волн и *слабую локализацию*.

Установлено, что квантовая интерференция существенно зависит от спина носителей заряда при рассеянии электронов на магнитных примесях. При рассеянии на немагнитных примесях спин электрона также оказывает влияние на *слабую локализацию*, т.к. он совершает поворот на определённый угол под влиянием спин-орбитального взаимодействия, открытого П. Дираком (1902-1984). Спин-орбитальное рассеяние электронов играет значительную роль в когерентных процессах в нормальном металле при рассмотрении граничных явлений в системах сверхпроводник-нормальный металл. Эффект *слабой локализации* относится к универсальным квантовым свойствам вещества со случайными потенциальными полями. Он может наблюдаться в фотонных кристаллах, при распространении экситонов, плазмонов, магнонов и других материальных волн, которые интерферируют при определённых внешних условиях.

Флуктуации разных физических характеристик порождают шум, который при нарастании (*антиперсистентные* системы) может привести к возникновению целого ряда новых явлений (например, “вторичные” квантовые эффекты в *контактах Б. Джозефсона*). В частности, локальные тепловые флуктуации могут разрушить сверхпроводящее состояние при достижении их количеством некоторого порогового значения. Другим примером может служить их влияние на локализацию волнового пакета в одной из двух ям соответствующего потенциала.

*Уравнение Шрёдингера* применимо к консервативным системам, а его модификация *уравнение В.Л. Гинзбурга* (1916-2009)-Л.Д. Ландау

(1908-1968) – к открытым, диссипативным объектам. В модели Э. Шрёдингера поведение электрона в электромагнитном поле, порождаемом 4-потенциалом  $(\mathbf{A}, \phi)$ , задаётся динамическим уравнением:

$$i\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\kappa\phi\right)\Psi(\mathbf{r}, t) = -\left(\frac{i}{\kappa}\nabla + \mathbf{A}\right)^2\Psi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, t), \quad (1.26)$$

которое является классическим обобщением стандартного уравнения Э. Шрёдингера с обязательной нормировкой

$$\int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1. \quad (1.27)$$

Уравнение В.Л. Гинзбурга-Л.Д. Ландау относится к дифференциальным уравнениям в частных производных параболического типа с нелинейной правой частью и описывает поведение заряда в электромагнитном поле, порождаемом 4-потенциалом  $(\mathbf{A}, \phi)$ :

$$\eta\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\kappa\phi\right)\Psi(\mathbf{r}, t) = -\left(\frac{i}{\kappa}\nabla + \mathbf{A}\right)^2\Psi(\mathbf{r}, t) + \left(1 - |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2\right)\Psi(\mathbf{r}, t), \quad (1.28)$$

здесь  $\eta$  – постоянная демпинга,  $\kappa$  – константа В.Л. Гинзбурга-Л.Д. Ландау. Уравнение (1.28) в отличие от системы уравнений (1.26)-(1.27) описывает кинетический аспект исследуемой проблемы. Наличие в уравнении (1.28) нелинейного члена приводит к ограничению нарастания волновой функции  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ; избавлению от необходимости её обязательной нормировки и к самостабилизации численной схемы вычислений.

В модели В.Л. Гинзбурга-Л.Д. Ландау не сохраняется суммарная плотность параметра порядка ввиду реальной эволюции системы при фазовых переходах или вхождении магнитного поля и электрических токов в сверхпроводник. Поля и токи входят в (1.28) посредством калибровочно-инвариантных производных 4-потенциала  $(\mathbf{A}, \phi)$ :

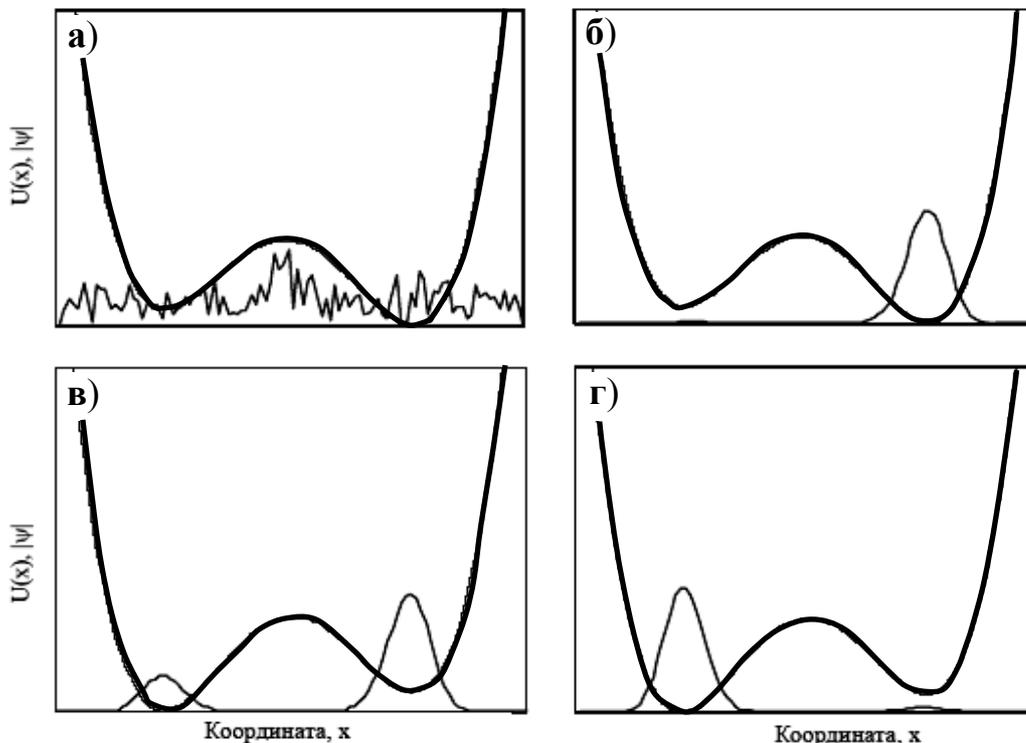
$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla\phi = -[\nabla \times [\nabla \times \mathbf{A}]] - \mathbf{J}_s + [\nabla \times \mathbf{H}], \quad (1.29)$$

где сверхпроводящий ток

$$\mathbf{J}_s = \text{Re}\left(\Psi^* \left(\frac{i}{\kappa}\nabla + \mathbf{A}\right)^2 \Psi\right). \quad (1.30)$$

Распространение кинетического подхода теории сверхпроводимости на исследование динамики (уравнение Э. Шрёдингера) комплексных полей  $\Psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r}, t) + iv(\mathbf{r}, t)$  показывает осцилляции функций  $u(\mathbf{r}, t)$  и  $v(\mathbf{r}, t)$  с

последующей локализацией  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  (рис. 1.11) в более глубокой из ям потенциала.

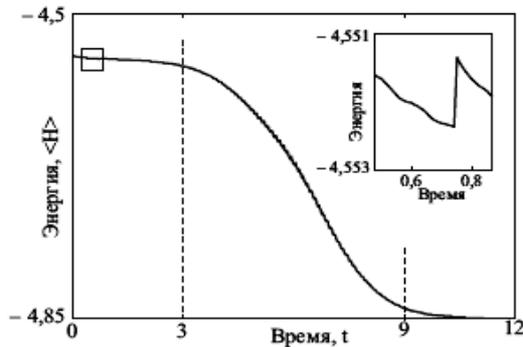


**Рис. 1.11.** Эволюция волновой функции (чёрная линия) в потенциале с двумя ямами (сплошная жирная линия): начальное случайное распределение (а); локализация волновой функции в более глубокой яме (б); промежуточная стадия “туннелирования” после смены глубин двух ям (в); завершающая стадия “туннелирования” (г).

При рассеянии “частицы-волны” на строго симметричном потенциале  $U(r)$  с двумя ямами она должна с одинаковой вероятностью бывать в каждой из его ямах. Глубины потенциальных ям могут незначительно различаться за счёт флуктуаций. Если потенциальные ямы слабо отличаются друг от друга по глубине ( $\delta U \ll |U_{\min}|$ ), то вероятности заполнения обеих ям должны мало различаться, а модуль волновой функции  $|\Psi|^2 \sim \exp(-\beta U(r))$  ( $\beta = 1/(k_B T)$ ). Однако численное решение уравнения Э. Шрёдингера показывает, что в квантовой механике консервативных систем картина несколько иная.

Если ямы достаточно разнесены в пространстве и глубоки для существования дискретного уровня энергии, то даже при выполнении условия  $\delta U \ll |U_{\min}|$  волновой пакет локализуется в более глубокой из ям. Изменение случайным шумом потенциальных ям вызывает “туннелиро-

вание” частицы в более глубокую яму. При подавлении шумов частица будет фиксироваться “целиком”, однако заранее не будет известно в какой из ям. Стимуляция “частицы” шумом может перевести её в возбуждённое (отличное от основного по симметрии) состояние, но оно будет глобально неустойчивым и будет разрушаться флуктуациями. Стабилизации возбуждённого состояния можно добиться выбором антисимметричного распределения  $\Psi(\mathbf{r}, t) = -\Psi(-\mathbf{r}, t)$  вблизи одного из возбуждённых состояний.



**Рис. 1.12.** Изменение энергии при стимулированном переходе из возбуждённого в основное состояние.

с испусканием фотона (рис. 1.12). Переход из возбуждённого состояния в основное сопровождается убывающими колебаниями амплитуды одной (*персистентной*) ветви волновой функции и нарастающими осцилляциями другой (*антиперсистентной*) ветви. Отметим, что волновая функция  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  притягивается к *аттрактору* – симметричному основному состоянию, при этом энергия прогенерированного электромагнитного цуга волн (фотона) совпадает с энергией перехода частицы из возбуждённого состояния в основное.

Развитие динамической неустойчивости, вызываемой флуктуациями, имитируется разбалансировкой ветвей волновой функции. В результате система за конечное время переходит в симметричное основное состояние

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(-\mathbf{r}, t)$$

## 1.5. Мезоскопические флуктуации

Флуктуации, которые возникают в результате квантовых явлений и проявляются при совпадении длины *когерентности* электронных волн с характерными размерами образца, называются *мезоскопическими*. В гибридных структурах типа *N-металл-S-проводник* мезофлуктуации оказывают влияние на *эффекты близости* и *эффект Б. Джозефсона*, *андреевское отражение* и *мезоток*. Флуктуации коэффициента диффузии при хаотическом перемещении электронов изменяют величину энергетической щели  $\Delta$ . Её изменение связано с тем, что в сверхпроводниках заряд и фаза электронной волны являются сопряжёнными переменными

ми, которые подчиняются *принципу неопределённости В. Гейзенберга*. Невозможность синхронного измерения этих величин порождает конкуренцию между когерентными процессами *эффектов близости (фиксирование фазы)* и *кулоновского взаимодействия (фиксирование заряда)*. Подавление кулоновским явлением эффектов близости получило название *кулоновской блокады*.

Наличие мезофлуктуаций проявляется также в появлении “хвоста” плотности состояний в запрещённой области (указано *И.М. Лифшицем (1917-1982)*). Локализованные состояния в запрещённой зоне возникают в результате *слабой локализации* электронов, обусловленной достаточно редкими флуктуациями случайного потенциала (рис. 1.6). Мезофлуктуации примесей в нормальном металле при реализации квантового размерного эффекта влияют на установление равновесного значения тока на больших временах. Это связано с тем, что длинновременная асимптотика кондактанса (*проводимости*) мезопроводника определяется аномально локализованными состояниями.

В ряде систем с непрерывной симметрией (например, *ферромагнетик В. Гейзенберга с “блоховскими” стенками*) дальний порядок разрушается тепловыми длинноволновыми флуктуациями, не проявляющимися на малых расстояниях. Ближний порядок в таких системах сохраняется до тех пор, пока не происходит распад магнитных вихрей, а разрушение дальнего порядка сопровождается специальными эффектами. В определённом диапазоне температур флуктуации разрушают сверхпроводящий ток в тонких кольцах за счёт постепенного заселения большого числа состояний с квантованным градиентом фазы параметра порядка вдоль кольца. Введение в кольцо *магнитного потока Я. Ааронова-Д. Бома* приводит к тому, что в каждом квантованном состоянии возникает сверхпроводящий ток. Поток квантуется в каждом состоянии, но оказывается не квантованным при температурном усреднении, которое соответствует большим временам наблюдения. Такая система не является сверхпроводником в классическом смысле, так как в ней протекают *персистентные* токи и происходит приближённое квантование магнитного потока.

Уменьшение до определённого уровня размеров системы, которая слабо взаимодействует с внешним окружением, приводит к тому, что мгновенные значения её термодинамических характеристик начинают флуктуировать. В частности, температура  $T$  мезоскопического кластера в равновесии задаётся с точностью до величины

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \frac{k_B T^2}{N c_V}, \quad (1.31)$$

где  $k_B$  – постоянная Л. Больцмана,  $N$  – число атомов в кластере,  $c_V$  – изохорная теплоёмкость в расчёте на один атом. Собственные флуктуации системы и скорость их изменения определяются взаимодействием кластера с внешним окружением. Из формулы (1.31), в частности, следует, что температуры фазовых переходов в массивном образце и мезоскопическом кластере могут не совпадать из-за наличия сильных флуктуаций ( $\langle \Delta T^2 \rangle / T^2$  становится больше единицы), возникающих при понижении температуры. Уменьшение линейных размеров и/или температуры увеличивают также величину интерференционных эффектов до наблюдаемых значений. Несмотря на то, что амплитуда мезофлуктуаций в неупорядоченных сверхпроводниках неуниверсальна, средний размер флуктуаций кондактанса составляет **10...15 %** от величины самого кондактанса, т.е. флуктуации соизмеримы с кондактансом.

Тепловые и другие флуктуации порождают шум в мезоскопических проводах. В настоящее время выделяют шумы трёх типов:

- равновесный шум Г. Найквиста (1889-1976)-Дж. Джонсона (1887-1970) на сопротивлении;
- неравновесный или дробовой шум в проводниках с постоянным током;
- низкочастотный фликкер-шум, возникающий при медленных изменениях сопротивления.

Шум Г. Найквиста-Дж. Джонсона возникает в интервале частот от нуля до частоты обрезания  $\omega^* = 1/\tau^*$ , которая определяется наименьшей из частот: частоты тепловых колебаний  $\omega_T = 1/(\beta \hbar)$  ( $\beta = 1/(k_B T)$ ) или эволюционной частоты  $\omega_\tau = 1/\tau$  ( $\tau$  – время свободного пробега электрона в резисторе при равновесии). Спектральная плотность шума Г. Найквиста-Дж. Джонсона чаще всего не зависит от частоты (белый шум) и определяется Ж. Фурье (1768-1830)-образом корреляционной функции токов

$$S_I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Delta I(t') \Delta I(t'+t) \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (1.32)$$

которая зависит только от момента времени  $t$ , но не от  $t'$ ; отклонение мгновенного значения тока  $I(t)$  от среднего значения  $\bar{I}$  (в равновесии  $\bar{I} = 0$ ) равно  $\Delta I(t) = I(t) - \bar{I}$ . Величина  $S_I(\omega) \sim |I(\omega)|^2$ , поэтому при независимости  $|I(\omega)|^2$  от частоты спектральная плотность также не зависит от частоты шума. Обычно коррелятор имеет вид

$$\langle \Delta I(0) \Delta I(t) \rangle = \langle \Delta I(0)^2 \rangle e^{-\omega^* |t|}, \quad (1.33)$$

который пригоден для описания *равновесного шума* при  $\omega_T \gg \omega_c$  и классического *дробового шума*. В интервале низких частот ( $\omega < \omega^*$ ) спектр шума определяется формулой

$$S_I(\omega) = \frac{\langle \Delta I(0)^2 \rangle}{2\pi\omega^*}, \quad (1.34)$$

Согласно флуктуационно-диссипативной теореме, спектр шума в равновесии

$$S_I(\omega) = \frac{1}{\pi\beta R}. \quad (1.35)$$

Сравнение формул (1.34) и (1.35) показывает, что изменение сопротивления  $R$  приводит к возникновению флуктуаций тока в нём.

Неравновесный *дробовый шум* возникает при протекании тока в стационарном неравновесном режиме из-за зарядовой дискретности носителей. Например, средний ток  $\bar{I}$  в металле переносится  $N_e = \bar{I}\tau/e$  электронами. При отсутствии корреляции между элементарными событиями однозарядных переносов спектральная плотность в области низких частот определяется формулой

$$S_I(\omega) = \frac{e}{2\pi} \bar{I}. \quad (1.36)$$

Квантовая природа носителей заряда и их статистика приводит к возникновению корреляций между актами переноса одного заряда. *Дробовой шум* в реальных цепях (а тем более в мезопроводниках) не подчиняется закону (1.36), так как флуктуации заряда могут подавляться рассеянием его носителей на квазичастицах и *кулоновским взаимодействием*. Отметим, что при стремлении среднего тока к равновесному значению ( $\bar{I} \rightarrow 0$ ) *квантовый дробовой шум* преобразуется в *равновесный шум Г. Найквиста-Дж. Джонсона*.

Редкие изменения фазово-когерентной области сопротивления мезопроводника, возникающие в результате медленных движений атомов,

неупругого рассеяния электронов на атомах или изменения конфигураций дефектов и примесей, приводят к возникновению *фликкер-шума*. Влияние флуктуаций на свойства мезоскопических систем проявляется в целом ряде эффектов, которые указывают на следующие общие черты мезоуровня:

- 1) упругое рассеяние носителей заряда фиксирует фазу материальной волны кванта, а их неупругое рассеяние делает фазу неопределённой, что приводит к разрушению *когерентности* и подавлению интерференционных эффектов на квантовом уровне.
- 2) квантовые интерференционные эффекты порождают *слабую локализацию, осцилляции Я. Ааронова-Д. Бома, флуктуации проводимости* и другие квантовые явления, фиксируемые на макроуровне.
- 3) иерархия флуктуаций, обладающих или не обладающих универсальностью, указывает на наличие целого класса квантовых мезоэффектов и *фрактальный* характер природных процессов.
- 4) *фазовая когерентность* одиночных электронов позволяет им переносить квантовую информацию, что отвечает явлению наведенной сверхпроводимости в полупроводниках или неупорядоченных сверхпроводниках.

Помимо *мезоскопических флуктуаций* значительное влияние на поведение нанообъектов оказывают *тепловые и квантовые флуктуации*.

## 1.6. Тепловые и квантовые флуктуации

В результате объединения большого числа невзаимодействующих или взаимодействующих частиц образующаяся система приобретает новые (*статистические*) свойства. Если число частиц  $N$  в системе достаточно велико, то происходит образование энергетических зон за счёт перекрытия уровней. Кроме того, появляется возможность *фазовых превращений*, т.е. возможность изменения структурного или агрегатного состояний.

Фазовый переход возникает в результате развития крупномасштабных неустойчивостей или флуктуаций, порождающих сингулярности термодинамических потенциалов. Перекачка энергии от одних флуктуационных гармоник к другим вызывает рост одних неоднородностей и подавление других. Характерным размером для флуктуационных взаимодействий является *корреляционная длина*  $R_c$ .

При приближении к критической точке фазового перехода *корреляционная длина* возрастает до бесконечности в связи с возникновением большого числа самоподобных флуктуаций. Крупномасштабные флуктуации разрушаются из-за присутствия в реальном образце дефектов и примесей. Указанный эффект должен был “сглаживать” сингулярности термодинамических функций или сдвигать критическую точку фазового перехода. Однако феномен оказался более сложным: вблизи точки фазового перехода, благодаря нарушениям кристаллического порядка, наблюдается новый пороговый режим с новыми критическими индексами. Вследствие *слабого беспорядка* (из-за присутствия дефектов и примесных атомов) могут возникать структуры спин-стекольной природы.

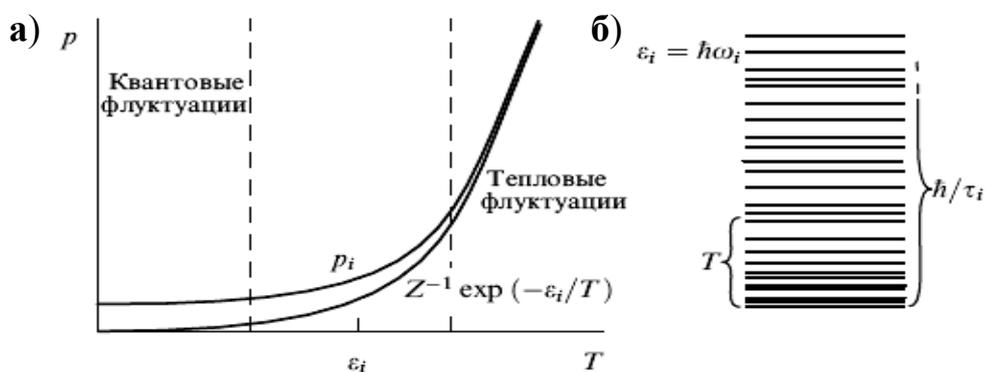
Рассмотрим при температуре  $T$  (по *шкале Кельвина*) классическую систему, состоящую из  $N$  тождественных подсистем, каждая из которых находится в состоянии  $i$  с энергией  $\varepsilon_i$ . Тогда вероятность пребывания подсистемы в состоянии  $i$  задаётся равенством:

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \varepsilon_i), \quad (1.37)$$

где коэффициент

$$Z = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \quad (1.38)$$

называется *статистической суммой* и определяется из условия нормировки  $\sum_i p_i = 1$ ,  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – *постоянная Л. Больцмана*. Тот факт, что энергия подсистемы не фиксирована, а подчиняется распределению (1.37), означает присутствие в системе *тепловых и квантовых флуктуаций* (рис. 1.13).



**Рис. 1.13.** Температурная зависимость возникновения тепловых и квантовых флуктуаций (а) и их возбуждение (б).

Если подсистема является квантовой, то к ней можно применить уравнение Э. Шрёдингера и найти ортонормированный набор волновых функций  $\Psi_i(\mathbf{q})$  ( $\mathbf{q}$  – вектор состояния), а также стационарные значения энергий  $\varepsilon_i$ . Наличие огромного числа частиц в подсистеме определяет плотное распределение квантовых уровней по энергии. Даже слабое взаимодействие подсистемы с окружающим её термостатом вызывает перемешивание состояний, что не позволяет делать однозначные измерения характеристик системы. Смешанные состояния приводят к тому, что измеряемая величина будет близка к среднему значению, но будет отличаться от ранее полученного значения. Разброс результатов измерений физической величины возникает из-за наличия в системе *квантовых флуктуаций* (рис. 1.13).

Фундаментальной гипотезой равновесной статистической механики квантовых систем является предположение о том, что в результате перемешивания динамических фазовых траекторий за бесконечное время наблюдения система побывает в каждом из микроскопических состояний много раз. Поэтому *среднее значение по времени* любой наблюдаемой величины

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{t} \int_0^t A(\mathbf{q}(t')) dt' \right) \quad (1.39)$$

будет равно её *среднему значению по статистическому ансамблю*

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega} A(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}) d^N q, \quad (1.40)$$

где интегрирование ведётся по всему фазовому пространству, а функция  $f(\mathbf{q})$  называется *плотностью вероятностей* микроскопических состояний системы. Она является нормированной величиной, т.е.

$$\int_{\Omega} f(\mathbf{q}) d^N q = 1. \quad (1.41)$$

Мерой хаоса, согласно Л. Больцману, является безразмерная величина

$$\sigma = \frac{S}{k_B} = -\langle \ln[f(\mathbf{q})] \rangle = -\int_{\Omega} f(\mathbf{q}) \ln[f(\mathbf{q})] d^N q, \quad (1.42)$$

где величина  $S$  называется *энтропией*. Энтропия принимает только неотрицательные значения. Из определения (1.42) следует, что энтропия тем больше, чем шире распределение, т.е. возрастание *упорядоченности* происходит при сужении распределения. Средняя энергия системы определяется формулой

$$E = \langle H \rangle = \int_{\Omega} H(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}) d^N q, \quad (1.43)$$

здесь  $H(\mathbf{q})$  – полная механическая энергия системы. Если в качестве независимых переменных, описывающих равновесное состояние термодинамической системы, выбрать объём системы  $V$ , температуру  $T$  и число частиц  $N$ , то систему можно охарактеризовать с помощью термодинамического потенциала

$$F(V, T, N) = E - ST, \quad (1.44)$$

который называется *свободной энергией*. Зная функцию  $F(V, T, N)$ , можно вычислить давление  $P = P(V, T, N)$  (*уравнение состояния*) и другие характеристики системы по формулам

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}, \quad E = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad (1.45)$$

где  $\mu$  – химический потенциал частицы.

Взаимодействие термодинамической системы с термостатом не изменяет энергии системы (1.43) и побуждает систему занять состояние с максимальной энтропией (1.42). Это означает, что случайный шум, возникающий из-за взаимодействия системы с окружающим её термостатом, стремится сделать систему максимально неупорядоченной, чему препятствует процесс поиска минимального энергетического состояния. Данное противоборство порождает такую плотность вероятности, которая при заданной температуре минимизирует энергию и максимизирует энтропия. Следовательно, под действием шума термодинамическая система совершает сложные автоколебания между двумя уровнями.

Один из них отвечает зоне микроскопических состояний, соответствующих минимуму энергии всей системы и её некоторой степени упорядоченности, а второй – зоне микросостояний, характерных для различных хаотических движений, которые увеличивают энтропию. Зоны состоят из подзон, отвечающих различным структурным и агрегатным состояниям.

Если фазовый переход происходит внутри подзоны, то изменяется лишь структура системы без изменения её агрегатного состояния. Переход системы из одной подзоны в другую сопровождается сменой агрегатного состояния. Для термодинамического описания фазовых превращений был предложен целый ряд моделей, среди которых наиболее часто используют *модель среднего поля* и *теорию В.Л. Гинзбурга-Л.Д. Ландау*.

## 1.7. Модель среднего поля и теория Гинзбурга-Ландау

Модели, использующие двухуровневые системы, довольно часто встречаются при физической имитации реальных явлений и процессов. Например, в модели Э. Изинга переменные (спины)  $\sigma_i$  принимают лишь два значения  $-1$  и  $+1$ , а гамильтониан системы записывается в виде

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i, \quad (1.46)$$

где  $\langle i, j \rangle$  означает суммирование по парам ближайших соседей кристаллической решётки, величины  $J_{ij}$  описывают межспиновые взаимодействия, а  $h$  – внешнее магнитное поле. При равенстве всех величин  $J_{ij} = J$  и их положительности ( $J > 0$ ) модель описывает ферромагнетик, а в случае отрицательности ( $J < 0$ ) – антиферромагнетик. Если принять предположение о том, что в равновесном состоянии распределения спинов независимы, т.е.

$$P(\sigma) = \prod_i P_i(\sigma_i), \quad (1.47)$$

то получим приближение среднего поля.

Нормированные узельные функции распределения выбираются в виде

$$P_i(\sigma_i) = \frac{1+\phi_i}{2} \delta(\sigma_i - 1) + \frac{1-\phi_i}{2} \delta(\sigma_i + 1), \quad (1.48)$$

где  $\phi_i = \langle \sigma_i \rangle$  определяет средние узельные намагниченности,

$$\delta(x+a) = \begin{cases} 0, & x \neq -a \\ 1, & x = a \end{cases} \quad (1.49)$$

–  $\delta$ -функция П. Дирака. Факторизация выражения (1.47) приводит к тому, что среднее от произведения любых измеряемых функций равно произведению средних этих функций, т.е.

$$\langle f(\sigma_i) \cdot \varphi(\sigma_j) \rangle = \langle f(\sigma_i) \rangle \cdot \langle \varphi(\sigma_j) \rangle. \quad (1.50)$$

Применение формул (1.47) и (1.48) приводит к следующим выражениям для энтропии и полной энергии

$$S = -k_B \sum_i \left[ \frac{1+\phi_i}{2} \ln \left( \frac{1+\phi_i}{2} \right) + \frac{1-\phi_i}{2} \ln \left( \frac{1-\phi_i}{2} \right) \right], \quad (1.51)$$

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \phi_i \phi_j - h \sum_i \phi_i. \quad (1.52)$$

В случае однородной магнитной системы ( $\phi_i = \phi$ ) плотность свободной энергии с учётом равенств (1.44), (1.51) и (1.52) имеет вид

$$f = \frac{F}{V} = -\frac{1}{2} J \phi^2 - h \phi + \theta \left[ \frac{1+\phi}{2} \ln \left( \frac{1+\phi}{2} \right) + \frac{1-\phi}{2} \ln \left( \frac{1-\phi}{2} \right) \right]. \quad (1.53)$$

Минимизируя плотность свободной энергии, получаем

$$\frac{df}{d\phi} = 0 \Rightarrow \phi = th[\beta(J\phi + h)], \quad (1.54)$$

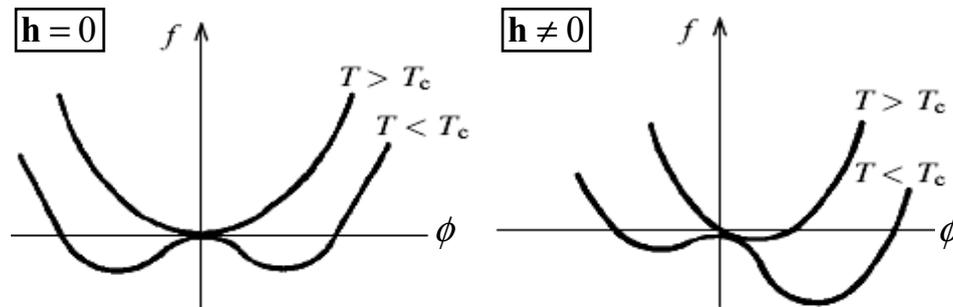
а по достаточному признаку существования минимума находим

$$\frac{d^2 f}{d\phi^2} > 0 \Rightarrow \frac{1}{1-\phi^2} > \beta J. \quad (1.55)$$

При отсутствии внешнего магнитного поля ( $h = 0$ ) и температурах  $T > T_c = J/k_B$  единственным решением уравнения (1.54), удовлетворяющим неравенству (1.55), будет тривиальное решение ( $\phi = 0$ ). Следовательно, при температурах, превышающих критическую температуру  $T_c$ , минимум свободной энергии достигается тогда, когда средние спиновые намагниченности  $\phi = 0$ . Понижение температуры ниже критической температуры ( $T < T_c$ ) приводит к появлению двух нетривиальных решений, а минимум свободной энергии при  $\phi = 0$  превращается в её максимум. Разложение свободной энергии (1.53) в окрестности критической точки в ряд Маклорена даёт выражение вида

$$f = \frac{1}{2} \tau \phi^2 + \frac{1}{4} g \phi^4 - h \phi, \quad (1.56)$$

где  $\tau = \Delta T / T_c$ ,  $\Delta T = T - T_c$ ,  $g = T/3$ . Вид термодинамического потенциала (1.56) соответствует структуре катастрофы типа “сборка”. Его качественный вид показан на рис. 1.14.



**Рис. 1.14.** Термодинамический потенциал со структурой катастрофы типа “сборка”.

В термодинамическом пределе (число частиц  $N \rightarrow \infty$  и объём системы  $V \rightarrow \infty$ , но плотность системы остаётся постоянной  $n = N/V \rightarrow const$ ) барьер, разделяющий состояния с разнонаправленными средними намагниченностями, становится бесконечным. В присутствии внешнего магнитного поля фазовый переход второго рода “размывается” в определённом температурном интервале, который пропорционален напряжённости поля  $h^{2/3}$ , т.е. спонтанного нарушения симметрии системы не происходит. Однако ряд физических величин имеют сингулярный характер поведения при приближении к критической точке фазового перехода. Так отклик системы на появление бесконечно малого внешнего магнитного поля или *магнитная восприимчивость*  $\chi = \frac{d\phi}{dh}$  при приближении к критической точке фазового перехода расходится по закону  $\tau^{-1}$ . Показатель степени (в данном случае он равен -1) в сингулярной зависимости называется *критическим индексом*.

*Модель среднего поля* не учитывает корреляции между спинами. Если параметр порядка  $\phi$  медленно изменяется в пространстве, то *гаммильтониан системы* представляется в виде (подход В.Л. Гинзбурга-Л.Д. Ландау)

$$H = \int \left[ \frac{1}{2} \tau \phi^2(x) + \frac{1}{4} g \phi^4(x) - h \phi(x) + (\nabla \phi(x))^2 \right] d^D x, \quad (1.57)$$

где  $D$  – размерность пространства. Однородная конфигурация спинов задаётся параметром порядка  $\phi_0 = \sqrt{\frac{|\tau|}{g}}$ . В окрестности критической точки фазового перехода параметр порядка  $\phi(x)$  отличается от однородного значения  $\phi_0$  на бесконечно малую величину  $\varphi(x)$ :

$$\phi(x) = \phi_0 + \varphi(x), \quad \varphi(x) \ll \phi_0. \quad (1.58)$$

При отсутствии внешнего магнитного поля ( $h = 0$ ) и сохранении лишь квадратичных членов малости по параметру  $\varphi(x)$ , получим

$$H = H_0 + \int \left[ |\tau| \varphi^2(x) + \frac{1}{2} (\nabla \varphi(x))^2 \right] d^D x. \quad (1.59)$$

Используя *преобразование Ж. Фурье* функции  $\varphi(x)$

$$\varphi(x) = \int \varphi(k) \exp(-i k x) d^D x, \quad (1.60)$$

преобразуем (1.59) к виду

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \int (2|\tau| + k^2) |\varphi(k)|^2 d^D x. \quad (1.61)$$

Тогда корреляционная функция

$$G_0(k) \equiv \langle |\varphi(k)|^2 \rangle = \frac{\int |\varphi(k)|^2 \exp(-\beta H(\varphi)) D\varphi}{\int \exp(-\beta H(\varphi)) D\varphi} \Big|_{\beta=1} = \frac{1}{2|\tau| + k^2}, \quad (1.62)$$

а среднее значение от произведения *Фурье-гармоник*

$$\langle \varphi(k) \cdot \varphi(k') \rangle = G_0(k) \delta(k + k'). \quad (1.63)$$

Следовательно, пространственная корреляционная функция

$$G_0(x) = \langle \varphi(0) \cdot \varphi(x) \rangle \sim \begin{cases} |x|^{-D-2}, & |x| \ll R_c(\tau) = (2|\tau|)^{-1/2} \\ \exp(-|x|/R_c), & |x| \gg R_c(\tau) \end{cases}, \quad (1.64)$$

где  $R_c$  – *корреляционная длина*.

Формула (1.64) показывает, что на расстояниях  $x$ , значительно превышающих *корреляционную длину*  $R_c$ , происходит экспоненциальное затухание флуктуаций, т.е. наблюдается равновесная однородная намагниченность образца

$$\phi_0 = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ \sqrt{|\tau|/g}, & T < T_c \end{cases}. \quad (1.65)$$

На масштабах, меньших *корреляционной длины*  $R_c$ , происходит медленное степенное убывание флуктуаций (*фрактальная область*). При приближении к критической температуре  $T_c$  размер фрактальной области увеличивается до бесконечности.

Наличие фрактальной области в окрестности критической точки фазового перехода позволило разработать формализм  $\epsilon$ -разложения и применить к критическим явлениям *ренормгруппу*. Критические показатели, полученные в *модели К. Вильсона* (1936) (табл. 1.1), близки к тем значе-

**Таблица 1.1.**

*Критические индексы 3D-мерных систем.*

Физические величины и соответствующие критические индексы	$\epsilon$ -разложение	Численное моделирование	Теория Гинзбурга–Ландау
Параметр порядка	$\beta$	0,333	0,312 ± 0,003
	$\delta$	4	5,15 ± 0,02
Теплоемкость	$\alpha$	0,167	0,125 ± 0,015
Восприимчивость	$\gamma$	1,167	1,250 ± 0,003
Корреляционная длина	$\nu$	0,583	0,642 ± 0,003
Корреляционная функция	$\eta$	0	0,055 ± 0,010

ниям, которые были получены численным моделированием.

### 1.8. Моноэлектронные эффекты

Уменьшение размеров электронных приборов, применение в них островковых плёнок, которые содержат нанокластеры со слабыми туннельными взаимодействиями, приводит к тому, что ток определяется перескоками отдельных электронов. Поглощение электрона нанокластером сопровождается возникновением электрического поля, способного заблокировать туннельный переход для других электронов (*кулоновская блокада*). *Кулоновская блокада* управляет последующим моноэлектронным туннелированием: при низкой температуре и малом значении приложенного напряжения проводимость подавляется энергией зарядки.

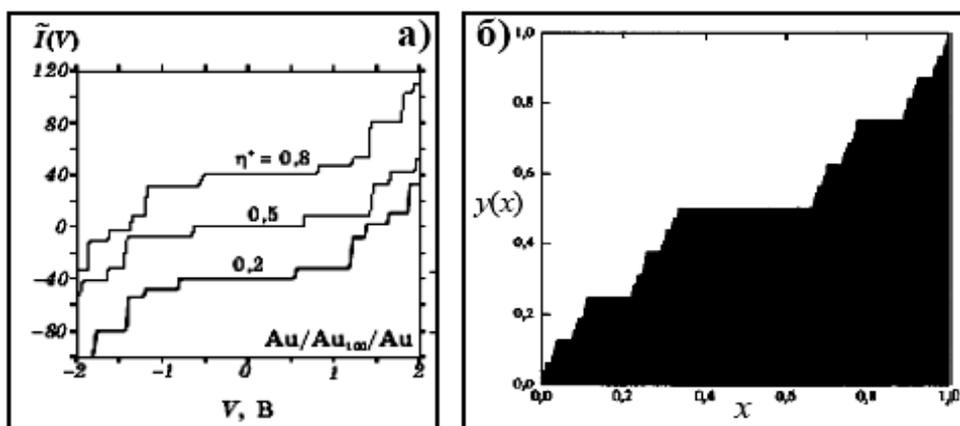
*Моноэлектронные эффекты* наблюдаются тогда, когда энергия зарядки  $\varepsilon_c$  значительно превышает тепловой квант

$$\varepsilon_c = \frac{e^2}{C} \gg k_B T, \quad (1.66)$$

где  $C$  – ёмкость туннельного контакта. В противном случае они подавляются тепловыми или зарядовыми флуктуациями. Блокирование тока всего лишь одним электроном проявляется на вольтамперной характеристике (*ВАХ*) контакта в виде ступенек различной длины (“*кулоновская лестница*”). Построенная “*кулоновская лестница*” (рис. 1.15а) похожа на “*чёртову лестницу*” для зависимости вероятности нахождения  $y$  точек множества  $\Gamma$ . Кантора (1845-1918) слева от значения аргумента  $x$  длины единичного отрезка на каждом сделанном итерационном шаге (рис. 1.15б и табл. 1.2).

Из табл. 1.2 видно, что при устремлении количества итераций к бесконечности, функция  $y(x)$  будет иметь горизонтальные плато почти всюду, но при этом всё-таки будет возрастать от 0 до 1. Указанное подобие подчёркивает не только *дискретность заряда*, но и возрастание *вероятности туннелирования электрона* через контакт при увеличении напряжения на затворе.

Экспериментальное изучение одноэлектронных эффектов в полупроводниковых системах (например, трёхслойная структура Si (10 нм)-Si<sub>0,05</sub>Ge<sub>0,95</sub> (8 нм)-Si (2 нм)) привело к построению вольтамперной характеристики с *кулоновскими осцилляциями* (рис. 1.16а), которая подобна “*чёртовой лестнице*” неоднородной “*пыли*” Г. Кантора (рис. 1.16б).



**Рис. 1.15.** ВАХ для структур на сферических металлических кластерах (а) и “чёртовая” лестница для однородного множества Г. Кантора (б) при бесконечном числе итерационных шагов.

**Таблица 1.2.**

Функция распределения вероятностей обнаружения точек множества Кантора от их расположения на отрезках.

**Первый шаг**

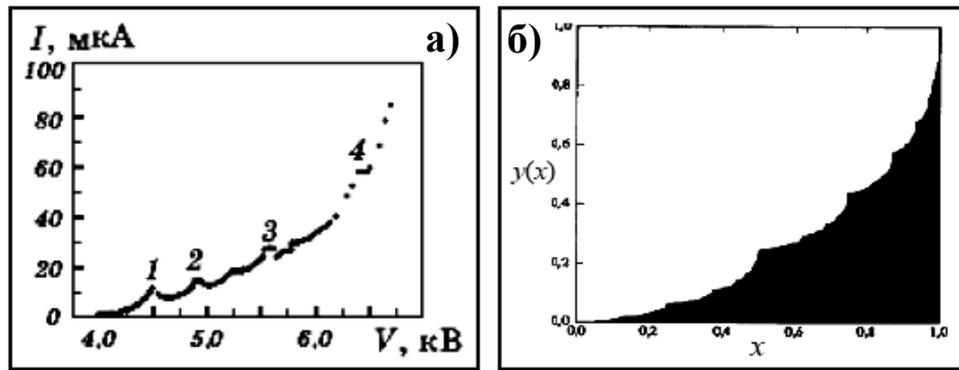
<i>Длина отрезка</i>	[0; 1/3]	[1/3; 2/3]	[2/3; 1]	1
<i>Вероятность</i>	[0; 1/2]	1/2	[1/2; 1]	1

**Второй шаг**

<i>Длина отрезка</i>	[0; 1/9]	[1/9; 2/9]	[2/9; 3/9]	[1/3; 2/3]
<i>Вероятность</i>	[0; 1/4]	1/4	[1/4; 2/4]	1/2
<i>Длина отрезка</i>	[2/3; 7/9]	[7/9; 8/9]	[8/9; 1]	1
<i>Вероятность</i>	[1/2; 3/4]	3/4	[3/4; 1]	1

“Чёртовые” лестницы играют важную роль при синхронизации двух осцилляторов. Значение непрерывно-дискретной функции  $y(x)$  определяет переменное отношение частот на множестве вещественных чисел, а плато – фиксированное отношение на множестве рациональных чисел. Отметим, что в последнем случае наблюдается асимптотическое самоподобие. Рациональное отношение частот соответствует появлению *параметрических резонансов*, приводящих к подстройке осцилляторов друг под друга. Это явление получило название *синхронизация мод* (затягивание частоты, синхронизация фаз).

Особенностью *синхронизации мод* является то, что она предпочи-



**Рис. 1.16.** ВАХ для структур на полупроводниковых квантовых точках (а) и “чёртовая” лестница для неоднородного множества Г. Кантора (б) при бесконечном числе итерационных шагов.

тает скачкообразный переход к иному рациональному отношению частот при нарушении первоначального отношения. Частотный диапазон синхронизации тем шире, чем меньшие целые числа стоят в знаменателе и числителе отношения. Интервалы синхронизации обладают высокой степенью *универсальности* и наблюдаются во многих колебательных системах. Они моделируются асимптотически самоподобными фрактальными фигурами с *размерностью Ф. Хаусдорфа* (1868-1942)-*А.С. Бесиковича* (1891-1970)  $D \approx 0,868$ .

Одним из важнейших параметров электронных ансамблей является их *когерентность*. Исследования показали, что в режиме *кулоновской блокады* фаза волновой функции электрона вначале монотонно увеличивается на  $\pi$  (по достижению каждого пика проводимости), а затем очень быстро падает до исходного значения вне зависимости от размера и формы *квантовой точки*. *Универсальность* описанного поведения фазы наблюдается при числе локализованных на *квантовой точке* электронов  $N > 14$ . При меньшем числе локализованных электронов возникают мезоскопические особенности, разрушающие *универсальное поведение* фазы.

Для правильной и стабильной работы одноэлектронного прибора необходимо выяснить, каков предельный избыточный заряд может размещаться на нанокластере при наличии внешнего напряжения. Даже исчезающе малое внешнее напряжение может привести к нестабильности нанокластера из-за туннелирования электронов в вакуум (*кулоновский взрыв*). Избыток (или недостаток) электронов на нанокластере возможен вследствие асимметрии транспортных процессов между *квантовой точкой* и электродами. Локализованные электроны взаимодействуют с тепловыми и зарядовыми флуктуациями, они захватываются квантовой то-

чкой, увеличивая число собственных электронов кластера. При низких температурах распределение электронов в кластере близко к ступенчатому распределению, что проявляется при резонансном протекании тока через систему электрод-кластер-электрод. Динамическим аналогом исследуемой ситуации является поведение двух связанных осцилляторов с переменными частотами: при иррациональном отношении частот амплитуда колебаний нарастает, а при рациональном – остаётся неизменной (*синхронизация мод*).

Нелокальность волновой функции электрона и проницаемость потенциальных барьеров приводят к тому, что величина эффективного заряда при туннелировании может оказаться *дробной*. Следует также учитывать перекрытие волновых функций электронов, явление *декогерации* за счёт корреляционных процессов и наличие сил изображения при туннелировании электрона от электрода к кластеру или наоборот. Суммарное действие физических процессов и форма кластера приводят к тому, что эффективный заряд кластера может оказаться больше или меньше заряда одного электрона. Зарядка *квантовой точки* до критического уровня эффективного заряда порождает “*кулоновскую блокаду*” или “*кулоновский взрыв*”.

### 1.9. Холловская жидкость

Состояние **2D**-мерного электронного газа на плато квантового *эффекта Холла* (рис. 1.17) называют *холловской жидкостью*. Она обладает специфическими транспортными свойствами, которые моделируются:

$$\sigma_{xx} \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0 \quad (1.67)$$

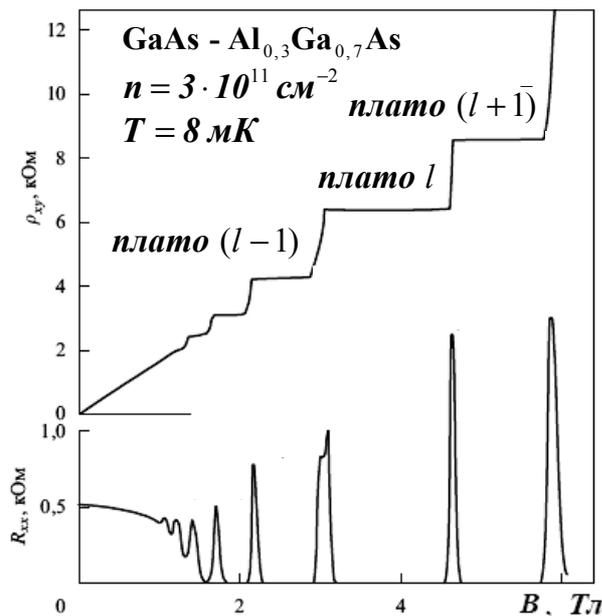
и *поперечной*

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2 l}{h}, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (1.68)$$

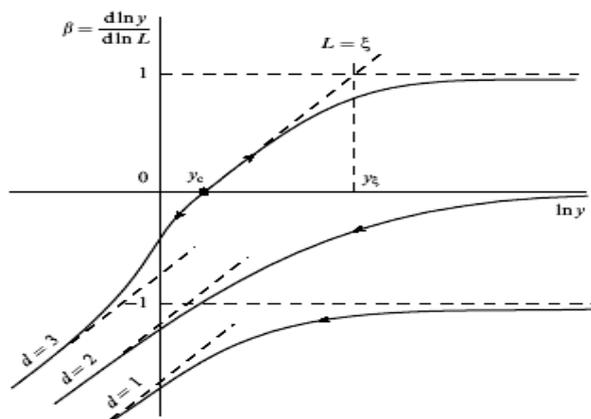
проводимостями ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд электрона,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – *постоянная Планка*, индекс  $l$  задаёт номер плато). Переход с плато  $l$  на плато  $l + 1$  происходит при изменении магнитного поля или электронной концентрации  $n$ . Узкие всплески магнетосопротивления  $R_{xx}$  сопровождаются скачками *холловского сопротивления*  $\rho_{xy}$ . Всплески определяются квантовыми фазовыми переходами.

*Целочисленный квантовый эффект Холла* проявляется и в случае

отсутствия взаимодействий между электронами в  $2D$ -мерном газе. Если



**Рис. 1.17.** Зависимости магнетосопротивления  $R_{xx}$  и холловского сопротивления  $\rho_{xy}$  от магнитного поля  $B$ .



**Рис. 1.18.** Влияние размерности  $d$  на вид универсальных функций  $\beta_d(\ln y)$ .

система невзаимодействующих электронов находится в поле случайного потенциала, то логарифмическая производная  $\beta_d$  кондактанса образца при  $T=0$  зависит от величины кондактанса (рис. 1.18), согласно формуле

$$\beta_d(\ln y) = \frac{d \ln y}{d \ln L}, \quad (1.69)$$

где  $L$  – размер образца. Кривые  $\beta_d(\ln y)$  (см. рис. 1.18) описывают универсальные законы изменения кондактанса при вариации размеров и называются дифференциальными диаграммами потока (или кривыми *М. Гелл-Мана* (1929)-*Ф. Лоу* (1921)). Из рис. 1.18 видно, что фазовый переход в системе невзаимодействующих электронов возможен только при размерности системы  $d=3$  (точка  $y_c$ ), причём скачка проводимости при фазовом переходе не наблюдается. Это означает, что при абсолютном нуле по шкале Кельвина  $1D$ -мерные и  $2D$ -мерные образцы большого размера будут изоляторами. В отличие от них образцы с  $3D$ -мерным газом невзаимодействующих электронов проявляют при абсолютном нуле как диэлектрические, так и металлические свойства.

Управляющими параметрами в режиме *целочисленного квантового эффекта Э. Холла* являются магнитное поле и концентрация электронов. Дефекты и примеси в реальном образце порождают случайное поле, которое превращает уровни *Л.Д. Ландау* в минизоны, определяет

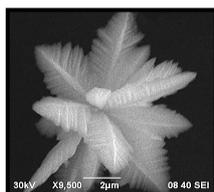
их энергетическую структуру и характер волновых функций. Внешнее магнитное поле  $\mathbf{B}$  определяет характерную магнитную длину

$$r_B = \sqrt{\frac{\hbar c}{|e|B}}, \quad (1.70)$$

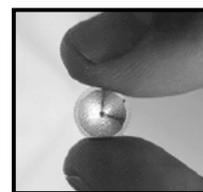
которая фиксирует области существования мелко- ( $r \ll r_B$ ) и крупномасштабных ( $r \gg r_B$ ) флуктуаций. В области крупномасштабного шума в центре каждой *минизоны* Л.Д. Ландау существует только одно значение энергии  $\varepsilon_c = \varepsilon_F$  ( $\varepsilon_F$  – энергия уровня Э. Ферми), при котором волновая функция делокализована (*уровень делокализации*), а поле случайного потенциала снимает вырожденность уровней. Изменение концентрации электронов вынуждает систему к переходу в новое состояние через *уровень делокализации*, при этом *сопротивление Э. Холла* меняется скачком.

### Контрольные вопросы

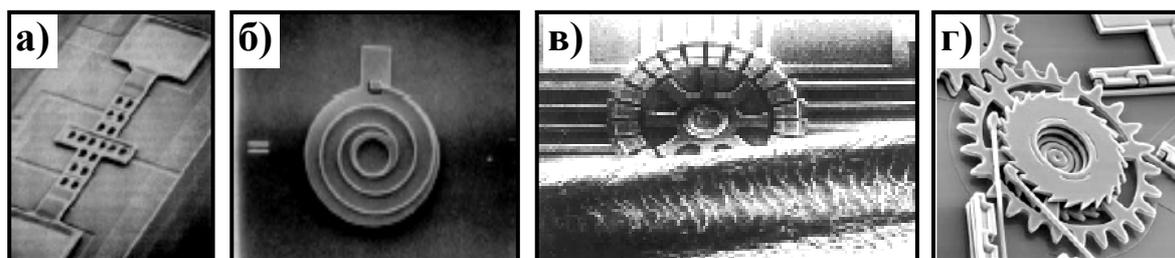
1. Как проявляется *корпускулярно-волновой дуализм* частиц?
2. Что такое *гномоны* и как их классифицируют по *наноразмерности*?
3. Как описать *связанные состояния nD-нанообъектов*?
4. Где расположены *мезоскопические границы* наноразмерности?
5. Чем различаются *детерминированный* и *случайный хаос*?
6. Какие виды *шумов* могут присутствовать в наносистемах?
7. При каких условиях наблюдается *когерентность* и *слабая локализация* электронных волн?
8. Какие *микроскопические состояния* обеспечивают существование *термодинамического равновесия*?
9. Как описывается поведение волновой функции в *модели Гинзбурга-Ландау*?
10. Чем *мезоскопические флуктуации* отличаются от *квантовых* и *тепловых флуктуаций*?
11. Какие *теоретические модели* наиболее часто применяют для описания термодинамических состояний?
12. В чём проявляется сходство *кулоновских* и “*чёртовых*” *лестниц*?
13. Каким образом реализуется *кулоновская блокада*?
14. Что такое *холловская жидкость*?
15. Какую роль играют *дефекты* и *примеси* в реальном образце?



## Глава 2. Теоретические представления и модели



В 80-тые годы XX века были созданы механизмы микронного масштаба (рис. 2.1), послужившие прототипами *наномашин XXI века*.



**Рис. 2.1.** Микродетали и микромеханизмы:

а) балка; б) пружина; в) колесо; г) механизм с шестернями.

В качестве *нанодеталей* машин используют самособирающиеся *гномоны* (нанотрубки, сферические молекулы и т.п.) или изделия, изготовленные нанолитографическим методом.

Для производства механизмов с размерами менее **100 нм** надо применять ультрафиолетовое излучение, которое имеет более короткую длину волны, чем световые волны видимого диапазона. Однако по ряду причин эта разновидность нанолитографии не была реализована. С помощью сфокусированного электронного пучка (*электронно-лучевая литография*) можно производить *гномоны* с размерами **10 нм**. Существенным недостатком, который не позволяет использовать электронно-лучевую литографию при конвейерном производстве, является медленная скорость процесса ввиду точечного нанесения рисунка на слой резиста. Применение *рентгеновской литографии*, которая способна наносить рисунки с разрешением **20 нм**, сдерживается дороговизной высокоточных масок и облучающих систем. Более дешёвой и высококоррелябельной технологией производства нанодеталей является литография, использующая трафареты для механического выдавливания рисунка на резисте с последующим удалением химическим травлением оставшегося материала резиста. Механическая нанолитография создаёт изображения с разрешением **10 нм**, при этом скорость производства достаточно высока, а цена готовой нанодетали – низка.

Сборку нанодетали можно производить поатомно с использованием процесса адсорбции и зондов сканирующих туннельных микроскопов (*STM*). Управление прилипанием адсорбированных атомов (*адатомов*) к игле зонда (*кантилеверу*) осуществляется изменением напряжения, подаваемого на зонд. Захваченный атом можно оставить в любой точке плоскости, увеличив расстояние между зондом и поверхностью; так можно группировать адатомы в любые конструкции. *STM*-манипуляции проводят при температуре жидкого гелия в условиях сверхвысокого вакуума для предотвращения термодиффузии адатомов и сохранения чистоты используемой поверхности. Технология позволяет собирать структуры типа “квантовый загон” (рис. 2.2а), который подобен организации солитонов на поверхности магнитной жидкости (рис. 2.2б).

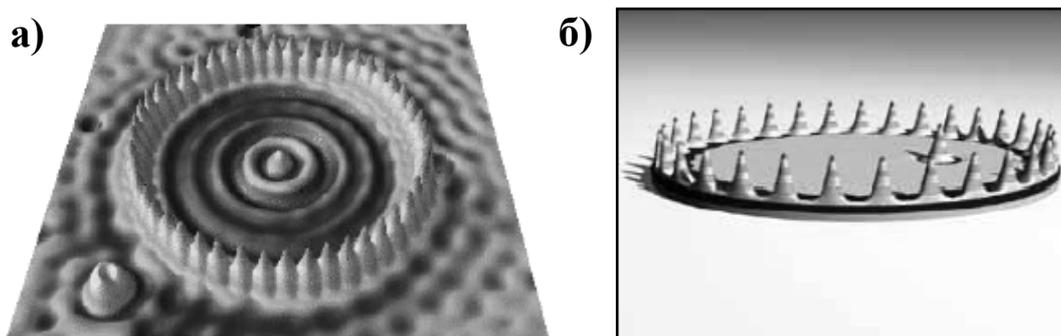


Рис. 2.2. “Квантовый загон” из атомов железа на поверхности меди (а) и солитоны на поверхности магнитной жидкости (б).

Манипулирование адатомами с помощью *STM* имеет ряд недостатков: поддержание сверхвысокого вакуума; необходимость охлаждения подложки до температуры жидкого гелия; низкая производительность; большие трудности при построении *3D*-мерных структур. Чересчур малые размеры нанодеталей ставят перед наномеханикой ряд проблем: разработка моделей механического поведения объектов с большой долей поверхностных атомов; определение местоположения наноустройства; осуществление связи с наномеханизмом; управление наномашинной. В качестве примера рассмотрим поведение микрокантилевера. Резонансная частота  $\nu_0$  консоли определяется её модулем *Т. Юнга*  $E$ , плотностью  $\rho$ , толщиной  $b$  и длиной  $L$ :

$$\nu_0 \sim \sqrt{\frac{E}{\rho}} \frac{b}{L^2}. \quad (2.1)$$

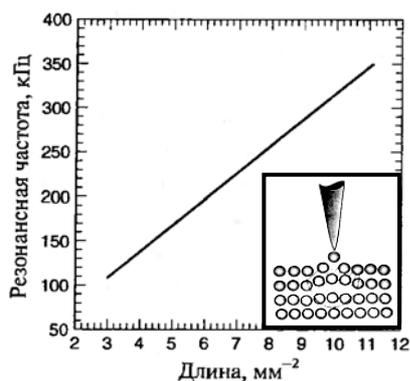


Рис. 2.3. Зависимость резонансной частоты микроантилевера от обратной длины консоли.

Из рис. 2.3 видно, что в микрометровом диапазоне резонансные частоты составляют *сотни кГц*. Уменьшение длины консоли до **10 нм**, а её толщины до **1 нм** приводит к возрастанию резонансных частот в  $10^5$  раз до частот диапазона **20...30 ГГц**. Такие высокие частоты при малых амплитудах колебаний трудно детектировать оптическими методами из-за дифракционного предела, когда размер объекта меньше длины волны облучающего света. В этой связи возникает ещё одна проблема наномеханики: преобразование и усиление сигналов от наносенсоров.

Самособирающиеся *гномоны* могут применяться в технических приборах, например, с помощью углеродной нанотрубки можно измерить *вес молекул*. В случае классической пружины отсутствие трения способствует бесконечно долгим колебаниям груза с постоянной амплитудой. Если груз массой  $m$  колеблется на пружине с жёсткостью  $k$  в среде с коэффициентом трения  $\gamma$ , то, согласно *второму закону И. Ньютона* (1643-1727), динамическое уравнение затухающих колебаний имеет вид

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + kx = 0, \quad (2.2)$$

где  $x$ ,  $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$  и  $\ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2}$  — смещение, скорость и ускорение колеблющегося тела, соответственно. Решение уравнения (2.2) определяется выражением

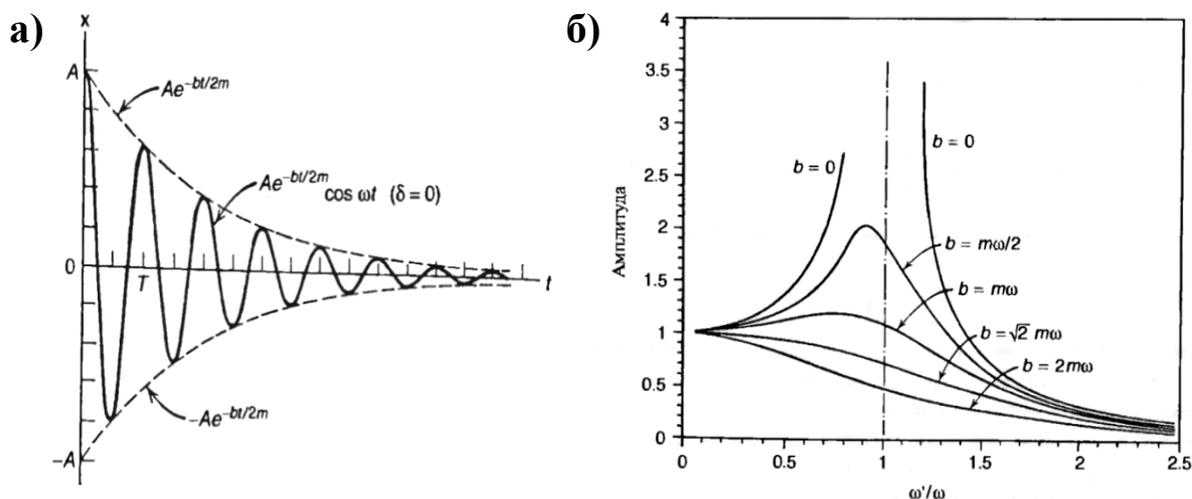
$$x = A \exp\left(-\frac{\gamma t}{2m}\right) \cos(\omega t + \delta), \quad (2.3)$$

( $A$  — амплитуда колебаний,  $\omega$  — их частота,  $\delta$  — начальная фаза,  $t$  — время) геометрическое отображение которого представлено на рис. 2.4а. Частота затухающих колебаний вычисляется по формуле:

$$\omega = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2m}\right)^2 - \omega_0^2}, \quad (2.4)$$

где  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  — частота собственных колебаний. Если тело совершает колебания под действием внешней силы, оказывающей воздействие на

физический маятник с частотой  $\omega'$ , то при равенстве частот  $\omega' = \omega_0$  наблюдается резонансное возрастание амплитуды колебаний (рис. 2.4б).



**Рис. 2.4.** Зависимость смещения затухающих колебаний (внешняя возбуждающая сила отсутствует) от времени (а) и резонансные кривые частотной зависимости амплитуды вынужденных колебаний (б).

В случае нановесов демпфирование среды малозначительно (силы трения практически отсутствуют), при этом резонансные кривые амплитуды вынужденных колебаний стремятся к виду  $\delta$ -функции П. Дирака. Наноразмерные устройства весьма чувствительны к появлению сил трения, поэтому они могут применяться в качестве сенсоров для их измерения. Обладая высокой добротностью (отношение количества запасённой энергии к количеству рассеянной энергии), наноразмерные устройства являются практически консервативными системами (сохраняют энергию), т.е. при колебаниях слабо диссипируют энергию. Кроме того, они обладают низким уровнем термомеханических шумов, что позволяет достичь высокой чувствительности нанодатчиков, а с их помощью – высоких уровней точности и надёжности измерений.

Для описания реакций наномеханизмов зачастую используют квазичастицы: *плазмоны* (кванты колебаний плотности электрического заряда); *магноны* (кванты спиновой волны) и другие.

## 2.1. Квазичастицы

**1. Фонон.** Рассмотрим линейную цепочку частиц с массами  $m$  и  $M$ , соединённых пружинами с жёсткостью  $k$  (рис. 2.5). Уравнения, которые описывают смещения частиц, имеют вид:

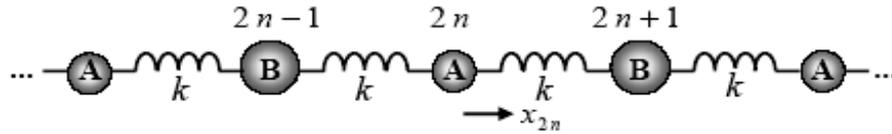


Рис. 2.5. Колебания в линейной цепочке, составленной из частиц двух сортов с разными массами.

$$m \ddot{x}_{2n} = -k(x_{2n-1} - 2x_{2n} + x_{2n+1}), \quad (2.5)$$

$$M \ddot{x}_{2n+1} = -k(x_{2n} - 2x_{2n+1} + x_{2n+2}). \quad (2.6)$$

Решение системы уравнений (2.5)-(2.6) найдём в виде плоских продольных волн

$$x_{2n} = A_1 \exp(i(2nqa - \omega t)) \text{ и } x_{2n+1} = A_2 \exp(i((2n+1)qa - \omega t)), \quad (2.7)$$

где  $q$  – волновой вектор фонона,  $\omega$  – его частота,  $a$  – постоянная цепочки, равная половине расстояния между ближайшими соседями. Подстановка выражений (2.7) в уравнения (2.5) и (2.6), исключение амплитуд  $A_1$  и  $A_2$  приводит к равенству, которое связывает частоту и волновой вектор фонона:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m} + \frac{k}{M} \mp \sqrt{\left(\frac{k}{m} + \frac{k}{M}\right)^2 - \frac{4k^2 \sin^2(qa)}{mM}}}. \quad (2.8)$$

Это равенство называется *дисперсионным соотношением*. Знак “–” соответствует *продольной акустической (LA) моде* линейной цепочки, а знак “+” – *продольной оптической (LO) моде*. Акустическая и оптическая фононные зоны разделены областью запрещённых частот (*запрещённая зона*). Смещения вдоль цепочки описываются волновыми векторами из диапазона  $-\frac{\pi}{2a} \dots \frac{\pi}{2a}$ , которые определяют *первую зону Л. Бриллюэна* (1889-1969).

В случае одномерной цепочки, которая состоит из одинаковых частиц ( $M=m$ ), *продольная оптическая мода* отсутствует, а дисперсионное соотношение для *LA-моды* имеет вид:

$$\omega = \sqrt{\frac{4k}{m}} \sin\left(\frac{qa}{2}\right). \quad (2.9)$$

Для цепочки конечных размеров ( $N$  частиц) применяют *циклические граничные условия М. Борна* (1882-1970)-*Т. Кармана* (1881-1963), устанавливающие идентичность частиц  $n$  и  $n+N$ :

$$x_n = x_{n+N}. \quad (2.10)$$

Из условия (2.10) следует, что

$$\exp(iNqa) = 1 \iff Nqa = 2\pi l, \quad l = 0 \dots (N-1). \quad (2.11)$$

Согласно определению *зоны Л. Бриллюэна*, найдём

$$-\frac{\pi}{a} < q = \frac{2\pi l}{Na} < \frac{\pi}{a}, \quad (2.12)$$

т.е. *целое* число  $l$  лежит в пределах

$$-\frac{N}{2} < l < \frac{N}{2}. \quad (2.13)$$

Отсюда следует, что в цепочке из  $N$  частиц может существовать только  $N$  различных *фононов*. Максимально возможная частота *фонона* в одночастичной одномерной цепочки равна

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4k}{m}}, \quad (2.14)$$

поэтому колебания с частотой  $\omega > \omega_{\max}$  происходят в противофазе и затухают.

Оптические ветви механических колебаний подобны энергетическим зонам электронов. Поэтому размерные эффекты в наноструктурах оказывают влияние на волновые вектора *оптических фононов*. Например, волновые вектора фононов в квантовой яме, которая образована десятью слоями гетероструктуры  $\text{AlAs}/\text{GaAs}/\text{AlAs}$ , мгновенно принимают другие значения при изменении толщины потенциальной ямы всего лишь на один атомный слой. Измеренные значения волновых векторов хорошо описываются относительно простыми континуальными моделями *фононного конфаймента* (ограничения). В отличие от электронов, *оптические фононы* могут распространяться в одном материале гетероструктуры и быстро затухать при проникновении в другой материал.

Акустические ветви *фононов* ведут себя иначе: в любом материале частоты стремятся к нулю при  $q=0$ . Очевидно, что акустический фонон с  $q=0$  отвечает однородному перемещению цепочки как целого. При указанной трансляции расстояния между частицами не изменяются. Другой особенностью *акустических фононов* является их линейный закон дисперсии вблизи центра *первой зоны Л. Бриллюэна*. Следует отметить, что тангенс угла наклона дисперсионной кривой *акустических фононов* к оси волновых векторов равен скорости звука  $v_{\text{зв.}}$ , которая определяет *дебаевскую частоту*  $\omega_D = v_{\text{зв.}} \frac{\pi}{a}$ , ограничивающую сверху частоты *акустических фононов*.

**2. Поляритон.** В полярных полупроводниках частицы с массами  $m$  и  $M$  несут противоположные заряды  $e^*$  и  $-e^*$ . В ионных материалах электрический заряд  $e^*$  практически совпадает с зарядом электрона  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл. При наличии электрического поля  $E$  с достаточно большими длинами волн уравнения (2.5)-(2.6) принимают вид

$$m \ddot{x}_{2n} = -k(x_{2n-1} - 2x_{2n} + x_{2n+1}) + e^* E, \quad (2.15)$$

$$M \ddot{x}_{2n+1} = -k(x_{2n} - 2x_{2n+1} + x_{2n+2}) - e^* E. \quad (2.16)$$

В длинноволновом пределе ( $q \rightarrow 0$ ) тождественные частицы смещаются на одни и те же расстояния, поэтому вводя обозначения  $x_{2n} = u_1$  для смещений частиц в чётных узлах,  $x_{2n+1} = u_2$  – для частиц в нечётных узлах и отыскивая решения в виде (2.7) при  $q \rightarrow 0$ , получим систему уравнений:

$$-m \omega^2 u_1 = 2k(u_2 - u_1) + e^* E, \quad (2.17)$$

$$-M \omega^2 u_2 = 2k(u_1 - u_2) - e^* E. \quad (2.18)$$

Складывая равенства (2.17) и (2.18), получим

$$m u_1 = -M u_2. \quad (2.19)$$

Следовательно,

$$u_1 = \frac{e^* E}{\mu(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (2.20)$$

$$u_2 = -\frac{e^* E}{\mu(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (2.21)$$

здесь  $\omega_0 = \sqrt{\frac{2k}{\mu}} = \omega_{\text{то}}$  – резонансная частота при отсутствии кулоновской

силы  $e^* E$ ,  $\mu = \frac{mM}{m+M}$  – приведенная масса частиц.

Электрическая поляризация  $P$  двухчастичной цепочки определяется формулой:

$$P = \frac{N e^* u}{\varepsilon(\infty)} = \frac{N e^* (u_1 - u_2)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{N (e^*)^2 E}{\varepsilon(\infty)(\omega_0^2 - \omega^2) \mu}, \quad (2.22)$$

где  $\varepsilon(\infty)$  – электронный вклад в диэлектрическую проницаемость цепочки. Равенство (2.19) показывает, что фононы оптических мод движутся в противофазе, а фононы акустических мод – синфазно.

При воздействии на цепочку поперечного электрического поля поперечные оптические (**ТО**) фононы будут связаны с напряжённостью электрического поля  $E$ . В случае резонанса электрического поля  $E$  с **ТО**-

фононами для описания поля применяют *фонон-фотонное поле*. Квант связанного состояния этого поля называется *поляритоном*. В случае поперечного электрического поля  $E$  уравнение для частот осциллятора имеет вид уравнения (2.22). Согласно уравнению электромагнитной волны, записанному в виде

$$\frac{\partial^2 (E + 4\pi P)}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 E, \quad (2.23)$$

дисперсионное соотношение, которое описывает связь напряжённости электрического поля  $E$  с поляризацией  $P$  **Т**О-фонона задаётся равенством

$$4\pi \omega^2 P = (c^2 q^2 - \omega^2) E. \quad (2.24)$$

Уравнения механических колебаний и электромагнитной волны имеют общее решение тогда, когда определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных значениях  $E$  и  $P$  равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - c^2 q^2 & 4\pi \omega^2 \\ \frac{N(e^*)^2}{\varepsilon(\infty)\mu} & \omega^2 - \omega_{\text{TO}}^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.25)$$

При  $q=0$  существует два решения

$$\omega_{(1)} = 0 \text{ и } \omega_{(2)} = \sqrt{\omega_{\text{TO}}^2 + \frac{4\pi N(e^*)^2}{\varepsilon(\infty)\mu}} = \omega_{\text{LO}}. \quad (2.26)$$

Диэлектрическая проницаемость среды определяется равенством

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{4\pi P(\omega)}{E(\omega)}, \quad (2.27)$$

а статическая диэлектрическая проницаемость –

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + \frac{4\pi P(0)}{E(0)}. \quad (2.28)$$

Из соотношений (2.27) и (2.28) следует, что

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_{\text{TO}})^2}. \quad (2.29)$$

Для продольного электромагнитного излучения эта величина должна обращаться в нуль, согласно *теории электромагнетизма Дж. Максвелла* (1831-1879), отсюда находим, что

$$\omega_{\text{LO}} = \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}} \omega_{\text{TO}}. \quad (2.30)$$

Равенство (2.30) называется *соотношением Лиддейна-Сакса-Теллера*. При  $e^* = 0$  в центре *первой зоны Л. Бриллюэна* наблюдается равенство

частот продольного и поперечного фононов

$$\omega_{LO} = \omega_{TO}. \quad (2.31)$$

В полярных материалах (например, GaAs) наблюдается щель между частотами  $\omega_{LO}$  и  $\omega_{TO}$ , зависящая от плотности кулоновской энергии, обусловленной наличием заряда  $e^*$ . В диапазоне частот  $\omega_{TO} \dots \omega_{LO}$  диэлектрическая проницаемость (2.29) отрицательна и электромагнитные волны поглощаются материалом.

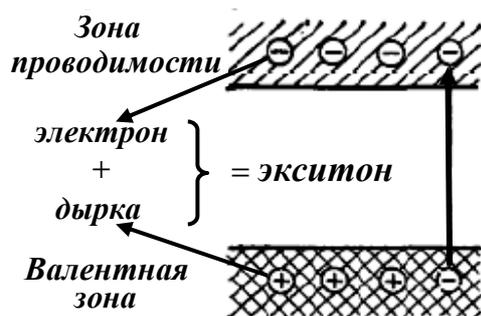


Рис. 2.6. Схема образования экситона.

3. Экситон. Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости (рис. 2.6) сопровождается образованием дырки в валентной зоне. Связанные электрон и дырка составляют электрически нейтральную квазичастицу, называемую экситоном. В настоящее время созданы модели двух предельных случаев существования экситонов: *экситон Я.И. Френкеля*

(1894-1952) – возбуждённое электронное состояние отдельно взятого иона в кристалле; *экситон Г. Ванье-Н. Мотта* – свободный электрон и связанная дырка, удалённые друг от друга на расстояние, значительно превышающее постоянную решётки. Возбуждённое состояние отдельно взятого иона (*экситона Я.И. Френкеля*), в силу взаимодействия между соседними атомами, распространяется по кристаллу в виде волны. Перемещение *экситона Я.И. Френкеля* не связано с изменением положений ионов, поэтому он обладает большей подвижностью, чем другие дефекты. Энергии состояний *экситона Я.И. Френкеля* гораздо выше, чем у *экситона Г. Ванье-Н. Мотта*. Движение свободного электрона вдоль атомного остова сопровождается поляризацией атомов и локальной деформацией решётки кристалла. Квант *электрон-фононного поля* называется *поляроном*.

Так как электрон массой  $m_e$  располагается вблизи энергетического минимума зоны проводимости  $E_c$ , то его энергия равна

$$E_e = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \quad (2.32)$$

Дырка массой  $m_h$  образуется у энергетического максимума валентной зоны  $E_v$ , поэтому она обладает энергией

$$E_h = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}. \quad (2.33)$$

Образование *экситона* соответствует рождению квазичастицы с эффективной массой  $m^* = \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h}$ . Энергетический спектр *экситона* такой же, как у водородоподобных атомов. Однако в полупроводниках уровни энергии  $E_n$  лежат гораздо ниже из-за высокой диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  материала и малой эффективной массы  $m^*$  *экситонов*

$$E_h = -\frac{m^*}{m_e} \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 \frac{E_0}{n^2}, \quad (2.34)$$

где  $E_0 = -13,6 \text{ эВ}$  – энергия основного состояния атома водорода **H**, а  $n = 1, 2, 3, \dots$  – главное квантовое число. Например, для основных состояний кремния **Si** и германия **Ge** энергии основных состояний равны

$$E_{0\text{Si}} = -14,7 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \text{ и } E_{0\text{Ge}} = -4,15 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}, \quad (2.35)$$

соответственно. *Боровский радиус экситона*  $a_{ex}$  определяется равенством

$$a_{ex} = \frac{m_e}{m^*} \frac{\epsilon}{\epsilon_0} a_{BH}, \quad (2.36)$$

здесь  $a_{BH} = \frac{r_e}{\alpha^2} = 0,53 \text{ \AA}$  – *боровский радиус* атома водорода **H**, класси-

ческий радиус электрона  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ , постоянная тон-

кой структуры  $\alpha = \frac{e^2}{2h\epsilon_0 c} = 7,2974 \cdot 10^{-3} \approx \frac{1}{137}$ .

В полупроводнике объёмом  $V$  волновая функция *экситона* для *1s*-состояния имеет вид:

$$\Psi_{ex}(\mathbf{r}) = \frac{\exp(i\mathbf{KR})}{\sqrt{V}} \cdot \varphi(r), \quad \varphi(r) = \frac{\exp(-r/a_{BH})}{\sqrt{\pi a_{BH}^3}}, \quad (2.37)$$

где  $r = |\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$ ,  $\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h$  – радиус-векторы электрона и дырки, соответственно,  $\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h}{m_e + m_h}$  – радиус-вектор *экситона*,  $\mathbf{K}$  – волновой век-

тор *экситона* Г. Ванье-Н. Мотта. Энергия возбуждения *1s*-*экситона* определяется формулой

$$E = E_g - E_B + \frac{\hbar^2 K^2}{2m}, \quad (2.38)$$

здесь  $E_g$  – ширина запрещённой зоны,  $E_B = \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2}$  – боровская энергия связи (экситонный ридберг),  $m = m_e + m_h$  – трансляционная масса.

Если экситон находится в слое площадью  $S$ , расположенном в плоскости  $xOy$ , то его движение в направлении оси аппликат ( $Oz$ ) ограничено. Следовательно, экситон находится в квантовой яме, т.е. его энергия квантуется. В частности, если ширина потенциальной ямы  $a$  значительно превосходит боровский радиус  $a_{BH}$  ( $a \gg a_{BH}$ ), то волновая функция имеет вид

$$\Psi_{ex}(\mathbf{r}) = \frac{\exp(i\mathbf{K}_{\parallel}\mathbf{R}_{\parallel})}{\sqrt{S}} \cdot \Phi(z) \cdot \varphi(r). \quad (2.39)$$

Размерное квантование экситонной волны вдоль оси  $Oz$  описывается функцией  $\Phi(z)$ , которая для нижнего уровня описывается выражением:

$$\Phi(z) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi z}{a}\right), \quad (2.40)$$

а энергия возбуждения – формулой

$$E = E_g - E_B + \frac{\hbar^2}{2m} \left[ K_{\parallel}^2 + \left(\frac{\pi n}{a}\right)^2 \right]. \quad (2.41)$$

Отметим, что возбуждённые состояния экситона характеризуются заметным диамагнитным сдвигом в магнитном поле, что позволяет изменять расстояние между основным и возбуждённым состояниями. Представленные модели отображают дискретный подход к описанию механических колебаний, однако используют и *континуальные* модели.

## 2.2. Фононы в нанокристаллах

1. Упругий континуум. Рассмотрим *гномон* сферической формы, тогда упругие колебания сферы описываются уравнением

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}, \quad (2.42)$$

где  $\rho$  – плотность вещества,  $u$  – смещение,  $C$  – упругая постоянная. Решение уравнения (2.42) зависит от потенциала

$$\Phi_{ls}(r) = J_l(kr)P_l^s(\cos\theta)\cos(s\varphi), \quad (2.43)$$

здесь  $J_l(kr)$  – сферические функции  $\Phi$ . Бесселя (1784-1846),  $P_l^s(\cos\theta)$  – присоединённые полиномы А. Лежандра (1752-1833),  $l = 0, 1, 2, \dots$ ,  $s = -1, \dots, 0, \dots, +1$  – квантовые числа. Они определяют волны следующих типов ( $R$  – радиус сферы):

- 1) продольные колебания  $L$ :  $grad|\Phi_{ls}(r)|$ , для которых поле смещений является потенциальным ( $div(\mathbf{u}_{LA}) \neq 0$ );
- 2) поперечные волны  $T_1$ :  $rot\left(\frac{r\Phi_{ls}(r)}{R}\right)$  и  $T_2$ :  $\frac{R}{\xi}rot\left[rot\left(\frac{r\Phi_{ls}(r)}{R}\right)\right]$ , для которых поле смещений является вихревым ( $div(\mathbf{u}_{TA}) = 0$ );
- 3) поверхностные волны  $S$ :  $grad\left(\left(\frac{r}{R}\right)^l\Phi_{ls}(r)\right)$ , для которых характерно убывание амплитуды колебаний при приближении к центру сферы.

По мере роста нанокристалла низкочастотные моды в спектрах сдвигаются в сторону *рэлеевской линии*. Квантово-размерные эффекты наблюдаются также в области высокочастотных (оптических) колебаний *гномона*. Асимметричность спектральных линий и их большая ширина указывают на смешение фононов с различными значениями волнового вектора  $k$ .

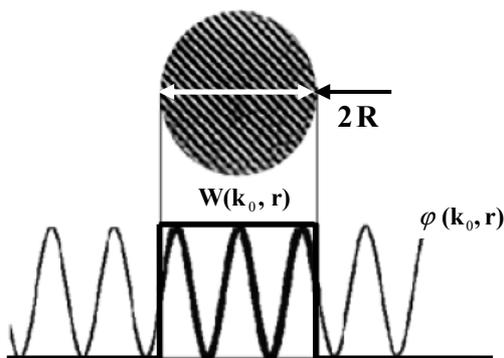
**2. Механический континуум.** Волновая функция фонона с волновым вектором  $k_0$  в бесконечном кристалле – это функция  $\Phi$ . Блоха (1905-1983)

$$\varphi(k_0, r) = u(k_0, r)\exp(ik_0 r), \quad (2.44)$$

причём период амплитуды совпадает с периодом кристаллической решётки. При ограничении фонона сферой радиуса  $R$  (рис. 2.7) его волновая функция приобретает вид:

$$\Psi(k_0, r) = W(k_0, r)\varphi(k_0, r), \quad (2.45)$$

здесь функция  $W(k_0, r)$  описывает *конфаймент* (ограничение) и может быть выбрана различными способами. Например, функцию



**Рис. 2.7.** Локализация фонона в модели механического континуума.

$$\Psi'(k_0, r) = W(k_0, r) \exp(i k_0 r) \quad (2.46)$$

можно реализовать в виде суперпозиции плоских волн с волновыми векторами  $k$  вблизи  $k_0$ , применив к ней *интегральное преобразование Ж. Фурье*. Коэффициенты преобразования  $A(k_0, k)$  имеют вид

$$A(k_0, k) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int W(k_0, r) \exp\{i(k - k_0)r\} d^3r. \quad (2.47)$$

Таким образом, в колебательном спектре будут присутствовать частоты с различными волновыми векторами, а спектральная линия будет суперпозицией этих гармоник. Для учёта затухания фонона используют *распределение Л. Лоренца* (1829-1891; *распределение О. Коши* (1789-1857)), тогда форма линий в спектре комбинационного рассеяния складывается из *лоренцианов* с центрами на частотах  $\omega(k)$  с весовыми множителями, задаваемыми типом локализации фонона (интегрирование проводится по всей зоне *Л. Бриллюэна*):

$$I(\omega) \cong \int \frac{|A(0, k)|^2 d^3k}{[\omega - \omega(k)]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2}, \quad (2.48)$$

где  $\omega(k)$  – дисперсионная зависимость фонона,  $\Gamma_0$  – действительная ширина линии. Вид спектральной линии существенно зависит от размера нанокристалла. При достаточно малом размере *гномона* волновой вектор принимает дискретные значения, а сама линия представляет суперпозицию совокупности близкорасположенных линий.

В полупроводниках (например, арсениде галлия **GaAs**) установившаяся скорость движения электрона в присутствии внешнего электрического поля определяется, в основном, частотой испускания электроном **LO**-фонона. В полярных полупроводниках ускорение электрона в электрическом поле происходит до тех пор, пока электрон не получает достаточно энергии для испускания **LO**-фонона (для **GaAs** порог испускания составляет **36 мэВ**). Поэтому фононы являются основным фактором, который устанавливает фундаментальные ограничения на характеристики *наномеханизмов*.

### 2.3. Локситоны

В системе сильно взаимодействующих частиц при переходе от атома к атому на масштабе, меньшем длины облучающей волны, бы-

ли обнаружены значительные изменения локальных полей. Воздействие облучающей волны на атомы приводит к нарушению плавного изменения локального поля и порождает практически периодические структуры: *страты* и *паттерны* из наведённых дипольных моментов. Страты из наведённых дипольных моментов можно рассматривать как стоячие волны возмущений локального поля, которые называются *локситонами*. Локситоны имеют электростатическую природу, могут быть малоподвижными, поэтому их можно классифицировать как разновидность *экситонов Я.И. Френкеля* ввиду отсутствия переноса электрического заряда. Наиболее ярко этот эффект наблюдается в *1D*- и *2D*-мерных диэлектрических системах упорядоченных атомов, *квантовых точек*, кластеров или других резонансных частиц.

Пусть *1D*-мерная цепочка атомов (межатомное расстояние обозначим через  $l_a$ , оно достаточно велико для того, чтобы предотвратить перекрытие электронных оболочек атомов) расположена вдоль оси аппликат и на неё перпендикулярно падает лазерный пучок. Ориентация диполей в зависимости от направления электрического поля  $\mathbf{E}_{in}$  показана на рис. 2.8. Обозначим через  $\mathbf{E}_L(\mathbf{r})$  напряжённость локального электрического поля в точке  $\mathbf{r}$ . Вне зависимости от поляризации поля  $p = \perp, \parallel$  локальное поле  $\mathbf{E}_L \parallel \mathbf{E}_{in}$ . Представим локальное поле в точке  $\mathbf{r}$  в виде суммы поля  $\mathbf{E}_{in}$  падающей на цепочку волны и суммы квазистатических вкладов от всех остальных диполей, наведённых локальными полями  $\mathbf{E}_L(\mathbf{r}')$ :

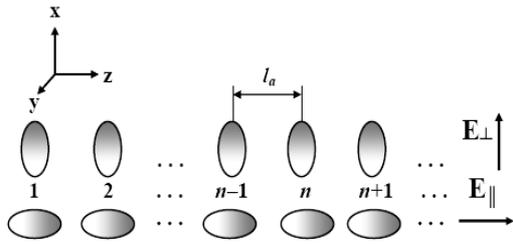


Рис. 2.8. Образование локситонов.

$$\mathbf{E}_L(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{in}(\mathbf{r}) - \frac{Q}{4} \sum_{\substack{\mathbf{r}' \neq \mathbf{r} \\ \text{lattice}}} \frac{l_a^3}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} \cdot \frac{3\mathbf{u}[\mathbf{E}_L(\mathbf{r}') \times \mathbf{u}] - \mathbf{E}_L(\mathbf{r}')}{1 + |\mathbf{E}_L(\mathbf{r}')|^2 [E_{sat}^2 (1 + \delta^2)]}, \quad (2.49)$$

где безразмерный коэффициент связи между атомами

$$Q = \frac{4|d_a|^2 T}{\epsilon \hbar l_a^3 (\delta + i)} \quad (2.50)$$

характеризует силу дипольного взаимодействия; он зависит от времени поперечной релаксации  $T = 2/\Gamma$  двухуровневого атома с однородной шириной  $\Gamma$  спектральной линии, времени его продольной релаксации (времени жизни в возбуждённом состоянии)  $\tau$  и диэлектричес-

кой проницаемости  $\varepsilon$  среды из резонансных атомов,  $\mathbf{u}$  – единичный вектор вдоль направления  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$ ,  $\delta = T(\omega - \omega_0)$  – безразмерная отстройка частоты лазерной волны  $\omega$  от частоты атомного резонанса  $\omega_0$ ,

$E_{sat}^2 = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{|d_a|^2 \tau T}$  – интенсивность насыщения двухуровневой системы.

Вводя для каждой поляризации  $p = \perp, \parallel$  безразмерные величины  $E_n = [E_L(\mathbf{r}) / E_{in}]_p$ , запишем уравнение (2.49) для каждой из поляризаций в виде

$$E_n - \frac{\delta_R}{2(\delta + i)} \sum_{\substack{j \neq n \\ \text{chain}}} \frac{E_j}{S |j - n|^3} = 1, \quad (2.51)$$

здесь  $1 \leq n, j \leq N$ , величина

$$\delta_R = -4 S F_p \frac{|d_a|^2 T}{\varepsilon \hbar l_a^3}, \quad (2.52)$$

суммирование производится по всем атомам цепочки, в результате чего появляется коэффициент  $S = \sum_{j=1}^{\infty} j^{-3} \approx 1,202$ , коэффициент  $F_p$  определяется поляризацией:  $F_{\perp} = -1/2$  и  $F_{\parallel} = 1$ .

При  $N \rightarrow \infty$  решение уравнения (2.51) принимает вид суммы пространственно однородного “лоренцевского” поля

$$E_{\infty} = \frac{\delta + i}{\delta - \delta_R + i} \quad (2.53)$$

и волновых гармоник  $\Delta E \propto \exp(\pm i k n)$ . Волновое число осциллирующей составляющей определяется формулой

$$k = \frac{2\pi l_a}{\Lambda}, \quad (2.54)$$

где длина волны  $\Lambda$ , как правило, меньше длины волны падающего света. Здесь просматривается некоторая аналогия с теорией фононов, хотя происходят не механические колебания атомных ядер, а возбуждения связанных электронов.

Если частота лазера совпадает с частотой атомного резонанса, то параметр  $\delta = 0$ . В этом случае при наличии сильного дипольного взаимодействия ( $|\delta_R| \gg 1$ ) “лоренцевская” составляющая подавляется, поле вытесняется из системы и возникают осциллирующие решения при частотных отстройках из диапазона  $-3/4 < \delta / \delta_R < 1$ . Силу дипольного взаи-

модействия можно охарактеризовать частотой Раби

$$\Omega_R = \frac{\delta_R}{T}, \quad (2.55)$$

которая практически определяет положение частоты резонанса Л. Лоренца относительно частоты атомного перехода. Она задаёт ширину полосы энергетического спектра, в которой могут существовать локситоны (при значениях  $|\delta_R| \gg 1$  локситонная зона обладает шириной  $\sim 2\hbar|\Omega_R| \gg \hbar\Gamma$ ). На границе локситонной зоны вблизи лоренцевского резонанса (при  $\delta \approx \delta_R$ ) возникают “длинноволновые” локситоны, для которых

$$k_{LW} \approx \sqrt{1 - \frac{\delta^2}{\delta_R^2}}, \quad \Lambda_{LW} = \frac{2\pi l_a}{k_{LW}} \ll \lambda_{in}. \quad (2.56)$$

На противоположной границе локситонной зоны возникают “коротковолновые” локситоны, определяемые неравенствами

$$k_{SW} \geq \pi, \quad \Lambda_{LW} \geq 2l_a. \quad (2.57)$$

Локситоны (2.57) наиболее близки к тем коротковолновым осцилляциям, которые могут существовать в дискретной среде. По аналогии с фононами “длинноволновые” локситоны можно называть акустическими, а “коротковолновые” локситоны – оптическими квазичастицами. Кроме того, при наличии в среде статических наведённых электрических и статических магнитных диполей наиболее “длинноволновые” локситоны напоминают ферромагнетик, а наиболее “коротковолновые” – антиферромагнетик.

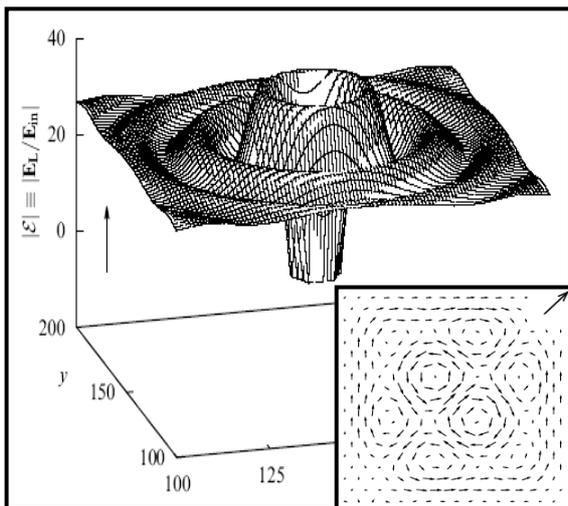


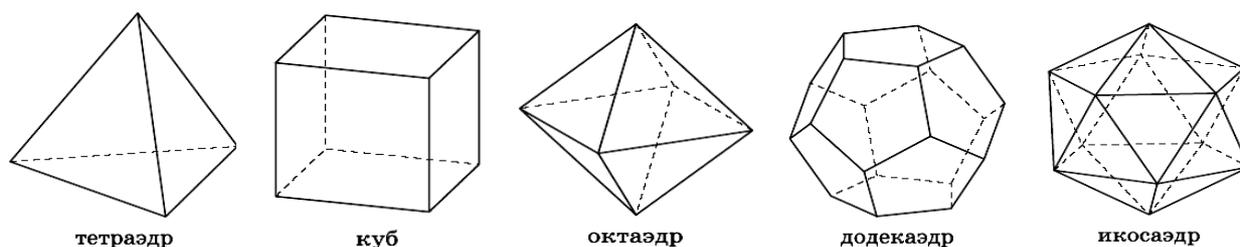
Рис. 2.9. Образование 2D-мерного локситона в приближении 6 ближайших соседей.

Аналогичное исследование возбуждений связанных электронов в 2D-мерных диэлектрических системах упорядоченных атомов приводит к картине, показанной на рис. 2.9 (в приближении ближайших 6 соседей (“ближнего кольца”)). Интерференция локситонов порождает множество дипольных структур и страт. На вставке рис. 2.9 показана одна из векторных структур, образованных наведёнными диполями.

## 2.4. Нанокластеры

*Кластерами* (от англ. “cluster” – скопление, гроздь) называют объединения из небольшого числа частиц (порядка  $10^3 \dots 10^5$  атомов или молекул). Свойства кластеров существенно отличаются от характеристик макрообъектов, для которых физико-химические свойства либо не зависят от геометрических размеров (например, температуры плавления и замерзания), либо пропорциональны объёму (например, теплоёмкость). Экспериментально установлено, что кластер плавится при более низкой температуре, чем макрокристалл из тех же атомов, причём температура плавления не совпадает с температурой замерзания. Теплоёмкость нанокластера при определённых условиях может принимать отрицательные значения, так как поглощение некоторого количества тепла приводит к снижению его температуры за счёт изменения структуры. Нанокластеры металлов в зависимости от размера объединения атомов имеют разные виды зон проводимости: диэлектрическую, полупроводниковую или металлическую. Особенности в поведении физико-химических характеристик связаны с тем, что активную роль в их формировании принимают поверхностные частицы кластера.

Самоорганизация частиц в кластере приводит к их плотной упаковке в малой пространственной области с образованием правильных многогранников (рис. 2.10).



**Рис. 2.10.** Правильные многогранники с числом плоскостей  $N = 3, 6, 8, 12, 20$ .

Для правильных многогранников, которые имеют  $V$  вершин,  $G$  граней и  $R$  рёбер, выполняется *соотношение связи Эйлера* (табл. 2.1):

$$V + G - R = 2. \quad (2.58)$$

Соотношение (2.58) полностью совпадает с *правилом фаз Гиббса* в термодинамике: если система состоит из  $f$  сосуществующих фаз, содержит

Таблица 2.1.

Правильные многогранники и правило Эйлера.

Название	Вершины ( $V$ )	Грани ( $G$ )	Рёбра ( $R$ )	$V+G-R=2$
Тетраэдр	4	4 (тетра)	6	2
Октаэдр	6	8 (окто)	12	2
Гексаэдр (куб)	8	6 (гекса)	12	2
Икосаэдр	12	20 (икоси)	30	2
Додекаэдр	20	12 (додека)	30	2

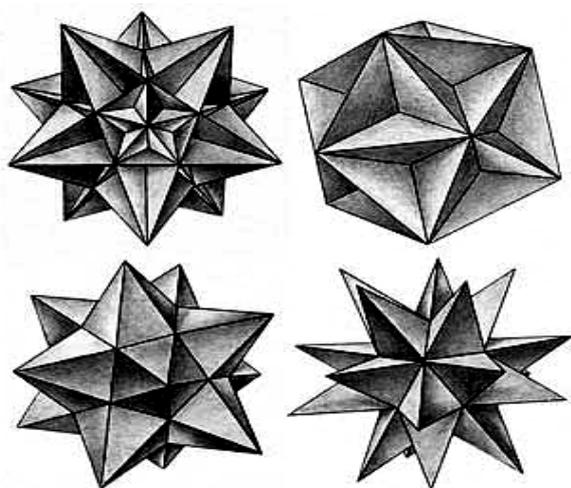


Рис. 2.11. Игольчатые тела Кеплера и Пуансо.

$k$  компонентов и состояние системы описывается  $p$  степенями свободы (независимыми переменными), то указанные величины связаны между собой равенством

$$p + f - k = 2. \quad (2.59)$$

Продолжение граней правильного или полуправильного многогранника до их самопересечения приводит к невыпуклым многогранникам И. Кеплера (1571-1630) и Л. Пуансо (1777-1859) с элементами в виде звёзд (рис. 2.11). Такие геометрические фигуры также на-

блюдаются при экспериментальном изучении кластеров, несмотря на то, что ось симметрии пятого порядка запрещена кристаллографической теорией. Например, схема образования пентагональных (“пента” – означает “пять”) кристаллов при электроосаждении металлов следующая:

- 3D-мерный кластер с икосаэдрическим (декаэдрическим) строением переходит в некристаллический сферический островок роста;
- островок роста порождает микрокристаллы с *дисклинациями* (образования, возникающие при зернограничном проскальзывании);
- микрокристаллы преобразуются в кристаллиты с пентагональной симметрией (*пентакристаллиты*, рис. 2.12а);
- пентакристаллиты (с поперечным размером от **100 нм** до **300 мкм**) входят в состав покрытий, плёнок и массивных материалов в виде конусов, стержней, дисков, призм и звёздчатых многогранников (рис. 2.12б).

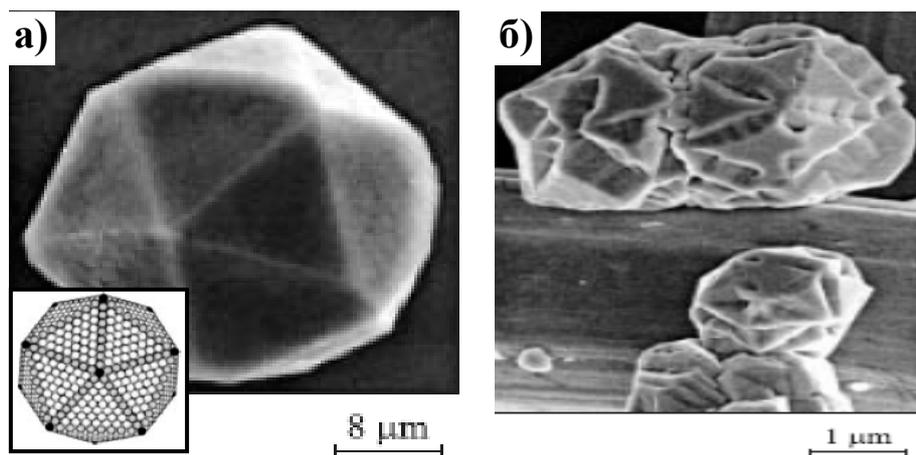


Рис. 2.12. Пентакристаллит (а) (на вставке показано его строение) и звёздчатые многогранники (б).

Пентакристаллиты обладают целым рядом *уникальных* свойств:

- отсутствует *дальний порядок*;
- содержат *дисклинации* и *двойниковые границы раздела* (планарные или **2D**-мерные нарушения кристаллической решётки);
- нарушено трансляционное скольжение *дислокаций* (**1D**-мерный дефект);
- ярко выражены текстура и анизотропия свойств;
- повышенная каталитическая активность.

Правильные многогранники возникают и при плотной упаковке пространства шарами в *конструкциях Фуллера* (рис. 2.13).

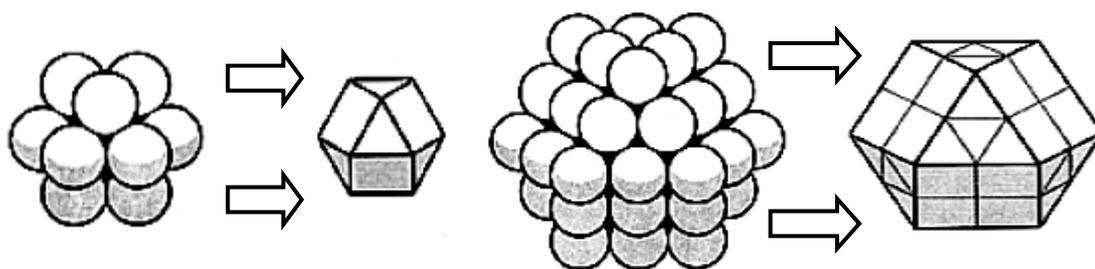


Рис. 2.13. Упаковка пространства шарами по Б. Фуллеру.

Если упаковка частиц осуществляется в икосаэдр, то число атомов в оболочке стабильного кластера, окружающей центральный атом, вычисляют по формуле:

$$N_k = 10 \cdot k^2 + 2, \quad (2.60)$$

где  $k$  – номер оболочки. Общее число частиц в кластере  $N(k) = N_k + 1$ .

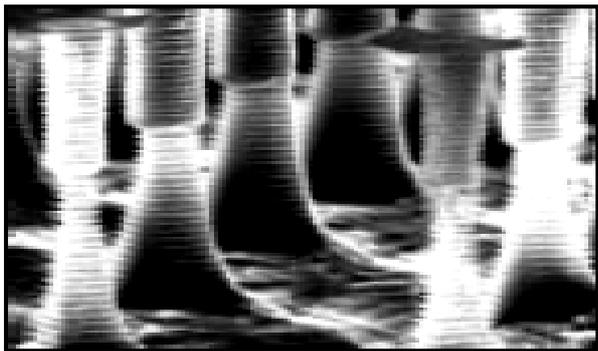
При  $k=1$  имеем  $N(1)=13$  частиц;  $k=2 - 55$ ;  $k=3 - 147$ ;  $k=4 - 309$ ;  $k=5 - 567$  и т.д. Числа **13, 55, 147, 309, 567, ...** называют *магическими*. При упаковке в додекаэдр магические числа равны **7, 29, 66, 118, 185, ...**. Отметим, что при упаковке в додекаэдр разница между числом частиц в каждой последующей и предыдущей оболочках для случая  $k \geq 2$  равно одному и тому же числу **15** (22, 37, 52, 67, ...). Магические числа  $n$  связаны с числом полностью заполненных оболочек  $N$  формулами:

$$\text{икосаэдр} - n = \frac{10 N^3 - 15 N^2 + 11 N - 3}{3}; \quad (2.61)$$

$$\text{додекаэдр} - n = \frac{N(15 N - 1)}{2}. \quad (2.62)$$

Решётка, составленная из *квантовых ям, нитей* или *точек*, называется *сверхрешёткой*. Квантовые ямы, волокна (нити), точки, анти-точки, сверхрешётки, квантовые микрорезонаторы, фотонные кристаллы, дельта-легированные структуры, фуллерены, нанокластеры, наноконтакты, нанотрубки и пористые материалы объединяются под общим названием *гетероструктуры*. Приведенное определение отличается от понятия, принятого в теории полупроводников, где под *гетероструктурой* понимается контакт двух химически различных материалов, параметры решётки которых близки по величине. Это приводит к тому, что решётка одного материала переходит в решётку другого материала без существенного нарушения периодичности. На границе контакта возникает гетеропереход, который связан со скачкообразным изменением характеристик наноматериала: эффективной массы электрона, ширины запрещённой зоны и других. В *гетероструктурах* нанодиапазона возникают квантовые состояния: размерно-квантованные состояния свободных носителей и экситонов; подзоны и минизоны; размерно-квантованные оптические, акустические и интерфейсные фононы; двумерный магнитный полярон; композитные фермионы и краевые состояния в *квантовом эффекте Э. Холла* и другие.

*Сверхрешётки* используют при создании миниатюрных источников света, которые преобразуют ультрафиолетовое излучение в видимый свет с коэффициентом полезного действия до **55 %**. Это позволяет создавать светодиоды с разным цветом излучения. С помощью *сверхрешёток* осуществляют управление движением отдельного электрона, что позволит в перспективе создавать наноприборы с малым энергопотреб-



**Рис. 2.14.** Микролазеры, полученные методом ионного травления.

лением. На рис. 2.14 представлена микрофотография миниатюрных лазеров фирмы *Bell Communications Research* (Ред-Бэнке, Нью-Джерси) в виде столбиков (из 30 слоёв галлия и 30 слоёв арсенида алюминия, диаметром *1 мкм* и высотой  $\sim 6$  *мкм*). Столбики были получены путём вытравливания ионными пучками исходной пластины со *сверхрешётками*.

Гетероструктуры являются перспективными компонентами для создания наномеханизмов, наносит, миниатюрных датчиков (например, сенсоров для измерения давления), светодиодов, оптических переключателей, полевых транзисторов и т.д. Например, *помещение во внутрь (допирование)* фуллеренов ионов металлов (калия **K**, натрия **Na** или рубидия **Rb**) может привести к возникновению сверхпроводящих структур и созданию полевых транзисторов нового поколения.

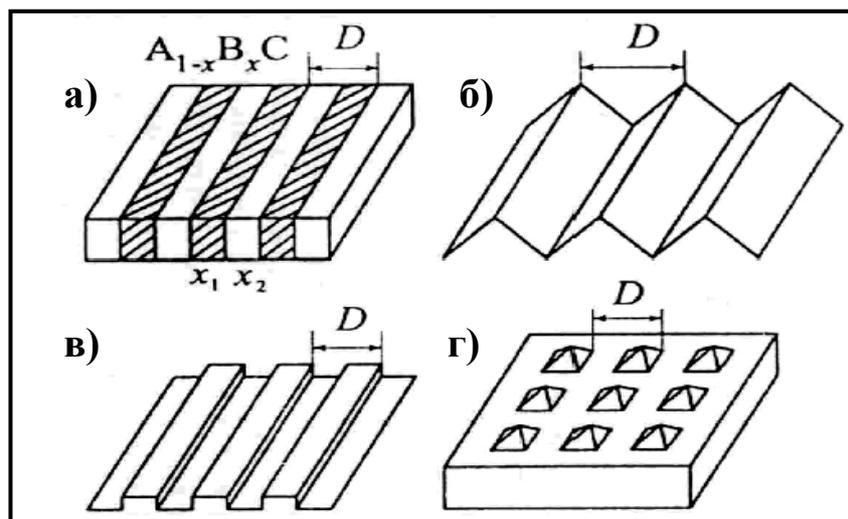
Техническое использование нанокластеров сдерживается их повышенной чувствительностью к структурным превращениям (изменению давления или температуры), вариациями их физико-химических свойств в зависимости от состояния окружающей среды (например, добавление одного электрона к кластеру изменяет электропроводность и электроёмкость кластера) и склонностью к *самоорганизации*, которая бывает *нежелательной и полезной*.

## 2.5. Самоорганизация и фракталы

*Полезная самоорганизация* нанокластеров приводит к возникновению стабильных и упорядоченных структур, которые подразделяются на четыре группы (рис. 2.15):

- а)** наноструктуры с периодической модуляцией твёрдых растворов полупроводников;
- б)** периодически фасетированные поверхности;
- в)** периодические структуры плоских поверхностных доменов;
- г)** упорядоченные структуры **3D**-мерных островков на подложке.

Возникновение решёточных наноструктур обусловлено следующими физическими обстоятельствами:



**Рис. 2.15.** Самоорганизующиеся периодические структуры (период равен  $D$ ).

**а)** неустойчивость однородного твёрдого раствора относительно *спино-дальнего распада*, так как величина его свободной энергии превышает величину свободной энергии раствора с неоднородным составом (возникает слоистая структура, рис. 2.15а).

**б)** зависимость поверхностной свободной энергии от ориентации (возникает спонтанное периодическое фасетирование поверхности кристалла, рис. 2.15б). Поверхность самопроизвольно трансформируется в систему гребней и впадин с понижением своей свободной поверхности до минимума, который достигается при расстоянии  $D$  между гребнями. Периодически фасетированные поверхности являются матрицами для производства нановолокон.

**в)** сосуществование различных фаз или возникновение островков монослойной высоты на поверхности материала (рис. 2.15в). На границах поверхностных доменов возникают упругие силы, а полная энергия упорядочения достигает минимума при значении периода, равного  $D$ .

**г)** когерентно-напряжённое состояние квантовых точек (островков, рис. 2.15г). Равновесное состояние достигается при обмене частицами вещества между квантовыми точками. При отрицательном значении поверхностной энергии образования островка возможно существование сверхрешётки с оптимальным периодом  $D$ .

*Самоорганизация* возникает в открытых, неравновесных, нелинейных системах, в которых наблюдается диссипация энергии, обмен веществом и энтропией с внешней средой. При достижении управляющими параметрами критических значений система переходит в новое состояние с иной структурой. Постоянный приток извне энергии, вещества и

информации (*негэнтропии*) приводит к возникновению неравновесных стационарных состояний и возможности самостоятельной реорганизации открытой системы. Вследствие её нелинейности и диссипативности спонтанно происходит переход от хаоса к порядку, возникают новые организационные уровни материи. Нелинейность системы способствует созданию и поддержанию в окружающей среде необходимых для существования системы условий.

При формировании нанобъектов внешнее воздействие направлено на все частицы кластера, т.е. создание определённых внешних условий заставляет атомы собираться в требуемые структуры. К упорядочивающимся структурам относятся *кластеры*, *агрегаты* и *фрактальные фигуры*, которые возникают при технологических приёмах получения наноматериалов.

Некоторые технологические приёмы получения наноматериалов связаны с осаждением частиц на подложки или распылением вещества. Протекающие при этом физические процессы приводят к образованию *моно- и мультифрактальных кластеров*. Интенсивная диссипация вещества и энергии довольно трудно поддаётся масштабированию, так как эти процессы сопровождаются случайными флуктуациями и стохастическими процессами. Описание случайных элементов (совокупность *неоднородных монофракталов*), согласно их природе, требует конечного (а иногда и бесконечного) множества геометрических фигур с разными масштабными коэффициентами. Смесь *неоднородных монофракталов* порождает сложные множества, отображающие либо моментальное состояние динамической системы, либо геометрию неупорядоченной среды.

*Мультифракталами* называются самоподобные фигуры, составленные из различающихся по своим свойствам частей, каждая из которых характеризуется своей *размерностью  $\Phi$* . Хаусдорфа-А.С. Безиковича. *Мультифракталы* обладают следующими свойствами: в отличие от регулярных фракталов они неоднородны, т.е. составлены из несоразмерных структур; они характеризуются спектром *размерностей  $\Phi$* . Хаусдорфа-А.С. Безиковича; помимо геометрических параметров они обладают статистическими характеристиками.

“Население” наугад выбранного монофрактала будет переменным ввиду роста кластера, поэтому количество частиц внутри любой области можно только предсказать, но не предвидеть. Рассмотрим пошаговый рост кластера. Если обозначить через  $p_i$  вероятность попадания частицы

в монофрактал с объёмом  $V_i$ , то на первом шаге из  $N$  исходных частиц в монофрактал с объёмом  $V_1$  попадёт  $p_1 N$  частиц. На втором шаге частицы будут перераспределяться между аналогичными областями, “заселённость” которых составит  $p_1^2 N$ ,  $p_1 p_2 N$ ,  $p_1 p_3 N$ , ... На третьем шаге эти величины будут равны  $p_1^3 N$ ,  $2 p_1^2 p_2 N$ ,  $2 p_1^2 p_3 N$ ,  $p_1 p_2^2 N$ ,  $2 p_1 p_2 p_3 N$ ,  $p_1 p_3^2 N$ , ... Отсюда видно, что “заселённость” области  $i$  изменяется с каждым шагом. Рассмотрим общую картину этого явления.

Покроем изучаемую область сеткой кубов со случайно выбранной стороной  $\varepsilon$ , которая значительно меньше максимального линейного размера наудачу выбранного кластера. Очевидно, что общее число ячеек  $n(\varepsilon)$  зависит от размера  $\varepsilon$  ячейки покрытия. Обозначим через  $n_i(\varepsilon)$  количество ячеек, в которой находится  $i$  частиц (в дальнейшем считаем, что все ячейки заняты хотя бы одной частицей). Вероятность того, что в наугад выбранной ячейке будет находиться  $i$  частиц, равна

$$p_i(\varepsilon) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i(\varepsilon)}{N}, \quad (2.63)$$

и она определяет относительную “заселённость” выбранной ячейки. Вероятности  $p_i(\varepsilon)$  должны удовлетворять стандартному условию нормировки, принятому в теории вероятностей:

$$\sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i(\varepsilon) = 1. \quad (2.64)$$

Однако рост кластеров сопровождается не только его *самоорганизацией*, но и возникновением большого количества пор, т.е. не все ячейки оказываются заполненными хотя бы одной частицей. Наличие пустых ячеек приводит к невыполнимости равенства (2.64).

Обобщённое выражение для статистической суммы  $Z(\varepsilon, q)$  зависит не только от геометрического размера ячейки, но и от показателя степени  $q$  (“деформации”) значения вероятности  $p_i(\varepsilon)$ :

$$Z(\varepsilon, q) = \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i^q(\varepsilon). \quad (2.65)$$

Введём в рассмотрение скейлинговую экспоненту

$$\tau(q) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln Z(\varepsilon, q)}{\ln \varepsilon}, \quad (2.66)$$

тогда обобщённая размерность, согласно *А. Реньи* (1921-1970), определяется формулой

$$D(q) = \frac{\tau(q)}{q-1}. \quad (2.67)$$

Если размерность (2.67) не зависит от параметра  $q$  ( $D(q) = D$ ), то геометрическая фигура является неоднородным монофракталом, в противном случае она – мультифрактал. Из соотношения (2.66) следует показательный закон зависимости обобщённой статистической суммы  $Z(\varepsilon, q)$  от скейлинговой экспоненты:

$$Z(\varepsilon, q) = \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i^q(\varepsilon) \approx \varepsilon^{\tau(q)}. \quad (2.68)$$

В случае регулярного (однородного) фрактала количество частиц в каждой ячейке одинаково и равно

$$n_i(\varepsilon) = \frac{N}{n(\varepsilon)}. \quad (2.69)$$

Следовательно, вероятность того, что наугад выбрана ячейка с числом частиц  $i$ , одинакова для всех ячеек и равна по формуле (2.63)  $p_i(\varepsilon) = 1/n(\varepsilon)$ . По формуле (2.68) обобщённая статистическая сумма

$$Z(\varepsilon, q) = \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i^q(\varepsilon) = \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} \frac{1}{n^q(\varepsilon)} = n(\varepsilon) \frac{1}{n^q(\varepsilon)} = n^{1-q}(\varepsilon). \quad (2.70)$$

При достаточно малом значении линейного размера  $\varepsilon$  ячейки общее число ячеек по  $\Phi$ . Хаусдорфу-А.С. Безиковичу равно

$$n(\varepsilon) \approx \varepsilon^{-D}, \quad (2.71)$$

следовательно, обобщённая статистическая сумма (2.70) определяется равенством

$$Z(\varepsilon, q) \approx \varepsilon^{D(q-1)}. \quad (2.72)$$

Сравнение формул (2.72) и (2.68) позволяет определить фрактальную размерность равенством (2.67). Для однородного монофрактала скейлинговая экспонента зависит от показателя “деформации” вероятностей по линейному закону. Нелинейная зависимость приводит к спектру размерностей и, как следствие, к возникновению многомасштабного фрактального объекта.

Параметр  $q$  принадлежит множеству действительных чисел. Поэтому при стремлении  $q \rightarrow -\infty$  основной вклад в статистическую сумму дают разреженные ячейки с малыми вероятностями их заполнения. Если  $q \rightarrow +\infty$ , то вид статистической суммы определяют ячейки с большой “заселённостью” и высокими значениями вероятностей обнаружения таких ячеек. Отсюда следует следующий вывод: *размерность А. Реньи*

характеризует плотность заполнения ячеек (неоднородность распределения частиц по мультифракталу).

Рассмотрим физический смысл обобщённой размерности  $A$ . Реньи. При значении параметра  $q = 0$  размерность  $A$ . Реньи постоянна и равна  $D(0) = D_0$ , при этом обобщённая статистическая сумма

$$Z(\varepsilon, 0) = n(\varepsilon) \approx \varepsilon^{\tau(0)} = \varepsilon^{-D_0}. \quad (2.73)$$

Из формулы (2.73) следует, что размерность  $\Phi$ . Хаусдорфа-А.С. Бези-ковича  $D_0$  однородного монофрактала является грубым параметром для мультифрактала.

При значении параметра  $q=1$  получим, что  $Z(\varepsilon, 1)=1$ , а скейлинговая экспонента  $\tau(1) = 0$ . Подстановка этого значения в формулу (2.67) приводит к неопределённости  $\left[ \frac{0}{0} \right]$ . Для раскрытия неопределённости преобразуем обобщённую статистическую сумму к виду

$$Z(\varepsilon, q) = \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i^q(\varepsilon) = \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i p_i^{q-1} = \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i e^{\ln p_i^{q-1}} = \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i e^{(q-1) \ln p_i}. \quad (2.74)$$

Так как  $q \rightarrow 1$ , то показатель экспоненты является малой величиной, поэтому её можно разложить в ряд Дж. Тейлора ( $e^x \approx 1 + x$ ):

$$e^{(q-1) \ln p_i} \approx 1 + (q-1) \ln p_i. \quad (2.75)$$

Подстановка (2.75) в (2.74) с учётом (2.64) приводит к следующему выражению для обобщённой статистической суммы

$$Z(\varepsilon, q) \approx 1 + (q-1) \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i(\varepsilon) \ln p_i(\varepsilon). \quad (2.76)$$

Выражение

$$S(\varepsilon) = - \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i(\varepsilon) \ln p_i(\varepsilon) \quad (2.77)$$

называется в математике *энтропией* фрактальной фигуры, а в физике – *безразмерной конфигурационной энтропией*.

Скейлинговая экспонента по формуле (2.66) с учётом соотношения  $\ln(1-x) \approx -x$  приводится к виду

$$\tau(1) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln Z(\varepsilon, 1)}{\ln \varepsilon} = - (q-1) \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{S(\varepsilon)}{\varepsilon}, \quad (2.78)$$

а размерность

$$D(1) = \frac{\tau(1)}{q-1} = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{S(\varepsilon)}{\varepsilon}. \quad (2.79)$$

В силу того, что энтропия является мерой хаоса или недостатка информации о расположении ячейки с  $i$  частицами, то равенство (2.79) определяет информацию, необходимую для фиксирования местоположения наудачу выбранной ячейки. Поэтому размерность (2.79) называется *информационной*.

Вычислим размерность  $D(2)$ , которая задаётся равенством

$$D(2) = \tau(2) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln \left( \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i^2 \right)}{\ln \varepsilon} \quad (2.80)$$

и тесно связана с корреляционной функцией

$$K(\varepsilon) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{k,l}^N \theta(\varepsilon - |\bar{r}_k - \bar{r}_l|)}{N^2}, \quad (2.81)$$

где суммирование проводится по всем парам точек мультифрактала с радиус-векторами  $\bar{r}_k$  и  $\bar{r}_l$ ,  $\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases}$  – функция *О. Хевисайда* (1850-1925). Исходя из определения *функции О. Хевисайда*, находим, что суммирование в формуле (2.81) ведётся по всем парам точек, расстояние между которыми не менее линейного размера ячейки  $\varepsilon$ . Эта сумма, поделённая на  $N^2$ , определяет вероятность обнаружения таких точек в мультифрактале.

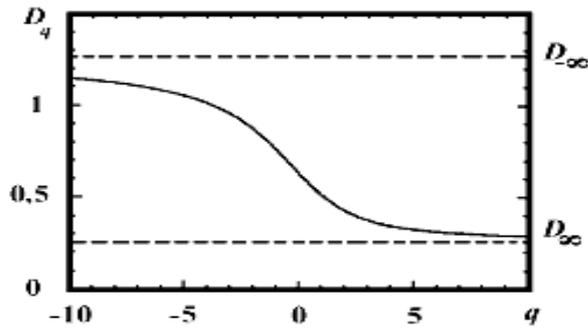
С другой стороны, эту вероятность можно найти следующим образом: величина  $p_i^2$  определяет вероятность попадания в ячейку  $i$  двух точек, а сумма таких вероятностей – задаёт вероятность того, что две произвольно выбранные точки фрактала лежат в одной ячейке. Следовательно, корреляционный интеграл приближённо равен

$$K(\varepsilon) \approx Z(\varepsilon, 2) = \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i^2(\varepsilon) \approx \varepsilon^{-D(2)}. \quad (2.82)$$

Отсюда найдём, что

$$D(2) = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln K(\varepsilon)}{\ln \varepsilon}. \quad (2.83)$$

Размерность (2.83) называется *корреляционной*.



**Рис. 2.16.** Зависимость размерности Реньи от параметра “деформации” вероятности.

Общим свойством размерности  $A$ . Реньи является её монотонное убывание с ростом значения параметра  $q$ , следовательно, максимального значения функция  $D(q)$  достигает при  $q \rightarrow -\infty$ , а минимального – при  $q \rightarrow +\infty$  (рис. 2.16). Для однородных фракталов соотношение (2.71) приводит к выражению

$$p_i(\varepsilon) \approx \varepsilon^{D_0}. \quad (2.84)$$

В общем случае количество ячеек определённого сорта зависит от их размера по степенному закону, что приводит к аналогичной зависимости для вероятностей обнаружения ячеек в мультифрактале

$$p_i(\varepsilon) \approx \varepsilon^{\alpha_i}, \quad (2.85)$$

где показатель степени  $\alpha_i$  называется *экспонентой сингулярности* (или *показателем Р. Лишица (1832-1903)-О. Гёльдера (1859-1937)*). Формула (2.85) показывает: чем меньше экспонента сингулярности, тем бóльшую по величине особенность имеет  $p_i(\varepsilon)$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

## 2.6. Функция спектра сингулярностей

Для мультифракталов типичной ситуацией является изменение параметра сингулярности в некотором конечном интервале от  $\alpha_{\min}$  до  $\alpha_{\max}$ . Эти *показатели Р. Лишица-О. Гёльдера* можно вычислить по формулам

$$\alpha_{\min} = \left. \frac{d\tau(q)}{dq} \right|_{q \rightarrow +\infty} = D(+\infty) \quad \text{и} \quad \alpha_{\max} = \left. \frac{d\tau(q)}{dq} \right|_{q \rightarrow -\infty} = D(-\infty), \quad (2.86)$$

соответственно. Им соответствуют малые  $p_{i \min}$  и большие  $p_{i \max}$  вероятности заполнения наудачу выбранной ячейки. Изменение параметра  $\alpha_i$  ставит вопрос о законе распределения вероятностей попадания его значения в тот или иной наперёд заданный интервал.

Число ячеек, имеющих в интервале от  $\alpha$  до  $\alpha+d\alpha$  один и тот же

показатель сингулярности  $\alpha_i$ , обозначим через  $n(\alpha)d\alpha$ . Плотность вероятности  $n(\alpha)$  определим в соответствии с формулой (2.71) в виде

$$n(\alpha) \approx \varepsilon^{-f(\alpha)}, \quad (2.87)$$

где функция  $f(\alpha)$  задаёт размерность некоторого фрактального подмножества данного мультифрактала. Размерность этого подмножества всегда меньше или равна размерности самого множества. Таким образом, функция  $f(\alpha)$  описывает спектр размерностей однородных подмножеств, на которые можно разбить исходное множество, представляющее мультифрактал.

Каждому однородному фракталу принадлежит только часть из общего числа ячеек  $n(\varepsilon)$ , поэтому при суммировании по подмножеству условие нормировки вероятностей (2.64) не выполняется (очевидно, что их сумма меньше единицы). Следовательно, для всех значений  $\alpha$  выполняется неравенство

$$f(\alpha) \leq \alpha, \quad (2.88)$$

знак равенства имеет место для однородных фракталов. Вычисление обобщённой статистической суммы по формуле (2.65) с заменой суммирования по  $i$  на интегрирование по  $\alpha$  приводит к формуле

$$Z(\varepsilon, q) = \sum_{i=1}^{n(\varepsilon)} p_i^q(\varepsilon) \approx \int n(\alpha) \varepsilon^{q\alpha} d\alpha \approx \int \varepsilon^{q\alpha - f(\alpha)} d\alpha. \quad (2.89)$$

В силу малости величины  $\varepsilon$  обобщённую статистическую сумму можно оценить функцией вида

$$Z(\varepsilon, q) \approx \varepsilon^{q\alpha(q) - f(\alpha(q))} = \varepsilon^{\tau(q)}, \quad (2.90)$$

при выполнении равенства

$$q = \frac{df(\alpha)}{d\alpha}. \quad (2.91)$$

Тогда обобщённая фрактальная размерность (2.67) определяется соотношением

$$D(q) = \frac{\tau(q)}{q-1} = \frac{q\alpha(q) - f(\alpha(q))}{q-1}. \quad (2.92)$$

Знание зависимости  $D(q)$  с учётом формулы (2.91) позволяет найти параметрическую функцию  $\alpha(q)$  по формуле

$$\alpha(q) = \frac{d}{dq} [D(q)(q-1)] = \frac{d\tau(q)}{dq}. \quad (2.93)$$

Следовательно, экспонента сингулярности задаётся выражением

$$f(\alpha) = \alpha \frac{d\tau(q)}{dq} - \tau(q), \quad (2.94)$$

которое является *преобразованием А. Лежандра*. Обратный переход задаётся формулами (2.91) и

$$\tau(q) = \alpha \frac{df(\alpha)}{d\alpha} - f(\alpha). \quad (2.95)$$

Отметим, что аналогичными равенствами связаны между собой характеристические функции в термодинамике, в частности, свободная энергия  $F$  и внутренняя энергия  $U$  для *закртой* системы с энтропией  $S$  при температуре  $T$

$$U = F + ST = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (2.96)$$

Другим примером является *замкнутая* механическая система, которая имеет *функцию Ж. Лагранжа* (1736-1813)  $L$  и движется со скоростью  $\dot{q}$ . Её полная энергия  $E$  сохраняется и задаётся формулой

$$E = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \dot{q} - L. \quad (2.97)$$

Аддитивность *лагранжиана* приводит к тому, что энергия совокупности замкнутых подсистем равна сумме их энергий. Данное свойство сохраняется и тогда, когда замкнутые подсистемы находятся в постоянном (не зависящем от времени) внешнем поле. Системы, для которых энергия сохраняется, называются *консервативными*.

В точке, которая отвечает однородному монофракталу, параметр  $\alpha(0)$  равен хаусдорфовой размерности  $\alpha(0) = D_0$ , а по формуле (2.92) экспонента сингулярности  $f(\alpha(0)) = D_0$ . Остальные размерности меньше этой величины, функция сингулярностей имеет в точке  $\alpha(0) = D_0$  максимум. Информационная размерность лежит на кривой  $f(\alpha(q))$  в точке, для которой выполняются равенства  $f(\alpha) = \alpha$  (*неподвижная точка*) и  $f'(\alpha) = 1$ . Для корреляционной размерности функция сингулярностей равна  $f(\alpha(2)) = 2\alpha(2) - D_2$ . Один из видов графика функции  $f(\alpha)$  *гиперболического класса универсальности* приведен на рис. 2.17. Отметим тот факт, что на концах интервала  $[\alpha_{\min}, \alpha_{\max}]$  другие функции  $f(\alpha)$  могут в нуль и не обращаться.

Иной способ получения вида обобщённой статистической суммы базируется на разбиении мультифрактала на  $K$  областей с размерами  $V_1$ ,

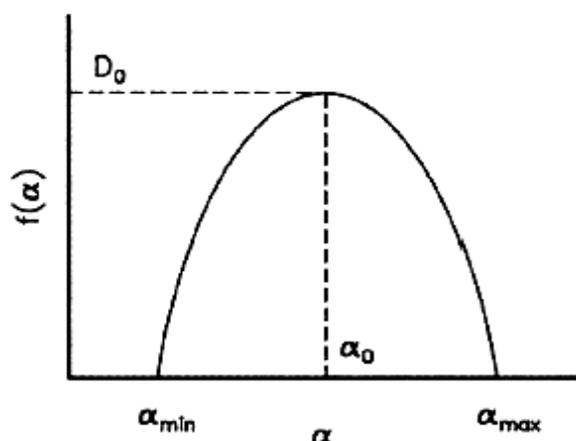


Рис. 2.17. Один из видов функции спектра сингулярностей.

Обобщённая статистическая сумма зависит от: параметра “деформации” вероятностей  $q$ ; скейлинговой экспоненты  $\tau(q)$ ; способа разбиения мультифрактала на области, т.е. вида последовательности  $\{V_k\}$ ; характерного линейного размера мультифрактала  $R$ . Она определяется формулой

$$Z(q, \tau, \{V_k\}, R) = \sum_{i=1}^K \frac{p_i^q}{R_i^\tau}. \quad (2.98)$$

Эта величина будет близка к единице при приближении параметра  $\tau$  к скейлинговой экспоненте  $\tau(q)$  (формула (2.66)). При выполнении равенств  $R_1 = R_2 = \dots = R_k = \varepsilon$  (2.98) приобретает вид уравнения (2.65).

Для рекурсивной процедуры разбиения, когда на каждом шаге возникает  $k$  новых областей и на шаге  $n$  их становится  $k^n$ , обобщённую статистическую сумму можно записать в виде

$$Z_n(q, \tau, \{V_k\}, R) = \left( \sum_{i=1}^k \frac{p_i^q}{R_i^\tau} \right)^n = (Z_1(q, \tau, \{V_k\}, R))^n. \quad (2.99)$$

В пределе бесконечно больших значений  $n$  обобщённая статистическая сумма (2.99) стремится или к нулю ( $Z_1(q, \tau, \{V_k\}, R) < 1$ ), или к бесконечности ( $Z_1(q, \tau, \{V_k\}, R) > 1$ ). Предел функции  $Z_n(q, \tau, \{V_k\}, R)$  будет равен единице при  $n \rightarrow \infty$  только в том случае, когда первая статистическая сумма

$$Z_1(q, \tau, \{V_k\}, R) = 1. \quad (2.100)$$

Равенство (2.100) является уравнением относительно скейлинговой экспоненты, поэтому функция  $Z_1(q, \tau, \{V_k\}, R)$  является генератором мультипликативного процесса разбиения неоднородного мультифрактала.

$V_2, \dots, V_k$ . Каждая область характеризуется своим значением меры  $p_k$  (вероятности обнаружения) и находится внутри “сферы” с радиусом  $R_k$ . Значения радиусов  $R_k$  ограничены сверху радиусом “сферы”  $R$ , внутри которой располагается мультифрактал ( $R_k \leq R$ ).

Мультифрактальные кластеры образуются при электроосаждении металлов из растворов и ограниченной диффузией агрегации (для плоского случая  $D = 1,71$ , а в пространстве  $D = 2,5$ ). Например, в плоскости растут кластеры листка цинка ( $D \approx 1,63$ ) и коллоидного золота ( $D \approx 1,7... 1,79$ ); в  $3D$ -мерном пространстве растут кластеры протеинов иммуноглобулина типа IgG ( $D \approx 2,56$ ), меди ( $D \approx 2,43$ ) и т.д. Физические процессы, в результате которых возникают фрактальные кластеры, описываются уравнением П. Лапласа (1749-1827) для концентрации частиц, давления или температуры.

## 2.7. Уравнение Лапласа и фрактальные кластеры

*Дендритное* состояние материи (случайные блуждания частиц) возникает при электрическом пробое (описывается уравнением П. Лапласа для потенциала электрического поля  $\Delta \varphi = 0$ ); при осаждении металла на подложку ( $\Delta c = 0$ ,  $c$  – концентрация частиц); вытеснении жидкости из пористого объёма на поверхность раздела ( $\Delta p = 0$ ,  $p$  – давление) и других физических процессах. В квантовой механике уравнение П. Лапласа

$$\Delta f(x, y, z) = 0, \quad (2.101)$$

описывает поведение угловой составляющей волновой функции атома в радиальном потенциальном поле.

Уравнение П. Лапласа является следствием дифференциальных законов сохранения физической величины для её стационарного распределения в пространстве ( $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ ) при отсутствии стоков и источников

( $\sigma_f = 0$ ) в однородной и гомогенной среде ( $\mathbf{J}_f = -\gamma \nabla f$ ,  $\gamma = const$ ):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_f = \sigma_f. \quad (2.102)$$

Например, локальный закон сохранения заряда имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j} = 0, \quad (2.103)$$

здесь  $\rho$  и  $\mathbf{j}$  – плотности заряда и тока, соответственно. По дифференциальному закону Г. Ома плотность тока  $\mathbf{j}$  связана с напряжённостью постоянного электрического поля  $\mathbf{E}$  линейным соотношением

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (2.104)$$

где  $\sigma = const$  – электропроводность среды. Электростатическое поле связано со своим потенциалом равенством:

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi. \quad (2.105)$$

Подстановка равенств (2.104) и (2.105) в (2.103) для стационарного распределения зарядов приводит к уравнению П. Лапласа (2.101).

Решение уравнения (2.101) будем искать методом Ж. Фурье (методом разделения переменных), представив его в виде

$$f(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z). \quad (2.106)$$

Из общей теории уравнений математической физики известно, что каждый из сомножителей в равенстве (2.106) может определять гармоническое решение (например,  $X(x) = e^{ik_x x}$ ,  $X(x) = e^{-ik_x x}$ ), другой – затухающее или нарастающее решение ( $Z(z) = e^{\kappa_z z}$ ,  $Z(z) = e^{-\kappa_z z}$ ), а третий – решение любого вида. Подстановка выражения (2.106) в уравнение (2.101) и разделение переменных (уравнение (2.101) делится на (2.106)) преобразует уравнение П. Лапласа к виду

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = 0. \quad (2.107)$$

Решение уравнения (2.107) может иметь вид

$$f(x, y, z) = \sin(k_x x) \cos(k_y y) sh(\kappa_z z), \quad (2.108)$$

при выполнении равенства

$$-k_x^2 - k_y^2 + \kappa_z^2 = 0. \quad (2.109)$$

В цилиндрической системе координат уравнение П. Лапласа (2.107) и решение (2.106) принимают вид

$$\frac{1}{\rho R} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial R}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2 \Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = 0, \quad (2.110)$$

$$f(\rho, \varphi, z) = R(\rho) \Phi(\varphi) Z(z). \quad (2.111)$$

Выбирая в качестве функции  $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$  гармоническую функцию, а в качестве  $Z(z) = sh(\kappa z)$  – затухающее (нарастающее) решение, получим для функции  $R(\rho)$  уравнение Ф. Бесселя:

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR}{d\rho} \right) + (\kappa^2 \rho^2 - m^2) R = 0. \quad (2.112)$$

Решениями уравнения (2.112) являются гармонические функции Ф. Бесселя  $R(\rho) = J_n(\kappa\rho)$ . Если выбрать оба решения  $\Phi(\varphi)$  и  $Z(z)$  в виде гармонических функций, то приходим к модифицированному уравнению Ф. Бесселя:

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dR}{d\rho} \right) - (\kappa^2 \rho^2 + m^2) R = 0, \quad (2.113)$$

решениями которого являются *модифицированные функции Ф. Бесселя*  $R(\rho) = K_n(\kappa\rho)$ . Производя замену  $u = \kappa\rho$ , запишем уравнение (2.113) в виде

$$u^2 \frac{d^2 J_n(u)}{du^2} + u \frac{dJ_n(u)}{du} + (u^2 - n^2) J_n(u) = 0. \quad (2.114)$$

*Функции Ф. Бесселя* могут представляться в виде бесконечного ряда

$$J_n(u) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!(k+n)!} \left( \frac{u}{2} \right)^{n+2k} \quad (2.115)$$

или интеграла ( $|\arg u| < \frac{\pi}{2}$ )

$$J_n(u) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos(n\theta - u \sin\theta) d\theta. \quad (2.116)$$

На рис. 2.18 показаны зависимости *функций Ф. Бесселя* от аргумента  $u$  и номера порядка  $n$ .

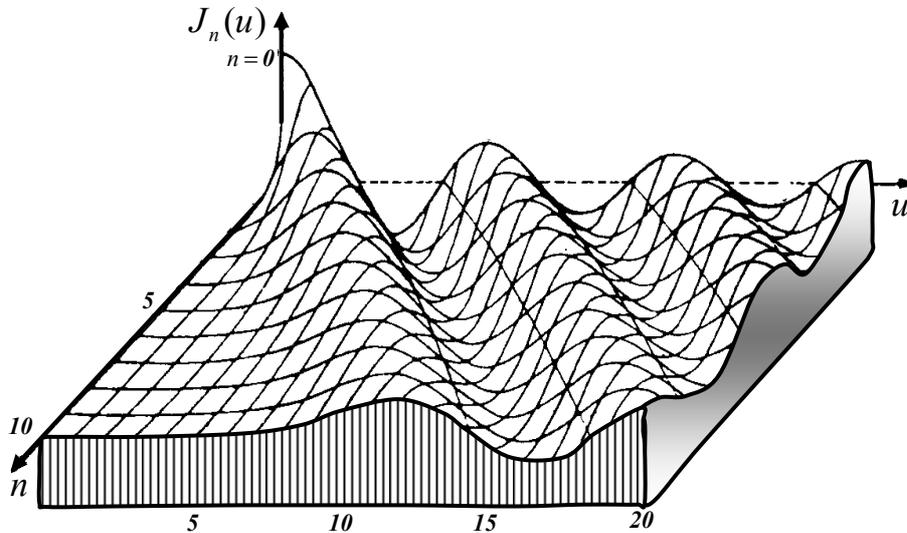


Рис. 2.18. Вид функций Бесселя  $J_n(z)$ .

*Уравнение П. Лапласа* описывает области, в которых происходит массовое разрушение связей в структурных элементах и образование случайных (мульти-)фрактальных конфигураций атомов (рис. 2.19). Новые объединения атомов образуют *древовидные (дендритные или ветвящиеся) структуры*. *Фрактальный кластер*, который возникает в результате случайных блужданий атомов и имеющий вид неупорядоченной

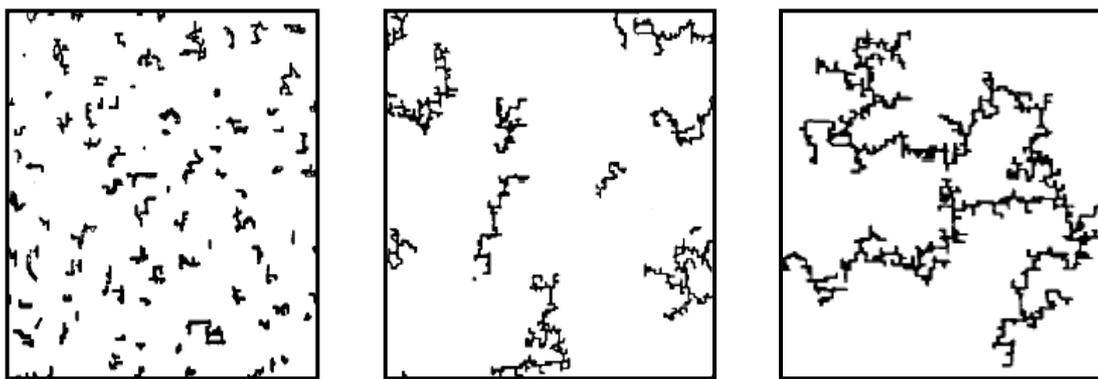


Рис. 2.19. Различные стадии формирования самоподобного кластера.

структуры, характеризуется параметром внутреннего порядка (фрактальной размерностью Хаусдорфа-Безиковича или Реньи), графами сопряжения и разветвлённостью. Наиболее ярко явление фрактализации кластеров наблюдается при достижении критической температуры фазового превращения.

При подавлении шумами дальнедействующей части потенциала взаимодействия частиц (разрушение *дальнего порядка*) и компенсации действия короткодействующей части (дестабилизация *ближнего порядка*) возникает *фрактальный кластер*. Преобладание теплового движения атомов над их межчастичным взаимодействием приводит к случайным блужданиям атомов в пространстве с топологической размерностью  $d_T$ . Средняя плотность частиц  $\rho(r)$ , например, во *фрактальном кластере* *Т. Виттена-Л. Сандера* (кластер растёт от центра окружности к периферии за счёт поступления новых частиц с окружности, рис. 2.20) зависит от расстояния  $r$  до центра окружности, согласно закону:

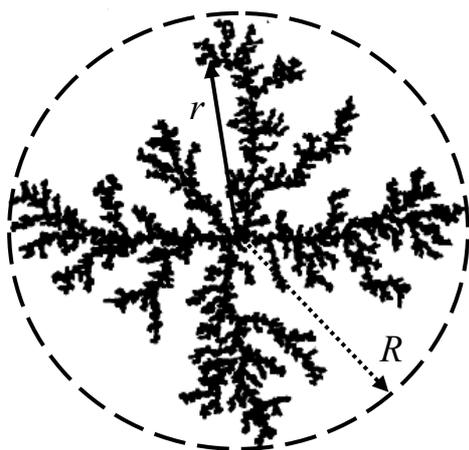


Рис. 2.20. Фрактальный кластер Виттена-Сандера.

причём расстояние  $r$  должно быть существенно меньше размера кластера  $R$  (радиуса окружности), но значительно больше размера частиц. Фрактальная размерность кластера  $D_\xi$  определяется равенством

$$\rho(r) = \frac{\text{const}}{r^\xi}, \quad (2.117)$$

равенством

$$D_\xi = d_T - \xi. \quad (2.118)$$

Компьютерная имитация процесса роста фрактального кластера позволила сделать следующие выводы: при низких концентрациях частиц образующиеся ветви дендрита имеют малую толщину при их слабой разветвлённости. Возрастание концентрации частиц сопровождается утолщением ветвей, увеличением их разветвлённости, а нанодендрит постепенно превращается в *аморфный комок*. Статистическая обработка данных, полученных при моделировании процесса роста фрактальных кластеров с различными значениями объёмной доли диффундирующих частиц, даёт линейную зависимость фрактальной размерности  $D_\xi$  от концентрации частиц  $c$ :

$$D_\xi = 1,476 \pm 0,00493 \cdot c. \quad (2.119)$$

## 2.8. Фазовые переходы в нанокластерах

Отличительной чертой кластеров с заполненными электронными оболочками (*диэлектрические кластеры*) является их способность осциллировать между твёрдым и жидким агрегатными состояниями с достаточно большой частотой, но всё-таки значительно меньшей, чем *дебаевская частота* атомных осцилляций. Сосуществование фаз в окрестности критической точки фазового перехода является *универсальным* свойством систем с малым размером. Свободные энергии (1.44) сосуществующих фаз оказываются близкими по значениям, при этом ямы термодинамического потенциала должны быть разделены невысоким барьером, для преодоления которого достаточно энергии тепловых флуктуаций (этот процесс подобен своему квантовому аналогу, изложенному в *пункте 1.3*).

При анализе простых атомных систем обычно выделяют 2 типа возбуждений (в *металлических кластерах* добавляется возбуждение электронной подсистемы): *тепловые* и *кофигурационные* (рис. 2.21). Эти возбуждения способствуют “перебросу” системы из одной ямы (жидкая фаза) в другую яму (кристаллическая фаза) термодинамического потенциала. Различие между глубинами ям  $\delta F$  должно быть гораздо меньше, чем глубина ямы  $F_0$  ( $\delta F \ll F_0$ ), только в этом случае возбуждения создадут “качели” между агрегатными состояниями. Если в макросистемах смена агрегатного состояния происходит скачком, то в кластерах фазовый переход осуществляется в некоторой области значений параметра возбуждения (в адиабатических условиях парамет-

ром возбуждения является энергия возбуждения, а в изотермических – температура), причём исчезает различие между фазовыми переходами первого и второго родов.

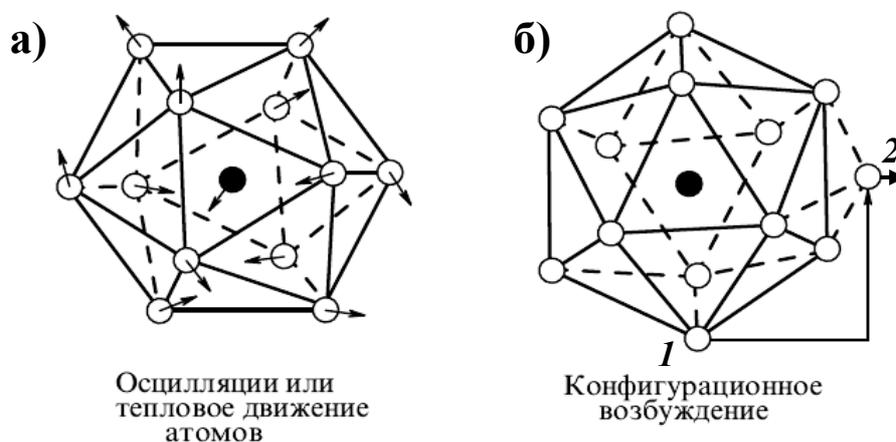
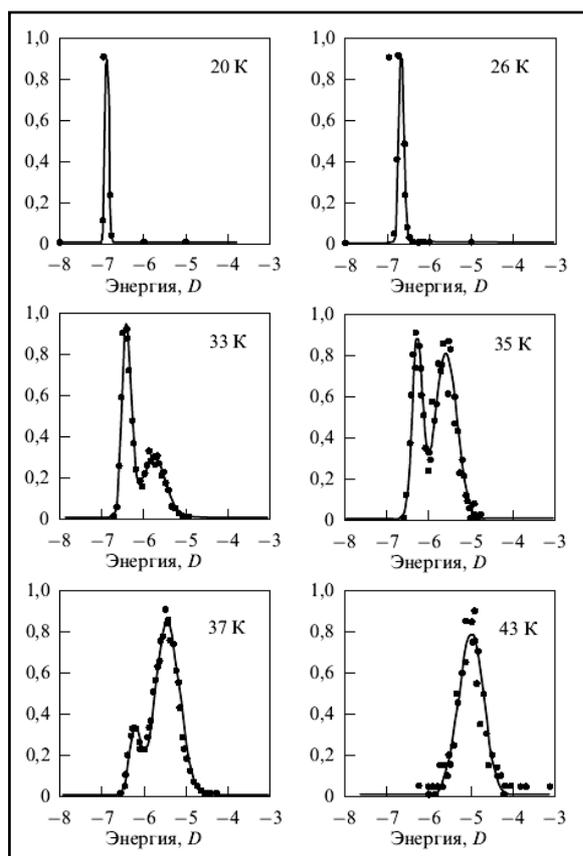


Рис. 2.21. Тепловые (а) и конфигурационные (б) возбуждения в кластерах неметаллического типа.

Это означает, что происходит изменение не только агрегатного состояния, но и конфигурации распределения атомов, а сам переход происходит непрерывным образом.

Применение компьютерного моделирования с применением метода молекулярной динамики к диэлектрическому кластеру с магическим числом **13** (далее, кластер-13), между атомами которого действует центральный потенциал Дж. Леннарда-Джонса (1894-1954), показало двухмодальное распределение суммарной потенциальной энергии атомов. Усреднённые по осцилляциям атомов значения суммарной потенциальной энергии атомов при различных температурах изображены на рис. 2.22.

В силу того, что основная доля атомов располагается на поверхности кластера, то конфигурационные и тепловые возбуждения изменяют положение атомов. В положении **1** (рис. 2.21б) атом кластера-13 взаимодействует с **6** ближайшими соседями. При переходе в положение **2** атом образует связи с тремя частицами. При температуре  $T = 0\text{ K}$  тепловой шум (рис. 1.9а) отсутствует, следовательно, энергия конфигурационного возбуждения в положении **2** равна  $3D$ , где величина  $D$  равна энергии разрыва одной связи. Однако в реальности сохраняется только две связи, т.е. начальное и конечное состояния отделены друг от друга барьером с высотой, равной  $4D$ .



**Рис. 2.22.** Распределение атомов по суммарной потенциальной энергии кластера из 13 частиц (взаимодействие – центральный потенциал Леннарда-Джонса,  $D$  – энергия разрыва одной связи).

При температуре  $T \neq 0 \text{ K}$  и наличии дополнительного дальнего действующего взаимодействия эта величина изменится, но физическая картина останется прежней. Возможен и обратный переход атома, находящегося над оболочкой кластера-13, в его оболочку. Через определённый промежуток времени другой атом из оболочки кластера-13 может выйти в пространство над его оболочкой. Конфигурационные “качели” требуют меньших энергетических затрат, чем обмен двух атомов в оболочке кластера. Выходы атомов за пределы кластерной оболочки сопровождаются образованием на их местах вакансий и понижением плотности оболочечных частиц. Следовательно, конфигурационные возбуждения атомов переводят твердый кластер в жидкое состояние, а их возврат в оболочку снимает это возбуждение и возвращает кластер в исходное кристаллическое состояние.

Отметим, что по данным компьютерных исследований энергия фазового перехода не зависит от энергии конфигурационного возбуждения и равна

$$\Delta E = (2,40 \pm 0,05) \cdot D.$$

## 2.9. Поверхность, размерные эффекты и фазовое равновесие

В 1917 году П. Эренфест (1880-1933) в работе “Каким образом в фундаментальных законах физики проявляется то, что пространство имеет три измерения?” показал, что в пространстве  $n$  измерений точечные источники взаимодействуют между собой с силой  $F \sim 1/r^{n-1}$  ( $r$  – расстояние между точками). При размерности пространства  $n=4$  не образуется атомная структура вещества, невозможно существование замк-

нутых орбит планет солнечной системы, отсутствуют динамически устойчивые движения двух тел и т.д. В соответствии с *принципом П. Эренфеста*, геометрия объекта, явления или процесса оказывает влияние на их строение, структуру и транспортные характеристики. В качестве примера приведём температурные зависимости изохорной (постоянен  $nD$  - "объём") теплоёмкости  $C_v(T)$  в области низких температур. Для изотропного  $3D$ -кристалла (по *теории П. Дебая*) теплоёмкость  $C_v(T) \sim T^3$ , что подтверждено экспериментальными исследованиями. Для многослойных материалов ( $2D$ -объекты, например: графит, галлий) установлена другая температурная зависимость  $C_v(T) \sim T^2$ , а для нитеподобных объектов (нанопроволока, кристаллы селена, карбин,  $\text{BiO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ) –  $C_v(T) \sim T$ . В частности, теплопроводность углеродной *нанотрубки* составляет  $3000 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ , что почти в два раза выше, чем у алмаза. Следовательно, топологическая размерность геометрического образа малых атомных агрегаций (кластеров) оказывает влияние на физические свойства *наночастиц*. Согласно *принципу Эренфеста*, физические свойства  $0D$ -,  $1D$ -,  $2D$ - и  $3D$ -мерных *наночастиц* будут существенно различаться и отличаться от соответствующих свойств макроматериалов (табл. 2.2).

**Таблица 2.2.**

*Отличие свойств гномонов от характеристик массивных образцов.*

<b>Свойства</b>	<b>Отклик материала на уменьшение размера</b>
<b>Механические</b>	Повышение предела текучести, твёрдости, износостойкости, вязкости разрушения. Сверхпластичность при повышенных температурах.
<b>Электрические</b>	Рост диэлектрической проницаемости и электросопротивления. Сверхпроводимость соединений.
<b>Магнитные</b>	Возрастание коэрцитивной силы, магнетосопротивления. Появление супермагнетизма.
<b>Оптические</b>	Возникновение нелинейной оптической прозрачности, рост поглощающей способности.
<b>Термодинамические</b>	Понижение температуры фазовых превращений, в том числе температуры плавления.
<b>Кинетические</b>	Аномально высокие значения коэффициентов диффузии, рост теплоёмкости, изменение величины теплопроводности.

Состояние, структура и свойства *нанообъектов* существенно зависят от *размерных эффектов*, основные причины появления которых

на наноуровне состоят в следующем: число поверхностных атомов резко возрастает по сравнению с числом атомов в объёме кластера; поверхностная зависимость расположения электронных уровней; возникают особенности в электронной конфигурации и энергетическом состоянии поверхностных атомов; специфичность поведения дефектов структуры на поверхности нанообъекта (например, изгибание поверхности); возникновение различных квантовых эффектов (появление *куперовских пар* при низких температурах, туннелирование и т.д.); изменение кинетических, динамических, термодинамических и других закономерностей физических и иных процессов; самоорганизация и самосборка наноструктур.

Поверхностные явления влияют на стабильность, размеры, физические свойства и реакционную способность *наночастиц*. В частности, аномалии сродства *наночастиц* к тем или иным химическим элементам порождают реакции, которые запрещены термодинамическими законами для массивных и крупномасштабных тел. Таким образом, размер *наночастицы* проявляет себя как дополнительная термодинамическая переменная.

Моделирование структуры малоатомных кластеров базируется на следующих посылах:

- частицы плотно упакованы в кластере;
- кластеры строятся из простейших стабильных атомных конфигураций (из тетраэдров, как наименьших по объёму стабильных атомных конфигураций);
- относительная доля тетраэдров должна быть наибольшей среди всевозможных плотноупакованных атомных конфигураций;
- структура кластеров соответствует их упаковке в правильные многогранники;
- кластеры должны быть устойчивы относительно роста энергии упругих деформаций и уменьшения поверхностной энергии;
- возможно существование осей симметрии пятого порядка.

Увеличение числа атомов в кластере способствует росту энергии упругой деформации, которая может превысить уменьшение поверхностной энергии. Следствием превышения прироста энергии упругой деформации над убылью поверхностной энергии приводит к дестабилизации икосаэдрического расположения атомов. При достижении кластером некоторого критического размера увеличение числа атомов приводит к смене икосаэдров на додекаэдры, в которых атомы располагаются

в *ГЦК*- и *ГПУ*-решётках (*3D*-кластеры с размером более *10 нм*).

Возрастание роли поверхностной энергии

$$F_s = \oint_S \sigma(n, l) ds \quad (2.122)$$

при описании низкоразмерных систем связано с зависимостью поверхностного натяжения  $\sigma(n, l)$  не только от направления единичного вектора  $n$ , перпендикулярного к поверхности, но и от размера  $l$  наночастицы. Уменьшение размеров частицы может привести к потере термодинамической устойчивости одной фазы и возникновению устойчивости другой фазы за счёт уменьшения её поверхностной энергии. Это приводит к деформации кристаллической решётки и изменению геометрического вида поверхности. Поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поэтому нанокристаллы больших размеров имеют объёмноцентрированную (*ОЦК*) структуру, а малых – гранецентрированную кубическую (*ГЦК*) или гексагональную плотноупакованную (*ГПУ*) структуру. В нанокристаллах малых размеров уменьшение поверхностного натяжения и возникающие напряжения могут привести к возникновению осей симметрии пятого порядка и аморфного состояния кластера.

Уменьшение размера нанокластера при наличии свободных пограничных атомов приводит к структурным состояниям, которые являются энергетически более выгодными, чем *ОЦК* или *ГЦК* конфигурации (например, *ГПУ*-решётка или аморфность). Специфические кластерные конфигурации характеризуются более плотной локальной атомной упаковкой и имеют вид икосаэдров, политетраэдров и т.д. При этом возможна такая атомная конфигурация незавершённого фазового перехода, которая стабильна в широком диапазоне температур (аморфноподобное состояние). Таким образом, уменьшение размера *нанокластера* приводит к уменьшению постоянной решётки, увеличению числа устойчивых структур и динамическому сосуществованию атомных конфигураций лабильных решёток.

При комнатной температуре и нормальном давлении (стандартные условия), например, *фуллерены* имеют кристаллическую структуру. Давление насыщенных паров  $p$  над ними достигает заметных значений при температурах  $T$  из диапазона *600...800 К*. Зависимость давления от температуры описывается *соотношением С. Аррениуса* (1859-1927):

$$\lg\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{a}{T} + b, \quad (2.123)$$

где  $p_0$  – давление насыщенных паров при стандартных условиях; коэффициенты  $a = 9777 \pm 138 \text{ К}$  и  $b = 11,582 \pm 0,126$ . Для указанного диапазона температур давление насыщенных паров изменяется от  $10^{-5}$  до  $0,2 \text{ Па}$ . Энергия сублимации фуллерена  $C_{60}$  при  $T = 700 \text{ К}$  составляет величину порядка  $181,4 \pm 2,1 \text{ кДж/моль}$  ( $1,9 \text{ эВ}$ ). Увеличение числа атомов  $n$  в углеродных кластерах  $C_n$  приводит к снижению давления насыщенных паров, т.е. при  $n > 60$  фуллерены  $C_n$  становятся менее летучими. Например, для фуллерена  $C_{70}$  при  $T = 760 \text{ К}$  теплота сублимации порядка  $192,7 \text{ кДж/моль}$ .

Исследуем фазовое равновесие твёрдой, сферической, изотропной наночастицы с её паром. Пусть фазы 1 (частица) и 2 (пар) разделены поверхностью натяжения Дж. Гиббса (3). При достижении фазового равновесия полная энергия системы постоянна, что обеспечивается выполнением условий механического

$$p_1 - p_2 = 2\sigma / r \quad (2.124)$$

( $p_i$  – давление в фазе  $i$ ,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $r$  – радиус частицы), теплового

$$T_1 = T_2 \quad (2.125)$$

( $T_i$  – температура подсистемы  $i$ ) и химического

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (2.126)$$

( $\mu_i$  – химический потенциал подсистемы  $i$ ) равновесий. Соотношения (2.124)-(2.126) позволяют установить функциональные зависимости давления насыщенного пара  $p_n(r)$  и температуры плавления сферической частицы  $\tilde{T}_{nl}(r)$  от её радиуса  $r$ . Учёт искривлённости межфазной границы приводит к отклонению давления и температуры от их равновесных значений  $p$  и  $T$  на величины  $\Delta p$  и  $\Delta T$ , соответственно. В этом случае равенство (2.126) принимает вид:

$$\mu_1\left(p + \Delta p + \frac{2\sigma}{r}; T + \Delta T\right) = \mu_2(p + \Delta p; T + \Delta T). \quad (2.127)$$

Разлагая функции  $\mu_i$  ( $i=1,2$ ) в ряд Тейлора по малым величинам  $\Delta p$  и  $\Delta T$  (для первой фазы малой величиной является  $\Delta p + \frac{2\sigma}{r}$ ) и учитывая соотношения (2.124)-(2.126), получим

$$\left[ \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \right] \Delta p + \left[ \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \right] \Delta T + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \frac{2\sigma}{r} = 0. \quad (2.128)$$

Будем считать, что плоская (равновесное состояние) и искривлённая границы имеют одинаковую температуру ( $\Delta T = 0$ ), тогда из (2.128) получим

$$[v_1 - v_2] \Delta p + v_1 \frac{2\sigma}{r} = 0 \quad \text{или} \quad \Delta p = \frac{v_1}{v_2 - v_1} \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.129)$$

где  $v_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T$  – объём, приходящийся на одну частицу фазы  $i$  (единичный объём).

Обозначим через  $p_\infty$  давление идеального пара над плоской границей, единичный объём которого определяется из формулы идеального газа  $v = v_2 = \frac{RT}{p_\infty}$  ( $R = 8,314$  Дж/(К·моль) – универсальная газовая постоянная). Единичный объём пара значительно превышает единичный объём частицы ( $v \gg v_1$ ), поэтому равенство (2.129) примет вид

$$\frac{\Delta p}{p_\infty} = \frac{v_1}{RT} \frac{2\sigma}{r}. \quad (2.130)$$

Выражение, стоящее слева от знака равенства, можно представить в виде

$$\frac{\Delta p}{p_\infty} = \Delta \ln p = \ln p(r) - \ln p_\infty = \ln \left[ \frac{p(r)}{p_\infty} \right], \quad (2.131)$$

Откуда следует уравнение У. Томсона (лорд Кельвин)-Дж. Гиббса:

$$p(r) = p_\infty \exp \left( \frac{v_1}{RT} \frac{2\sigma}{r} \right), \quad (2.132)$$

которое хорошо описывает многочисленные экспериментальные данные. Обобщение формулы (2.132) на случай кластеров, содержащих  $n$  частиц, имеет вид

$$p(r) = p_\infty \exp \left( \frac{v_1}{RT} \frac{2\sigma}{r} - \frac{4}{n} \right). \quad (2.133)$$

Если давление фазы 2 одинаково для плоской и искривлённой границ ( $\Delta p = 0$ ,  $\Delta T = T(r) - T_\infty$ ), то формула (2.128) принимает вид:

$$[s_1 - s_2] \Delta T + v_1 \frac{2\sigma}{r} = 0 \quad \text{или} \quad \Delta T = -\frac{v_1}{s_1 - s_2} \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.134)$$

где  $s_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p$  – энтропия, приходящаяся на одну частицу фазы  $i$  (единичная энтропия). Разность единичных энтропий фаз определяется скрытой удельной теплотой  $\Delta H$  и температурой  $T_\infty$  фазового превращения по формуле:

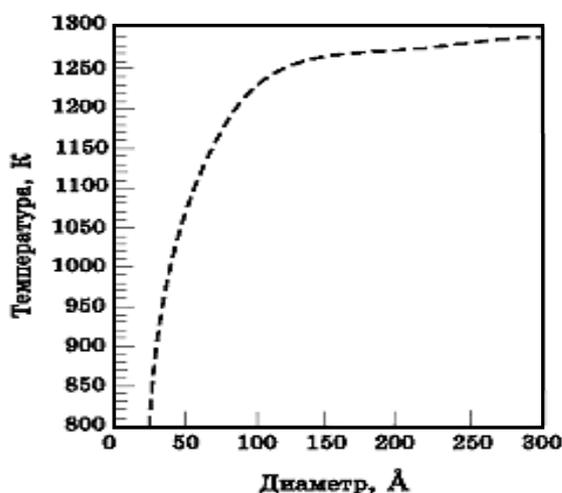
$$s_1 - s_2 = \frac{\Delta H}{T_\infty}. \quad (2.135)$$

Тогда по формуле (2.134) получим формулу У. Томсона:

$$T(r) = T_\infty \left( 1 - \frac{v_1}{\Delta H} \frac{2\sigma}{r} \right). \quad (2.136)$$

Формула У. Томсона предсказывает универсальное увеличение температуры агрегатного превращения с ростом радиуса кластера. Из формулы У. Томсона следует:

- температура плавления наноклапни должна быть меньше температуры плавления массивного тела;
- при помещении жидкой капли внутрь твёрдого тела формула (2.136) имеет тот же вид, но знак “–” заменяется на “+” (температуры плавления и затвердевания оказываются различными).



**Рис. 2.23.** Изменение температуры плавления кластеров золота при увеличении их диаметров ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$ ).

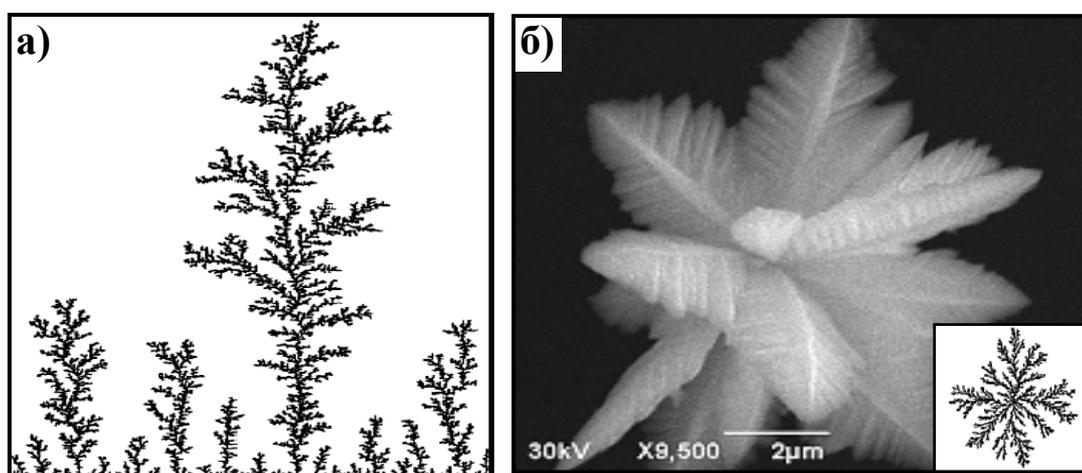
Эти противоречия связаны с гипотезой о постоянстве объёма системы “частица-пар” и независимости друг от друга изменений объёма и массы. В качестве примера на рис. 2.23 приведена зависимость плавления наночастиц золота в зависимости от их диаметра.

Из рис. 2.23 видно, что с ростом диаметра кластера золота (Au) кривая быстро приближается к температуре плавления массивного слитка Au. Компьютерная имитация процесса перехода нанокластеров в жидкое состояние демонстрирует возникновение на их поверхности жидкой оболочки при числе атомов ассоциации не менее 350. Экспериментальные исследования показали, что существенное различие между температурами

плавления массивных образцов и *наночастиц* из того же материала наблюдается при размере кластера менее *10 нм*.

## 2.10. Агрегаты

Ограниченная диффузией агрегация является ярким представителем класса динамических мультифракталов, являющихся мгновенными снимками того или иного физического процесса. С другой стороны, агрегационный процесс отображается случайным мультифракталом, так как диффузионный процесс – это случайные блуждания частицы до достижения её поверхности осаждения. На рис. 2.24 показаны компьютерная (2.24а) и реальная (2.24б) картины процесса агрегации (осаждения).



**Рис. 2.24.** Древовидный мультифрактал агрегации, ограниченной диффузией (а), и агрегат химически осаждённого кобальта (б) (вставка – компьютерная модель).

Частицы, которые случайно блуждают по плоскости, достигая поверхности растущего агрегата, становятся частью новой поверхности. Если частица достигает нижней линии рис. 2.24, то она становится зародышем нового дендрита. Как только блуждание заканчивает одна частица, так из наугад выбранной точки верхней прямой на рис. 2.24 своё диффузионное перемещение начинает другая точка. От вертикальных линий рис. 2.24 диффундирующие частицы отражаются по законам геометрической оптики. Подобные мультифрактальные дендриты наблюдаются при электроосаждении металлов, при осаждении из газовой фазы, росте вторичных фаз и других процессах.

Другой алгоритм построения ветвящейся структуры основан на

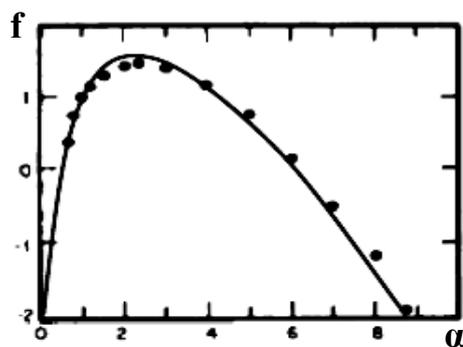
выращивании кластера. Процесс роста кластерного зародыша останавливают при достижении им диаметра  $L$  и содержании частиц  $N$ . Обозначим число узлов роста на границе кластера через  $N_\gamma$ . Это число прямо пропорционально числу частиц в кластере  $N$ , которое зависит от диаметра  $L$  по степенному закону, т.е.  $N_\gamma \sim N \sim L^D$ . Тестирование узлов роста производится путём случайного испускания частиц с окружности, которая очерчивается вокруг выросшего дендрита. Вероятность того, что блуждающая частица осядет на узле  $k$ , определяется формулой

$$p_k = \frac{N_k}{N} \sim \varepsilon^{-D}. \quad (2.137)$$

В силу того, что в данном компьютерном эксперименте используются частицы фиксированного размера  $\varepsilon$ , то обобщённая статистическая сумма равна

$$Z(q, \tau, \{V_k\}, R) = \sum_{i=1}^K \frac{p_i^q}{\varepsilon^{\tau(q)}} \approx L^{\tau(q)}. \quad (2.138)$$

Трудность вычисления статистической суммы (2.138) состоит в том, что при малых значениях параметра  $q$  тяжело оценить малые вероятности, определяющие агрегацию частицы внутри кластера. Схожесть процессов ограниченной диффузией агрегации и электроосаждения поз-



**Рис. 2.25.** Функция сингулярностей дендритных мультифракталов.

воляет смоделировать эту ситуацию на языке теории электромагнитных явлений. Численное моделирование электростатической задачи позволило установить спектр сингулярностей *дендритного класса универсальности* (рис. 2.25). Из рис. 2.25 видно, что при стремлении экспоненты сингулярностей  $\alpha$  к нулю функция спектра сингулярностей также стремится к нулю.

лю.

Максимум функции сингулярностей равен  $1,5$  вместо теоретического значения  $1,71$ . Такое расхождение теории и эксперимента связано с тем, что при моделировании сформировавшихся дендритов были использованы малые числа частиц в кластерах. Сравнение рис. 2.25 с рис. 2.17 показывает весьма существенное различие *дендритного* и *гипербо-*

лического классов универсальности.

## 2.11. Уравнение Ланжевена и нанотрибология

Для описания движения *частицы Р. Броуна* с массой  $m$  в диссипативной среде (коэффициент трения  $\eta$ ) под действием случайной, осциллирующей силы  $\mathbf{F}(t)$  ( $t$  – время), вид которой обусловлен постоянно и быстро изменяющимся состоянием окружающей среды, *П. Ланжевен* (1872-1946) предложил уравнение вида:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\eta \mathbf{v} + \mathbf{F}(t), \quad (2.146)$$

где  $\mathbf{v}$  – скорость движения частицы. Сила  $\mathbf{F}(t)$  определяется как случайная вектор-функция с нулевым средним

$$\langle \mathbf{F}(t) \rangle = 0. \quad (2.147)$$

Равенство (2.147) отображает тот факт, что атомы среды гораздо чаще сталкиваются между собой, чем с частицей. Поэтому атомы среды быстро “забывают” о столкновении с *броуновской частицей*. С математической точки зрения это обстоятельство определяется  $\delta$ -образностью коррелятора

$$\langle \mathbf{F}_i(t_1) \mathbf{F}_j(t_2) \rangle = 2m\eta\theta \delta(t_1 - t_2) \delta_{ij}, \quad (2.148)$$

здесь  $\theta = k_B T$ .

Более строгий подход, основанный на применении метода проекционных операторов к *уравнению Ж. Луивилля* (описывает механическое движение микроскопически обратимой системы), приводит к *эредитарному* (от лат. *hereditarity* – память, последствие, запаздывание, наследственность) *уравнению П. Ланжевена*:

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -\sum_j \int_0^t \eta_{ij}(t - \tau) \mathbf{v}_j(\tau) d\tau + \mathbf{f}_i(t), \quad (2.149)$$

где  $\eta_{ij}(t - \tau)$  – *матрица памяти*,  $\mathbf{f}_i(t) = \mathbf{F}_i(t)/m_i$ , а коррелятор (2.148) принимает вид

$$\langle \mathbf{f}_i(t_1) \mathbf{f}_j(t_2) \rangle = \theta \eta_{ij}(t - \tau). \quad (2.150)$$

Первое слагаемое в уравнении (2.149) за счёт ненулевого коррелятора (2.150) описывает передачу информации о предыдущем состоянии среды в настоящий момент времени и её влияние на изменение скорости *броуновской частицы* в этот и последующие моменты времени.

*Эредитарность* отображает причинно-следственную связь между явлениями или процессами. Наличие *эредитарности* проявляется в эффектах памяти (например, материалы с памятью), явлениях гистерезиса, механической усталости металлов, запаздывании электромагнитных и других волн, дипольных моментах атомов и молекул, наведенных пролетающими в их окрестности заряженными частицами.

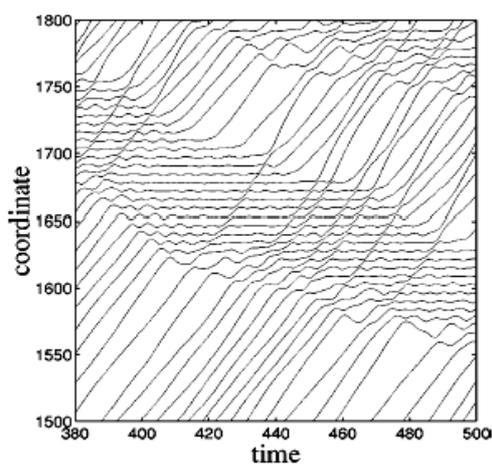
Обобщённое уравнение П. Ланжевена широко применяется в нанотрибологии – науке о трении, возникающем при перемещении *гномонов*. Пусть дана цепочка частиц с гармоническим потенциалом межчастичного взаимодействия, находящаяся под действием побуждающей силы  $F$  в среде с шумами ( $\delta F_i(t)$ ), коррелятор определяется равенством (2.148)). Её одномерное движение во внешнем поле *Тода*

$$V(x) = V_0 \exp(-x/r) \quad (2.151)$$

( $r$  – радиус взаимодействия) описывается моделью Я.И. Френкеля-Т.А. Конторовой:

$$\ddot{x}_i + \eta \dot{x}_i + \sin x_i + \frac{\partial}{\partial x_i} [V(x_{i+1} - x_i) + V(x_i - x_{i-1})] = F + \delta F_i(t), \quad (2.152)$$

Компьютерное моделирование продемонстрировало существование гистерезиса в зависимости подвижности цепочки от приложенной силы  $F$  (“память” о скорости движения в предыдущие моменты времени), а также двух областей перемещения с малой и большой



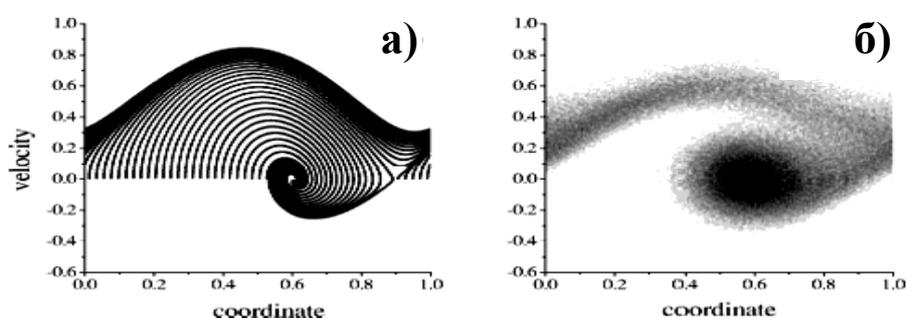
**Рис. 2.26.** Области с большой и малой подвижностями частиц.

скоростями транспорта. Области с разной скоростью движения частиц определены как области “торможения” и “ускорения” движения (рис. 2.26). На рис. 2.26 область “торможения” характеризуется сгущением линий, которое описывается определённой формулой, а области “ускорения” – разреженными линиями. Их появление можно пояснить аналогией с движением автомобилей по оживлённой автостраде. При производстве ремонтных работ (движении транспорта с малой скоростью) на дороге возникает затор определённой длины.

Автомобили, подъезжающие к затору, замедляются, а приближающиеся к нему или покидающие его – ускоряются. Область “тормо-

жения” является устойчивым состоянием системы и характеризуется бóльшей концентрацией частиц с малой подвижностью. Сталкиваясь с этой областью, частица стимулирует возбуждение, которое пробегает всю область “торможения” и вызывает эмиссию атомов с другой границы области. “Сжатие” движения частиц происходит вблизи положений минимумов внешнего потенциала.

Фазовый портрет исследуемой системы соответствует виду аттрактора для частицы в потенциальной яме (рис. 2.27а), приобретающего размытую форму под воздействием случайных шумов  $\delta F_i(t)$  (рис. 2.27б).



**Рис. 2.27.** Странный аттрактор частицы в потенциальной яме (а) и его вид для модели Френкеля-Конторовой (б).

Частицы с большой скоростью движения отображаются сепаратрисой (верхняя зачернённая кривая на рис. 2.27а), а с малой скоростью – попадают в область притяжения аттрактора (нижняя зачернённая кривая на рис. 2.27а), что приводит к возрастанию плотности частиц. Воздействие случайных шумов сводится к перемешиванию фазовых траекторий, которое вызывает обмен частицами между областями и размытие фазового портрета (рис. 2.27б).

Для снижения трения между трущимися поверхностями вводят слой смазки с определённым химическим составом, изменение которого может способствовать повышению скорости скольжения. Смазочный слой имеет свою симметрию, которая может не совпадать с симметрией поверхностей. Внося добавки в смазку, меняют симметрию слоя, что при определённых условиях может увеличить скорость скольжения.

Обобщённая модель Г. Томлинсона, в которой рассматривается движение плиты с массой  $M$  и центром масс в точке  $X$  по поверхности, состоящей из частиц с массой  $m$ , описывается системой уравнений (рис. 2.28):

$$\left\{ \begin{array}{l} M \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + \sum_{i=1}^N \left[ \eta_m \frac{\partial (X - x_i)}{\partial t} + \frac{\partial U_m(x_i - X)}{\partial X} \right] + K(X - Vt) = 0 \\ m \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} + \eta_m \frac{\partial (2x_i - X)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} [U_m(x_i - X) + U_m(x_i)] + \\ + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{\partial \Phi(x_j - x_i)}{\partial x_j} = f_i(t) \end{array} \right. \quad (2.153)$$

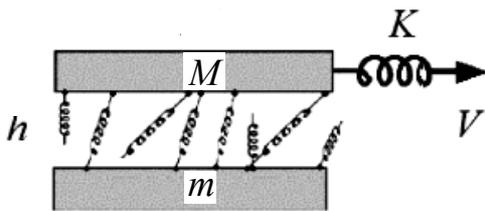


Рис. 2.28. Схема перемещения плиты по поверхности.

За счёт трения движущаяся плита и поверхность постоянно обмениваются частицами (псевдосмазка из  $N$  частиц), которые пытаются занять энергетически выгодные положения на той или иной поверхности. Данный процесс сопровождается захватом частиц и их перетягиванием в новые положения (процесс “*stick-slip*”).

Обобщённая модель Г. Томлинсона также, как и модель Я.И. Френкеля-Т.А. Конторовой, демонстрирует существование областей “торможения” и “ускорения” движения. Это явление описывается зависимостью потенциальной энергии от скорости (потенциал с двумя ямами в пространстве скоростей). В отличие от модели Я.И. Френкеля-Т.А. Конторовой области с малой и большой скоростями движения не контактируют, т.е. существуют независимо друг от друга. Трение между поверхностями уменьшается при увеличении области с малой скоростью движения и увеличивается при разрастании области “ускорения” перемещения.

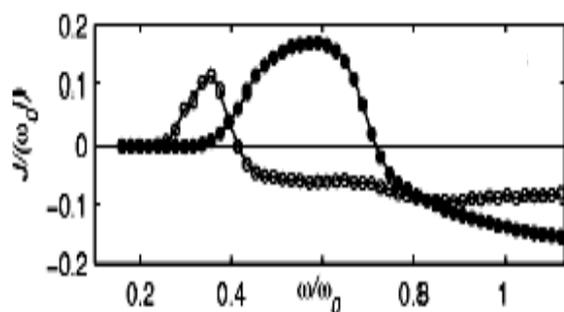
Изменение соотношения между областями медленного и быстрого движений за счёт введения смазок различного состава позволяет управлять силой трения путём изменения концентрации добавок. Компьютерный эксперимент (с использованием уравнений системы (2.153)) показал для случая слабых сил трения существование состояний движения двухкомпонентной смазки, которые приводят к формированию квадратной решётки размещения частиц смазочного слоя в области быстрого перемещения. Частицы остаются в узлах, отвечающих минимуму основного потенциала. Для промежуточной величины силы трения возникает гексагональная решётка при игнорировании частицами ям основного потенциала. Уменьшение трения в присутствии смазки наблюдается для различных областей движения, но

самое существенное её уменьшение происходит при периодическом *stick-slip* процессе.

Управление движением *нанообъектов* в том или ином направлении (например, в биологических насосах) может осуществляться путём осцилляций стенок симметричных каналов. Поиск оптимальной частоты осцилляций является приоритетной задачей нанотранспортировки, так как при малой частоте осцилляций канал переносит мало вещества, а при большой частоте – происходит смена направления транспорта. Осцилляции стенок канала заставляют частицы двигаться с разными скоростями (происходит сепарация частиц по скоростям), а также побуждают их к движению против электрохимических градиентов, что похоже на механическое движение вверх по горе.

Одним из примеров каналирования является транспортировка молекул и атомов через протеиновые “усы” клеточной мембраны. Изменяя амплитуду и частоту нормальных и *латеральных* (боковых) осцилляций стенок симметричного канала, можно осуществлять перемещения *гномонов* по капилляру в прямом и обратном направлениях. Численная имитация на компьютере процесса прокачки нанообъектов с применением уравнения П. Ланжевена (2.146) при гармонической внешней модуляции стенок канала показывает возможность:

- а) транспортировки нанообъектов по каналу вне зависимости от направления движения;
- б) преимущественного перемещения частиц *вправо* для определённого частотного диапазона внешних воздействий. Преимущественный поток частиц *вправо* по каналу наблюдается в диапазоне частот  $0,6 < \omega/\omega_0 < 0,8$ ,



**Рис. 2.29.** Зависимость потока частиц от частоты внешнего гармонического потенциала.

а при выполнении приближённого равенства  $\frac{\omega}{\omega_0} \approx 0,8$  – *влево* (рис. 2.29);

- в) сепарации по массе;
- г) движения атомов и молекул против градиента электрохимического потенциала;
- д) замедления или ускорения транспорта частиц тепловым шумом.

Другой способ перемещения демонстрируют макромолекулы, стимулированные облучением или хими-

ческим воздействием. Внешние воздействия вызывают однонаправленные ротационные перемещения макромолекулы. Манипуляцию частотой вращения (или колебания) макромолекулы можно производить изменением напряжённости электрического поля, повышением или понижением температуры, деформациями молекулярной структуры и т.д. Способность макромолекул совершать вращательные (или колебательные) движения было использовано природой при создании молекулярного мотора (*flagellum*) у бактерий. Молекулярные моторы вызывают значительный интерес в связи с возможностью их применения в таких технических областях как наномеханика, наноэлектроника, нанофотоника и других.

Трансляционно-ротационное движение макромолекулы можно смоделировать на базе уравнения П. Ланжевена (2.146), представив его в виде системы уравнений:

$$\begin{cases} m \ddot{r}_c + \eta \dot{r}_c + \nabla_{r_c} U_m(r_c, \phi) = f_{r_c}(t) \\ I_z \ddot{\phi} + \Gamma \dot{\phi} + \nabla_{\phi} U_m(r_c, \phi) - M_z = f_{\phi}(t) \end{cases}, \quad (2.154)$$

где  $I_z$  – эффективный момент инерции в плоскости  $xOy$ ,  $M_z$  – внешний вращающий момент. Появление трансляционного движения молекулы за счёт её вращения происходит в результате возбуждения внутренних (колебательных и вращательных) степеней свободы частицы. Если внешнее возбуждение (совместно с тепловыми флуктуациями) недостаточно для выхода вращающейся (колеблющейся) макромолекулы из потенциальной ямы решёточного потенциала с квадратной симметрией, то её центр масс остаётся в яме.

При достижении тепловым шумом некоторого порогового значения он побуждает макромолекулу к выходу из потенциальной ямы и преимущественному скольжению вдоль направления, определяемого асимметрией внешнего потенциала. Перемещение *гномона* по поверхности подложки приводит к следующим явлениям: флуктуационно-зависимые конфигурационные смены агрегатного состояния нанобъекта; фрактализация наночастиц при переходе в промежуточные состояния; активация движения тепловым шумом или возбуждением нетрансляционных степеней свободы; возникновение областей с малой и высокой подвижностями; возбуждение на поверхности движения большого числа квазичастиц и взаимодействие с ними; существование на поверхности анизотропии трения; захват и протягивание наноразмерных частиц (процесс *stick-slip*).

## 2.11. Stick-slip процессы

При исследовании трущихся поверхностей выделяют статическое и кинетическое трение. *Статическая сила трения* определяется как минимальная сила, которую надо приложить к телу для начала его скольжения по поверхности другого тела. Её значение определяется атомной структурой соприкасающихся поверхностей и их адгезионными свойствами. *Кинетическая сила трения* – это внешняя сила, прикладываемая к телу для поддержания режима скольжения. *Кинетическое трение* формирует процесс превращения энергии движения в тепло.

При отличной от нуля статической силы трения и возникновении гистерезисных явлений механизм трения описывается процессами *stick-slip* (захват и перенос частиц). Эти процессы возникают при сканировании поверхности зондами силовых микроскопов, при управлении наномашинами, при строительстве объектов из отдельных частиц и т.п. *Stick-slip* процессы являются результатом неоднородного *локального* нагружения участка поверхности и его эластичного противодействия внешнему давлению (рис. 2.30а). Вне области *stick-slip* процессов (рис. 2.30б) наблюдается гладкое скольжение.

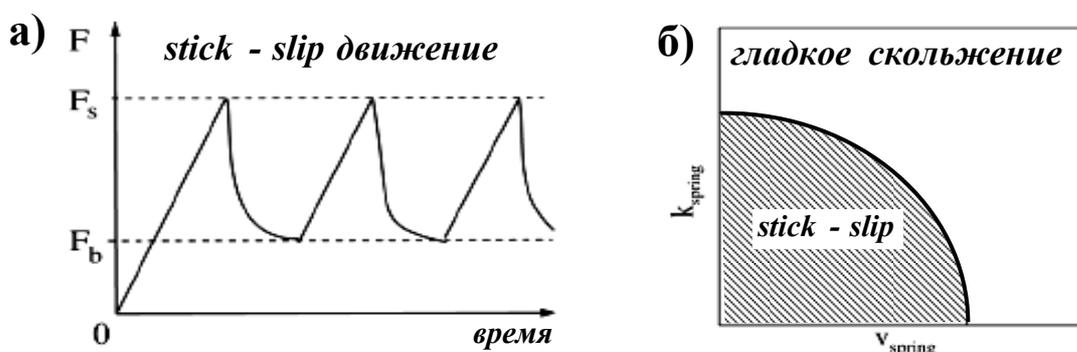


Рис. 2.30. Режим *stick-slip* движения (а) и зависимость коэффициента жёсткости от скорости перемещения тела (б).

С механической точки зрения в режиме *stick-slip* происходит растяжение вызывающей движение связи с коэффициентом жёсткости  $k_{spring}$ , трансляционное перемещение тела со скоростью  $v_{spring}$ , инерционное проскакивание положения равновесия, сжатие связи и возвратное движение. Другими словами, в рассматриваемом механизме движение осуществляется скачками “вперёд-назад”, в отличие от об-

ласти гладкого скольжения. Эластичная энергия, которая накапливается в процессе движения, затем рассеивается посредством кинетической энергии в виде тепла.

Феноменология *stick-slip* процессов состоит в том, что сила тяги нарастает во времени быстрее линейного роста силы статического трения, в противном случае *stick-slip* движение не происходит. Если ввести в рассмотрение “функцию контактного возраста”  $\phi(t)$  трущихся поверхностей

$$\dot{\phi}(t) = 1 - \dot{x}(t)\phi(t) / a_\phi, \quad (2.155)$$

( $x(t)$  – смещение движущейся плиты, удовлетворяющее первому уравнению системы (2.153),  $a_\phi$  – характерный микроскопический масштаб, например, равный постоянной решётки нижней плиты), то статическую силу трения можно представить в виде (рис. 2.30а)

$$F_{mp.}(t) = F_b - (F_s - F_b)(1 - \exp\{-\phi[x(t)] / \tau\}), \quad (2.156)$$

где  $\tau$  – время стационарного контакта. С другой стороны, для скользящего режима функция (2.155) не должна зависеть от времени, т.е. она становится постоянной при переходе к режиму гладкого скольжения. Это означает, что статическая сила трения велика при малых скоростях перемещения и становится незначительной при максимальных скоростях гладкого скольжения. Уравнения (2.155), (2.156) и первое уравнение системы (2.153) обеспечивают переход от одного режима диссипативного движения к другому, граница раздела между которыми находится из анализа устойчивости движения при малых смещениях и изменениях функции контактного возраста.

Компьютерное моделирование процесса перемещения атомарного слоя по основанию из других атомов на базе уравнений П. Ланжевена с использованием методов молекулярной динамики показало существование следующих явлений: возникновение метастабильных состояний; обрыв связей поверхностных атомов основания; наличие гистерезиса (“эффекты памяти”); отжиг определённых областей поверхности; образование жидкого слоя и изменение структуры смазочной плёнки при различных режимах движения; зависимость трения от вида и химического состава смазки; рассеивание энергии в толстых смазочных слоях; смену режимов скольжения.

Компьютерная имитация *stick-slip* процесса и гладкого скольжения показана на рис. 2.31. Изучение *stick-slip* процессов открывает воз-

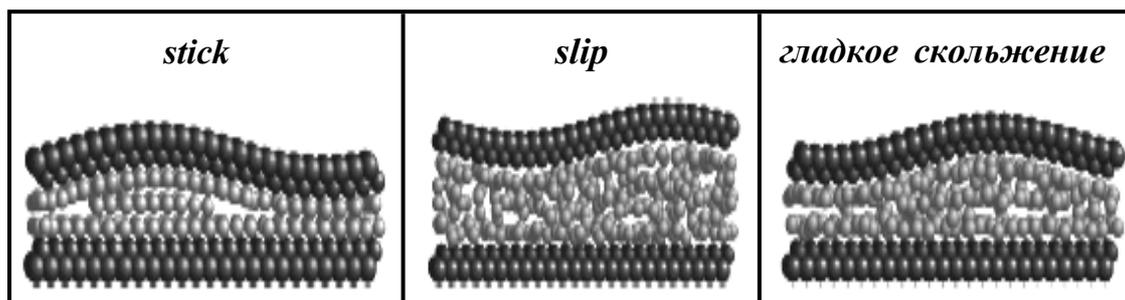


Рис. 2.31. Конфигурации частиц при различных режимах движения.

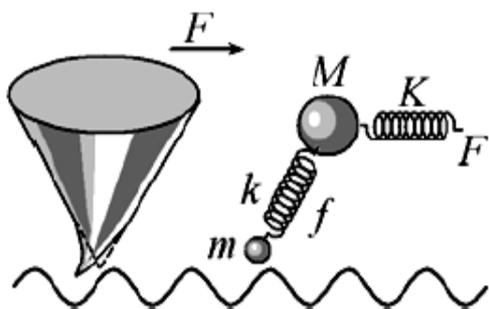
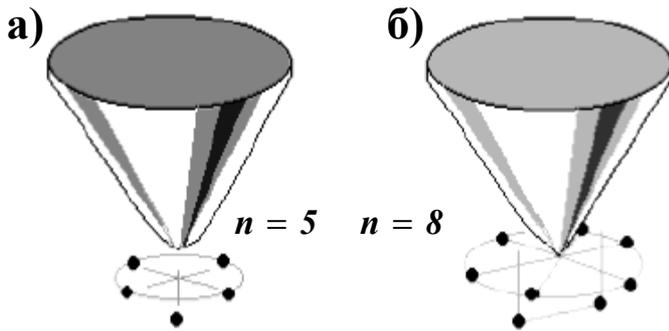


Рис. 2.32. Модель кантилевера сканирующего микроскопа.

возможность манипулирования отдельными частицами с помощью *кантилеверов* атомно-силовых и сканирующих микроскопов. Схема движения иглы кантилевера по сканируемой поверхности показана на рис. 2.32. Действие иглы на частицы поверхности сводится к боковому (захваченный атом скользит, толкается, протягивается в новое место) и вертикальному воздействиям (перенос в иную позицию).

Захват и вертикальное перемещение атома является более сложным по исполнению манипулированием индивидуальными частицами, чем *латеральное* (боковое) воздействие. В случае *латерального* воздействия игла кантилевера находится на более далёком расстоянии от поверхности, чем в случае вертикального манипулирования. В силу этого эффективное потенциальное поле системы “игла-поверхность” в первом случае имеет один глубокий минимум, а другой (для иглы) – мелкий. При сближении иглы с поверхностью потенциал принимает симметричный вид с практически равными по глубине ямами. В случае вертикального воздействия энергии тепловых шумов будет достаточно для переброса частицы из потенциальной ямы поверхности в потенциальную яму иглы кантилевера (захват частицы). Однако время пребывания атома во второй яме может зависеть от скорости перемещения наконечника, а не только от близости иглы к поверхности.

Компьютерное моделирование с применением уравнений вида (2.153) позволило установить существование целого ряда молекулярных конфигураций с “магическими” числами частиц в них (1, 3, 5, 8), которые формируются вокруг иглы (рис.2.33). Эти конфигурации мо-



**Рис. 2.33.** Образование планарных тетра- (а) и гексагональных (б) групп молекул с «магическим» количеством частиц.

лекул не являются универсальными, они зависят от радиуса наконечника и вида межмолекулярных взаимодействий.

Существенное влияние на *stick-slip* процесс оказывает гибкость иглы кантилевера. Так режим *slip* (рис. 2.31) затягивается до нескольких миллисекунд, положение верхушки иглы частично или полностью локализовано, а

сила трения немонотонно зависит от скорости движения кантилевера.

В рамках модели П. Ланжевена перемещения консоли с массой  $M$  (рис. 2.32), на которую действует упругая сила ( $K$  – коэффициент жёсткости) тяги  $F$  и к которой связью с константой жёсткости  $k$  ( $f$  – сила упругости) присоединена игла с массой  $m$ , описываются системой уравнений:

$$\begin{cases} M\ddot{X} + \Gamma\dot{X} + \eta_c(\dot{X} - \dot{x}) + k(X - x) + K(X - Vt) = f_x(t) \\ m\ddot{x} + \eta_c(\dot{x} - \dot{X}) + \eta_s\dot{x} + k(x - X) + \frac{\partial U(x)}{\partial x} = f_x(t) \end{cases} \quad (2.157)$$

Внешнее воздействие на иглу со стороны сканируемой поверхности описывается периодическим потенциалом

$$U(x) = U_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right), \quad (2.158)$$

где  $a$  – период потенциала,  $U_0$  – его амплитуда. Влияние тепловых флуктуаций на движение кантилевера определяется коррелятором вида (2.148).

При малых скоростях сканирования поверхности консоль совершает стандартное *stick-slip* движение. Для значений коэффициента диссипации  $\eta_s \leq 10^{-6}$  кг/с наблюдаются прыжки конца иглы из одной ямы комбинированного потенциала

$$U_{\text{внеш.}}(x) = U(x) + \frac{k(x - X)^2}{2} \quad (2.159)$$

в другую. Прыжки происходят тогда, когда консоль проходит над максимумом потенциальной складки, при этом латеральная сила достигает максимального значения. Этот феномен увеличивает время пребывания верхушки иглы в режиме *slip*. При высоких скоростях сканирования во-

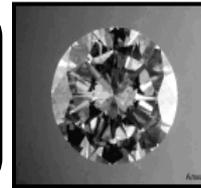
зможно появление резонансных пиков в латеральной силе при совпадении собственной частоты консоли и её гармоник с пространственной частотой расположения выступов на поверхности сканирования. При значениях коэффициента трения  $\eta_s > 10^{-6}$  кг/с происходит размытие резонансных пиков.

### *Контрольные вопросы*

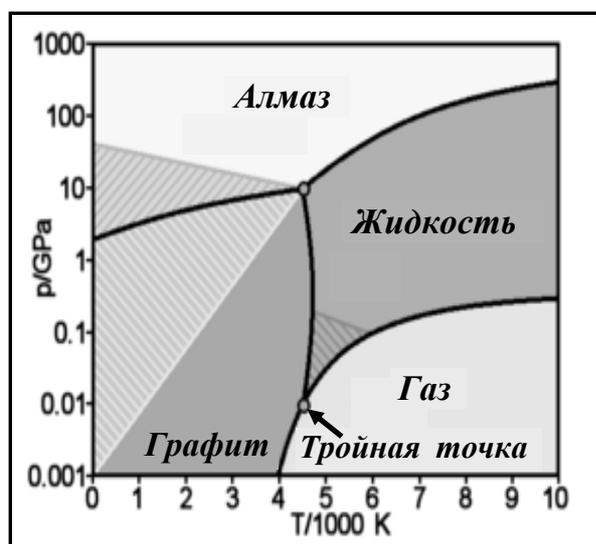
1. Как собирают *нанодетали* и управляют *наномеханизмами*?
2. Какие *квазичастицы* возникают в нанобъектах?
3. Чем отличаются *дискретные* и *континуальные* теоретические модели квазичастиц?
4. Как описывают *стоячие волны возмущений локального поля*?
5. Что такое *гетероструктура* и *сверхрешётка*?
6. Какие условия способствуют реализации *полезной самоорганизации* и *фрактальной природы* нанокластеров?
7. Какие *размерности* применяют для характеристики фракталов?
8. Какая функция описывает *мультифрактал*?
9. Какое уравнение отображает состояние нанобъектов *дендритного класса универсальности*?
10. Что происходит при *тепловых* и *конфигурационных возбуждениях* атомов нанокластера?
11. Какие причины порождают *размерные эффекты*?
12. Как изменяются *физические свойства* при уменьшении размера исследуемого объекта?
13. Что является предметом *нанотрибологии*?
14. Какие *модели* применяют для описания движения наночастиц по поверхности?
15. Какие явления наблюдаются при реализации *stick-slip процессов*?



### Глава 3. Углеродные нанообъекты



Содержание углерода (*Carboneum* от латинского слова “*carbo*” – уголь) в земной коре составляет **0,48 %** по массе. В природных условиях углерод встречается в виде графита и алмаза. Большинство соединений углерода (например, углеводороды) образованы с помощью ковалентных (графеновые плоскости графита) и *ван-дер-ваальсовских* (между графеновыми плоскостями в графите) связей с энергией **5 кДж/моль**.



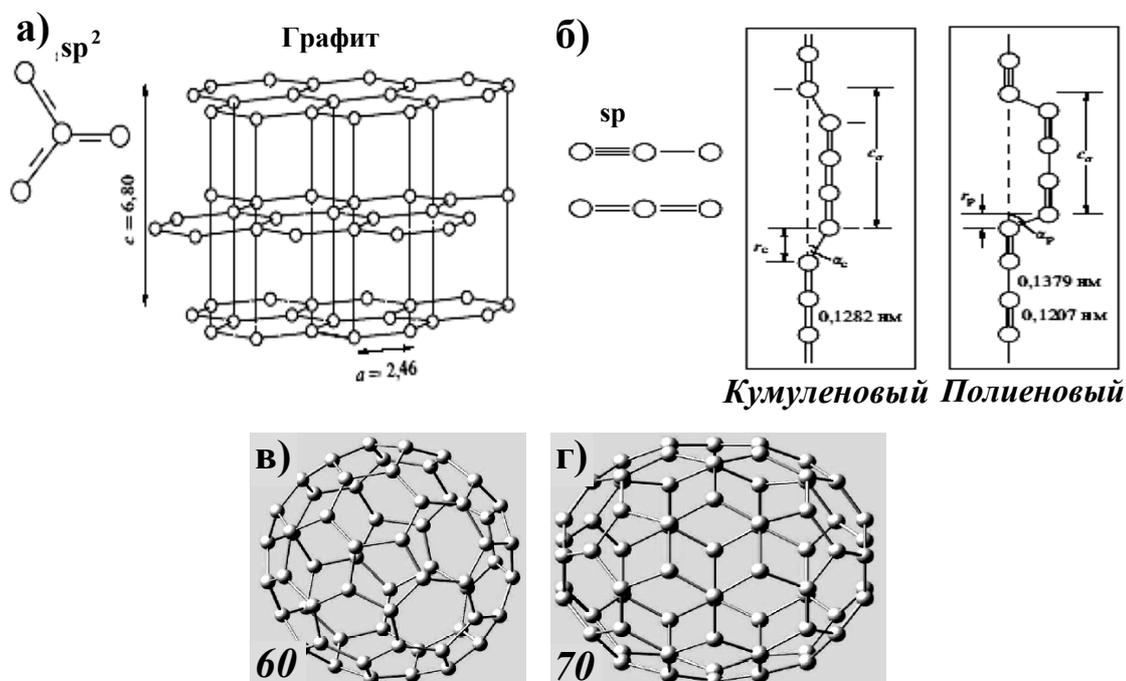
**Рис. 3.1.** Диаграмма фазовых равновесий углерода.

При нормальных условиях термодинамически устойчивыми являются только графит и алмаз, а иные аллотропические формы углерода – метастабильными (рис. 3.1). Способность атомов одного и того же химического элемента соединяться друг с другом различными способами с образованием разных пространственных структур называется *аллотропией*. Жидкий углерод существует только при определённых значениях внешнего давления и температуры. При атмосферном давлении  $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$  углерод испаряется при температуре **3780 К**. Фазовое равновесие графит-жидкость-пар в тройной точке наблюдается при давлении **12,5 ГПа** и температуре **4130 К**. Прямой переход графита в алмаз происходит при давлении **11... 12 ГПа** и температуре **3000 К**. При атмосферном давлении и температуре свыше **1200 К** алмаз начинает превращаться в графит (теплота перехода равна **1,898 кДж/моль**). При давлении свыше **60 ГПа** предполагают образование весьма плотной модификации **СIII** (плотность на **15...20 %** выше плотности алмаза), имеющей металлическую проводимость. При высоких давлениях и достаточно низких температурах (**~1200 К**) из высокоориентированного графита получают гексагональную модификацию углерода (*лонсдейлит*) с плотностью (**3,51 г/см<sup>3</sup>**)

такой же, как у алмаза.

Среди материалов, состоящих из атомов углерода, особое место занимает *активный углерод* (слои атомов углерода со структурой графита). Отличие от графита обусловлено различной степенью внутри- и межслоевой разупорядоченности атомов. *Активный углерод* образует пористый материал (*аморфный углерод*), объём и размер пор которого определяются размером первичных кристаллитов, характером их упаковки и взаимной ориентацией. Поры различают по размерам: *микропоры* (максимальный линейный размер менее **2 нм**), *мезопоры* ( $\sim 2 \dots 50$  нм) и *макропоры* (более **50 нм**). *Пористый углеродный материал* имеет развитую поверхность и способен адсорбировать жидкости и газы. При обычных температурах углерод химически инертен, а при достаточно высоких температурах соединяется со многими элементами, проявляет сильные восстановительные свойства. Химическая активность аллотропических форм углерода убывает в ряду: аморфный углерод, графит, алмаз. Углерод способен образовывать полимерные цепочки, благодаря чему существует огромный класс соединений на основе углерода: углеводороды, белки, жиры и др.

Самоорганизация и фрактализация наиболее ярко проявляются при самосборке таких углеродных *гномонов*, как карбин, графен, графан, углеродные нанотрубки и фуллерены (рис. 3.2).



**Рис. 3.2.** Углеродные нанобъекты: графит (а); карбин (б); фуллерен  $C_{60}$  (в); фуллерен  $C_{70}$  (г).

Атомы углерода отличаются разнообразием валентных состояний и типов гибридизации электронных состояний при возникновении ковалентных связей. В результате возникают разнообразные геометрические фигуры с координацией атомов от 2 до 4. При этом тип связи изменяется от слабого *ван-дер-ваальсовского* до сильного *ковалентного*. Слабое взаимодействие Я. Ван дер Ваальса осуществляется между плоскостями в графите; между цепочками атомов – в карбинах; между сферическими (сфероидальными) молекулами – в фуллеритах.

Силы взаимодействия формируют **3D**-мерные (*алмаз, лонсдейлит*); квази-**2D**-мерные (*графит, графен*), квази-**1D**-мерные (*карбин*) и промежуточные структуры (*фуллерены, нанотрубки*), которые не исчерпывают всего многообразия *углеродных гномонов*. Ковалентная связь является одной из самых прочных, поэтому *алмаз* и *лонсдейлит* имеют рекордно высокие значения температур плавления и кипения, энергии сцепления, упругих модулей и, как следствие, механических свойств. Это связано с тем, что на внутренней оболочке находится два (приводит к малому радиусу иона), а на внешней – четыре электрона, которые могут образовывать разные виды связи при разных типах гибридизации.  $\pi$ -связь осуществляется путём перекрытия электронных оболочек между соседними атомами по обе стороны от оси химической связи, в отличие от  $\sigma$ -связи, действующей вдоль оси (рис. 3.3). Энергии связей практически не отличаются друг от друга.

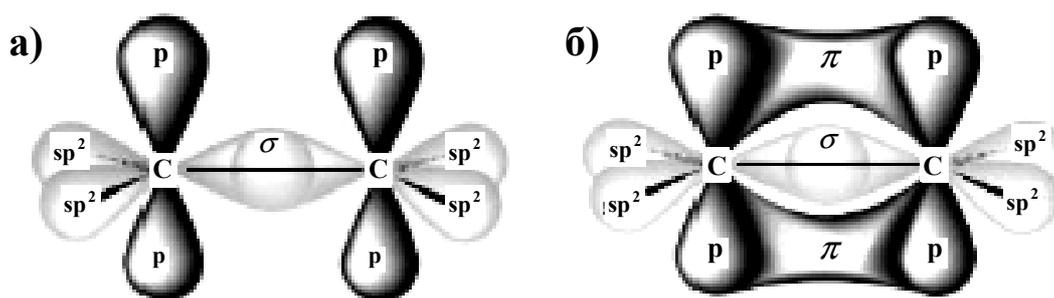
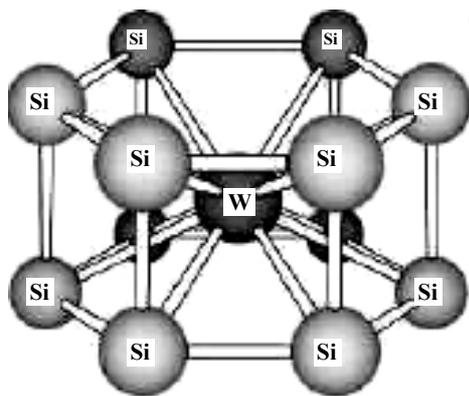


Рис. 3.3.  $\sigma$  - (а) и  $\pi$  - (б) связи между атомами углерода.

Ненасыщенность электронных связей химических элементов четвертой подгруппы позволяет создавать экстравагантные структуры типа “сэндвич” (первое магическое число равно 13, рис. 3.4). Для соседей углерода по четвертой подгруппе (кремний Si и германий Ge) ситуация другая: ионы кремния и германия обладают большими размера-



**Рис. 3.4.** Структура типа “сэндвич” (например, атом вольфрама окружённый 12 атомами кремния).

ми внутренних электронных оболочек, чем ионы углерода; между атомами  $\pi$ -связь не возникает. Следовательно, образование фуллереноподобных *стабильных молекул вида  $\text{Si}_{60}$  и  $\text{Ge}_{60}$  невозможно.*

Углеродные нанобъекты обладают уникальными физико-химическими свойствами и огромным потенциалом технического применения. В частности, графен имеет гексагональную решётку и служит базовой структурой для понимания электронных свойств иных аллотропных образований углерода: графита, алмаза, на-

нотрубок, фуллеренов.

Исследования квантовых характеристик графена показали, что возбуждения в нём являются безмассовыми *дираковскими фермионами*, отсутствует *локализация Ф. Андерсона*, наблюдается *аномальный эффект Э. Холла* и дрожание центров волновых пакетов. Графеновые плоскости, в создании которых участвуют 3 электрона валентной зоны (четвёртый электрон свободен), образуют графит. Наличие большого количества свободных электронов обеспечивает высокую электропроводность графита (его сопротивление порядка  $0,0014 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ).

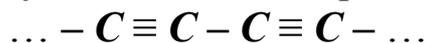
*Гномоны* углерода ограничены поверхностями специфического вида. Например, поверхность *фуллеренов* содержит не только правильные шестиугольники (их число зависит от размера фуллереновой молекулы), но и двенадцать регулярно расположенных правильных пятиугольников. *Нанотрубки* представляют собой цилиндры диаметром  $1 \dots 10 \text{ нм}$  и длиной до нескольких микрон. *Нанотрубки* иногда ограничиваются полусферами, которые являются половинками молекул соответствующего фуллерена; могут быть одно- и многослойными.

### 3.1. Карбин, графен и графан, графит

*Карбин*, синтезированный во второй половине XX века, представляет собой линейную цепочку атомов углерода. Они соединены между собой *кумуленованными* (двойными)



или *полиеновыми* (чередующимися одинарными и тройными)



связями. Другими словами, *карбин* представляет собой одномерную цепочку, на основе которой создают прочные углеродные нити с довольно высокой электропроводностью. Особенностью *карбина* является также то, что его нанонити могут замыкаться в кольца. Известно несколько форм *карбина*, отличающихся числом атомов в элементарной ячейке, размерами ячеек и плотностью ( $2,68 \dots 3,30 \text{ г/см}^3$ ). *Карбин* встречается в природе в виде минерала *чаоита* (белые прожилки и вкрапления в графите).

*Графен* представляет собой плоский монослой атомов углерода, соединённых *ковалентными* связями в гексагональную решётку. Он может использоваться как детектор отдельных частиц, обладает полупроводниковыми свойствами с нулевой шириной запрещённой зоны, вследствие чего при комнатной температуре наблюдается более высокая подвижность носителей заряда ( $\sim 10^4 \text{ В/(см}\cdot\text{с)}$ ), чем у кремния Si. Внедрение в графеновую плоскость (рис. 3.5а) атомов водорода приводит к новому квазидвумерному наноматериалу – *графану* (рис. 3.5б), который в отличие от *графена* является изолятором.

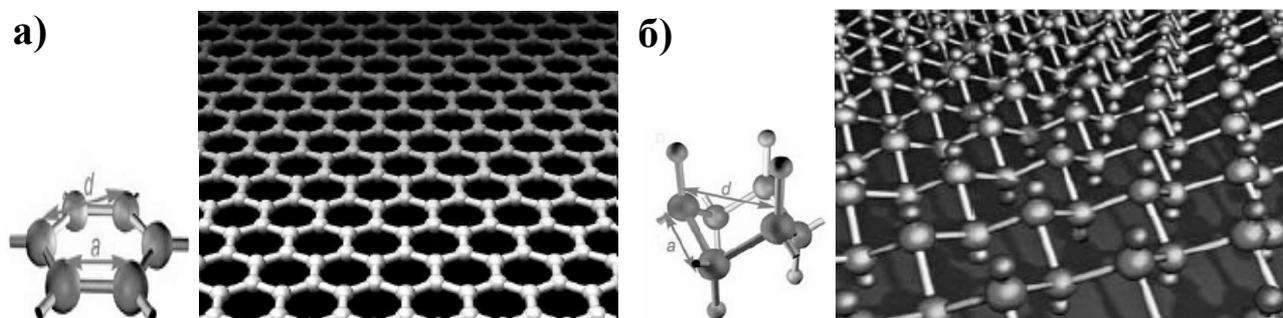


Рис. 3.5. Графен (а) и графан (б).

Из-за нестабильности относительно сворачивания или скручивания не удаётся получить идеальную двумерную плёнку *графена*. Идеальный *графен* состоит из шестиугольных ячеек, а присутствие пяти- и семиугольных ячеек отвечает возникновению дефектов. Пятиугольные ячейки вынуждают *графен* к сворачиванию в конус, а семиугольные ячейки приводят к образованию седловидных искривлений атомной плоскости. Комбинация дефектов и нормальных ячеек порождает поверхности разнообразных форм, например, сворачивание *графена* в цилиндр порождает одностенную *нанотрубку*. В зависимости от

конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости, *нанотрубки* обладают металлическими или полупроводниковыми свойствами.

Тепловые флуктуации приводят к плавлению **2D**-мерного кристалла при любой конечной температуре. В 2004 году удалось получить *графен* на подложке оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), стабилизация **2D**-мерной плёнки достигалась благодаря наличию связи с тонким слоем диэлектрика  $\text{SiO}_2$ . Полоски *графена* шириной **10...100 нм** отличаются по своим физическим свойствам от более толстых плёнок, для которых справедлив линейный закон дисперсии. Наноленты *графена* обладают нелинейным законом дисперсии и необычными полупроводниковыми характеристиками. В этой связи они рассматриваются в качестве заменителя кремния при конструировании транзисторов, которые будут работать при комнатной температуре. Оптическая прозрачность одноатомного **2D**-слоя *графена* зависит только от безразмерных величин: *постоянной тонкой структуры*  $\alpha = 0,007297 = \frac{1}{137,036}$  и константы  $\pi = 3,141592 \dots$

Величина  $w = \frac{1}{\alpha}$ , обратная к постоянной тонкой структуры, удовлетворяет простому квадратному уравнению

$$w^2 + Bw + C = 0, \quad (3.1)$$

где коэффициенты  $B = -137 - \frac{\pi\delta}{2}$ ,  $C = \left(\frac{137\pi}{2} - 1\right)\delta$ ,  $\delta = 4,669211\dots$  – *постоянная М. Фейгенбаума* (1944), которая определяет скорость перехода системы к беспорядку при бифуркациях (система совершает сложные автоколебания между двумя состояниями). Формула (3.1) определяет экспериментальное значение постоянной тонкой структуры с точностью до десятого знака после запятой.

Хаотическое “сращивание” графеновых кластеров в ассоциаты, происходящее в газовой фазе, приводит к образованию сфероидальных частиц аморфного углерода (сажи). Графеновые кластеры в ассоциатах объединены друг с другом многочисленными связями, так как *атомы на краях плоскости имеют большое число ненасыщенных ковалентных связей*. При очень высоких температурах ( $\sim 3000 \text{ K}$ ) кластеры имеют высокую подвижность. Это приводит к тому, что происходит переход из разупорядоченной ориентации относительно друг друга (возникшей в газовой фазе при их хаотическом “слипании” и “сшивке”) в термодинамически более выгодное упорядоченное сос-

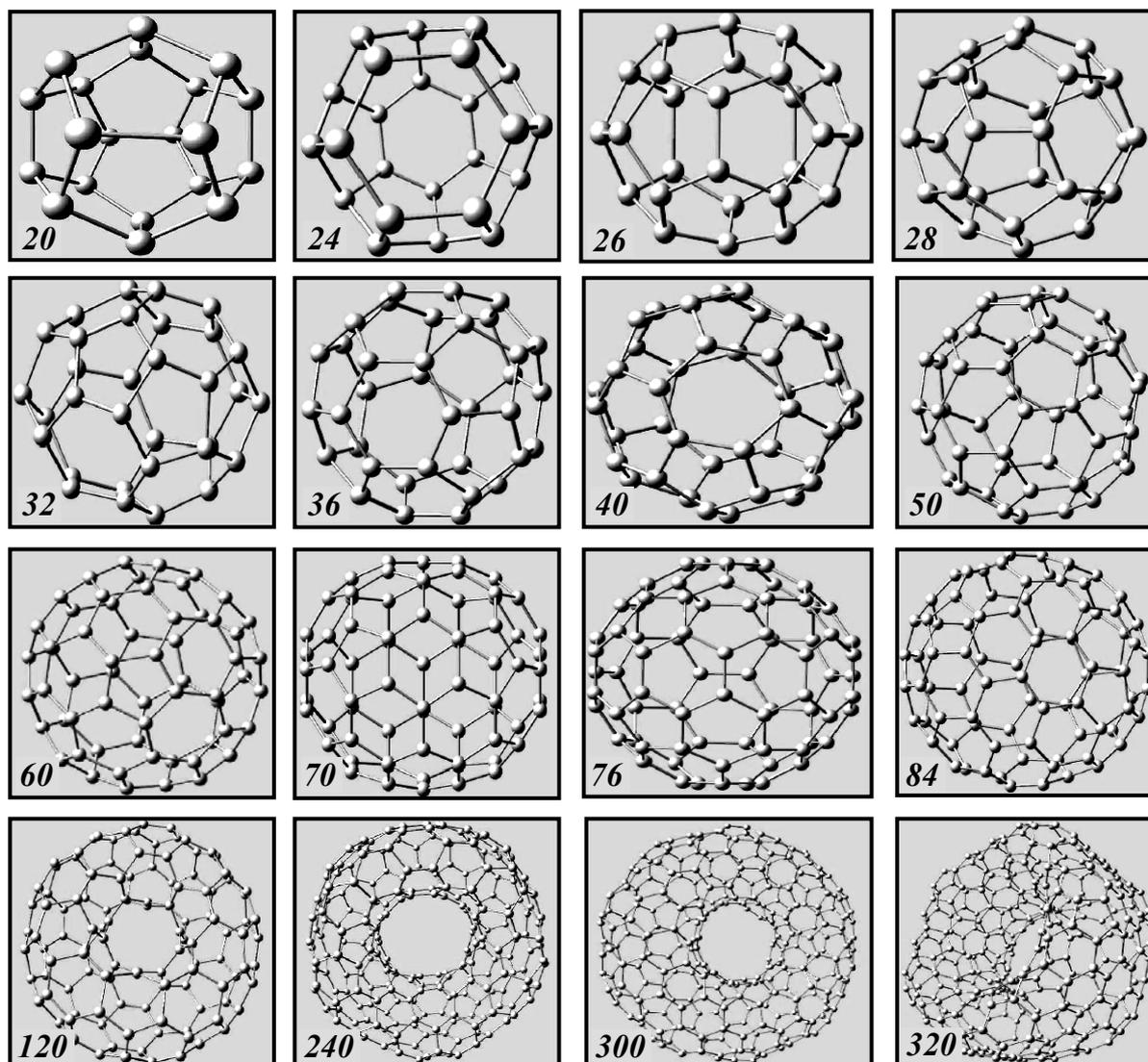
тояние, при котором агломерат графеновых кластеров преобразуется в кристалл *графита*.

*Графит* состоит из графеновых слоёв, связанных между собой слабыми силами Я. Ван дер Ваальса. Слабые силы возникают в результате взаимодействия внешнего электронного облака одного атома углерода с положительно заряженным ядром другого атома, который экранирован собственными электронами. Это приводит к тому, что графеновые плоскости легко скользят одна относительно другой, что способствует отслаиванию плоскостей *графита*. Пластическая деформация *графита* сопровождается появлением видимых линий сдвига и следов скольжения. Деформация осуществляется в плоскостях и направлениях с наименьшим сопротивлением сдвигу, т.е. вдоль графеновых плоскостей. Это позволяет использовать *графит* в качестве антифрикционного материала, который существенно уменьшает трение между соприкасающимися поверхностями. С другой стороны, отсутствие прочных межслоевых связей в графите облегчает отделение его частиц, что приводит к увеличению износа трущихся деталей. *Графит* ведёт себя как полупроводник, проводимость которого определяется положительными дырками, в направлении перпендикулярном к графеновым плоскостям. Это связано с тем, что электропроводность *графита* в направлении параллельном графенам примерно на 2...3 порядка выше проводимости в перпендикулярном направлении к ним. В поликристаллических углеродных материалах проводимость определяется двумя составляющими: металлическим типом электропроводности *карбинов* и *графенов*, а также полупроводниковым типом проводимости *аморфного углерода*. Они определяют существование максимума на графике зависимости электропроводности углеродного материала от температуры: проводимость полупроводника с ростом температуры растёт, а металла падает. Следовательно, минимум температурной зависимости сопротивления смещается в область более низких температур при изменении кристаллической структуры углеродного материала. По положению экстремумов можно судить о степени приближения структуры материала к структуре идеального *графита*.

### 3.2. Фуллерены, фуллериты и фуллероиды

Многоатомные молекулы (кластеры) углерода вида  $C_n$  ( $n$  – чис-

ло атомов в кластере), которые имеют сферическую, сфероидальную, тороидальную и другие геометрические формы, называются *фуллере-нами* (рис. 3.6).



**Рис. 3.6.** Углеродные молекулы с разным числом атомов (число атомов указано в левом нижнем углу каждого изображения).

Фуллерены представляют собой поверхностные структуры, обладающие специфическими физико-химическими свойствами. Наиболее симметричным и *стабильным* кластером является углеродная молекула  $C_{60}$ , поверхность которой состоит из **20** правильных гексагонов (шестиугольников) и **12** правильных пентагонов (пятиугольников). Она имеет **6** осей пятого, **10** осей третьего и **60** осей второго порядков. Кластер  $C_{60}$  представляет собой сферу с толщиной оболочки **0,1 нм** и радиусом **0,357 нм**. Более сложные молекулы углерода имеют изогнутые поверх-

ности, образованные пяти-, шести-, семи- и восьмиугольниками. Форма фуллеренов изменяется от правильного додекаэдра ( $C_{20}$ ) до правильного икосаэдра ( $C_{500}$  и выше), преобразование формы фуллеренов сопровождается возникновением пятигранников (например,  $C_{400}$ ; рис. 3.7).

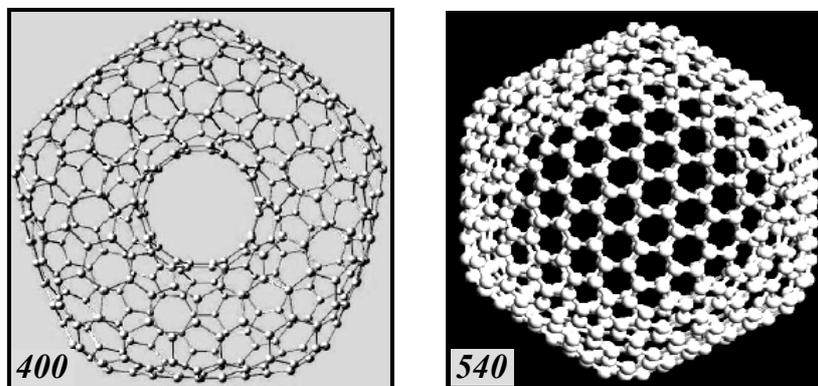


Рис. 3.7. Фуллерены с пента- ( $C_{400}$ ) и гексагональной ( $C_{540}$ ) формой.

Дальнейшее увеличение числа атомов в углеродной молекуле приводит к многогранникам с различной симметрией и формой (квадратной, треугольной или гексагональной, рис. 3.8).

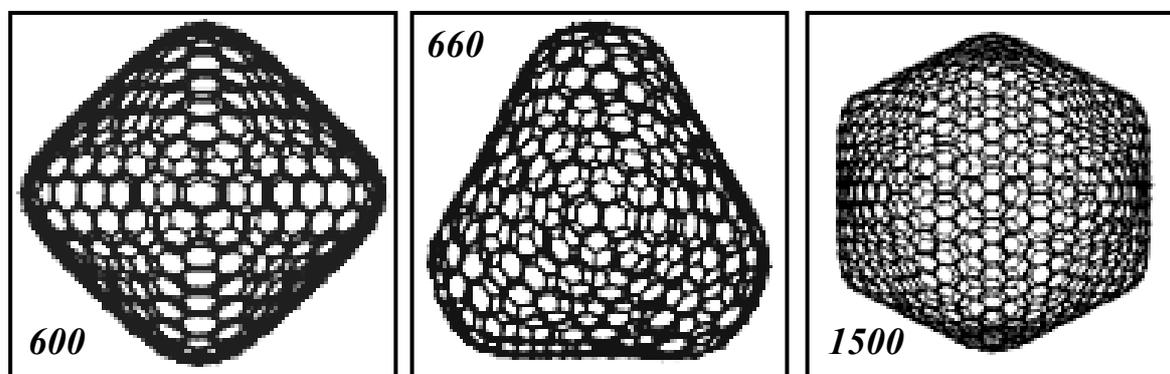


Рис. 3.8. Внешний вид фуллереновых многогранников.

Стабильность углеродной молекулы  $C_n$  определяется правилом “изолированных пентагонов”: каждый пятиугольник должен быть окружён только шестиугольниками. Стабильными молекулами являются только фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Фуллерен  $C_{60}$  сохраняет термическую стабильность вплоть до температур порядка  $1700\text{ K}$ . Константа скорости мономолекулярного распада при температурах от  $1720$  до  $1970\text{ K}$  лежит в диапазоне  $10 \dots 300\text{ c}^{-1}$ , что соответствует значению энергии активации распада  $4,0 \pm 0,3\text{ эВ}$ . Из рис. 3.7 и 3.8 видно, что при числе ато-

мов  $100 < n < 540$  углеродные молекулы имеют не сфероидальную, а тороидальную форму. Поверхностные пятиугольники отвечают за положительное (выпуклость), а семиугольники – за отрицательное (вогнутость) искривления поверхности. Общие стороны шестиугольников образованы двойными связями  $C = C$  и имеют длину  $0,139$  нм, а общие стороны гексагона и пентагона – одинарной связью  $C - C$  с длиной стороны  $0,144$  нм. При комнатной температуре чистые фуллерены являются либо изоляторами с запрещённой зоной  $\sim 2$  эВ, либо собственным полупроводником (как  $n$ -, так и  $p$ -типа) с низкой проводимостью. Ненасыщенность связей и особая электронная структура углеродных кластеров (электрондефицитная полиеновая система, рис. 3.9) способствуют высокой химической активности фуллеренов.

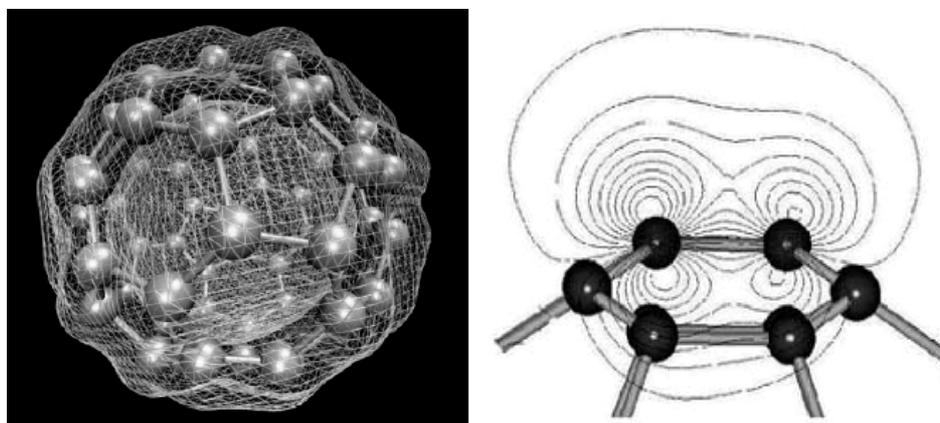


Рис. 3.9. Электронное строение фуллерена  $C_{60}$ .

Особенность их структуры состоит в том, что у них имеется большое число эквивалентных реакционных центров. Эти центры являются причиной сложного изомерного состава продуктов химических реакций с участием фуллеренов, поэтому невозможен селективный синтез индивидуальных соединений.

Присутствие кислорода приводит к окислению фуллерена  $C_{60}$  до угарного ( $CO$ ) и углекислого ( $CO_2$ ) газов при температурах не менее  $500$  К. Скорость окисления зависит от температуры, при которой протекает химическая реакция, при этом фуллерен с 12 прикрепленными к нему атомами кислорода полностью теряет сфероидальную форму. Энергия присоединения атома кислорода к фуллерену  $C_{60}$  составляет примерно  $377$  кДж/моль, что почти вдвое превышает соответствующее значение для графита. Повышение температуры до  $700$  К приводит к полному разрушению упорядоченной структуры фуллерена  $C_{60}$  и интен-

сивному образованию молекул  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Окисление углеродного кластера  $\text{C}_{60}$  при комнатных температурах происходит только при условии облучения фотонами с энергией  $0,5 \dots 1200 \text{ эВ}$  с целью образования химически активных ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$ . С другой стороны, фуллереновые кластеры могут присоединять к себе дополнительные электроны, поэтому они представляют собой слабые окислители. Гидрогенизация кластера  $\text{C}_{60}$  приводит к образованию молекулы  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ , что указывает на не участие в реакции присоединения водорода некоторых из **30** двойных связей, которыми обладает углеродная молекула  $\text{C}_{60}$ . Металлизация фуллерена  $\text{C}_{60}$  элементами платиновой группы приводит к формированию материала с ферромагнитными свойствами. Внедрение в углеродную молекулу  $\text{C}_{60}$  разнообразных химических элементов приводит к созданию материалов с уникальными физико-химическими характеристиками. Они могут использоваться при создании катализаторов химических реакций, фотоприёмников, капсул для лекарств, сверхпроводников, оптоэлектрических устройств, красителей. Стабильные молекулы  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  с помощью сил Я. Ван дер Ваальса объединяются в кристаллы, которые называют фуллеритами (рис. 3.10).

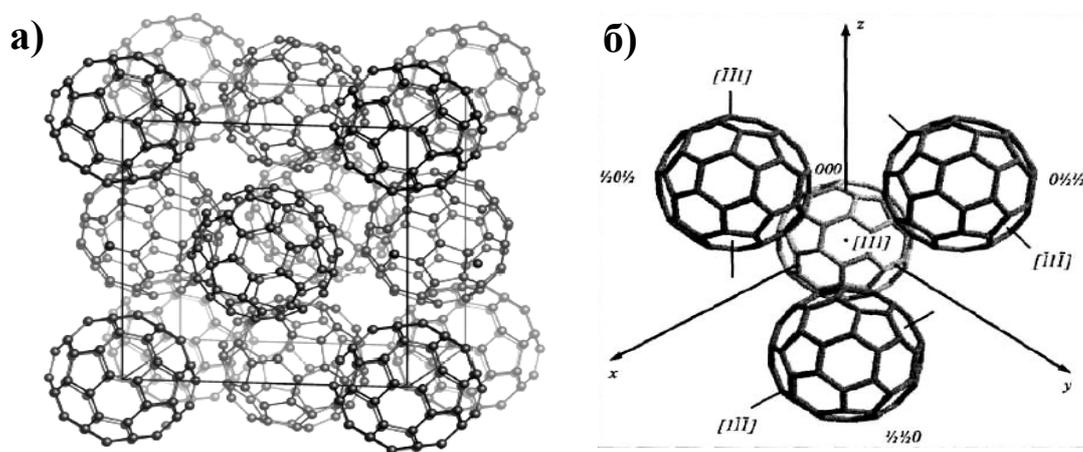


Рис. 3.10. Кристалл (а) и ячейка (б) фуллерита  $\text{C}_{60}$ .

В фуллеритах молекулы  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  сохраняют индивидуальность, определяя, тем самым, кристаллические свойства фуллеритов. При нормальном давлении фуллерит  $\text{C}_{60}$  имеет плотность  $\sim 1,69 \text{ кг/м}^3$  (плотности графита и алмаза равны  $2,3$  и  $3,5 \text{ кг/м}^3$ , соответственно), а объёмный модуль сжатия  $\sim 18 \text{ ГПа}$  (довольно мягкий материал). Снижение температуры до  $T_k \approx 260 \text{ К}$  приводит к фазовому переходу и смене ре-

шѐточной структуры *фуллерита*  $C_{60}$  на простую кубическую с постоянной решѐтки  $1,411 \text{ нм}$ . При температуре около  $165 \text{ К}$  происходит полное замораживание хаотического вращения молекул  $C_{60}$  (при комнатной температуре частота вращения достигает  $10^{12} \text{ Гц}$ ).

При комнатной температуре *фуллерены*  $C_{60}$  укладываются в гранецентрированную кубическую структуру с постоянной решѐтки, равной  $1,415 \text{ нм}$ . Кристалл из *фуллеренов*  $C_{70}$  имеет объѐмноцентрированную кубическую решѐтку с незначительной долей гексагональной фазы. *Фуллерены* в *фуллеритах* достаточно слабо связаны друг с другом, поэтому уже при комнатной температуре наблюдаются фазовые переходы, которые приводят к ориентационному разупорядочению и размораживанию вращений углеродных кластеров. Обработка *фуллеритов* высокими давлениями и температурами способствует возникновению целого спектра кристаллических и аморфных структур с разными плотностями и высокими механическими характеристиками.

Элементарная ячейка *фуллерита*  $C_{60}$  содержит восемь тетраэдрических и четыре октаэдрических межузлия, на которые приходится  $26 \%$  объѐма элементарной ячейки. В них могут легко разместиться атомы с малыми радиусами, например, атомы щелочных и щелочноземельных металлов. Октаэдрические межузлия превышают по объѐму тетраэдрические, поэтому они являются более предпочтительными при первоначальном присоединении атомов металлов. Заполнение атомами металла октаэдрических пустот приводит к возникновению полимера  $M_1C_{60}$  ( $M = \text{Na, K, Cs, Sr, Ba, Li}$  и другие атомы металла), а заполнение всех свободных мест – полимера  $M_3C_{60}$ . Атомы металлов могут заполнять не только межузлия, но и находиться внутри (*интеркалирование* (*допирование*, *легирование*, окисление)) *фуллеренов* (например,  $\text{Ti}@C_{28}$ , значок @ означает, что атом титана  $\text{Ti}$  расположен внутри *фуллерена*  $C_{28}$ , рис. 3.11), или встраиваться в углеродный каркас. Увеличение числа присоединяющихся частиц приводит к структурной перестройке *фуллерита* и возникновению устойчивого соединения  $M_6C_{60}$ . Полимеры  $M_1C_{60}$ ,  $M_3C_{60}$  и  $M_6C_{60}$ , в которых молекулы *фуллерена*  $C_{60}$  связаны химическим взаимодействием, называются *полифуллеренами* (*эндоэдралами* или *фуллероидами*).

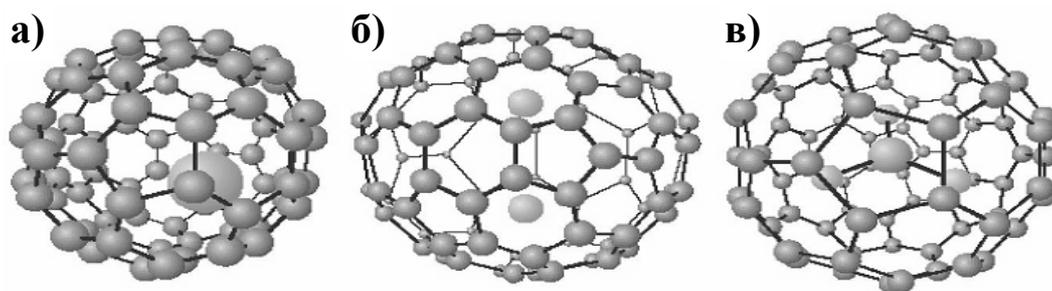


Рис. 3.11. Эндодралы  $\text{La@C}_{82}$  (а),  $\text{Sc}_2\text{@C}_{98}$  (б) и  $\text{Sc}_3\text{N@C}_{90}$  (в).

Легирование фуллеритов атомами металлов приводит к тому, что фуллероиды могут обладать как полупроводниковыми, так и металлическими свойствами. Эндодралы  $\text{M}_3\text{C}_{60}$ , которые имеют в своём составе атомы калия **K**, рубидия **Rb** или цезия **Cs**, являются низкотемпературными сверхпроводниками, при этом максимальная температура фазового перехода в сверхпроводящее состояние для фуллероидов щелочных металлов составляет величину незначительно выше **30 K**, для полифуллерена  $\text{RbTlC}_{60}$  – более **40 K**, а для эндодраала меди **Cu** – порядка **120 K**. Высокая симметрия кубической кристаллической решётки фуллерена  $\text{C}_{60}$  способствует изотропности характеристик сверхпроводников по кристаллографическим направлениям фуллероида. Соединение фуллерена  $\text{C}_{60}$  с тетрадиметиламиноэтиленом обладает ферромагнитными характеристиками с температурой Кюри, равной **16 K**. Создание полифуллеренов привело к появлению сверхтонких плёнок с пластическими свойствами. Полимеризация с участием фуллеренов  $\text{C}_{60}$ , соединённых

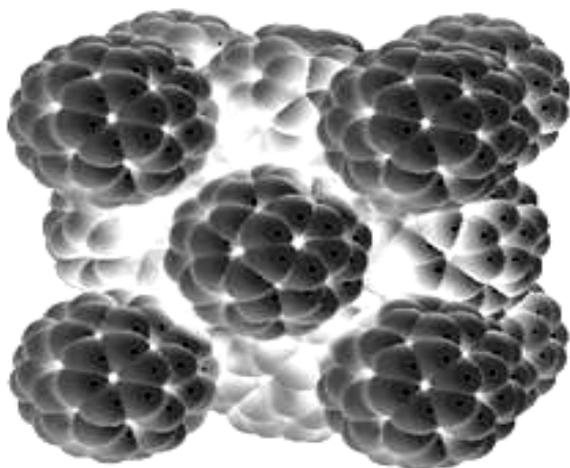


Рис. 3.12. Полимер “нить жемчуга” на основе фуллерена  $\text{C}_{60}$ .

между собой бензольными кольцами ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), порождает структуру типа “нить жемчуга” (рис. 3.12).

Полимерные плёнки используются в качестве резистивных масок при травлении поверхности **Si** (разрешение порядка **20 нм**) электронным пучком. Плёнка, созданная на базе фуллерена  $\text{C}_{76}$ , применяется в качестве катализатора при выращивании искусственных алмазов. Превращение фуллеритов в алмаз осуществляется при более мяг-

ких условиях, нежели при классическом подходе (температура перехода графита в алмаз равна **900 K** при достижении внешним давлением величины **35...40 ГПа**). По новой технологии образование алмазов различной величины происходит при комнатной температуре и внешнем давлении **20 ГПа**. Повышение температуры процесса формирования алмазов приводит к снижению величины внешнего давления.

*Фуллериты* обладают полупроводниковыми свойствами (ширина запрещённой зоны составляет **1,2...1,9 эВ**) и фотопроводимостью. Облучение *фуллеритов* видимым светом уменьшает их электросопротивление. Фотопроводимость *фуллеритов* оптимальна для создания элементов солнечных батарей. Спектр поглощения фотонов охватывает длины волн от **280** до **680 нм**, вероятность образования электрон-ионной пары (*квантовый выход*) достигает величины **0,9**.

Углеродные кластеры  $C_{60}$  с внедрёнными атомами щелочных металлов (литий **Li**, натрий **Na**, калий **K**, рубидий **Rb**) образуют *фуллериты* с металлическим типом проводимости, который (в зависимости от типа внедрённого атома) переходит в сверхпроводящее состояние при температурах **19...120 K**. Не исключена возможность повышения температуры перехода в сверхпроводящее состояние при использовании углеродных кластеров  $C_n$  с числом атомов  $n > 60$ .

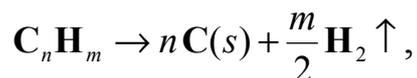
### 3.3. Углеродные нанотрубки

При распылении графита в электрической дуге на катоде образуется осадок с необычной структурой, состоящий из микроскопических нитей и волокон. Диаметр нитей не превышает нескольких нанометров, а длина составляет от одного до нескольких сотен микрон. Каждая из нитей состоит из одного или нескольких вложенных друг в друга графеновых цилиндров (*тубусов* – коаксиальных цилиндров типа *русской матрёшки*). Расстояние между тубусами составляет **0,34 нм**, что равно интервалу между графеновыми слоями в кристаллическом графите. Концы русской матрёшки обычно закрыты многослойными полусферами, каждый слой которых имеет вид половинки молекулы соответствующего фуллерена. *Углеродной нанотрубкой* называется графеновая сетка, свёрнутая в цилиндр. Идеальная *углеродная нанотрубка* – это графеновый тубус без швов, причём наименьший из возможных диаметров углеродного цилиндра составляет **0,71 нм**, который совпадает с диаметром сферического фуллерена  $C_{60}$ .

Для получения *углеродных нанотрубок* используют *термическое распыление* графитового электрода в инертной атмосфере (например, гелиевой) под действием плазмы дугового разряда. Технологические характеристики процесса: давление газа (гелия)  $1,3...6,7 \cdot 10^4 \text{ Па}$  ( $100...500 \text{ Торр}$ ); межэлектродное расстояние  $2...5 \text{ мм}$ ; в дуговом разряде между углеродным анодом и катодом поддерживается напряжение  $20...25 \text{ В}$ ; используется стабилизированный постоянный ток  $50...100 \text{ А}$ . Интенсивное распыление углеродного анода приводит к появлению на охлаждаемых стенках камеры графита, сажи и фуллеренов, а на катоде – графита и углеродных матрёшек. Чем больше давление гелия в камере ( $\sim 500 \text{ Торр}$ ), меньше ток ( $\sim 50...60 \text{ А}$ ), лучше охлаждение электродов и стенок камеры, автоматическая фиксация межэлектродного расстояния, тем выше содержание матрёшек в катодном депозите.

Другой метод получения *углеродных нанотрубок* базируется на *распылении* лазерным излучением (длина волны  $\lambda = 532 \text{ нм}$ , длительность импульса  $5...7 \text{ нс}$ , энергия излучения  $400 \text{ мДж}$ ) углеродной мишени в *инертной* (гелиевой, аргоновой) *атмосфере*. Углеродную мишень располагают в кварцевой трубке, по которой протекает инертный газ при постоянной температуре в  $1200^\circ \text{С}$ . Сфокусированный лазерный луч перемещается по поверхности мишени (пятно распыления имеет диаметр  $\sim 3 \text{ мм}$ ) для равномерного испарения её материала. Углеродный пар выносится потоком буферного нейтрального газа, пар осаждается на охлаждаемой медной подложке, а из осадка выделяют *нанотрубки*.

Третий способ формирования *углеродных нанотрубок* использует *разложение ацетилена в присутствии катализаторов* (наночастиц железа  $\text{Fe}$ , меди  $\text{Cu}$ , кобальта  $\text{Co}$  или никеля  $\text{Ni}$ ). В кварцевую трубку (длина  $60 \text{ см}$ , внутренний диаметр  $4 \text{ мм}$ ), помещают керамическую лодочку с  $20...50 \text{ мг}$  катализатора. Смесь ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $2,5...10\%$  объёмных) и азота  $\text{N}_2$  прокачивают через трубку в течение нескольких часов при рабочей температуре  $500...1100^\circ \text{С}$ , по окончании технологического процесса кварцевую трубку охлаждают до комнатной температуры. Вместо ацетилена зачастую используют угарный газ, метан или другой углеводород, которые под действием температуры и катализатора разлагаются до атомарного углерода. Химические реакции термического разложения углеводородов можно записать в виде:



здесь углерод выделяется в твёрдой фазе ( $s$ ), а водород – в газообразной. Регулирование содержания водорода в реакционной зоне (в сочетании с различными металлическими катализаторами для активирования водорода) позволяет получить самые разнообразные *нанотрубки* и увеличить процент выхода *нанотрубок* заданной структуры и строения.

При *электролитическом синтезе нанотрубок* пропускают ток между графитовыми электродами, которые опущены в ионный солевой расплав. Анод изготавливают из химически чистого углерода в виде лодочки, которую заполняют хлоридом лития. Лодочку нагревают до температуры плавления хлорида лития ( $604^\circ C$ ). В расплав погружают катод и в течение *одной минуты* между электродами пропускают электрический ток силой  $1 \dots 30 A$ . Частицы разрушаемого катода попадают в расплав, который после окончания электролиза охлаждают до комнатной температуры. Застывшую соль вымывают водой, выделяют осадок, растворяют его в толуоле и диспергируют в ультразвуковой ванне. Разделённый на фракции осадок содержит *углеродные нанотрубки* различного строения (хиральные и изогнутые) с диаметром от  $2$  до  $20 \text{ нм}$  и длиной до  $5 \text{ мкм}$ .

Резистивный нагрев графитовой ленты толщиной  $2 \dots 6 \text{ нм}$  в вакуумной камере с остаточным давлением  $10^{-8} \text{ Торр}$  ( $1,33 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$ ) до появления углеродного пара лежит в основе метода *квазисвободной конденсации пара*. Углеродный пар конденсируется на подложке из высокоупорядоченного пиролитического графита, температура которой поддерживается постоянной и равной  $300^\circ C$ . На подложке образуются *нанотрубки* с диаметром  $1 \dots 10 \text{ нм}$  и длиной до  $200 \text{ нм}$ , закрытые на концах фуллереновыми полусферами, содержание *углеродных нанотрубок* в осадке превышает  $50 \%$ .

Сборка графеновой плоскости в *углеродную нанотрубку* осуществляется конечным числом способов. Рассмотрим две точки  $O$  и  $A$  на графеновой плоскости (рис. 3.13). Вектор  $\mathbf{c}_h$ , который соединяет сливающие при сворачивании точки  $O$  и  $A$ , является линейной комбинацией базисных векторов  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ :

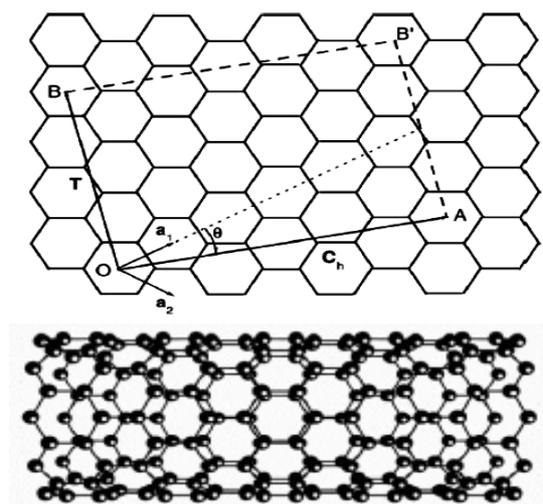


Рис. 3.13. Схема сворачивания графеновой плоскости.

$$\mathbf{c}_h = m \mathbf{a}_1 + n \mathbf{a}_2, \quad (3.2)$$

где целые числа  $m$  и  $n$  называются *индексами хиральности*.

*Нанотрубка*, полученная путём соединения точек  $O$  и  $A$ , единственным образом определяется вектором  $\mathbf{c}_h$ . Взаимная ориентация сетки графена и продольной оси углеродной трубки определяет структурный параметр *углеродной нанотрубки*, получивший название *хиральность* (спиральное закручивание). *Хиральность* задаётся двумя целыми числами ( $m$ ;  $n$ ), которые фиксируют местоположение того *гексагона* (шестиугольника) графеновой сетки, который в результате свёртывания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. На рис. 3.14 показаны однослойные нанотрубки с разной структурой.

результате свёртывания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. На рис. 3.14 показаны однослойные нанотрубки с разной структурой.

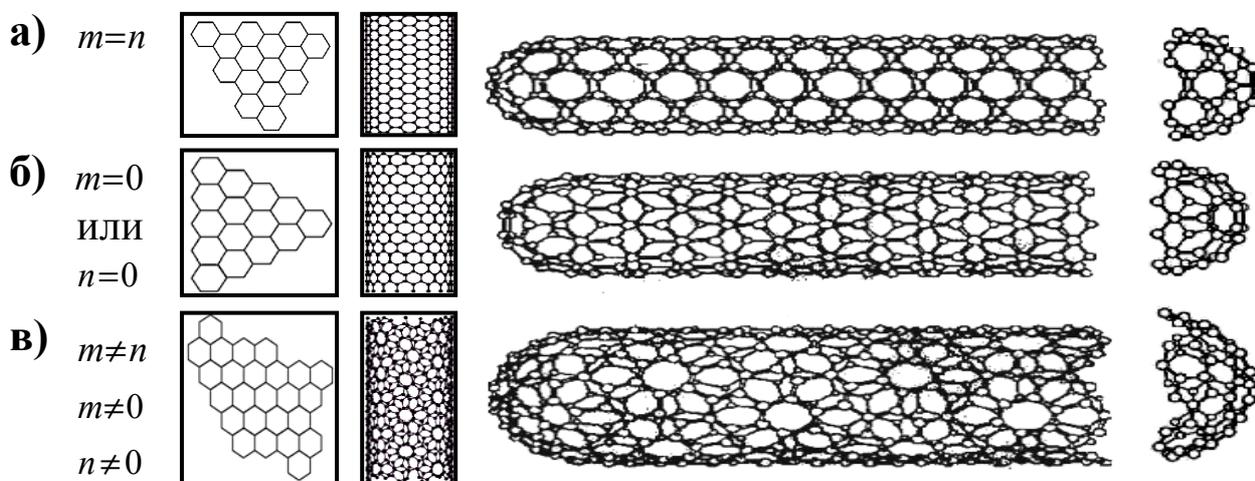


Рис. 3.14. Виды графеновых плоскостей, структуры нанотрубок и полусферы их концов: кресельная (а); зигзагообразная (б); хиральная (в).

Сечением *нанотрубки* является круг с длиной окружности, равной длине вектора  $\mathbf{c}_h$ , т.е.  $|\mathbf{c}_h| = \pi d$ . Следовательно, диаметр  $d$

$$d = \frac{|\mathbf{c}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3} d_0}{\pi} \sqrt{m^2 + mn + n^2} \quad (3.3)$$

( $d_0 = 0,142 \text{ нм}$  – расстояние между атомами углерода в решётке) и *угол хиральности*

$$\theta = \arctan \left( -\frac{\sqrt{3} m}{2n + m} \right) \quad (3.4)$$

однозначно определяются *индексами хиральности*. *Хиральность нанотрубки* определяется только углом  $\theta$ , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону.

Выделенными вариантами свёртывания *нанотрубки* являются те реализации, при которых структура гексагональной сетки не искажается. Такие реализации называются “*зигзагом*” (угол  $\theta = 0^\circ$  и *вектор хиральности*  $(m; 0)$ , углеродные связи параллельны оси графенового цилиндра) и “*креслом*” (угол  $\theta = \pm 30^\circ$  и *вектор хиральности*  $(2n; -n)$  или  $(n; n)$ , углеродные связи параллельны оси графенового цилиндра). При значениях угла *хиральности*  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  образуются *спиральные* нанотрубки. Особый интерес вызывают *углеродные нанотрубки* с хиральностью  $(10; 10)$  и диаметром **1,36 нм**, так как они обладают *металлическим типом проводимости*, повышенной стабильностью и устойчивостью. Телескопическая сборка *нанотрубок* порождает *коаксиальные* (или *сосновые*) цилиндры типа *русской матрёшки* (возможны также *свёртки, торы, конусы* и т.д.).

*Матрёшки* отличаются от однослойных *нанотрубок* более широким разнообразием форм и конфигураций. Увеличение числа тубусов приводит к отклонению их формы от идеального цилиндра, в ряде случаев внешняя оболочка начинает принимать форму многогранника. Появление многогранников характерно для большинства самоорганизующихся систем (например, при возникновении *ячеек Рэля-Бенара*, высыхании солевых озёр и т.п.). Формирование матрёшек демонстрирует целый спектр масштабов, которыми обладают мультифракталы.

Возникновение дефектов на поверхности отдельно взятого цилиндра в виде пятиугольников и семиугольников приводит к выпуклому и вогнутому, соответственно, изгибу *нанотрубки*. Эти нарушения графеновой оболочки вызывают появление спиралевидных и изогнутых *нанотрубок*, которые в процессе роста извиваются, скручиваются между собой, образуя петли и другие сложные по форме протяженные структуры.

*Углеродные нанотрубки* обладают уникальными свойствами и занимают промежуточное положение между молекулами и твёрдыми телами. Например, электрические свойства однослойной *нанотрубки* оп-

ределяются её *хиральностью*. При *хиральности*  $(n; n)$  (*нанотрубка “кресло”*) имеет место металлический тип проводимости (тип проводимости сохраняется при любом искривлении поверхности *нанотрубки*). При выполнении равенства  $m - n = 3j$  ( $j$  – целое число, отличное от нуля) *нанотрубка* является полупроводником с малой шириной запрещённой зоны, а все остальные *нанотрубки* – полупроводники с большой шириной запрещённой зоны. В табл. 3.1 приведены основные свойства *нанотрубок* и их сравнение с другими известными материалами.

Таблица 3.1.

## Свойства нанотрубок.

Свойства	Однослойные нанотрубки	Сравнение
Характерный размер	Диаметр от 0,6 до 1,8 нм	Предел электронной литографии 7 нм
Плотность	1,33–1,4 г/см <sup>3</sup>	Плотность алюминия 2,7 г/см <sup>3</sup>
Прочность на разрыв	45 ГПа	Самый прочный сплав стали разламывается при 2 ГПа
Упругость	Упруго изгибается под любым углом	Металлы и волокна ломаются по границам зерен
Плотность тока	До 1 ГА/см <sup>2</sup>	Медные провода выгорают при 1 МА/см <sup>2</sup>
Автоэмиссия	Активируются при 1–3 В при расстоянии 1 мкм	Молибденовые иглы требуют 50–100 В
Теплопроводность	До 6000 Вт/м·К	Чистый алмаз 3320 Вт/м·К
Стабильность по температуре	До 2800 °С в вакууме и 750 °С на воздухе	Металлизация в схемах плавится при 600–1000 °С

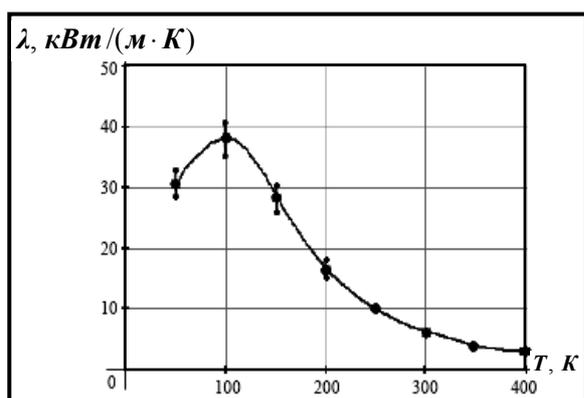


Рис. 3.15. Зависимость теплопроводности  $\lambda$  углеродной нанотрубки от температуры  $T$ .

Низкое электросопротивление (приблизительно на 2...3 порядка меньше, чем у меди) и высокая теплопроводность *углеродных нанотрубок* (рис. 3.15) обусловлены малым числом дефектов, на которых происходит рассеяние электронов. Электрические свойства *нанотрубок* изменяются при деформации: изгиб трубки на  $105^\circ$  приводит к уменьшению её проводимости в  $100$  раз. В малой окрестности *нанотрубки* возникает электрическое поле, в сотни раз превышающее среднее значение напряжённости электрического поля внешнего источника. Автоэмиссия электронов с острия *нанотрубки* происходит при более

низких напряжениях, чем у металлического аналога.

Из табл. 3.1 видно, что прочность на разрыв однослойных нанотрубок превышает этот показатель для прочных сталей в двадцать с лишним раз. Кроме того, они обладают *модулем Т. Юнга* ( $\sim 1 \text{ ТПа}$ ), который в 3...5 раз больше, чем у высокопрочных сталей. При температурах  $\sim 2000 \text{ К}$  углеродные нанотрубки демонстрируют аномально высокую пластичность (до 280 %). Большая дефектность углеродных матрёшек приводит к снижению значений прочности на разрыв (*модуля Т. Юнга*).

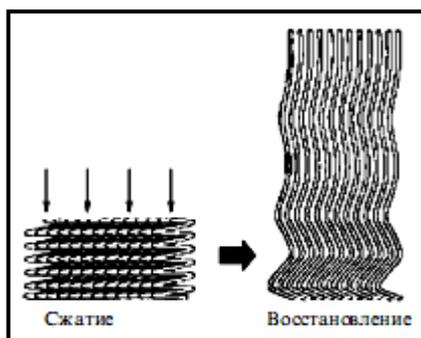
Так как углеродные нанотрубки представляют собой поверхностные структуры, то вся их масса заключена в оболочке, а удельная поверхность достигает величины порядка  $2600 \text{ см}^2/\text{г}$ . Наличие внутренней полости и развитой удельной поверхности способствуют поглощению нанотрубкой газообразных и жидких веществ. Нанотрубки проявляют капиллярные свойства на нанометровом уровне, так как их диаметр лишь в 2...3 раза превышает характерные размеры молекулы.

Обозначим лишь небольшой диапазон практического применения нанотрубок: сверхпроводящие нити; создание полевых транзисторов и дисплеев нового поколения; зонды в сканирующей зондовой микроскопии (разрешающая способность микроскопа увеличивается на несколько порядков); преобразователи механических сигналов в электрические и наоборот; молекулярные сита и фильтры; контейнеры для хранения водорода.

### 3.4. Свойства углеродных кластеров

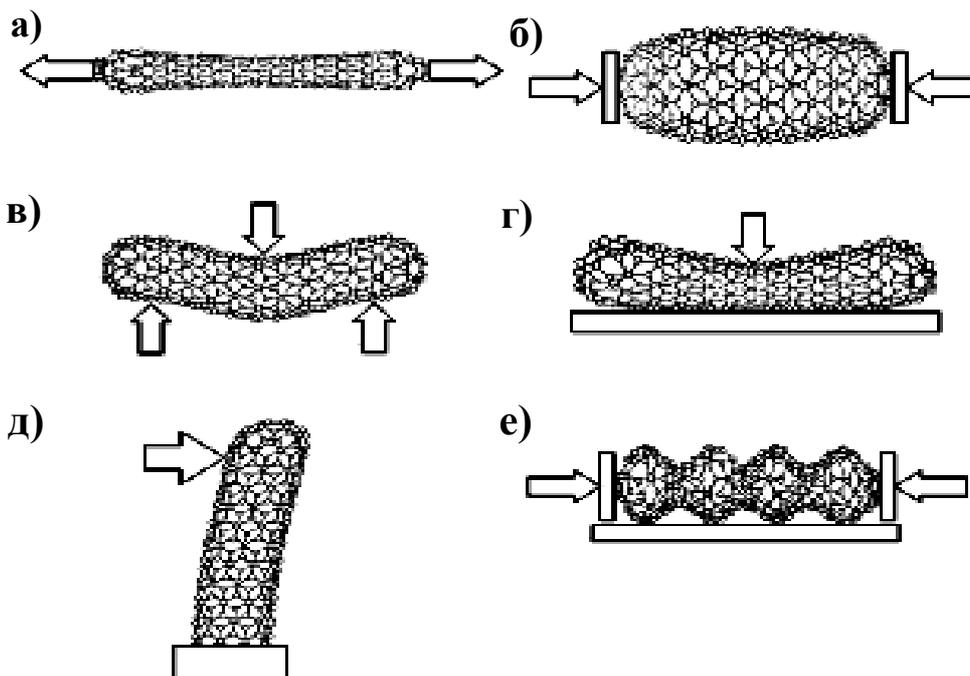
Поведение аллотропных форм углерода при изменении внешнего давления, внесении в электрическое и магнитное поля, облучении электромагнитными волнами и радиационным излучением, протекании фазовых и других переходов представляют особый интерес в связи с возможностью технического использования графена, графана, углеродных нанотрубок, фуллеренов и других *гномонов*. В этой связи рассмотрим механические, электрические и другие свойства углеродных кластеров.

1. Механические испытания. При исследовании свойств углеродных нанокластеров наибольший интерес проявляется к углеродным нанотрубкам. Для них характерно удачное сочетание прочности и уп-



ругости, обусловленное структурой и силой химической связи между атомами углерода. Для определения коэффициента пропорциональности (*модуля упругости*) между приложенным напряжением и упругой деформацией используют схемы, приведенные на рис. 3.16, где стрелками показаны направления прилагаемых усилий.

усилий.



**Рис. 3.16.** Способы деформирования углеродных нанотрубок: осевое растяжение (а); осевое сжатие (б); симметричный изгиб (в); радиальное сжатие (г); упругое отклонение (д); эйлеровская деформация (е).

Прочность нанотрубки на растяжение (рис. 3.16а) характеризуется *модулем Т. Юнга*  $E$ , определяемого отношением продольного напряжения  $\sigma$  к относительному изменению длины (растяжению)  $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$  (закон Р. Гука (1635-1703) для изотропного материала):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}. \quad (3.5)$$

Продольное напряжение  $\sigma$  является силой  $F$ , приложенной к площади поперечного сечения  $S = 2\pi R h$  оболочки трубки с радиусом  $R$  и толщиной стенок  $h$ :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{2\pi R h} \quad (3.6)$$

При растяжении (сжатии, рис. 3.16б) цилиндра происходит сокращение (увеличение) его поперечных размеров, которое характеризуется *коэффициентом С. Пуассона* (1781-1840)  $\mu$ . Он определяется отношением относительного поперечного сжатия (уширения)  $\varepsilon'$  к относительному продольному удлинению (сокращению)  $\varepsilon$ :

$$\mu = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} \quad (3.7)$$

Формулы (3.5)-(3.7) справедливы при достаточно малых внешних нагрузках, когда деформация обратима. Выход за пределы линейной теории упругости приводит к тому, что поверхность деформируемой углеродной нанотрубки принимает вид “гармошки” (*эйлеровская деформация*, рис. 3.16е). При изгибных деформациях (рис. 3.16в, г, д) происходит растяжение внешней и сжатие внутренней поверхностей оболочки нанотрубки.

Жёсткость полого цилиндра  $D$  по отношению к изгибу определяется энергией, которую необходимо затратить для изгиба цилиндрической нанотрубки на единичный угол (рис. 3.16д):

$$D = \frac{E h^3}{12(1 - \mu^2)} \quad (3.8)$$

*Способность С* цилиндра *противостоять боковому усилию* вычисляется по формуле

$$C = E h \quad (3.9)$$

Для характеристики механических свойств материала иногда используют *объёмный модуль упругости В*, который является коэффициентом пропорциональности между приложенным давлением  $p$  и следом тензора деформации (*линейным инвариантом*  $I_1 = \frac{\Delta V}{V}$  тензора деформации), который определяет относительное изменение объёма образца:

$$p = -B I_1 \quad (3.10)$$

Для изотропных материалов объёмный модуль упругости  $B$  связан с *модулем Т. Юнга Е* и *коэффициентом Р. Пуассона  $\mu$*  соотношением:

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\mu)} \quad (3.11)$$

Теоретическая оценка данных параметров, основанная на компьютерном моделировании, даёт для однослойных нанотрубок следующие значения (при  $h = 0,066 \text{ нм}$ ): модуль *Т. Юнга*  $E \approx 1 \text{ ТПа}$  (для стали, молибдена, меди и других прочных на растяжение металлов эта величина на 2 порядка ниже и равна  $10...30 \text{ ГПа}$ ); коэффициент *Р. Пуассона*  $\mu = 0,19$ ; изгибная жёсткость  $D = 0,85 \text{ эВ}$  ( $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ); способность противостоять боковому усилию  $C = 360 \text{ Дж/м}^2$ . В табл. 3.2 представлены расчётные значения модуля *Т. Юнга*  $E$  и коэффициента *Р. Пуассона*  $\mu$  для нанотрубок с различными хиральностями и диаметрами. На рис. 3.17 показаны зависимости модуля *Т. Юнга* фуллеренов  $C_n$  от числа атомов и от длины нанотрубок типа “зигзаг”.

Жгуты из углеродных нанотрубок, выращенных электродуговым методом, обладают прочностью  $45 \pm 7 \text{ ГПа}$ , что в 20 раз больше, чем у прочных сталей. Отметим, что прочность жгутов из углеродных нанотрубок зависит от способа их выращивания. Для жгутов углеродных нанотрубок, выращенных на железо-кремниевой подложке методом каталитического пиролиза ацетелена, величина модуля *Юнга* составляла  $0,45 \pm 0,23 \text{ ТПа}$ , а прочность на разрыв –  $1,72 \pm 0,64 \text{ ГПа}$ .

Таблица 3.2.

Модуль Юнга  $E$  и коэффициент Пуассона  $\mu$   
углеродных нанотрубок.

Индексы хиральности ( $m ; n$ )	(10; 0)	(6; 6)	(10; 5)	(10; 10)	(20; 0)	(15; 15)
Диаметр, нм	0,791	0,820	1,034	1,360	1,571	2,034
$\mu$	0,275	0,247	0,265	0,256	0,270	0,256
$E$ , ТПа	1,220	1,220	1,250	1,240	1,260	1,250

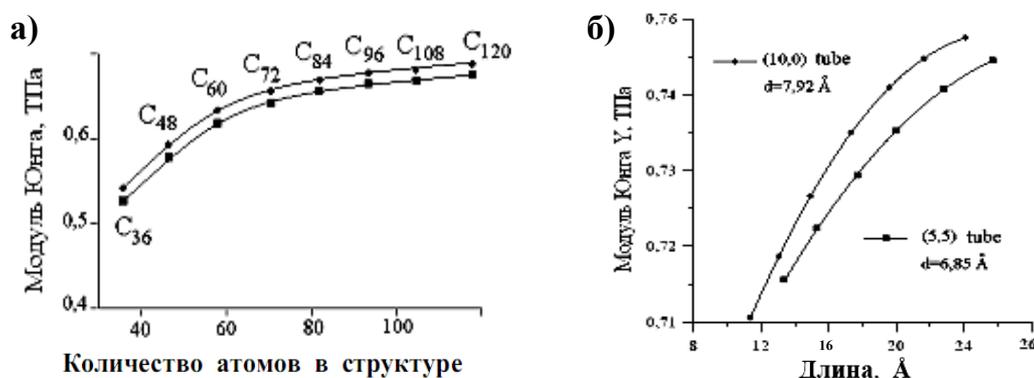


Рис. 3.17. Модуль Юнга фуллеренов  $C_n$  (а) и углеродных нанотрубок зигзагообразного типа (б).

Такие большие различия в значениях приведенных величин связаны с возникновением большого числа различных дефектов при выращивании углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы. При давлении **29 кбар** ( $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ ) плотность жгута из однослойных углеродных нанотрубок увеличивается на **50 %** и достигает значения **2,1 кг/м<sup>3</sup>**. Круглое поперечное сечение нанотрубки при изгибе на **180°** превращается в эллиптическое сечение с полуосями **2** и **0,5 нм**, возникающие напряжения стремятся вернуть трубке исходный вид. Обратимость процесса упругого деформирования указывает на возможность накопления в жгутах нанотрубок механической энергии (до **0,18 эВ** на атом углерода).

Под действием переменного давления в нанотрубках возникают резонансные колебания, частота которых изменяется при помещении на незакреплённый конец толстостенной углеродной нанотрубки другого объекта, например, графитовой частицы. Подбирая толщину оболочки углеродной нанотрубки можно создать нановесы, которые способны измерять в диапазоне  $10^{-15} \dots 10^{-18} \text{ кг}$  (вес биомолекул, вирусов и т.п.).

Молекулы фуллеренов обладают высокой механической прочностью, например, теоретическая оценка модуля объёмного сжатия для кластера  $C_{60}$  даёт величину порядка **720...900 ГПа** (у алмаза эта величина  $\sim 450 \text{ ГПа}$ ). Фуллерит  $C_{60}$  в связи со слабостью межмолекулярных сил Я. Ван дер Ваальса имеет модуль объёмного сжатия в **50** раз меньше, т.е. величину  $\sim 18 \text{ ГПа}$ . Сжатие фуллеритов при температуре **600...700 К** приводит к образованию **ГЦК**-структуры с параметром решётки  $a = 13,6 \text{ \AA}$ , а сжатие при температурах **800...1100 К** сопровождается формированием ромбоэдрической структуры с параметрами гексагональной решётки  $a = 9,22 \text{ \AA}$  и  $c = 24,6 \text{ \AA}$ , при этом между фуллеренами, которые образуют кристалл, возникает химическая связь. Возникающие структуры неустойчивы и при атмосферном давлении нагрев до **600 К** приводит к восстановлению первоначальной формы. На рис. 3.18 показана температурная зависимость твёрдости фуллерита  $C_{60}$ . Механические воздействия на углеродные кластеры изменяют не только геометрические размеры, но и способствуют возникновению внутренних напряжений, которые приводят к перестройке электронной подсистемы.

Результатом перестройки является изменение электрических па-

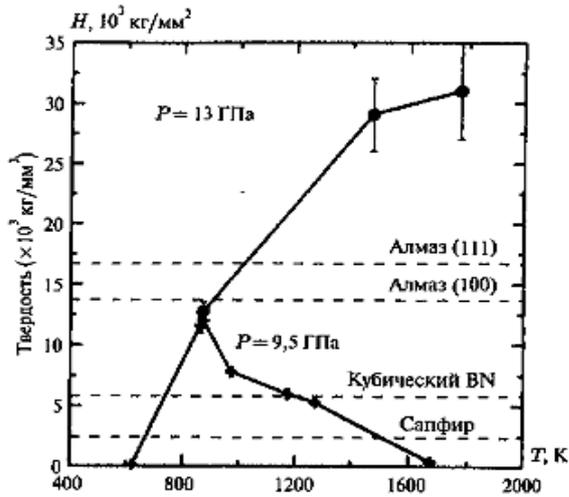
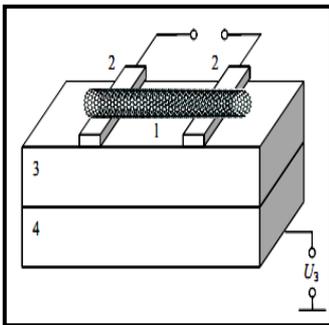


Рис. 3.18. Зависимость твердости фуллерита  $C_{60}$  от температуры.

раметров углеродных кластеров. Электромеханические (перекрёстные) феномены вызывают изменения ширины запрещённой зоны, концентрации носителей заряда, электрического сопротивления и т.д. Эти перекрёстные явления обусловлены взаимным влиянием электрических и механических процессов, согласно линейной теории необратимых явлений Онзагера.



**2. Электрические характеристики.** Структура углеродных кластеров определяет их электронные параметры. Например, в графите они анизотропны, так как проводимость в графеновой плоскости выше (из-за перекрытия  $\pi$ -орбиталей соседних атомов), чем в направлении, которое перпендикулярно к плоскости. Проводимость определяется концен-

трацией носителей, величиной и дрейфовой скоростью заряда, которую он приобретает при напряжённости электрического поля в  $1 \text{ В/м}$  (подвижность). Подвижность зависит от взаимодействия носителей заряда с дефектами различного происхождения (примеси, нарушения геометрической структуры решётки, колебания решётки или фононы, границы раздела фаз и т.п.). Дефекты вносят возмущения в электрическое поле кристаллической решётки, они изменяют направления и скорости движения электронов. При взаимодействии с дефектами электроны теряют энергию, которая выделяется в виде тепла (перекрёстный электротепловой эффект Дж. Джоуля (1818-1889)-Э. Ленца (1804-1865)). Выделяемое тепло усиливает колебания атомов решётки и увеличивает сопротивление решётки перемещению носителей заряда. При комнатной температуре удельное сопротивление графеновой плоскости составляет  $0,4 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ .

Графеновая плоскость является  $2D$ -объектом, а её элементарная ячейка состоит из двух атомов, которые порождают четыре валентных зоны: три  $\sigma$ -зоны и одну  $\pi$ -зону. Связывающие и антисвязывающие  $\pi$ -зоны касаются в углах гексагональной зоны Л. Бриллюэна. Энергия этих

зон в каждой точке плоскости, определяемой волновым вектором  $(k_x; k_y)$ , задаётся выражением:

$$E_{2D} = \pm \gamma_0 \left( 1 + 4 \cos \left( \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} \right) \cos \left( \frac{k_y a}{2} \right) + 4 \cos^2 \left( \frac{k_y a}{2} \right) \right)^{1/2}, \quad (3.12)$$

где  $\gamma_0 = 2,79 \text{ нм}$  – интеграл перекрытия между ближайшими соседями,  $a = 0,246 \text{ нм}$  – постоянная решётки графеновой плоскости. При нулевой температуре по абсолютной шкале Кельвина связывающая  $\pi$ -зона полностью заполнена, а антисвязывающая – пуста. Гексагональная зона Л. Бриллюэна показана на рис. 3.19а, а энергетические кривые – на рис. 3.19б.

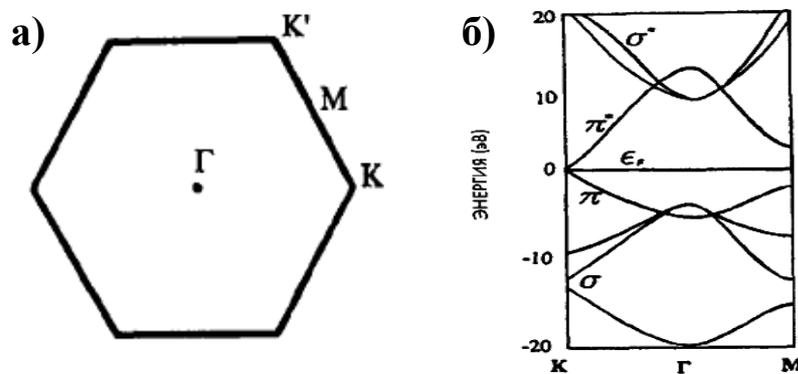


Рис. 3.19. Зона Бриллюэна (а) и распределение энергии (б).

Из рис. 3.19б видно, что  $\sigma$  и  $\pi$ -зоны перекрываются ( $\sim 40 \text{ мэВ}$ ), что позволяет определить графеновую плоскость как полуметалл со свободными электронами и дырками при всех температурах. Это связано с вырождением валентной зоны и зоны проводимости в точке **К** зоны Л. Бриллюэна. На рис. 3.20 показаны изменение энергии на один атом графеновой плоскости от числа атомов, образующих плоскость, и потенциалы ионизации в зависимости от длины графеновой плоскости.

Электрические свойства графита и его модификаций зависят от степени кристаллической упорядоченности и изменений температуры, а также от интеркалирования и допирования (замещение поверхностных атомов) чистыми элементами и их соединениями. Понижение температуры вызывает рост сопротивления в разупорядоченных фазах и его падение в упорядоченных структурах. Интеркалирование кислотами и допирование атомами щелочных металлов способствуют росту проводимости углеродных кластеров вплоть до сверхпроводящих состояний (в случае допирования).

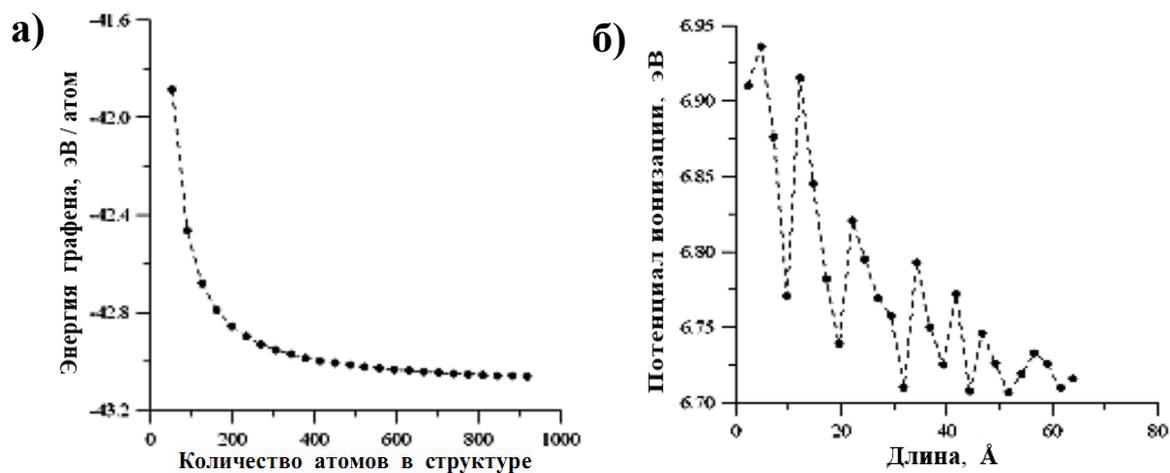


Рис. 3.20. Зависимости энергии графена на один атом от количества атомов (а) и потенциала ионизации от длины нанотрубки (б).

Углеродные трубки относятся к **1D**-нанообъектам, поэтому число разрешённых электронных состояний по окружности трубки ограничено, а вдоль оси нанотрубки – достаточно велико. Разрешённые значения волнового вектора по круговому направлению для кресельной и зигзажной нанотрубок определяются формулами

$$k_x = \frac{2\sqrt{3}\pi\kappa}{3aN_x}, \quad (3.13)$$

$$k_y = \frac{2\pi\kappa}{aN_y}, \quad (3.14)$$

здесь  $\kappa = 1 \div N_{x(y)}$  ( $N_{x(y)}$  – хиральность нанотрубки), соответственно. Для *кресельных* нанотрубок ориентация зоны Л. Бриллюэна такова, что всегда существует один набор разрешённых векторов, проходящих через точку **K**, т.е. *кресельные* нанотрубки обладают *металлическим* типом проводимости. При малых изгибах таких трубок тип проводимости не изменяется. Для *зигзажных* нанотрубок с хиральностью  $(n; 0)$  металлический тип проводимости наблюдается в том случае, когда  $n$  кратно трём; другие *зигзажные* нанотрубки являются полупроводниками.

Сопротивление углеродных нанотрубок зависит как от их длины, так и диаметра. При одинаковых длинах трубок сопротивление равно  $2 \cdot 10^2 \text{ Ом}$  для трубок с диаметром  $18,2 \text{ нм}$  и более  $10^8 \text{ Ом}$  для трубок с диаметром  $10 \text{ нм}$ . Изменение длины полупроводниковых нанотрубок “кресло” приводит к изменению ширины запрещённой зоны и потенциала ионизации (рис. 3.21а, б); на рис. 3.22 показаны аналогичные величины для трубки класса “зигзаг”.

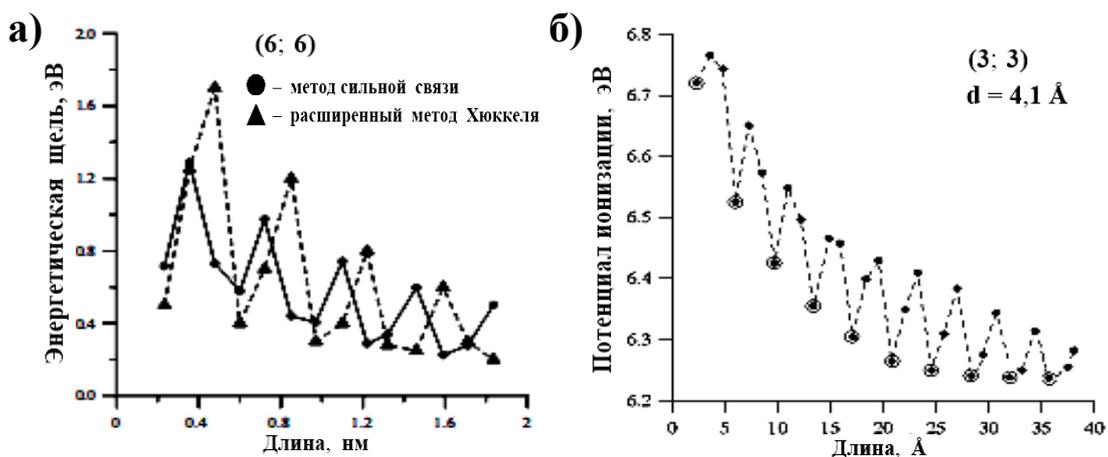


Рис. 3.21. Нанотрубка “кресло”: (6; 6) ширина запрещённой зоны (а) и (3; 3) потенциал ионизации (б) в зависимости от их длин.

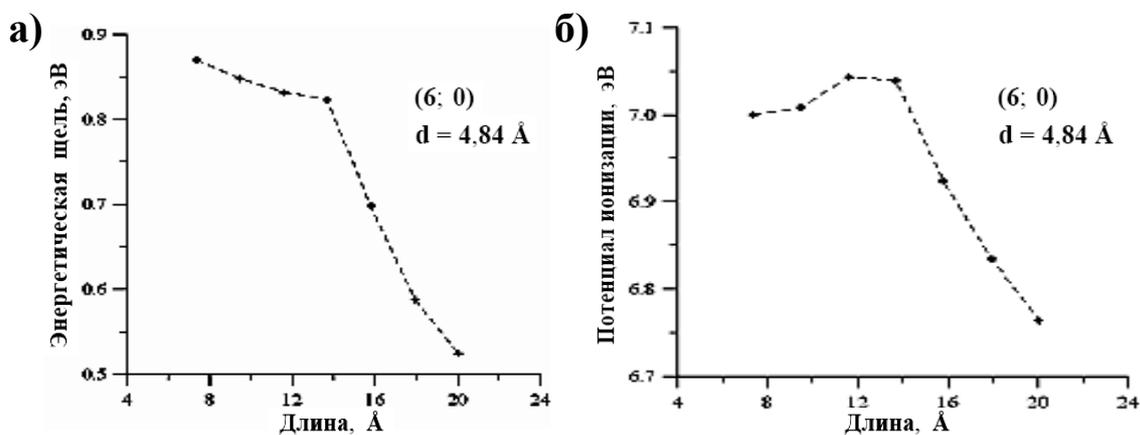


Рис. 3.22. Нанотрубка “зигзаг”: (6; 0) ширина запрещённой зоны (а) и потенциал ионизации (б) в зависимости от их длин.

Проводимость углеродных нанотрубок определяется баллистическим движением электронов, так как длина их свободного пробега превышает длину самой трубки. Электроны перемещаются во внутренней части трубки, слабо взаимодействуя с её поверхностью. При баллистическом переносе электронов по  $N$  параллельным каналам проводимость  $\sigma$  нанотрубки определяется формулой

$$\sigma = \frac{e^2 N}{h}, \quad (3.15)$$

где заряд электрона  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная М. Планка. При возрастании числа электронов (за счёт увеличения величины приложенного напряжения) квантовая проводимость нанотруб-

ки возрастает скачком. Повышение температуры приводит к возникновению фононов, которые размывают дискретный характер зависимости проводимости от напряжения.

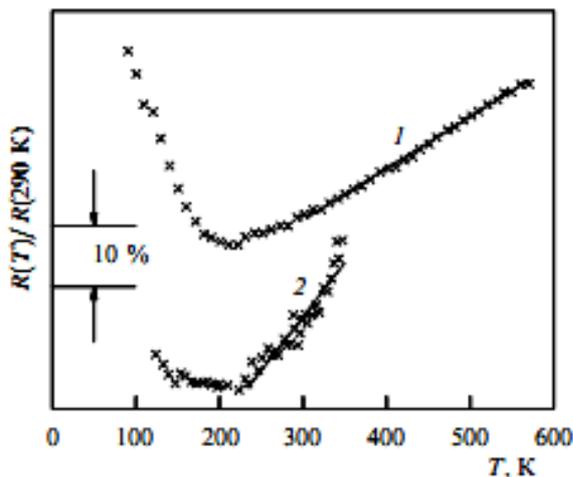
В *бездефектных* нанотрубках электроны движутся без рассеяния внутри трубки, согласно квантовому баллистическому механизму. Сопротивление одиночной углеродной нанотрубки (*ОУНТ*) без дефектов равно:

$$R = \frac{h}{4e^2} = 6,47 \text{ кОм}. \quad (3.16)$$

а при наличии дефектов с длиной  $L$  оно определяется по формуле

$$R = \frac{h}{4e^2} \cdot \frac{L + l_e}{l_e}, \quad (3.17)$$

где  $l_e$  – длина свободного пробега электрона относительно упругого рассеяния. Из формулы (3.17) следует, что сопротивление коротких ( $L \ll l_e$ ) нанотрубок не зависит от их длины и температуры. При не-



**Рис. 3.23.** Температурная зависимость сопротивления ОУНТ (методы: 1 – четырёхконтактный; 2 – поглощения СВЧ-излучения).

выполнении данного условия вклад в сопротивление нанотрубки даёт диффузия носителей заряда. При повышении температуры возникают акустические фононы, дефекты структуры и другие рассеивающие центры, что приводит к уменьшению величины  $l_e$  и росту сопротивления (рис. 3.23).

При воздействии электрического поля на заземлённый проводник возникает явление автоэлектронной эмиссии. Для вылета электрона за пределы поверхности необходимо придать ему энергию, которая превысит работу выхода. При комнатной температуре эта энергия меньше работы выхода в **100** раз, поэтому электроны не покидают поверхности проводника. При воздействии внешним электрическим полем происходит уменьшение высоты и ширины потенциального барьера. Туннелирование электронов сквозь барьер возрастает с увеличением напряжённости электрического поля.

Связь между плотностью автоэлектронного тока  $j$  и напряжённостью электрического поля  $E$  задаётся соотношением *Р. Фаулера* (1889-1944)-*Л. Нордгейма* (1899-1985):

$$j = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right), \quad (3.18)$$

где константы  $C_1 = \frac{e^3}{\pi h \phi t^2(y)}$ ,  $C_2 = \frac{8\pi \sqrt{2m\phi^3}}{3he} \theta(y)$ ,  $e$  и  $m$  – модуль величины заряда и масса электрона,  $h$  – постоянная *М. Планка*,  $\phi$  – работа выхода,  $t(y)$  и  $\theta(y)$  – медленно меняющиеся функции, которые приближённо равны  $t(y) \approx 1$  и  $\theta(y) \approx 1 - y^2$ . Отклонение рельефа поверхности проводника от плоскости приводит к усилению тока автоэлектронной эмиссии в  $L/R$  раз ( $L$  – среднее расстояние между выступами,  $R$  – среднее значение радиуса пика выступа). Именно с этим соотношением связаны эмиссионные характеристики углеродных нанотрубок: напряжённость электрического поля вблизи нанотрубки в сотни раз превышает его значение по объёму трубки. В случае углеродных нанотрубок, которые могут менять тип проводимости от металлического до полупроводникового, сложности применения соотношения *Р. Фаулера-Л. Нордгейма* состоят в определении значений работы выхода, коэффициента усиления  $\beta$  ( $\beta = E/V$ ,  $V$  – приложенное напряжение) и площади эмитирующей поверхности. Твёрдые фуллерены и фуллериты являются полупроводниками с шириной запрещённой зоны  $1,5 \dots 1,95$  эВ (рис. 3.24).

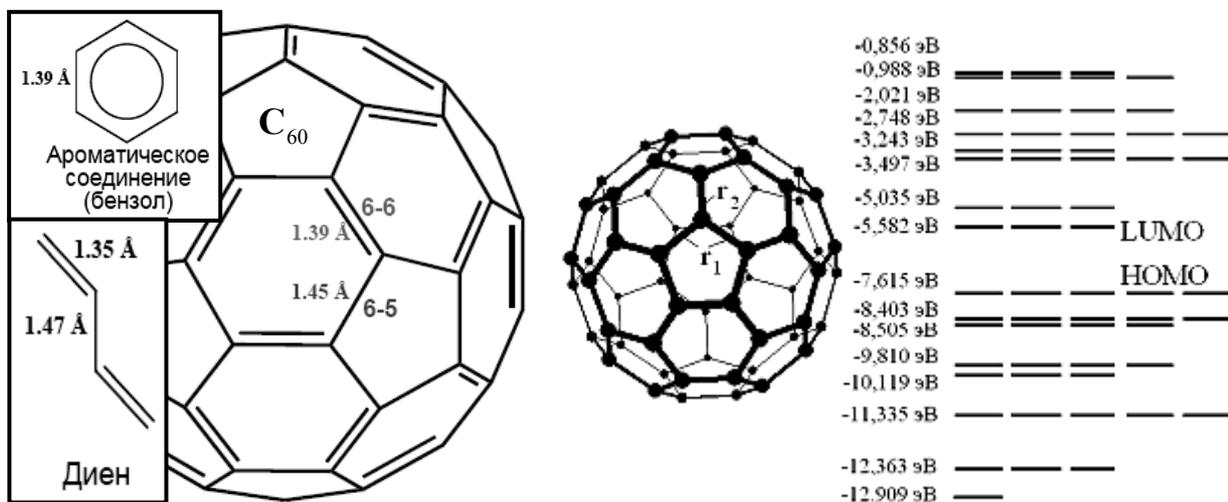


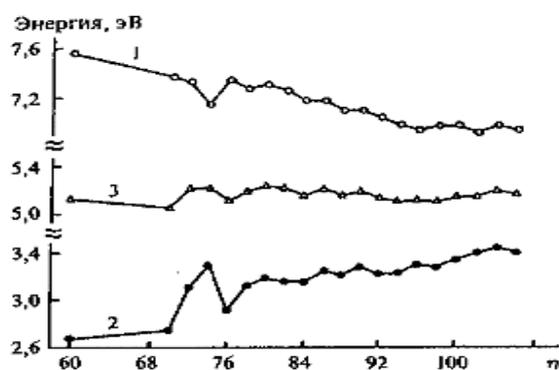
Рис. 3.24. Энергетические уровни  $\pi$ -системы фуллерена  $C_{60}$ .

Ширина запрещённой зоны определяется как разность между энергиями высшей занятой (**HOMO**) и низшей незанятой (**LUMO**) орбиталей. Фуллерены и фуллериты характеризуются монотонными зависимостями сопротивления от температуры и ширины запрещённой зоны от давления. Уширение запрещённой зоны при увеличении внешнего давления связано с изменением кристаллической структуры (см. пункт *механические свойства*). Помимо ширины запрещённой зоны полупроводники определяются по характеру и времени релаксации носителей заряда. В плёнках фуллерена  $C_{60}$  наблюдается неэкспоненциальный ход релаксации с характерным масштабом времени  $\tau \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ . В интервале температур  $150 \dots 400 \text{ K}$  время релаксации остаётся неизменным, что свидетельствует о локализации носителей и прыжковом механизме рекомбинации, включающем туннельный переход электронов между локализованными состояниями.

Представление фуллерена в виде сферы приводит к тому, что энергии ионизации  $E_i$  и сродства к электрону  $E_a$  связаны с радиусом  $R_n$  углеродной молекулы  $C_n$  и работой выхода электрона  $W_\infty$  с бесконечной графеновой плоскости соотношениями:

$$E_i = W_\infty - \frac{k}{R_n} \quad \text{и} \quad E_a = W_\infty + \frac{k}{R_n}, \quad (3.19)$$

где коэффициент  $k = \frac{3}{8}$  или  $\frac{1}{2}$ . С ростом числа атомов  $n$  в молекуле фуллерена энергия ионизации  $E_i$  убывает, а энергия сродства к электрону  $E_a$  возрастает, при этом они приближаются к величине работы



**Рис. 3.25.** Зависимость энергии ионизации (1), энергии сродства к электрону (2) и их полусуммы (3) от числа атомов  $n$  в кластере  $C_n$ .

выхода электрона  $W_\infty = 5,37 \text{ эВ}$ . Отклонения тяжёлых фуллеренов  $C_n$  от сферической формы с ростом числа  $n$  может привести к нарушению соотношений (3.19), поэтому на рис 3.25 показана особенность в области  $n = 72 \dots 76$ .

Теоретический расчёт показывает, что разность между энергиями **HOMO** и **LUMO**-уровней (или ширина запрещённой зоны) для фуллерена  $C_{74}$  составляет всего  $0,05 \text{ эВ}$ , в то время как для фуллерена

$C_{60}$  она равна  $1,6 \text{ эВ}$ . В фуллеритах  $C_{60}$  в диапазоне температур  $251 \dots 257 \text{ К}$  наблюдается скачок электропроводности (рис. 3.26), связанный с фазовым переходом первого рода, при котором на малую величину изменяется параметр решётки.

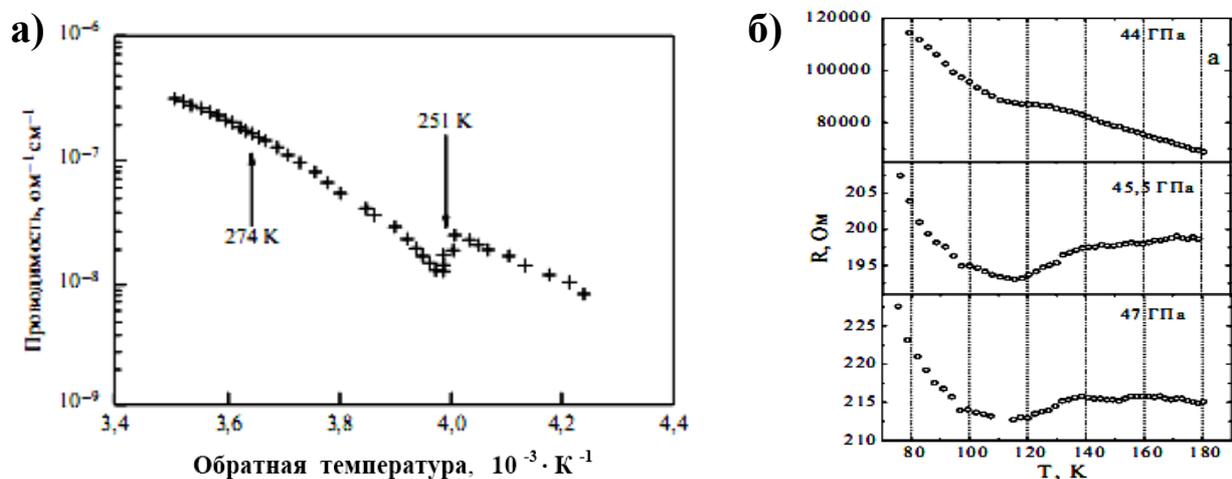


Рис. 3.26. Зависимость проводимости фуллерита  $C_{60}$  от обратной температуры (а) и сопротивление фуллерена  $C_{60}$  (б).

В эндоэдралах атом металла размещается в полости фуллерена, отдавая углеродному каркасу один или несколько электронов. Следовательно, фуллероид – это положительно заряженный ион металла, смещённый от центра сферической молекулы и окружённый отрицательно заряженной углеродной оболочкой. Энергия ионизации такого комплекса заметно меньше, а энергия сродства к электрону больше, чем у исходного фуллерена. Энергия сродства к электрону фуллероидов лежит в интервале  $3,2 \dots 3,3 \text{ эВ}$ , поэтому эндоэдры легко принимают и отдают электроны. Следовательно, интеркалирование (введение) атомов металла внутрь фуллереновых молекул повышает их проводимость. Данный эффект используется для создания сверхпроводников на основе интеркалирования атомов щелочных металлов. В табл. 3.3 приведены температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ , параметр решётки  $a_0$  и объёмная доля структуры ГЦК в поликристаллических образцах.

Ненасыщенность электронных связей на поверхности фуллерена приводит к образованию на его поверхности ароматических циклов, диеновых цепочек и изолированных двойных связей, что преобразует  $\pi$ -электронную систему фуллерена (экзоэндры, например кубан  $C_8H_8$ , рис. 3.27).

Таблица 3.3.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние, параметр решётки и объёмная доля структуры ГЦК.

Материал	$T_c, K$	$a_0, нм$	Объёмная доля ГЦК, %
$RbCs_2C_{60}$	33	$1,4555 \pm 0,0007$	60
$Rb_3C_{60}$	29	$1,4384 \pm 0,0010$	70
$K_2CsC_{60}$	24	$1,4292 \pm 0,0010$	60
$K_3C_{60}$	19	$1,4240 \pm 0,0006$	70
$Li_2CsC_{60}$	12	$1,4120 \pm 0,0021$	1
$Na_2KC_{60}$	2,5	$1,4025 \pm 0,0010$	0,1

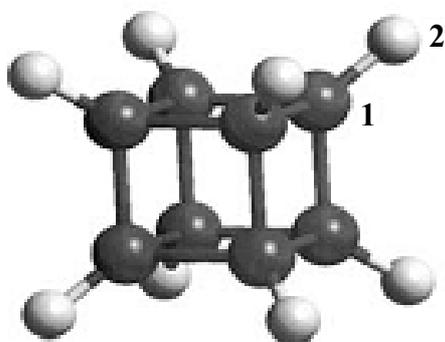
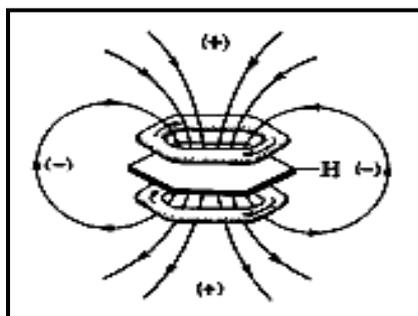


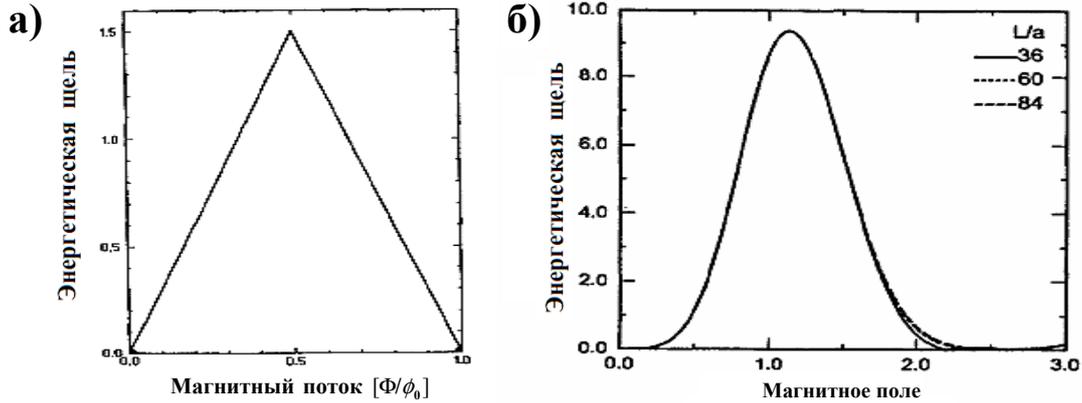
Рис. 3.27. Структура кубана  $C_8H_8$  (1 – атомы углерода; 2 – атомы водорода).

Одним из простейших экзоэндранов является фуллереновая молекула  $C_{60}H_n$ , которая образуется путём присоединения к фуллерену  $C_{60}$  водородных атомов (наблюдаются формы вида  $C_{60}H_2$ ,  $C_{60}H_4$ ,  $C_{60}H_{18}$  и  $C_{60}H_{36}$ ) и обладает низкой устойчивостью. Более устойчивыми экзоэндранами являются соединения фуллерена  $C_{60}$  с другими элементами седьмой группы периодической системы (наиболее устойчивыми являются  $C_{60}F_2$  ( $E_a = 2,73 \text{ эВ}$ ),  $C_{60}F_36$  ( $E_a = 3,48 \text{ эВ}$ ) и  $C_{60}F_{48}$  ( $E_a = 4,05 \text{ эВ}$ )).

Графитовые материалы в присутствии магнитного поля меняют электронные свойства. Кристаллические проводники имеют положительное магнетосопротивление, так как магнитное поле увеличивает их сопротивление. Углеродные нанокластеры демонстрируют как положительное, так и отрицательное магнетосопротивление.



**3. Поведение в магнитном поле.** Если углеродную нанотрубку с металлическим типом проводимости поместить в магнитное поле, то она изменит свои электрические характеристики. В частности, на рис. 3.28а показано изменение энергетической щели от величины магнитного потока для первоначально проводящей нано-



**Рис. 3.28.** Зависимости ширины запрещённой зоны от величины магнитного потока для нанотрубок с металлическим типом проводимости (а) и от величины магнитного поля для зигзагообразных нанотрубок (б).

трубки в магнитном поле, направленном вдоль её оси. Увеличение магнитного потока вынуждает проводимость углеродной нанотрубки осциллировать между полупроводниковым и металлическим типами, что является следствием эффекта Я. Ааронова-Д. Бома. На рис. 3.28б отображено изменение энергетической щели в зависимости от величины магнитного поля для трёх углеродных нанотрубок класса “зигзаг”. Магнитный поток измеряется в квантах потока  $\phi_0$ , равного

$$\phi_0 = \frac{hc}{|e|} = 4,1 \cdot 10^{-15} \text{ Тл} \cdot \text{м}^2, \quad (3.20)$$

где  $h$  – постоянная М. Планка,  $c$  – скорость света в вакууме,  $e$  – заряд электрона. Энергетическая щель и магнитное поле выражаются в относительных единицах  $\gamma_0(a/L)^2$  и  $L/(2\pi l)$  ( $\gamma_0$  – интеграл перекрытия,  $a$  – постоянная решётки,  $l = \sqrt{\phi_0/H}$ ,  $H$  – амплитуда магнитного поля), соответственно. При значениях магнитного потока  $\frac{\phi_0}{3}$  и  $\frac{2\phi_0}{3}$  запрещённая энергетическая щель исчезает и нанотрубки с металлическим типом проводимости становятся диэлектриками.

Энергетический спектр электрона на цилиндрической поверхности определяется формулой

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_{\perp} R^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\parallel}}, \quad (3.21)$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  – приведенная постоянная М. Планка,  $q$  – магнитное квантовое число,  $m_{\perp}$  и  $m_{\parallel}$  – эффективные массы электрона при поперечном и продольном движении по цилиндрической поверхности,  $R$  – радиус нанотрубки,  $k$  – модуль волнового вектора. Включение магнитного поля приводит к замене в формуле (3.21) магнитного квантового числа  $q$  на величину  $q + \frac{\Phi}{\phi_0}$ , где  $\Phi = SH$  – поток магнитного поля  $H$  через поперечное сечение  $S = \pi R^2$  нанотрубки. Эта замена приводит к периодичности энергетического спектра в зависимости от величины магнитного потока и изменению ширины запрещённой зоны.

При достаточно малом радиусе нанотрубки необходимо учитывать возникающие *размерные эффекты* (например, кривизну трубки) и спин-орбитальное взаимодействие электронов. С ростом диаметра нанотрубки быстро уменьшается величина магнитного поля, необходимого для создания кванта потока (например, для нанотрубки с диаметром **0,7 нм** магнитное поле достигает величины **10,7 кТл**, а при диаметре **30 нм** – **5,85 Тл**).

Если магнитное поле ориентировано перпендикулярно к графену, то магнитная восприимчивость будет равна  $\chi_c = 22 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{кг}$ . Если силовые линии магнитного поля параллельны графеновой плоскости, то восприимчивость равна  $\chi_{ab} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{кг}$ . В простой модели магнитных свойств нанотрубок принимают допущение о том, что для поля перпендикулярного к нанотрубке магнитная восприимчивость аппроксимируется выражением  $\chi_{\perp} = \frac{\chi_c + \chi_{ab}}{2}$ , а для магнитного поля, расположенного вдоль оси нанотрубки, восприимчивость равна  $\chi_{\parallel} = \chi_{ab}$ .

Магнитную восприимчивость углеродных кластеров можно вычислить по формуле Дж. Лармора (1857-1942)-П. Ланжевена:

$$\chi = -\frac{e^2 N_A R^2}{4 m_e c^2}, \quad (3.22)$$

где  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$  и  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$  – заряд электрона и его масса,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  – число А. Авогадро (1776-1856),  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$  – скорость света в вакууме,  $R$  – радиус циркулирующего тока. При включении магнитного поля вокруг атома возникает *круговой ток*; *кольцевой* же ток охватывает несколько атомов, тем самым индуцируя изменение

диамагнитной восприимчивости. В графеновых плоскостях превалируют *кольцевые* токи, так как электронные орбиты охватывают **36** элементарных ячеек графита. Магнитные свойства *чистого графита* определяются *кольцевыми* токами, которые циркулируют выше и ниже графеновой плоскости. Так как *графит* является полуметаллом, для которого уровень Э. Ферми попадает в резкий минимум плотности состояний, то *графит* практически не обладает парамагнитными свойствами. Диамагнетизм валентных электронов даёт достаточно большой и анизотропный вклад в магнитную восприимчивость *графита*. Этот эффект обусловлен малой шириной запрещённой зоны и высокой плотностью состояний из-за незначительной дисперсии энергетических зон в направлении оси аппликат волнового вектора. Ввиду малости спин-орбитального взаимодействия вклад электронов остова считается изотропным. Из-за делокализации электронов *графит* имеет одну из самых больших диамагнитных восприимчивостей после сверхпроводников и обладает внутренним полем. Для  $\pi$ -электронов радиус *кольцевого* тока равен  $R = 0,78 \text{ нм}$ , что отвечает магнитной восприимчивости  $\chi \sim 10^{-4} \text{ СГСМ/моль}$  (в **25** раз превышает магнитную восприимчивость *алмаза*).

С химической точки зрения *фуллерены* относятся к ароматическим соединениям, отличительной чертой которых является наличие *кольцевых* токов. *Кольцевой* ток порождает внутри ароматических соединений внутреннее магнитное поле, которое направлено навстречу внешнему полю, вне ароматических колец внутреннее поле совпадает по направлению с внешним полем. Другими словами, внутри ароматических колец внешнее поле ослабляется, а вне колец – усиливается. Области ароматичности связаны с гексагонами, а области антиароматичности – с пентагонами. Диамагнитная восприимчивость фуллерена возрастает тогда, когда внешнее магнитное поле ориентировано по нормали к плоскости *кольцевого* тока, т.е. является анизотропным эффектом. С ростом числа гексагонов должна возрастать диамагнитная компонента магнитной восприимчивости фуллерена, но этот эффект наблюдается только для фуллеренов с большим числом образующих атомов ( $n \geq 5000$ ).

На рис. 3.29 показаны диамагнитные восприимчивости фуллеренов, обусловленные *круговыми* токами. Из рис. 3.29 видно, что магнитная восприимчивость фуллеренов с числом атомов  $n < 100$  меняется хаотическим образом, а при достижении некоторого критического числа атомов (определённого соотношения между количеством гексагонов и пентагонов) начинает плавно нарастать. Скачок магнитной восприимчи-

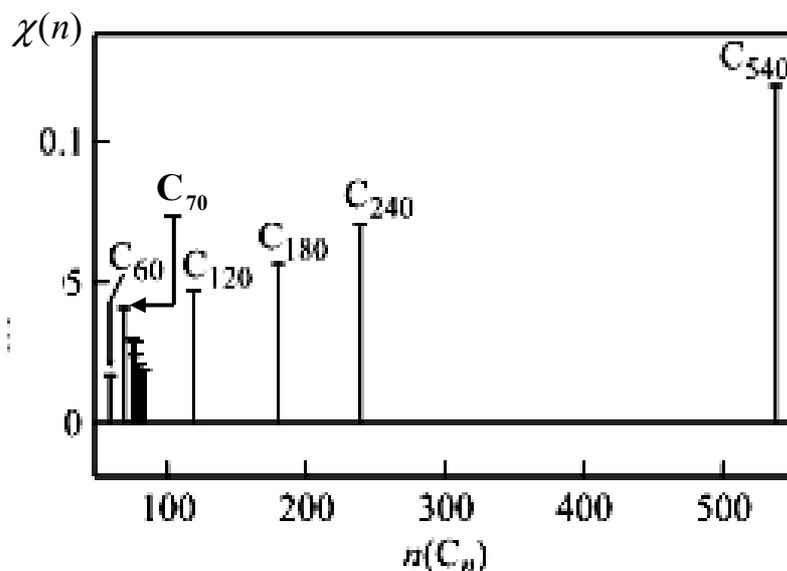


Рис. 3.29. Магнитная восприимчивость различных фуллеренов.

ности наблюдается при переходе от фуллерена  $C_{60}$  к фуллерену  $C_{70}$ , который связан с увеличением числа пентагонов в молекуле  $C_{70}$ . Это означает, что нейтральная молекула  $C_{70}$  более диамагнитна, чем фуллерен  $C_{60}$ . Ионизация усиливает диамагнетизм гекса-аниона  $C_{60}^{6-}$  и ослабляет его для гекса-аниона  $C_{70}^{6-}$ . Это явление возникает в результате пространственного перераспределения электронов по гексагонам и пентагонам.

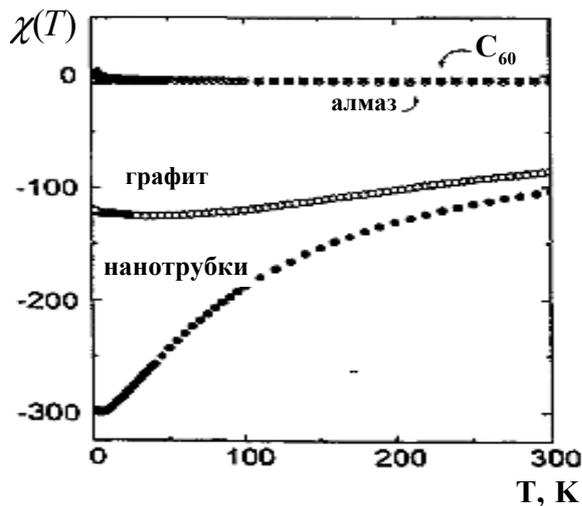
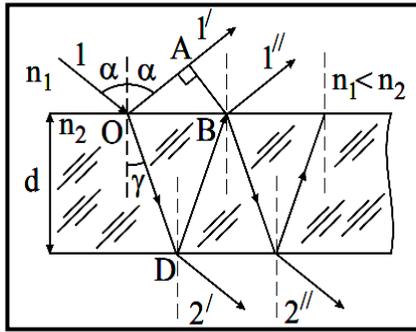


Рис. 3.30. Изменение магнитной восприимчивости при росте температуры.

На рис. 3.30 показаны температурные зависимости восприимчивости аллотропных форм углерода. Из рис. 3.30 видно, что по сравнению с другими углеродными кластерами нанотрубки обладают большими отрицательными величинами восприимчивости (большой диамагнитной восприимчивостью), по-видимому, связанной с токами, которые протекают по поверхности нанотрубки вдоль окружностей.

Важнейшей характеристикой углеродных кластеров является их прозрачность в оптическом диапазоне.



4. Оптические явления. Прохождение оптического излучения с интенсивностью  $I_0$  через слой оптически прозрачного вещества толщиной  $d$  сопровождается его поглощением с уменьшением интенсивности  $I$  по закону П. Бугера (1698-1758)-И. Ламберта (1728-1777)-А. Бера (1825-1863):

$$I = I_0 e^{-kd}, \quad (3.23)$$

где  $k$  – показатель поглощения. Если длина падающей волны соразмерна частицам вещества, то поглощение возрастает. Ослабление падающего излучения при возрастании его интенсивности представляет интерес при создании оптических регуляторов лазерных импульсов и защитных устройств для фотоприёмников.

В растворах с углеродными кластерами оптическое ограничение обусловлено двухфотонным поглощением, сублимацией наночастиц углерода и нелинейным рассеиванием лазерного излучения. Шкала оптических длин волн и механизм формирования фотонной зонной структуры показаны на рис. 3.31.

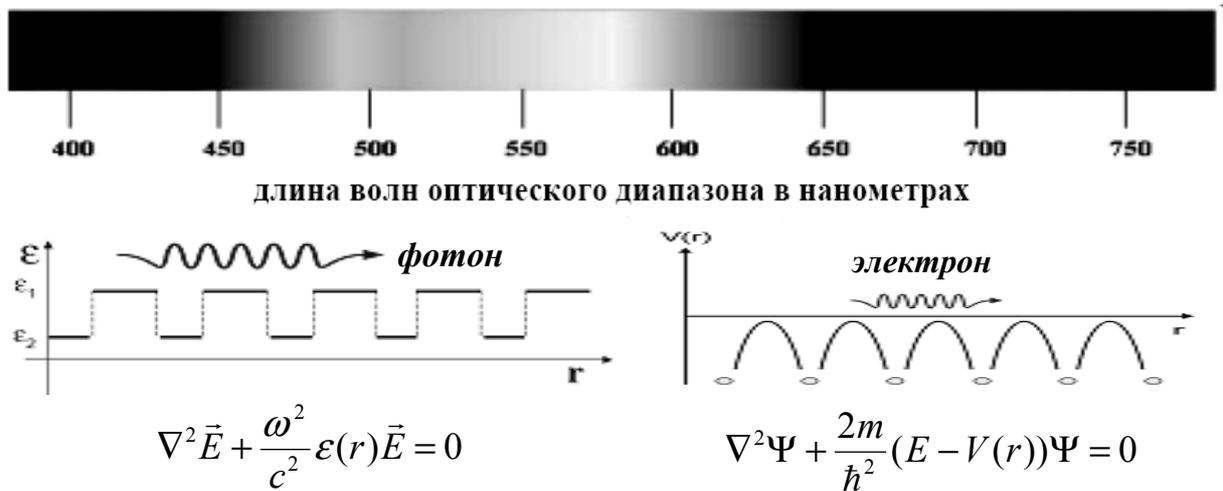


Рис. 3.31. Формирование фотонной зонной структуры.

Из рис. 3.31 видно, что образование зон поглощения и прозрачности ( $\omega$  – циклическая частота,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\epsilon(r)$  – диэлектрическая проницаемость среды) аналогично формированию зон проводимости для электронной волны. Моноатомный слой графена, благодаря своим уникальным электронным свойствам (например, графен обладает наибольшей подвижностью электронов из всех твёрдых

тел; электроны ведут себя в графене как безмассовые частицы), поглощает всего **2,3 %** светового потока (для *карбина* коэффициент светопоглощения равен **0,77**). Если разделить это значение на число  $\pi \approx 3,14$ , то получим величину постоянной тонкой структуры  $\alpha = \frac{1}{137}$ , которая характеризует силу электромагнитного взаимодействия. *Графит*, составленный из графеновых плоскостей, обладает коэффициентом светопоглощения в пределах **0,52...0,55**. Исследования колебательных спектров графита показали наличие селективных полос: колебания атомов в плоскости графена (**1500...1600 см<sup>-1</sup>**); межплоскостные колебания (**850...900 см<sup>-1</sup>**); моды дефектов, обусловленные потерей трансляционной симметрии (**1300...1350 см<sup>-1</sup>**); гармоники, отвечающие адсорбированным молекулам кислорода (**1710...1730 см<sup>-1</sup>**) и водорода (**2850 и 3050 см<sup>-1</sup>**).

Для исследования структуры углеродных нанотрубок применяют метод комбинационного рассеяния света. Облучение углеродных нанотрубок фотонами, энергия которых близка к энергии разрешённых оптических переходов, позволяет получить спектр комбинационного рассеяния света. Этот спектр несёт информацию о геометрии углеродной нанотрубки: плотность одноэлектронных состояний характеризуется набором дельтаобразных максимумов, расстояние между которыми определяется диаметром углеродной нанотрубки (“дыхательные” полосы спектра в области низких частот **150...250 см<sup>-1</sup>**, соответствующие радиальным колебаниям нанотрубки). Связь между диаметром нанотрубки  $d$  и положением соответствующей линии  $\omega_d$  в спектре определяется равенством:

$$\omega_d = \frac{223,75}{d}. \quad (3.24)$$

Типичные спектры комбинационного рассеивания света от одностенных углеродных нанотрубок содержат три наиболее интенсивные полосы (рис. 3.32):

- 1) **D(Disorder)** полоса с частотой  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$  (разупорядочение кристаллической решётки нанотрубки);
- 2) **G(Graphite)** полоса с частотой  $\sim 1592 \text{ см}^{-1}$  (тангенциальные колебания атомов поверхности нанотрубки). Уширенная и асимметричная **G** полоса при длине рассеиваемого света **647 нм** свидетельствует о наличии электрон-фононного взаимодействия и указывает на металлический тип

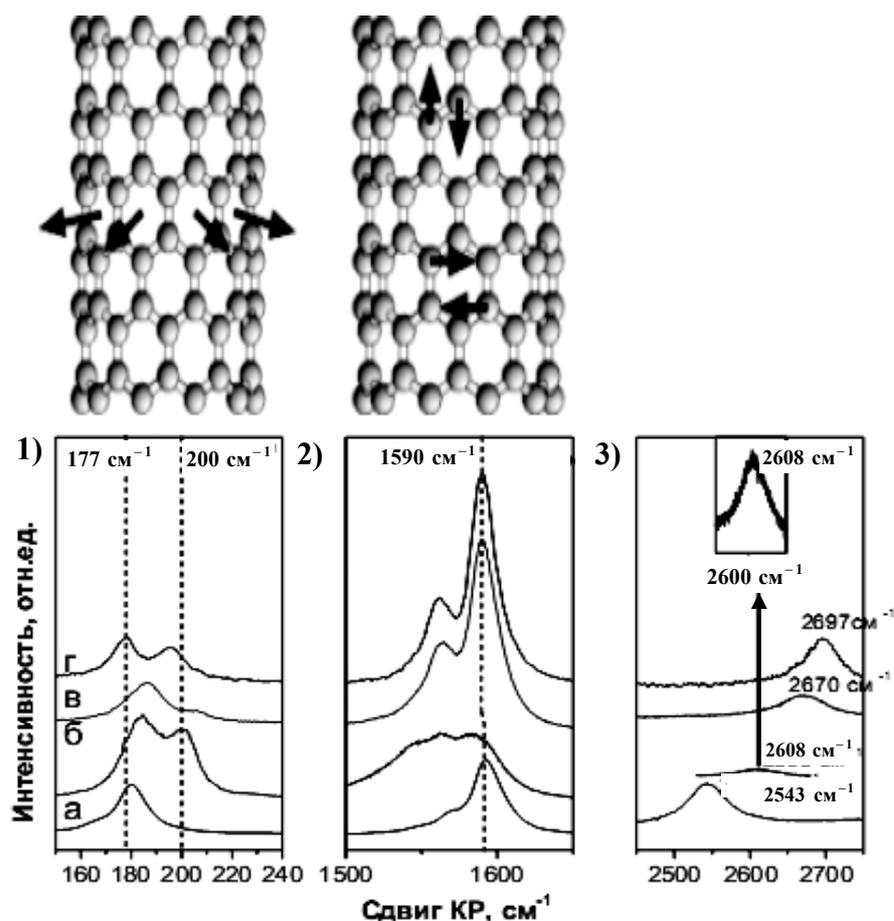


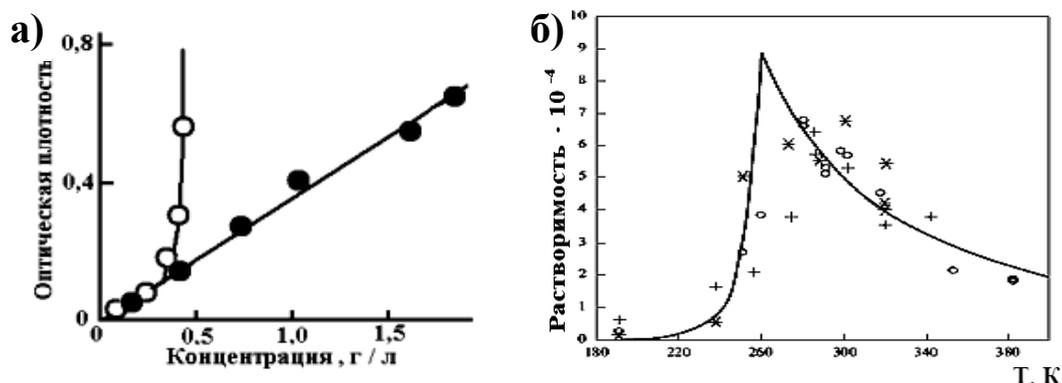
Рис. 3.32. “Дыхательная” (1),  $G$  (2) и  $2D$  (3) полосы при комбинационном рассеивании света одностенной углеродной нанотрубкой (а –  $\lambda = 1064$  нм ; б –  $\lambda = 647$  нм ; в –  $\lambda = 514,5$  нм ; г –  $\lambda = 457,9$  нм ).

проводимости однослойной углеродной нанотрубки ( $ОУНТ$ ).

3)  $2D$  полоса с частотой  $\sim 2700$   $см^{-1}$  (двухфононное рассеивание). При освещении фуллеренов  $C_n$  волнами оптического диапазона (рис. 3.31) наблюдается фотопроводимость фуллеренов. Исследование поливинилкарбазольных плёнок, насыщенных углеродными молекулами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , демонстрирует фотопоглощение в диапазоне оптических волн  $280...680$  нм, а квантовый выход (вероятность образования электронно-ионной пары при поглощении одного фотона) равен  $0,9$ . Фуллерены  $C_n$  обладают *нелинейными* оптическими свойствами, поэтому они являются самым перспективным материалом для создания оптических преобразователей, способных удваивать и утраивать частоту падающей световой волны.

Растворение фуллеренов в жидких средах сопровождается обра-

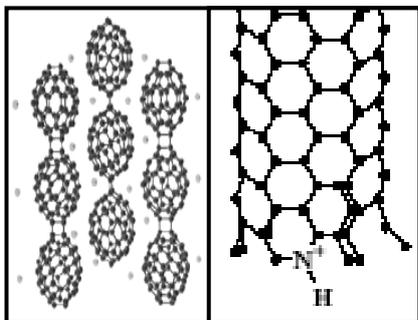
зованием нанокolloидных агрегатов при “критических” концентрациях (рис. 3.33а).



**Рис. 3.33.** Зависимости оптической плотности (а) растворов  $C_{60}$  в хлориде углерода ( $\circ$ ) и толуоле ( $\bullet$ ) от концентрации молекул  $C_{60}$  и температурная кривая растворимости (б) фуллерена  $C_{60}$ .

Например, резкие отклонения оптической плотности от линейного закона *Бугера-Ламберта-Бера* наблюдаются в хлориде углерода ( $CCl_4$ ) при концентрации фуллерена  $C_{60}$  около  $0,4 \text{ г/л}$ . Для растворов же фуллерена  $C_{60}$  в толуоле агрегаты не возникают вплоть до концентраций  $2,5 \dots 3 \text{ г/л}$ . На рис. 3.33б показана температурная зависимость растворимости фуллерена  $C_{60}$  в органических растворителях, которая является очевидным свидетельством образования агрегатов при температуре  $280 \text{ К}$ . Возникновению непрочных агрегатов способствуют слабые *ван дер ваальсовские силы* (нековалентные взаимодействия между молекулами  $C_{60}$ ), а прочным – перенос заряда.

Не менее важными характеристиками углеродных нанобъектов являются их химическая активность и другие свойства, не рассмотренные в предыдущих пунктах.



**5. Химические реакции.** Углерод образует с элементами периодической системы химические соединения, обладающие резко различающимися физико-химическими свойствами. Ещё большее многообразие химических реакций демонстрируют фуллерены и углеродные нанотрубки, поверхностные атомы которых имеют свободные валентные связи и могут присоединять атомы других элементов. Наличие активных атомов на поверхности создаёт условия

для химических реакций. Наличие активных атомов на поверхности создаёт условия

для модифицирования и управления характеристиками кластеров углерода.

На сферической поверхности фуллерена  $C_{60}$  имеется **30** двойных связей, поэтому он обладает высокой химической активностью и является одним из строительных блоков органической химии. Все химические производные углеродных молекул разделяют на два класса: *эндо-* (внутри) и *экзо-* (снаружи) соединения. В эндоэдральных соединениях чужеродные атомы (или молекулы, например  $M@C_{60}$ ) размещаются внутри фуллереновых молекул. Для помещения частицы внутрь фуллерена, надо разорвать одиночную связь между атомами углерода, энергия которой составляет достаточно большую величину (**348 кДж/моль**). Поэтому *фуллероиды* изготавливают в момент формирования фуллеренов путём добавки металлических катализаторов в исходный материал-прекурсор. Атомы металлов располагаются внутри сфероидальных клеток и не изменяют реакционных возможностей фуллеренов. Внедрение в фуллереновую молекулу атомов металлов изменяет её физические характеристики (электропроводность, магнитную восприимчивость и т.д.).

Фуллерены относятся к электрон-дефицитным образованиям и поэтому легко вступают во взаимодействие с богатыми электронами веществами. Экзоэдралы возникают в результате реакции присоединения атомов (молекул) к поверхности фуллеренов. Например, углеродная молекула  $C_{60}$  имеет **60** связей, однако не все эти связи используются в реакциях присоединения. Неустойчивость целого ряда фуллереновых соединений (например,  $C_{60}Cl_{30}$ , рис. 3.34) вызвана деформацией сфероидов фуллеренов. Устойчивыми экзоэдралами являются соединения фуллеренов с водородом и фтором (например,  $C_{60}H_{36}$ ,  $C_{60}F_{48}$ ).

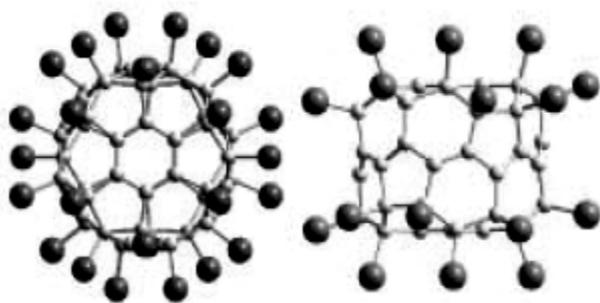
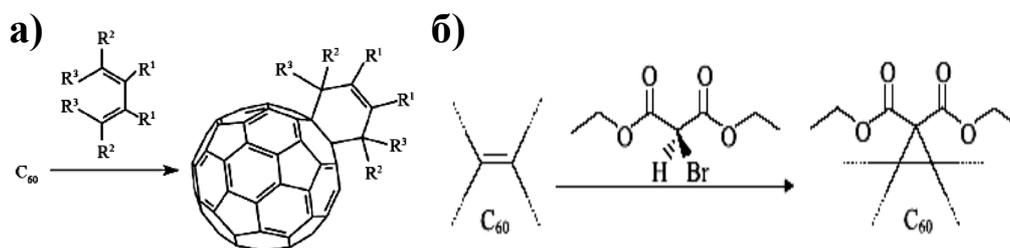


Рис. 3.34. Две проекции фуллереновой молекулы  $C_{60}Cl_{30}$ .

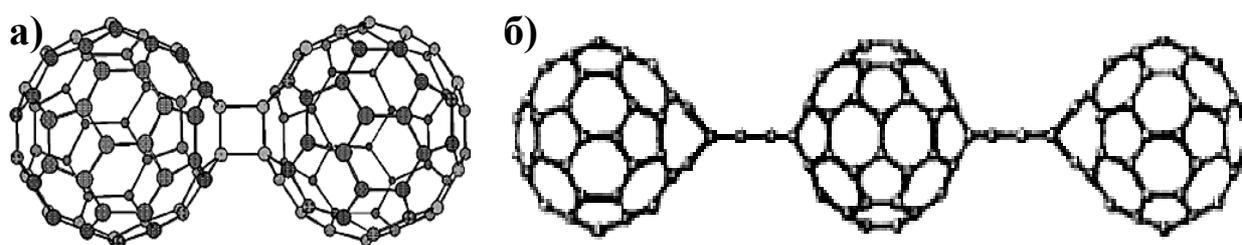
Присоединение разных функциональных групп к углеродным молекулам позволяет не только изменять химические характеристики фуллеренов, но и создавать биологически активные вещества и супрамолекулярные комплексы различной архитектуры.

Молекулы фуллеренов  $C_{60}$  обладают окислительными способностями и свойствами, которые характерны для ароматических соединений. Фуллерены вступают в реакции нуклеофильного, радикального и циклоприсоединения. Например, в реакции [2+4]-циклоприсоединения (*диеновый синтез*) фуллерен присоединяет диены с образованием шестичленных циклов (рис. 3.35а). Органические наноструктуры образуются в результате *реакции К. Бингеля*: фуллерен присоединяет 2-бром-малоновый эфир (рис. 3.35б).



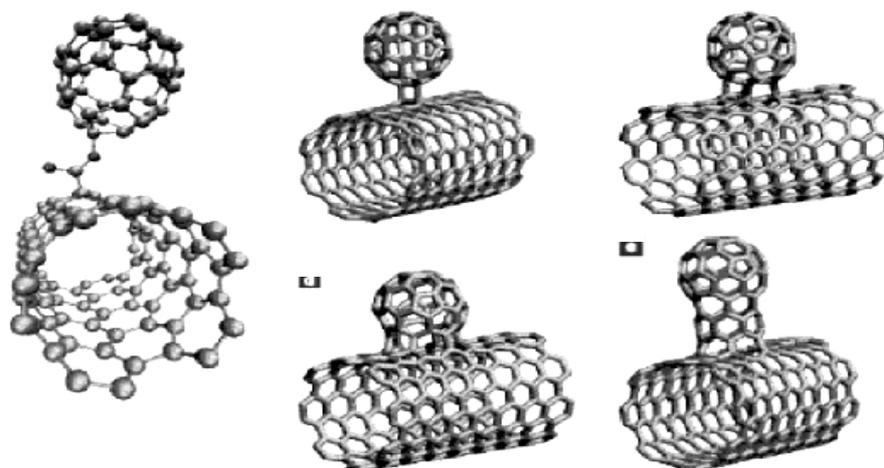
**Рис. 3.35.** Реакция присоединения диенов к фуллерену  $C_{60}$  (а) и образование органической наноструктуры (б).

Ультрафиолетовое облучение фуллеренов приводит к возникновению цепочек из двух (рис. 3.36а), трёх (рис. 3.36б) и более фуллереновых молекул или двух- и трёхмерных решёток связанных между собой фуллеренов (фуллериты, (см. рис. 3.10 и 3.12)).



**Рис. 3.36.** Фуллереновые димер (а) и тример (б).

Полимерные цепочки фуллеренов получают при быстром охлаждении углеродных молекул до  $0^\circ C$ , при облучении интенсивным инфракрасным облучением, при воздействии высоким давлением и другими способами. Нагрев полимерных цепочек при нормальном давлении до температур  $200...300^\circ C$  приводит к их разрушению. Полимеризация способствует присоединению фуллеренов к нанотрубкам (рис. 3.37).



**Рис. 3.37.** Способы присоединения фуллеренов к нанотрубке (“nanobuds” – нанопочки).

Способы модифицирования углеродных нанотрубок включают процессы от раскрытия нанотрубок до адсорбции и хемосорбции газов и паров. Раскрытие нанотрубок осуществляется их окислением в газовой среде (кислород и его смеси) с концентрацией кислорода  $1...3$  об.% при температурах из диапазона  $350...500$  °С. Присоединение функциональных групп наиболее легко происходит к “шапочкам” и к открытым концам нанотрубок, однако к боковой поверхности углеродной нанотрубки их можно присоединить гораздо больше. В результате присоединения функциональных групп возникают ковалентные (прочные) и водородные (слабые) связи. Ковалентное связывание появляется при химических и электрохимических реакциях, а водородное – при растворении, кипячении и воздействии внешним давлением.

Фторирование нанотрубок приводит к образованию на их поверхности атомарных групп с различной степенью ионности связи, которые хорошо фиксируются спектральными методами. Эти нанотрубки являются диэлектриками, полярны и не могут срастаться. Фторированные нанотрубки склонны к образованию многих производных, значительная часть из которых обладает высокой химической активностью. Обработка нанотрубок кислородосодержащей плазмой и высокоэнергетическими частицами позволяет присоединять к ним радикалы и ионы, связывать нанотрубки между собой, получать требуемую дефектную структуру, управлять морфологией и степенью дефектности, вызывать полную аморфизацию нанотрубок.

Для создания водо- и органорастворимых соединений используют

различные вещества, однако наибольшей растворимостью обладают углеродные нанотрубки с присоединёнными к ним молекулами полиэтиленгликоля с двумя концевыми группами амина. Для образования водных дисперсий зачастую используют поверхностно-активные вещества с фенильными группами в гидрофобном хвосте и растворимые полимеры (например, поливинилпирролидол).

*Инкапсулирование* (заполнение внутренних полостей нанотрубок) позволяет получать наноструктуры определённой формы и размера с заданными электронными свойствами. По аналогии с эндодралами инкапсулированные углеродные нанотрубки (УНТ, “стручки”) принято обозначать  $V@УНТ$ , где  $V$  – совокупность химических элементов, молекул и фуллеренов ( $Au@УНТ$  или  $C_{60}@УНТ$ ), находящихся в различных агрегатных состояниях. Фуллерены в углеродных нанотрубках подвергаются ориентационному упорядочению и полимеризации. Если во внутренней полости нанотрубки образовывается монокристалл, то его структура иногда отличается от решёточного устройства массивного кристалла.

*Замещение* атомов углерода другими атомами не приводит к разрушению трубчатой формы, но видоизменяет характеристики самой нанотрубки. Это открывает возможность создания гетероперехода на единичной углеродной нанотрубке и его использования в нанoeлектронике.

При *интеркалливании* (допировании, легировании, окислении) углеродные нанотрубки, графит и фуллерены вступают в реакции с *донорами* (щелочные металлы) и *акцепторами* (азотная кислота, бром, хлористое железо и др.) электронов. *Интеркаллирование* нанотрубок идёт по пути плавного изменения состава с образованием насыщенных соединений, отображаемых химической формулой. Процесс *интеркаллирования* приводит к перестройке электронной структуры и, как следствие, к изменению электропроводности и типа проводимости.

Углеродные нанотрубки обладают большой удельной поверхностью и своеобразной геометрией, поэтому склонны к *адсорбции* (взаимодействие атомов с поверхностью и их фиксация на поверхности) и *хемосорбции*. Если атомы удерживаются на поверхности силами физического происхождения, то речь идёт об *адсорбции*, а при фиксации атомов (молекул) с образованием химической связи – о *хемосорбции*. Наибольшей сорбционной ёмкостью обладают углеродные нанотрубки типа “рулон” (рис. В.6), так как их геометрия способствует размещению частиц в межслоевом пространстве. Адсорбция на углеродных нанотрубках изме-

няет электронные состояния, что приводит к смене типа проводимости. Например, адсорбция кислорода вызывает замену электронной проводимости на дырочную. Этот эффект может использоваться при создании датчиков концентрации химических веществ (хемосенсоров).

Основным механизмом теплопроводности является распространение фононов (при температуре ниже  $30\text{ K}$  длина свободного пробега фонона лежит в интервале  $0,5 \dots 1,5\text{ мкм}$ ). Коэффициент теплопроводности однослойных углеродных нанотрубок достигает максимума при температуре  $100\text{ K}$ , который составляет  $37\text{ кВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  (для алмаза максимум теплопроводности  $41\text{ кВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  наблюдается при температуре  $104\text{ K}$ ). Повышение температуры до  $20\text{ }^\circ\text{C}$  понижает максимум коэффициента теплопроводности однослойных углеродных нанотрубок до величины  $6,6\text{ кВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  (для многослойных нанотрубок эта величина порядка  $3\text{ кВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ). Отметим, что при комнатной температуре коэффициент теплопроводности фуллеренов и фуллеритов довольно мал и составляет  $\sim 0,5\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ .

Вышеизложенный материал демонстрирует существенные различия углеродных нанообъектов, однако имеется и схожесть, которая проявляется в следующем: все углеродные *зномоны* термодинамически неустойчивы, они существуют только при сильно неравновесных внешних условиях; все они формируются из газообразной фазы при быстром охлаждении, что требует их дальнейшего разделения, т.е. отсутствует направленный и селективный способ получения каждого вида углеродного нанообъекта в отдельности; можно направленно изменять и управлять физико-химическими параметрами углеродных нанообъектов за счёт химических реакций и адсорбционных процессов; высокая стоимость получения “чистых” наночастиц; ограниченность широкого технического применения.

### 3.5. Подвижные элементы наномеханизмов

В качестве подвижных элементов наномашин (*NEMS*) рассматривают сферические молекулы фуллерена  $\text{C}_{60}$  и углеродные (одно- и многослойные) нанотрубки. Многослойные углеродные нанотрубки обладают ценным природным качеством – относительным скольжением и вращением слоёв. Уникальные электрические свойства нанотрубок делают их самыми перспективными подвижными элементами и составляющими компонентами электрических цепей *NEMS*.

Для возбуждения относительного движения внутренней нанотрубки с диаметром  $D$  и модулем сдвига  $\tau$  (включает статический и динамический модули) на расстоянии  $L$  надо приложить силу:

$$F = F_f + F_w = F_c + \pi D(\tau L + \gamma), \quad (3.25)$$

где  $F_f$  – сила статического и динамического трения,  $F_w$  – сила Я. Ван дер Ваальса,  $F_c$  – сила статического трения края внутреннего слоя по поверхности внешнего слоя,  $\gamma$  – энергия взаимодействия в расчёте на единицу поверхности перекрытия слоёв. Исследования силы взаимодействия слоёв с помощью атомно-силового микроскопа показали, что энергия  $\gamma$  лежит в диапазоне  $22 \dots 33 \text{ мэВ}$  на атом. Она соответствует значениям силы Я. Ван дер Ваальса из интервала  $0,5 \dots 20 \text{ нН}$  в зависимости от диаметра  $D$ .

При телескопическом выдвигании внутреннего слоя энергия не рассеивается, а сила тяги не зависит от перекрытия слоёв  $L$ . Экспериментальное исследование модуля сдвига в случае графитовых слоёв даёт для модуля сдвига значение  $1 \text{ МПа}$ , а в случае нанотрубок значения динамического и статического модулей сдвига равны  $0,05$  и  $0,04 \text{ МПа}$ , соответственно. Столь значительное расхождение результатов поясняется соизмеримостью или несоизмеримостью слоёв. Слои называются *соизмеримыми*, если отношение длин элементарных ячеек в слоях равно *рациональной* дроби. Соизмеримость слоёв нанотрубки или рациональность отношения пространственных периодичностей указывает на возникновение *резонанса*, который способствует повышению потенциального барьера для относительного перемещения слоёв. Для несоизмеримых слоёв величина потенциального барьера флуктуирует вблизи некоторого среднего значения, а сила, необходимая для приведения внутреннего слоя в движение, значительно меньше чувствительности современных силовых микроскопов. Для создания подвижных элементов наномашин подбирают *соизмеримые* пары нанотрубок (табл. 3.4).

Энергия взаимодействия двух соседних слоёв нанотрубки зависит от координаты относительного перемещения слоя вдоль оси нанотрубки  $z$  и угла  $\phi$  относительного вращения вокруг оси. В зависимости от потенциальных рельефов энергии соседних слоёв можно выделить четыре случая: соизмеримые нехиральные слои; соизмеримые слои, из которых хотя бы один хиральный; соизмеримые слои, из которых хотя бы один хиральный, а второй содержит периодически расположенные структурные дефекты; несоизмеримые слои.

Таблица 3.4.

Индексы хиральности и соизмеримость структур слоёв нанотрубок.

Нанотрубка	Соизмеримость структур слоёв
(14,0)@(16,10)	<i>Несоизмеримы</i>
(12,12)@(18,6)	<i>Несоизмеримы</i>
(12,12)@(29,1)	<i>Несоизмеримы</i>
(12,12)@(24,9)	<i>Несоизмеримы</i>
(7,7)@(12,12)	<i>Соизмеримы</i>
(12,12)@(17,17)	<i>Соизмеримы</i>
(5,5)@(10,10)	<i>Соизмеримы</i>

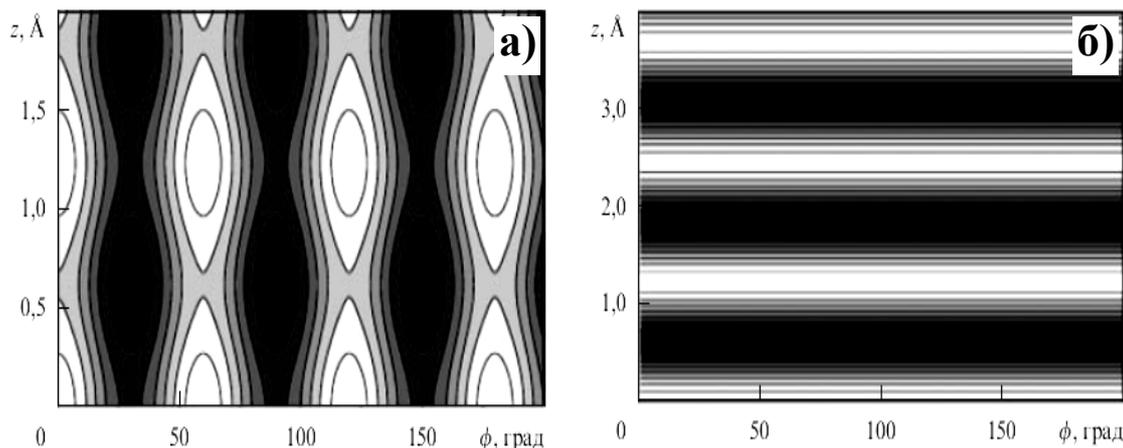
В первом случае элементарная ячейка потенциала  $U(z, \phi)$  содержит четыре критических точки: минимум, максимум и два седла. Её вид можно аппроксимировать (с точностью 1 %) выражением

$$U(z, \phi) \approx U_0 - \frac{\Delta U_z}{2} \cos\left(\frac{4\pi}{b} z\right) - \frac{\Delta U_\phi}{2} \cos\left(\frac{2n m}{N} \phi\right), \quad (3.26)$$

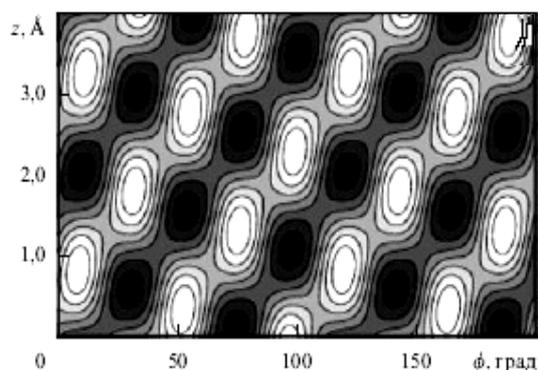
здесь  $U_0$  – средняя энергия взаимодействия слоёв,  $\Delta U_z$  и  $\Delta U_\phi$  – потенциальные барьеры для относительного скольжения и вращения,  $n$  и  $m$  – индексы хиральности,  $b$  – длина элементарной ячейки,  $N$  – наибольший общий делитель чисел  $n$  и  $m$ . В силу того, что для большинства соизмеримых нехиральных слоёв их вращательные симметрии несовместимы, последним слагаемым в формуле (3.26) можно пренебречь. Потенциальные энергетические рельефы для углеродных нанотрубок с совместимыми и несовместимыми вращательными симметриями слоёв показаны на рис. 3.38а, б.

Во втором случае потенциальный рельеф энергии  $U(z, \phi)$  имеет плоский вид, который определяется несовместимостью вращательно-поступательных (*винтовых*) симметрий слоёв.

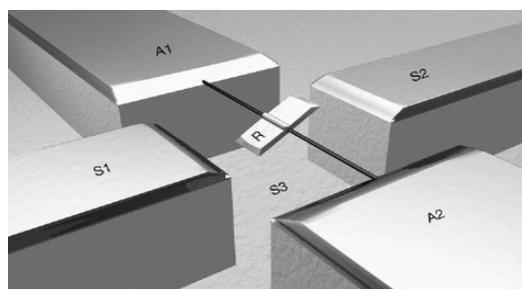
В третьем случае присутствие периодически расположенных в слое с винтовой симметрией структурных дефектов приводит к возникновению потенциального рельефа типа резьбы (рис. 3.39). Этот эффект используется для создания соединения наногайка-наноболт.



**Рис. 3.38.** Потенциальные рельефы энергии  $U(z, \phi)$  для двухслойных углеродных нанотрубок с совместимой вращательной симметрией  $(5, 5)@(10, 10)$  (а) и несовместимой вращательной симметрией  $(6, 6)@(11, 11)$  (б).



**Рис. 3.39.** Потенциальный рельеф энергии  $U(z, \phi)$  для двухслойной углеродной нанотрубки типа резьбы.



**Рис. 3.40.** Наномотор.

В четвертом случае возникает потенциальный рельеф с винтовой резьбой, однако, в отличие от третьего случая, для срыва винтовой резьбы необходимо приложить исчезающе малую силу.

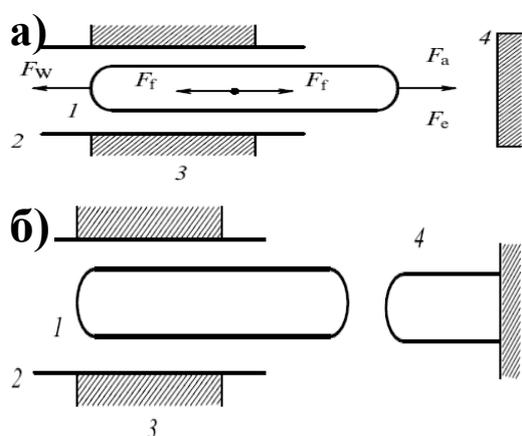
Углеродные нанотрубки используются для разработки и производства ряда наноустройств:

1. Наноподшипники и наномоторы. Компьютерное моделирование наноподшипников на основе двухслойных углеродных нанотрубок (ДУНТ) показало, что для трубок  $(9, 9)@(14, 14)$  и  $(9, 9)@(22, 4)$  с расстоянием между слоями  $3,4 \text{ \AA}$  при температуре  $300 \text{ K}$  и угловой скорости  $3,1 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$  значение диссипации энергии за один оборот составляло  $3,3$  и  $3,7 \text{ мэВ}$  на один атом. Рассеяние энергии увеличивается

с ростом температуры и уменьшается с увеличением расстояния между слоями. Отсутствие износа слоёв нанотрубки указывает на то, что каналами диссипации энергии являются различные виды колеба-

ний слоёв.

Применение наноподшипника в наномоторе продемонстрировано на рис. 3.40. Одной из составных частей наномотора является *ротор* (металлическая пластинка) с линейными размерами из диапазона  $200 \dots 500 \text{ нм}$ . Ротор крепится к середине внешнего слоя многослойной нанотрубки. Нанотрубка удерживается электродами А1-А2, а *статор* располагается между управляющими электродами S1-S2. Ёмкость и электростатическая энергия системы зависят от угла поворота пластинки, поэтому напряжение, которое прилагается к электродам, создаёт момент электростатической силы, которая заставляет вращаться *ротор*.



**Рис. 3.41.** Нанореле в положении “включено”: 1 – подвижная внутренняя трубка; 2 – зафиксированная внешняя трубка; 3 и 4 – электроды.

**2. Нанореле и ячейка памяти.** Подвижность внутренней части углеродной двухслойной нанотрубки позволяет создать различные виды нанореле (рис. 3.41). Внешняя неподвижная часть нанотрубки 2 присоединяется к электроду 3, а внутренняя подвижная часть 1 может двигаться *к* (или *от*) электроду 4, который может быть металлическим (рис. 3.41а) или другой нанотрубкой (рис. 3.41б). Трубка 1 выдвигается из трубки 2 под действием электростатической силы  $F_c$ , а затем притягивается к электроду 4 силой *Я. Ван дер Ваальса*  $F_w$  (положение “включено”).

В режиме “выключено” трубка 1 втягивается внешней трубкой 2, между которыми действует *сила Я. Ван дер Ваальса*  $F_w$ .

Условием, обеспечивающим работоспособность реле, является бистабильность системы – существование двух минимумов потенциальной энергии. Для нанореле с металлическим электродом (рис. 3.41а) система бистабильна ( $F_a > F_w$ ) даже при отсутствии управляющего напряжения на электродах.

**3. Наноактуатор.** Пара наногайка-наноболт, имеющая потенциальный рельеф типа резьба, может использоваться при создании наноактуатора (рис. 3.42), предназначенного для преобразования направленной вдоль оси нанотрубки поступательной силы во вращательное дви-

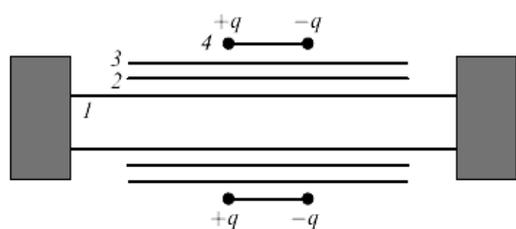


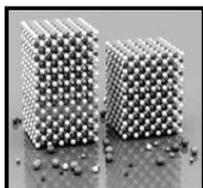
Рис. 3.42. Схема наноподшипника вращения.

Слой 1 нанотрубки неподвижен и выполняет роль статора. Слои 1 и 2 являются *соизмеримыми* и *нехиральными*, поэтому они образуют наноподшипник вращения.

Для адекватной работы наноподшипника относительное смещение слоёв 2 и 3 является нежелательным феноменом, для этого слой 3 должен быть *нехиральным* и *соизмеримым* со слоем 2. Для предотвращения относительного вращения слоёв 2 и 3 в слое 3 необходимо создать дефекты атомной структуры. Такие же дефекты периодически расположенные в элементарных ячейках слоя 3 используются для создания со слоем 4 пары наногайка-наноболт, которые преобразуют поступательное движение во вращение ротора. Для изготовления наноподшипника требуется правильный подбор пары наногайка-наноболт с небольшой относительной глубиной резьбы и углом резьбы, превышающим  $45^\circ$ .

### Контрольные вопросы

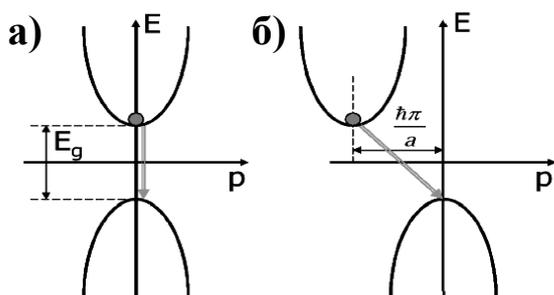
1. Какие виды *углеродных нанокластеров* существуют в природе?
2. Какие особенности физико-химического строения отличают друг от друга *карбин, графен, графан и графит*?
3. Как получают *фуллерены*, как они устроены и какими свойствами обладают?
4. Чем отличаются друг от друга *фуллериты* и *фуллероиды*?
5. Какими методами формируют *углеродные нанотрубки*?
6. Какие *параметры* определяют вид углеродной нанотрубки?
7. Какими *механическими характеристиками* обладает нанотрубка?
8. В чём состоят отличия реакций углеродных нанобъектов на *электрические воздействия*?
9. Какое поведение демонстрируют углеродные нанокластеры в *магнитном поле*?
10. Какие явления вызывают *фотопоглощение* углеродными наночастицами?
11. Какие нанокластеры используются при создании *наномашин*?
12. Какие принципы применяют при создании *наномеханизмов*?



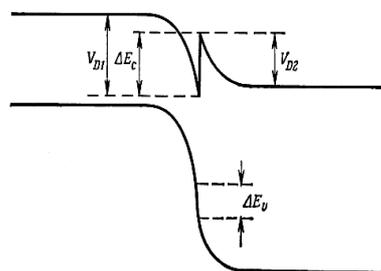
## Глава 4. Формирование гетероструктур



Интенсивное развитие полупроводниковой техники и ускорение исследований по *гетеропереходам* начались с разработки транзистора с широкозонным эмиттером (1951 – В. Шокли (1910-1989)) и гетеролазера (1963 – Ж.И. Алфёров, Р.Ф. Казаринов; 1963 – Г. Крёмер (1928)). Эти крупные изобретения привели к открытию новых явлений в физике полупроводников и к созданию новых полупроводниковых приборов: светодиода, лазера с двойной гетероструктурой, биполярного транзистора, солнечной батареи и т.д. В 1957 году Г. Крёмером была предложена модель дрейфового транзистора, образованного кристаллами с внутренним “квазиэлектромагнитным” полем, появление которого обусловлено градиентом ширины запрещённой зоны в прямо- или непрямозонных полупроводниках, и переменной шириной запрещённой зоны (рис. 4.1).



**Рис. 4.1.** Запрещённая зона в прямо- (а) и непрямозонном (б) полупроводниках ( $E_g$  – ширина запрещённой зоны, а – постоянная решётки).



**Рис. 4.2.** Модель идеального гетероперехода ( $\Delta E_c$  и  $\Delta E_v$  – разрывы зоны проводимости и валентной зоны).

Полупроводники  $A^III B^V$  (А – элемент третьей, а В – пятой групп периодической системы Д.И. Менделеева (1834-1907)) характеризуются удачной комбинацией различных свойств (“идеальная” пара, рис. 4.2). Пары, образующие полупроводник, имеют практически одинаковые параметры решётки (*гетероструктура*); большую ширину запрещённой зоны; малые эффективные массы носителей заряда; достаточно хорошую излучательную рекомбинацию; резкий край оптического поглощения ввиду прямозонной структуры полупроводника; высокую подвижность электронов в абсолютном минимуме проводимости. Самыми пер-

спективными парами являются соединения  $\text{GaP} - \text{GaAs}$ ,  $\text{AlAs} - \text{GaAs}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{GaAs}$ . Последняя пара используется для создания низкопороговых лазеров на двойных *гетероструктурах*, работающих при комнатной температуре; высокоэффективных светодиодов на одиночной и двойной *гетероструктурах*; тиристорных переключателей; биполярных транзисторов; солнечных элементов и т.д. Полупроводники семейства  $\text{InGaAsP}$  имеют решёточно-согласованные гетеропереходы, эти *гетероструктуры* применяют при создании лазеров оптико-волоконной связи.

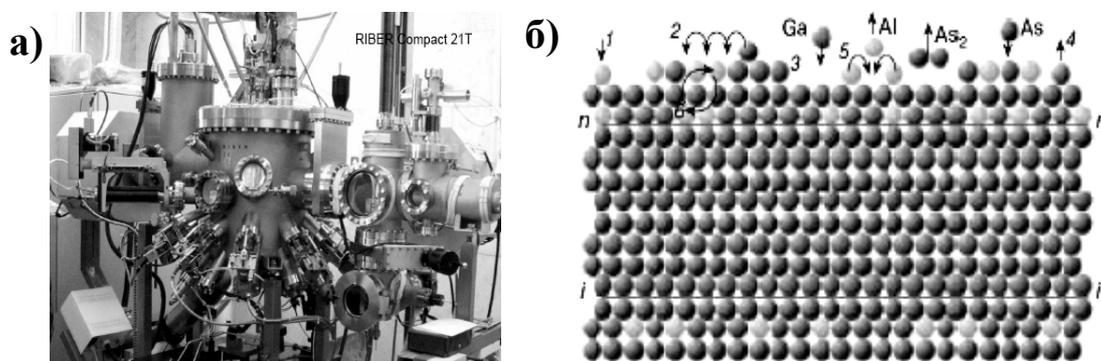
В начале 80-х годов XX века появились полупроводниковые системы, использующие гетеропереходы со ступенчатой структурой зон (*гетеропереход II рода*). Электроны и дырки на таких гетерограницах пространственно разделены, что позволяет целенаправленно изменять их оптические свойства. Ступенчатая структура зоны проводимости и валентной зоны позволяет получать фотоны с энергией, которая гораздо меньше ширины запрещённой зоны каждого из полупроводников пары  $\text{GaInAsSb} - \text{GaSb}$  (*инфракрасный диапазон*). Инфракрасное излучение возникает за счёт рекомбинации дырок и электронов, расположенных по разные стороны гетерограницы в самосогласованных потенциальных ямах.

Средний узкозонный слой (толщиной порядка нескольких десятков нанометров) в полупроводниках на *квантовых ямах* благоприятствует возникновению различных квантовых *размерных эффектов*. Они вызывают расщепление электронных уровней и целый ряд других эффектов: *2D*-мерность электронного газа; резонансное туннелирование в *сверхрешётках* и наноструктурах с двойным барьером, сопровождаемое стимулированным излучением; *целочисленный* и *дробный квантовые эффекты Э. Холла*; ступенчатый вид функции плотности состояний; энергетический спектр носителей заряда формируется в *сверхрешётках* за счёт выбора потенциала и упругих напряжений; возникновение экситонов при комнатной температуре. *Гетероструктуры* со сверхтонкими слоями атомарного размера выращивают методом *молекулярно-лучевой эпитаксии*.

#### 4.1. Эпитаксиальная самосборка гетероструктур

Метод *молекулярно-лучевой эпитаксии* использует чередование ис-

точников различных ионов для получения плёночных гетероструктур путём наращивания атомарных слоёв с использованием самоорганизации и формирования квантовых ям (рис. 4.3, расшифровка обозначений дана в тексте).



**Рис. 4.3.** Установка МЛЭ (а) и гетероструктура (б) с квантовыми ямами ( $n-n$  – нормальная, а  $i-i$  – инвертированная поверхности).

В зоне роста происходят следующие физические процессы *самоорганизации*: адсорбция атомов из газовой фазы на формирующийся слой; миграция адсорбированных атомов по поверхности слоя; присоединение мигрирующих атомов к островкам нового слоя; термическая десорбция атомов с поверхности растущего и ранее сформированного слоя; образование поверхностных зародышей нового слоя с разным химическим составом с объединением ионов в молекулы и распадом последних, возникновением и исчезновением кластеров; взаимная межслоевая диффузия по различным механизмам реализации.

С помощью *молекулярно-лучевой эпитаксии* получают многослойные структуры с моноатомно гладкими границами и заданным профилем модифицирования слоёв, которые осаждаются на специально подготовленную подложку. Потoki атомов (молекул) генерируются *эффузионными ячейками* путём сублимации твёрдого тела или испарения жидкости. *Эффузионная ячейка* – это тигель, выполненный из пиролитического графита или нитрида бора в виде конуса или цилиндра с отверстием (диафрагмой). Открытием диафрагм ячеек можно регулировать потоки частиц и состав зоны смешивания, из которой атомы осаждаются на подложку. Количество эффузионных ячеек определяется составом выращиваемой гетероструктуры и количеством легирующих элементов. Контролирование температуры ячейки обеспечивает стационарность потока осаждаемого компонента. Для регулирования состава очередного монослоя используют диафрагмы ячеек. Если требуется резко

изменить концентрацию одной и той же примеси, то используют ячейки с одним и тем же компонентом, которые нагреты до разных температур. Однородность монослоя достигается однородностью атомарных (молекулярных) пучков и постоянным вращением подложки. Время роста монослоя составляет одну секунду, в течение которой каждая молекула и атом занимает место на поверхности выращиваемой плёнки (*самосборка* в течение времени роста).

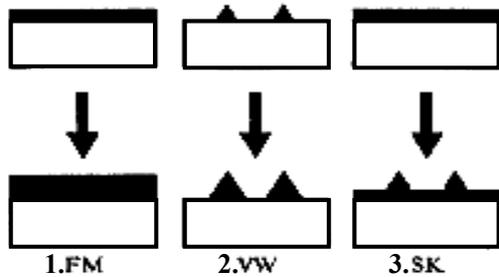
В зависимости от температуры подложки, скорости роста слоя, типа образующихся химических связей, миграционного и диффузионного процессов качество гетерограницы может существенно отличаться от случая к случаю. При заданной температуре процесса это зависит от того, какое из веществ первым начинает объединяться в зародыши *критического* размера. Граница называется *нормальной*, если первым начинает расти компонент с более низкой температурой плавления, в противном случае – граница называется *инвертированной*. Для получения гладких границ используют прерывание процесса роста плёнки или механическое закрытие диафрагм. Адсорбционный, миграционный и диффузионный процессы за время остановки процесса роста сглаживают границу монослоя.

Скорость сглаживания границы формирующегося монослоя задаётся температурой ранее осаждённого слоя или подложки. Высокие температуры подложки нежелательны, так как уменьшается коэффициент прилипания (доля падающего потока, которая адсорбируется на границе) к поверхности и возрастает скорость взаимной диффузии частиц между слоями. В зависимости от знака *термодинамического фактора коэффициента взаимной диффузии* происходит или спинодальный распад на сосуществующие структурные фазы, или выравнивание химических составов слоёв (переход к равновесию).

Важные особенности технологии выращивания гетероэпитаксиальных структур состоят в следующем: а) отсутствует необходимость согласования параметров решёток адсорбента и подложки; б) принципиальное использование технологий с низкими скоростями роста монослоёв; в) подавление распространения дислокаций несоответствия в процессе выращивания; г) возможность использования широкого ассортимента макроматериалов для создания разнообразных гетероструктур. С помощью метода *молекулярно-лучевой эпитаксии* получают нанослои с заданным химическим составом, высокой чистотой, однородностью и малым количеством дефектов. К основным недостаткам метода относятся высокая цена оборудования и сверхчистых материалов, сложность

поддержания высокого вакуума и слабо регулируемая низкая скорость роста слоёв.

Спонтанное образование гетероструктур при *молекулярно-лучевой эпитаксии* происходит в результате фундаментальной склонности вещества к самосборке на атомарно-молекулярном уровне организации материи. Различают три режима роста плёнок (рис. 4.4):



**Рис. 4.4.** Режимы формирования наноплёнок.

1. Послойный рост материала *A* на подложке из вещества *B*, которые согласованы по постоянной кристаллических решёток (*режим Франка-ван дер Мерве*, сокращённо *FM*).

2. Трёхмерный островковый рост материала на подложке из другого вещества (*режим Фолмера-Вебера* или *VW*).

3. Реализация режима *1* с образованием смачивающего слоя, а затем режима *2* с рассогласованием постоянной решётки (*режим Странского-Крастанова* или *SK*).

Режим *FM* возникает для согласованных по постоянной решётки веществ тогда, когда поверхностная энергия  $\gamma_1$  материала *A* превышает сумму поверхностной энергии  $\gamma_2$  вещества *B* и энергии границы раздела  $\gamma_{12}$ :  $\gamma_1 > \gamma_2 + \gamma_{12}$ . Режим *VW* включается при достижении равенства  $\gamma_1 = \gamma_2 + \gamma_{12}$  (материал *A* не смачивает подложку из вещества *B*), а режим *SK* – при выполнении неравенства  $\gamma_1 < \gamma_2 + \gamma_{12}$  и рассогласования по постоянной решётки. В последнем случае вначале наблюдается послойный рост плёнки, в которой с увеличением толщины плёнки нарастают упругие силы. Тенденция поиска минимума упругой энергии переводит процесс роста в режим *VW*, т.е. возникают трёхмерные островки вещества *A* на его плёнке с образованием гранулярной поверхности. Промежутки между островками заполнены смачивающим слоем.

Самосборка на атомарно-молекулярном уровне приводит к четырём типам структур: 1) гетероструктуры на микроскопически упорядоченных фасетированных поверхностях (типа глаза мухи, рис. В.2); 2) упорядоченные массивы *3D*-мерных когерентно напряжённых островков в эпитаксиальных рассогласованных по постоянной решётки; 3) плоские доменные решётки (островки монослойной высоты); 4) структуры с периодически изменяющимся составом в эпитаксиальных плёнках твёрдых растворов (рис. 2.15).

## 4.2. Граничная поверхность

*Границей* вещества называется поверхность, отделяющая его от окружающей среды. При игнорировании внешней среды границей является *идеальная поверхность*, которая характеризуется только своим геометрическим видом. Контакт границы с внешним окружением сопровождается целым рядом явлений и процессов: адсорбция, катализ, испарение и конденсация, сублимация, диффузия и т.д. Многие свойства вещества зависят от вида, особенностей строения и физико-химических характеристик *границы*. В частности, нанесение покрытий на поверхность раздела сред приводит к изменению свойств вещества в целом.

*Граница* вещества упруго отражает падающую на неё частицу, или захватывает атом (молекулу) и осаждает его. Если среднее время пребывания в адсорбированном состоянии  $\tau$  невелико, то атом покидает поверхность достаточно быстро. Большим значениям времени  $\tau$  отвечает долговременная адсорбция, которая изменяет свойства как границы, так и материала в целом. Адсорбция атомов и молекул на границе приводит к изменению её химического состава, перераспределению вещества по поверхности и повышению его концентрации по сравнению с содержанием в объёме материала. С увеличением размера наночастицы доля поверхностных атомов уменьшается, а их число в объёме материала возрастает (рис. 4.5).

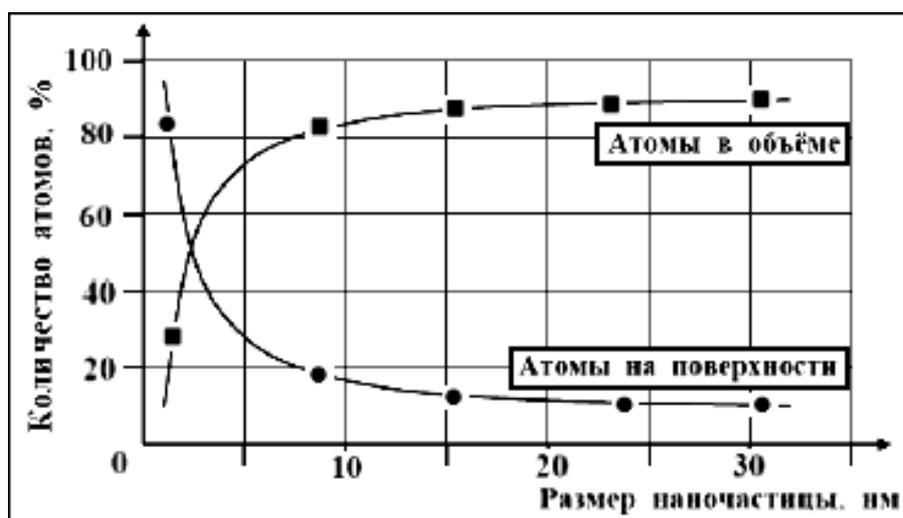


Рис. 4.5. Количества атомов на поверхности и в объёме в зависимости от размера наночастицы.

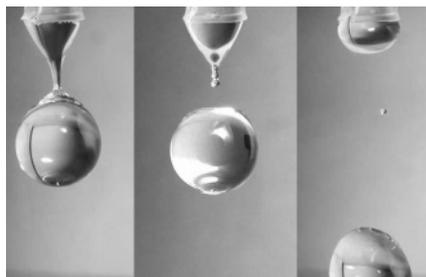


Рис. 4.6. Стадии отрыва жидкой капли.

Уменьшение геометрических размеров объекта приводит к изменению соотношения между гравитационными силами и поверхностным натяжением. Рассмотрим жидкую каплю радиусом  $r$  из вещества с поверхностным натяжением  $\sigma$  и плотностью  $\rho$  (рис. 4.6). Отношение силы гравитации к поверхностному натяжению определяется равенством

$$\xi = \frac{\Gamma}{\Pi} = \frac{2\rho g r^2}{3\sigma}, \quad (4.1)$$

где  $g = 9,81 \text{ м/с}^2$  – ускорение свободного падения. Уменьшение радиуса капли  $r$  от  $1 \text{ м}$  до  $1 \text{ нм}$  (вещество:  $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$  и  $\sigma = 78 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ ) приводит к снижению значения параметра  $\xi$  с  $8,5 \cdot 10^4$  до  $8,5 \cdot 10^{-14}$ . Это означает, что в нанометровом диапазоне масштабов гравитация теряет свою главенствующую роль, её место занимают силы Я. Ван дер Ваальса, обменные и гетерополярные силы.

Увеличение количества атомов в кластере приводит не только к уменьшению доли частиц на поверхности и формированию *границы*, но и к возникновению упругих сил. Они препятствуют достижению минимума поверхностной энергии, в результате чего возникает неравновесное состояние *границы*. Следствием неравновесности является возникновение на *границе* разнообразных дефектов кристаллической решётки и *дислокаций* (линий упругих деформаций и напряжений). Физическая неоднородность поверхности твёрдого тела определяется неровностями

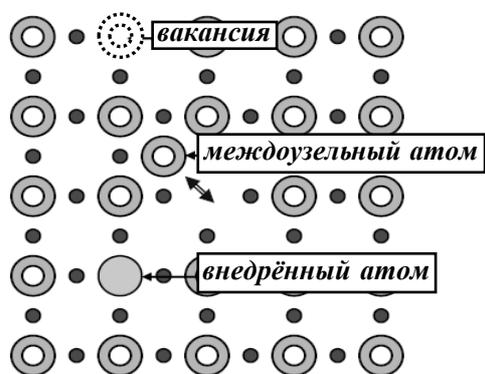
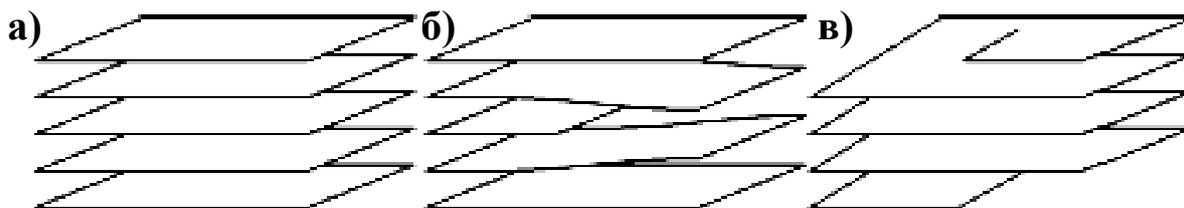


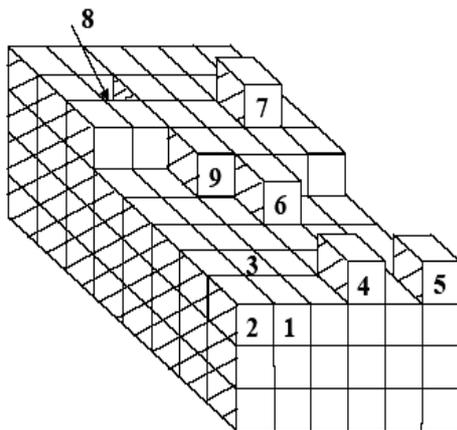
Рис. 4.7. Примеры дефектов Френкеля и Шоттки.

и отклонениями от вида границы идеального кристалла, описываемого *решёткой О. Бравэ* (1811-1863). Различают дефекты:

- 1) **0D**-мерные (рис. 4.7): избыточные и внедрённые атомы (*дефекты Я.И. Френкеля*); недостающие атомы, вакансии (*дефекты В. Шоттки* (1886-1976));
- 2) **1D**-мерные – дислокация (рис. 4.8);
- 3) **2D**-мерные – мало- и большеугловые границы (см. рис. 7.15);
- 4) **3D**-мерные – макроскопические дефекты строения (трещины и т.д.) объёмных кристаллов (см. рис. 7.11).



**Рис. 4.8.** Идеальные кристаллические плоскости (а), краевая (б) и винтовая (в) дислокации.



**Рис. 4.9.** Неоднородности границы кубической решётки.

(вакансия); 9 – полукристаллическое положение.

Энергии связи атомов в положениях 1-9 располагаются в следующем порядке:  $E(3) > E(1) > E(9) > E(2) > E(6) > E(7) > E(4) > E(5)$ . Несовершенства границы играют существенную роль при адсорбции атомов: она происходит на тех кристаллических плоскостях, ориентация которых способствует окружению адсорбированного атома (*адатома*) максимальным числом атомов решётки.

Присутствие на *границе* чужеродных атомов порождает химическую неоднородность. *Адатома* способствуют деформации кристаллической решётки и оказывают влияние на дальнейшую адсорбцию, каталитические реакции, поверхностную и взаимную диффузию. Получение наноплёнок без химических неоднородностей является более сложной задачей, чем получение чистых веществ. Это связано с тем, что наличие в одном кубическом сантиметре всего лишь  $10^{-6}$  объёмной доли примеси приводит к образованию на поверхности до 20 монослоёв чужеродных атомов. Помимо указанных неоднородностей на границе возникают несовершенства, порождённые *адатомами*, которые пере-

распределяются по поверхности. При остаточном давлении газа  $10^{-4}$  Па над подложкой, коэффициенте конденсации равным 1 и числе мест для адсорбции порядка  $10^{15}$  моноатомный слой чужеродных частиц осаждается за одну секунду. Уменьшение остаточного давления до значения  $10^{-7}$  Па при сохранении остальных величин приводит к увеличению времени осаждения до  $10^3$  секунд. Неоднородности на поверхности наночастиц формируются под действием поверхностных сил: сил Я. Ван дер Ваальса – физическая адсорбция; гомеопольных (обменных) – слабая хемосорбция; гетеропольных (кулоновских) сил – сильная хемосорбция.

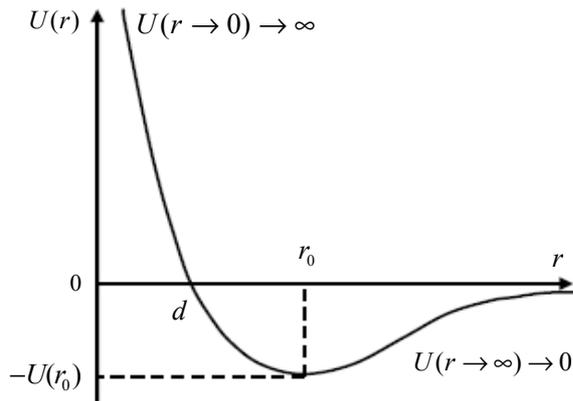
### 4.3. Поверхностные силы

Экспериментально установлено, что кванты вещества отталкиваются при малых расстояниях и притягиваются при остальных расстояниях между ними. Отталкивание частиц приводит, в частности, к малой сжимаемости жидкостей и твёрдых тел, что свидетельствует о невозможности полного сближения частиц и указывает на существование объёма у частиц. Притяжение частиц ответственно за: ближний и дальний порядки в конденсированных средах; конденсацию газа при повышении давления или понижении температуры; фазовые переходы и другие кооперативные эффекты. В системе, которая состоит из огромного числа частиц, атомы взаимодействуют со всеми частицами системы, т.е. взаимодействия частиц носят *многочастичный* характер.

Рассмотрим взаимодействие между двумя атомами или *парное взаимодействие*. Если сила, с которой частицы действуют друг на друга, зависит только от расстояния  $r$  между атомами (молекулами), то она называется *центральной*. В общем случае сила взаимодействия зависит не только от расстояния между частицами, но и от их взаимного расположения (*ориентации*). Если сила  $F(r)$  определяется частной производной от потенциальной энергии  $U(r)$ , то она называется *потенциальной* и задаётся выражением

$$F(r) = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} = -U'(r). \quad (4.2)$$

Простейшая форма потенциальной энергии  $U(r)$  парного взаимодей-



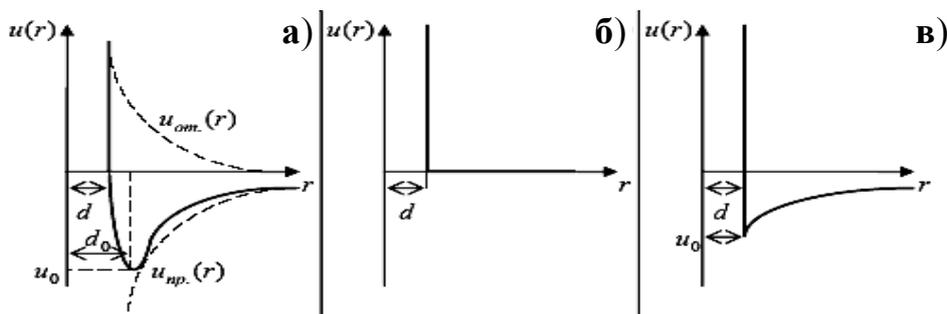
**Рис. 4.10.** Характерный вид потенциальной энергии парного взаимодействия.

твия показана на рис. 4.10: в области притяжения ( $r > r_0$ ) величина  $U'(r) > 0$ , а в области отталкивания ( $r < r_0$ ) –  $U'(r) < 0$ . Из рис. 4.10 видно, что функция  $U(r)$  при уменьшении расстояния между частицами резко возрастает, а при увеличении – обращается в нуль при  $r = d$  и с дальнейшим ростом расстояния  $r$ , принимая отрицательные значения, стремится к нулю.

Длина отрезка от начала координат до точки  $d$ , в которой величина  $U(d) = 0$ , называется *эффективным радиусом* частицы. Область расстояний от  $d$  до бесконечности называется *потенциальной “ямой”*, а значение  $U(r_0) = u_0$  – её *глубиной*. Вблизи дна ямы, т.е. точки с координатами  $(r_0; -u_0)$ , разложение потенциальной энергии в ряд *Дж. Тейлора* имеет вид:

$$U(r) = -u_0 + \frac{U''(r_0)}{2!}(r - r_0)^2 + \frac{U'''(r_0)}{3!}(r - r_0)^3 + \dots \quad (4.3)$$

Считается, что на больших расстояниях энергия взаимодействия нейтральных частиц пропорциональна  $r^{-6}$ . На рис. 4.11 показаны различные виды потенциальной энергии.



**Рис. 4.11.** Потенциальная энергия парного взаимодействия: потенциал Леннард-Джонса (а); потенциал твёрдых несжимаемых шаров (б); потенциал  $u(r) = \begin{cases} \infty, & r < d \\ r^{-6}, & r \geq d \end{cases}$  (в).

Наличие “ям” на рис. 4.11а и 4.11в отвечает энергетически выгод-

ному расстоянию между частицами, которое определяет равновесное расположение частиц. Если расстояние между взаимодействующими частицами становится меньше  $r_0$ , определяющего положение минимума потенциальной энергии  $u_0$ , то сила взаимодействия атомов становится положительной и приводит к их отталкиванию. В противоположном случае ( $r > r_0$ ) сила взаимодействия отрицательна и частицы притягиваются. С ростом расстояния между частицами сила взаимодействия убывает до нуля.

Общий вид потенциальной энергии  $U(r)$  при отсутствии *ориентационных эффектов* (потенциальная энергия не зависит от углов) показан на рис. 4.11а. На рис. 4.11а также показано представление реального потенциала в виде суммы потенциалов отталкивания  $u_{om.}(r)$  и притяжения  $u_{np.}(r)$ :

$$U(r) = u_{om.}(r) + u_{np.}(r).$$

**1. Потенциал отталкивания.** Если частицы сближаются на расстояния  $r < r_0$ , то это приводит к перекрытию электронных оболочек частиц и кулоновскому отталкиванию ядер. Если перекрываются валентные электронные оболочки (возникают *химические силы*), то образуется *химическое соединение*. В противном случае происходит отталкивание частиц за счёт уменьшения электронной плотности между сближающимися ядрами и снижения экранировки ядер электронными оболочками. Поведение потенциала отталкивания в зависимости от расстояния между частицами можно описать простейшей функцией, которая имеет вид

$$u_{om.}(r) = a e^{-br} \quad (4.4)$$

(параметры  $a$  и  $b$  – положительные константы). В самой грубой модели частицы представляются в виде твёрдых несжимаемых шаров с потенциалом отталкивания  $u_{om.}(r) = \begin{cases} \infty, & r < d \\ 0, & r \geq d \end{cases}$  (см. рис. 4.11б).

**2. Потенциал притяжения.** Притяжение между частицами возникает на расстояниях  $r > r_0$ . Сила, порождаемая потенциалом притяжения, называется *силой Я. Ван дер Ваальса*. Эта сила представляется в виде суммы трёх составляющих: *ориентационной, индукционной и дисперсной*. Ориентационная и индукционная компоненты *силы Я. Ван дер Ваальса* определяются асимметрией электронных оболочек частиц, что позволяет в нулевом приближении рассматривать неточечные частицы как диполи. Ориентационная часть *силы Я. Ван дер Ваальса* связана с наличием у частиц постоянных электрических моментов. Ориентационные (*силы*

*М. Рейнганума-В. Кеезома*) и индукционные силы присутствуют в системах, состоящих из полярных частиц с постоянными мультипольными моментами. Дисперсионные силы (*силы Ф. Лондона* (1900-1954)) наблюдаются во всех системах, и они существенно превышают по величине ориентационные и индукционные силы.

В качестве *потенциалов парных взаимодействий* используют:

$$- \text{ потенциал Дж. Леннарда-Джонса } u(r) = u_0 \left( \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right); \quad (4.5)$$

$$- \text{ потенциал У. Сазерленда } u(r) = \begin{cases} \infty, & r < d \\ -ar^{-n}, & r \geq d \end{cases}; \quad (4.6)$$

$$- \text{ потенциал прямоугольной ямы } u(r) = \begin{cases} \infty, & 0 < r < d \\ -u_0, & d \leq r \leq 1,5d \\ 0, & 1,5d < r < \infty \end{cases} \quad (4.7)$$

и другие потенциалы.

Взаимодействия в системе многих частиц нельзя свести только к парным взаимодействиям и записать потенциальную энергию системы  $U = \sum_{i < j} u_{ij}$  в виде суммы потенциальных энергий парных взаимодействий.

Величины  $u_{ij} = u(|r_i - r_j|) = u(r_{ij})$  зависят от расстояний между частицами, расположенных в точках  $r_i$  и  $r_j$ . В частности, квантовомеханические расчёты энергии отталкивания для трёх атомов гелия, которые были расположены в вершинах равностороннего треугольника, показали, что эта энергия на **20 %** меньше суммы парных потенциальных энергий. Следовательно, представление потенциальной энергии системы в виде суммы потенциальных энергий парных взаимодействий является приближённым и требует своего уточнения.

*Силы Я. Ван дер Ваальса* формируют физические неоднородности и разделяются на три типа: зависящие от *ориентации* электрических диполей, определяемые электростатической *индукцией* и *дисперсионные* (взаимодействие между флуктуирующими диполями). *Ориентационный эффект* возникает при сближении молекул с дипольными моментами  $\mu_1$  и  $\mu_2$  на малое расстояние  $r$  и вынуждает диполи выстраиваться определённым образом. По *модели П. Дебая-В. Кеезома* обменная энергия вычисляется по формуле

$$E_w = -\frac{2\mu_1\mu_2}{3\theta r^6}, \quad (4.8)$$

где  $\theta = k_B T$ ,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Л. Больцмана,  $T$  – температура по шкале Кельвина. Электростатическая индукция проявляется при сближении молекулы, имеющей дипольный момент  $\mu$ , с молекулой, обладающей поляризуемостью  $\alpha$  и нулевым электрическим моментом. Энергия связи определяется соотношением

$$E_i = \frac{2\alpha\mu}{r^6}. \quad (4.9)$$

Дисперсионные силы Ф. Лондона (1930) обусловлены флуктуациями дипольных моментов нейтральных атомов, в результате чего между ними возникает притяжение. Если молекулы имеют поляризуемости  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , энергии ионизации  $I_1$  и  $I_2$ , то энергия притяжения, согласно теории Ф. Лондона, задаётся равенством

$$E_d = \frac{C}{r^6}, \quad (4.10)$$

где дисперсионный коэффициент  $C = -\frac{3\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)}$ .

О хемосорбции говорят в том случае, когда адсорбирующийся атом образует с подложкой химические связи. При слабой хемосорбции появляются обменные (гомеополярные или ковалентные) силы. В этом



Рис. 4.12. Схематическое изображение хемосорбции.

случае электрон атома взаимодействует со свободным электроном границы, образуя пару с антинаправленными спинами (ковалентная связь, рис. 4.12).

При сильной хемосорбции происходит передача электрона от атома к подложке или наоборот. Вследствие реализации этого механизма на границе образуется слой ионов, который индуцирует противоположные заряды в материале подложки. Между зарядами возникают кулоновские или гетерополярные силы, которые формируют двойной электрический слой (рис. 4.13). Из рис. 4.13 видно, что возможно появление дополнительных сил притяжения (на рис. 4.13 они показаны стрелками) из-за взаимодействия адсорбированного иона с соседни-

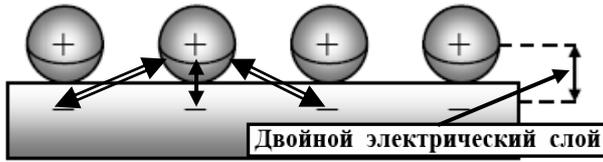


Рис. 4.13. Действие гетерополярных сил.

ми индуцированными зарядами. Если подложка имеет однородную границу, то при малой степени покрытия адатомами границы энергия связи в двойном электрическом слое задается формулами:

1) подложка – акцептор электронов  $E_+ = -(I - \varphi)e + \frac{e^2}{4d}, \quad (4.11)$

2) подложка – донор электронов  $E_- = (S - \varphi)e + \frac{e^2}{4d}, \quad (4.12)$

здесь  $e$  – заряд электрона,  $eI$  – энергия ионизации атомов,  $e\varphi$  – работа выхода электрона,  $S$  – сродство адатома к электрону;  $d$  – дипольный момент системы. Приближение молекулы с дипольным моментом  $\mu$  к зеркальной границе индуцирует на её поверхности противоположные заряды, что эквивалентно взаимодействию двух тождественных электрических диполей. Пренебрегая поляризацией адсорбируемой молекулы полями границы, можно кулоновское взаимодействие диполей описать формулой

$$E_k = -\frac{\mu^2}{16r^3}(1 + \cos^2 \beta), \quad (4.13)$$

где  $\beta$  – угол между осью диполя и нормалью границы. Поверхностные силы обеспечивают прилипание и удерживание на границе атомов и молекул, поступающих из окружающей среды (*адсорбция*).

#### 4.4. Адсорбция

В силу того, что на наноуровне гравитацией можно пренебречь, то время пребывания адатома вблизи идеальной границы (поверхностные силы отсутствуют) адсорбата должно быть порядка периода молекулярных колебаний, т.е.  $10^{-13}$  с. Отсутствие поверхностных сил соответствует нулевому коэффициенту прилипания адатомов и их зеркальному отражению от поверхности. При наличии сил Я. Ван дер Ваальса, обменного и кулоновского притяжения среднее время нахождения адатома на границе, согласно Я.И. Френкелю, равно

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (4.14)$$

где  $\tau_0$  – период молекулярного колебания,  $Q$  – энергия взаимодействия осаждаемого атома с поверхностью *адсорбата* (*теплота адсорбции*),  $R = k_B N_A = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$  – универсальная газовая постоянная,  $k_B$  – постоянная Л. Больцмана,  $T$  – температура по шкале Кельвина.

По основному уравнению *адсорбции* концентрация атомов  $c_s$  на поверхности определяется равенством

$$c_s = J_N \cdot \tau, \quad (4.15)$$

здесь  $J_N$  – количество частиц, падающих на единицу площади границы в единицу времени. Согласно молекулярно-кинетической теории, поток  $J_N$  вычисляется по формуле

$$J_N = \frac{1}{4} n v_t, \quad (4.16)$$

где  $n = \frac{N}{V}$  – плотность частиц в объёме  $V$ , который содержит  $N$  атомов (молекул),  $v_t = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}}$  – средняя скорость теплового движения частиц с массой  $m$ . Подстановка (4.14) и (4.16) в равенство (4.15) с учётом *уравнения состояния идеального газа* (*уравнения Д.И. Менделеева-Б. Клапейрона*)

$$P = nk_B T = \frac{nRT}{N_A}, \quad (4.17)$$

приводит к простейшему уравнению *адсорбции*:

$$c_s = K(T) \cdot P, \quad (4.18)$$

где  $K(T) = \frac{N_A \tau_0}{\sqrt{2 \pi m R T}} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$ . В случае *изотермической адсорбции* (адсорбция при постоянной температуре) из равенства (4.18) следует, что концентрация *адатомов* зависит только от давления по линейному закону (4.18). Дополнительными гипотезами для реализации закона (4.18) являются малость числа *адатомов*, их слабое взаимодействие между собой и одинаковость значения *теплоты адсорбции* для всех видов частиц.

Увеличение концентрации *адатомов* приводит к тому, что приближающаяся к поверхности раздела частица может попасть не на свободный участок границы, а столкнуться с *адатомом*. В этом случае она отражается от *адатома*, или связывается с ним на слишком короткое время. Это приводит к образованию моноатомного слоя по *И. Ленгмюру* (1881-1957): *теплота адсорбции* одинакова для всех падающих на по-

верхность частиц и не зависит от наличия или отсутствия на границе других *адатомов*; при столкновении падающей частицы с *адатомом* она отражается в газовую фазу (*верхний предел адсорбции*).

Согласно модели *И. Ленгмюра*, максимальная *адсорбция* возникает при образовании двухмерного монослоя из *адатомов*, на поверхности которого *адсорбция* прекращается. Для вывода уравнения *адсорбционной изотермы И. Ленгмюра* предположим, что на границе имеется достаточное число мест *адсорбции* и они занимают площадь  $S$ . Занятую *адатомами* часть площади  $S$  обозначим через  $S_1$ , а свободную от *адатомов* –  $S_0 = S - S_1$ . Примем, что скорость испарения пропорциональна площади  $S_1$  ( $v_{исп} = K_1 S_1$ ), а скорость конденсации – площади  $S_0$  и давлению  $P$  ( $v_{конд} = K_2 S_0 P$ ). Динамическое равновесие достигается при равенстве этих скоростей  $v_{исп} = v_{конд}$  (*обратимая физическая реакция*):

$$K_1 S_1 = K_2 (S - S_1) P \text{ или } \chi = \frac{bP}{1 + bP}, \quad (4.19)$$

где  $\chi = S_1 / S$  – доля поверхности, занятая *адатомами*,  $b = K_2 / K_1$  – *постоянная И. Ленгмюра*.

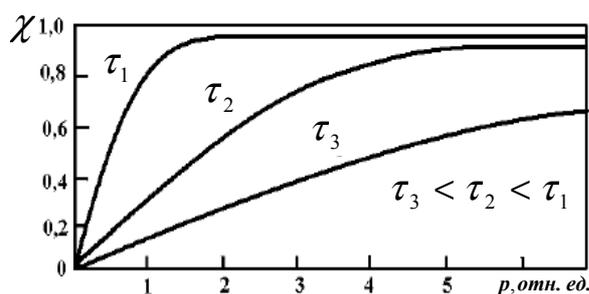


Рис. 4.14. Изотермы Ленгмюра.

*И. Ленгмюра* при разных средних временах *адсорбции* показаны на рис. 4.14.

Одним из недостатков *теории И. Ленгмюра* является то, что падающая на поверхность частица отражается от *адатома*; её среднее время пребывания в области  $S_1$  бесконечно мало.

При несоблюдении этого условия возникают условия для реализации *полиадсорбции* (1938, *теория Брунауэра-Эммета-Теллера* (1908-2003)), когда образуется более одного адсорбционного слоя.

Модель *полиадсорбции* основана на следующих предположениях: *адатомы* одного слоя не влияют друг на друга; для каждого адсорбционного слоя *энергия адсорбции* постоянна. Обозначим через  $\chi_i$  долю поверхности, покрытую слоем в  $i$  адсорбированных частиц, а через  $\sigma_0$  – число частиц, покрывающих  $1 \text{ см}^2$  в заполненном слое. Тогда число частиц, расположенных на  $1 \text{ см}^2$  адсорбата,  $\sigma$  равно:

$$\sigma = \sigma_0 \sum_{k=1}^i k \chi_k. \quad (4.20)$$

При достижении равновесного состояния все величины  $\chi_i$  будут постоянными, следовательно, свободная от адатомов доля поверхности  $\chi_0$  также будет постоянна и равна

$$\chi_0 = 1 - \sum_{k=1}^i \chi_k. \quad (4.21)$$

Пусть число частиц, которые падают на свободную от адатомов поверхность, равно  $N_0$ , тогда на этой поверхности адсорбируется  $N_0\chi_0$  частиц. Число частиц, испаряющихся с этой поверхности, будет равно  $\nu_0\sigma_0\chi_1$  ( $\nu_0$  – частота колебаний динамической системы конденсация-испарение для свободной поверхности). В равновесии эти величины будут равны между собой

$$N_0\chi_0 = \nu_0\sigma_0\chi_1. \quad (4.22)$$

Аналогичная ситуация возникает для каждого из монослоёв, т.е. выполняется равенство

$$N_0\chi_{i-1} = \nu_{i-1}\sigma_0\chi_i. \quad (4.23)$$

Введя время адсорбции  $\tau_i = 1/\nu_i$ , перепишем равенство (4.23) в виде

$$\sigma_0\chi_i = N_0\chi_{i-1}\tau_{i-1}. \quad (4.24)$$

Гипотеза о постоянстве энергии адсорбции соответствует тому, что времена пребывания частиц на каждом из монослоёв одинаковы:  $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_i = \tau \neq \tau_0$ . Тогда справедлива система итерационных уравнений:

$$\chi_i = \zeta\chi_{i-1}, \quad (4.25)$$

( $\zeta = N_0\tau/\sigma_0$ ), которая сводится к одному уравнению

$$\chi_i = \zeta^i \frac{\tau_0}{\tau} \chi_0, \quad (4.26)$$

Подставив (4.26) в (4.20) и (4.21), получим, что

$$\chi_0 = \left( 1 + \lambda \sum_{k=1}^i \zeta^k \right)^{-1} \text{ и } \sigma = \lambda \sigma_0 \chi_0 \sum_{k=1}^i k \zeta^k, \quad (4.27)$$

здесь  $\lambda = \frac{\tau_0}{\tau}$ .

Для бесконечного числа адсорбированных монослоёв суммы, входящие в выражения (4.27), равны

$$\sum_{k=1}^{\infty} \zeta^k = \frac{\zeta}{1-\zeta} \text{ и } \sum_{k=1}^{\infty} k \zeta^k = \frac{\zeta}{(1-\zeta)^2}. \quad (4.28)$$

Так как  $N_0 = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi m RT}} = \vartheta P$  ( $\vartheta = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi m RT}}$ ), то  $\zeta = \frac{\vartheta \tau}{\sigma_0} P = \frac{P}{P_0}$ , где  $P_0 = \frac{\sigma_0}{\vartheta \tau}$

– давление насыщенных паров адсорбирующегося вещества. С учётом этих обозначений и равенств (4.28), получим уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции:

$$\sigma = \frac{\lambda \sigma_0 P}{(P_0 - P) \left( 1 + (\lambda - 1) \frac{P}{P_0} \right)}. \quad (4.29)$$

Величина  $v = \frac{\sigma}{\sigma_0} \sim \frac{V}{V_m}$  ( $V$  – объём адсорбционного слоя,  $V_m$  – объём монослоя), поэтому равенство (4.29) на практике используют в виде

$$V = \frac{\lambda V_m P}{(P_0 - P) \left( 1 + (\lambda - 1) \frac{P}{P_0} \right)}. \quad (4.30)$$

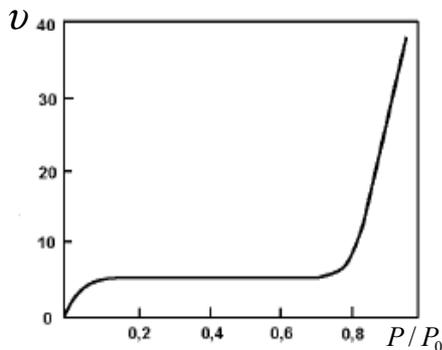


Рис. 4.15. Изотерма полимолекулярной адсорбции.

Если отношение  $P/P_0$  значительно меньше единицы, то (4.30) описывает изотерму мономолекулярной адсорбции (4.19) по И. Ленгмюру. На рис. 4.15 показан вид изотермы полимолекулярной адсорбции.

В заключение отметим, что энергия адсорбции  $Q$  имеет разные значения для рассмотренных видов адсорбции:

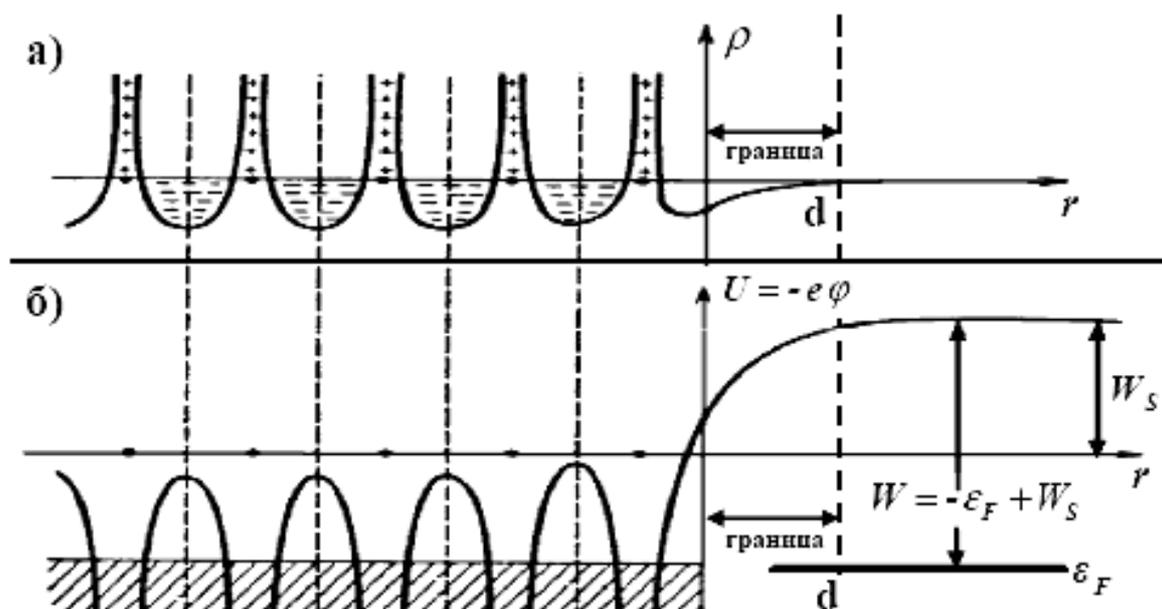
- физическая адсорбция – до 40 кДж/моль;
- слабая хемосорбция – до 200 кДж/моль;
- сильная хемосорбция – более 200 кДж/моль.

Кроме того, важную роль в процессе адсорбции и протекании других равновесных и неравновесных процессов играют электроны, поэтому необходимо знать их работу выхода с произвольной поверхности.

#### 4.5. Работа выхода электрона

Вблизи граничной поверхности распределение электронного заряда отличается от его вида в объёме плёнки. Любые изменения этого распределения незамедлительно вызывают перестройку энергетического спектра электронов в удалённых от границы областях. Аналогичные эффекты наблюдаются при контактной разности потенциалов, термоэлектронной эмиссии, фотоэлектрическом и других явлениях. Работа выхода электрона определяется тем количеством энергии, которое надо затратить для извлечения электрона из объёма тела и помещения его

вблизи поверхности. На рис. 4.16 показаны зависимости электронной плотности и кристаллического потенциала от расстояния до поверхности.



**Рис. 4.16.** Изменения электронной плотности (а) и кристаллического потенциала (б) вблизи границы.

Из рис. 4.16а видно, что ближайшие к поверхности кристаллические ячейки имеют недостаток электронов, т.е. в окрестности границы вне тела формируется зеркальный положительный заряд (*двойной электрический слой* толщиной  $d$ ). Для того чтобы перенести электрон с уровня Э. Ферми (энергия  $\varepsilon_F$ ) и преодолеть электрическое поле двойного слоя (работа  $W_S$ ), надо затратить энергию

$$W = -\varepsilon_F + W_S. \quad (4.31)$$

Энергия Э. Ферми

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \quad (4.32)$$

( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  – приведенная постоянная М. Планка,  $k_F = |\mathbf{k}_F|$  – модуль волнового вектора Э. Ферми,  $m_e$  – масса электрона) определяет энергия высшего заполненного уровня валентной зоны. Модуль волнового вектора Э. Ферми  $k_F$  определяется радиусом сферы  $r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}$  ( $n$  – плотность электронного газа), которая окружает один электрон проводимости, и

боровским радиусом  $r_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$  ( $e$  – заряд электрона):

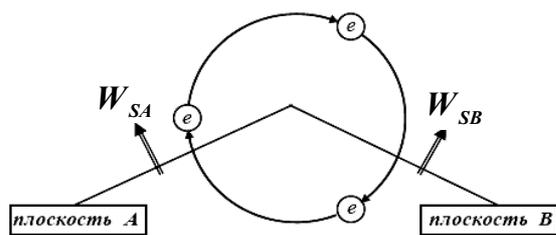
$$k_F = \frac{36,3 r_B}{r_S} \text{ (1/нм)}. \quad (4.33)$$

Вид электронной плотности вблизи границы зависит, в частности, от типа неоднородностей, преобладающих на поверхности раздела фаз. Если поверхность гладкая, то распределение заряда зависит от ориентации участка границы относительно кристаллографических осей.

Для преодоления электроном двойного электрического слоя, в котором напряженность электрического поля равна  $E(r)$ , необходимо выполнить работу

$$W_S = e \int_0^d E(r) dr. \quad (4.34)$$

Величина работы выхода (4.34) определяется геометрическим видом границы и её ориентацией относительно кристаллографических осей. Если граница состоит из эквивалентных кристаллографических плоскостей, то двойного электрического слоя не возникает, т.е. поверхность раздела нейтральна и не создаёт в своей малой окрестности пространственного электрического заряда. В случае неэквивалентных кристаллографических плоскостей, помимо двойного электрического слоя, возможно появление на поверхности раздела областей с макроскопическим зарядом при нейтральности всей поверхности.



**Рис. 4.17.** Работа выхода электрона с двух неэквивалентных кристаллографических плоскостей.

Обозначим через  $A$  и  $B$  две неэквивалентные кристаллографические плоскости, а работы выхода электрона с этих плоскостей –  $W_{SA}$  и  $W_{SB}$ , соответственно (рис. 4.17). Если электрон, покидая уровень  $\mathcal{E}$ . Ферми, выходит через плоскость  $A$  и возвращается обратно на уровень  $\mathcal{E}$ . Ферми через плоскость  $B$ , то суммарная работа выхода

будет равна нулю. Так как неэквивалентные кристаллографические плоскости  $A$  и  $B$  имеют различные электростатические потенциалы  $\Phi_A$  и  $\Phi_B$ , то работа извлечения и внедрения электрона (4.31) будет отлична от нуля и равна

$$W_A - W_B = -e(\Phi_A - \Phi_B) = -e\Delta\Phi. \quad (4.35)$$

В силу того, что двойной электрический слой не может создавать макроскопических полей вне тела, то они возникают в результате распределения суммарного электрического заряда на плоскостях без нарушения условия электронейтральности поверхности тела. Напряжённость электрических полей, создаваемых поверхностными зарядами, значительно меньше аналогичной величины в двойном слое.

При адсорбции приближающаяся к поверхности частица возмущает дискретные энергетические уровни электронов на внешних оболочках атомов (молекул) адсорбента. Адсорбционный процесс сопровождается различными электронными взаимодействиями при физической адсорбции, слабой и сильной хемосорбции:

1) адсорбция нейтральных частиц (*физическая адсорбция*) на поверхности не сопровождается обменом электронами между адсорбирующейся частицей и адсорбентом. Если поверхность обладает существенным сродством к электрону, то нейтральные частицы могут слабо поляризоваться.

2) при *слабой хемосорбции* обменные силы приводят к образованию ковалентной связи между атомами (молекулами) адсорбата и адсорбента. Они отдают по одному электрону, которые образуют пару с противоположными спинами. Образующаяся химическая связь достаточно слаба и может разорваться при тепловом смещении любой из частиц.

3) при *сильной хемосорбции* возможны два варианта:

а) *работа выхода электрона гораздо меньше энергии ионизации адатома*. Ни один из расщеплённых уровней адатома не лежит ниже уровня Э. Ферми, поэтому его валентный электрон перемещается на границу. Поверхностный слой приобретает отрицательный заряд, а работа выхода электрона увеличивается;

б) *работа выхода электрона гораздо больше энергии ионизации адатома*. Электрон переходит от адсорбента к адсорбату, поверхность приобретает положительный заряд, а работа выхода электрона уменьшается.

В промежуточных случаях адсорбция сопровождается поляризацией адатома и перекрытием электронных состояний адсорбат-адсорбент. Изменение *работы выхода электрона* пропорционально  $[(\varphi/I) - (S/\varphi)]$ , где  $\varphi$  – разность потенциалов в двойном электрическом слое,  $I$  – потенциал ионизации адатома,  $S$  – сродство адатома к электрону.

#### 4.6. Периодический потенциал кристаллов

Так как в теории полупроводников под *гетероструктурой* понимается контакт двух химически различных материалов с близкими по величине постоянными решётки, то решётка одного вещества переходит в решётку другого материала без существенного нарушения периодичности распределения химических элементов. При контакте элементы могут образовывать отдельные наночастицы, волокна и слои. На границе контакта возникает гетеропереход, связанный со скачкообразным изменением характеристик материала: ширины запрещённой зоны, эффективной массы электрона и других. Твердотельные гетероструктуры широко используются в современных приборах и устройствах электроники, фотоники и оптоэлектроники: мобильный телефон, аудио- и видеосистемы, персональный компьютер и т.д.

Идеальные полупроводники при абсолютном нуле являются диэлектриками. Их характерные черты (табл. 4.1) проявляются при повышении температуры и изменении химического состава (за счёт внесения примесей и образования нестехиометрических соединений).

**Таблица 4.1.**

*Типичные характеристики полупроводников.*

Тип связи	Вещество	Структура	Энергия связи, эВ/молекулу	Постоянная решётки, Å	Характерные свойства
Ковалентная	Si	Кубическая	3,7	2,35	Высокая температура плавления. Низкая сжимаемость и высокая прочность. Диэлектрики при низких температурах. Сильное поглощение света.
	InSb	Кубическая	3,4	2,80	

Проводимость полупроводников ( $\sigma \sim 10^{-4} \dots 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) занимает промежуточное положение между проводимостями диэлектриков ( $\sigma \sim 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) и металлов ( $\sigma \sim 10^6 \dots 10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ). Полупроводниками являются: алмаз, кремний Si, германий Ge, многие оксиды металлов (например,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), соединения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (GaAs, InSb, ...),  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  (CdS, ZnS, ...),  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$  (SiC), селен Se и другие. Периодичность размещения атомов в пространстве приводит к возникновению энергетичес-

кой зонной структуры твёрдого тела. Под *зонной структурой* понимают разрешённые и запрещённые энергетические интервалы (*зоны*) для электронных состояний.

Учёт влияния периодического потенциального поля на вид волновой функции электрона проведём при следующих ограничениях: ионный остов вещества является неподвижным источником периодического потенциального поля, действующего на движущиеся электроны; все узлы кристаллической решётки заняты ионами (тепловые колебания отсутствуют); движение независимых электронов происходит в некотором эффективном поле  $U(\mathbf{r})$  (одноэлектронное приближение), которое является периодической функцией по отношению к трансляциям, т.е.

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = U(\mathbf{r}), \quad (4.36)$$

где  $\mathbf{a}_n$  – любой вектор трансляции; волновая функция  $\psi(\mathbf{r})$  электрона не зависит от его спина и удовлетворяет стандартному условию нормировки

$$\frac{1}{V} \int_V |\psi(\mathbf{r})|^2 dV = 1, \quad (4.37)$$

где  $V$  – объём образца,  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  – вероятность обнаружения электрона в объёме  $dV$ .

Стационарное уравнение Э. Шрёдингера имеет вид:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (4.38)$$

здесь  $\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}$  – оператор  $\nabla$ . Гамильтона (оператор “набла” или *градиента*),  $E$  – энергия электрона. Для того чтобы волновая функция при трансляционном преобразовании  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}_n$  удовлетворяла уравнению (4.38), она должна отличаться от исходной функции только постоянным множителем:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = C_n \psi(\mathbf{r}). \quad (4.39)$$

Из условия нормировки (4.37) и равенства (4.39) вытекают соотношения

$$|C_n|^2 = 1, \quad C_n C_{n'} = C_{n+n'} \quad \text{и} \quad |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (4.40)$$

Второму равенству (4.40) удовлетворяет функция

$$C_n = \exp(i \mathbf{k} \mathbf{a}_n), \quad (4.41)$$

где  $\mathbf{k}$  – квазиволновой вектор.

Введя функцию

$$u_k(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad (4.42)$$

легко показать, что она удовлетворяет трансляционному преобразованию

$$u_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = u_k(\mathbf{r}). \quad (4.43)$$

Для кристаллов с конечными размерами из (4.43) следует выполнение *циклических граничных условий* М. Борна-Т. Кармана (уравнение (2.10)). Например, для кристаллического куба со стороной  $L$  они имеют вид

$$\exp(ik_l L) = 1 \quad (4.44)$$

и приводят к дискретному спектру значений квазиволнового вектора по всем направлениям

$$k_l = \frac{2\pi}{L}l, \quad l = 0, 1, 2, \dots, l_{\max}. \quad (4.45)$$

Тогда, согласно *теореме Ф. Блоха*, электрон в периодическом, внутрикристаллическом, потенциальном поле можно представить в виде модулированной плоской волны, амплитуда которой периодически изменяется в кристалле, т.е. волновая функция электрона имеет вид:

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_k(\mathbf{r}). \quad (4.46)$$

При отсутствии потенциального поля ( $U(\mathbf{r}) = 0, u_k(\mathbf{r}) = const$ ) уравнение (4.38) описывает движение свободного электрона в пространстве, все точки которого эквивалентны. Импульс и энергия свободного электрона определяются формулами:

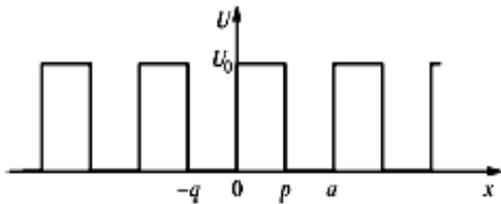
$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad \text{и} \quad E = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (4.47)$$

соответственно. Следовательно, в периодическом потенциальном поле всё пространство разбивается на множество трансляционно-эквивалентных точек, которые отстоят друг от друга на расстоянии  $\mathbf{a}_n$ .

При выполнении равенств (4.39) и (4.41) электронная волновая функция инвариантна относительно трансляции квазиволнового вектора  $\mathbf{k}$  на произвольный вектор  $\mathbf{b}$  обратной решётки. Другими словами, квазиволновой вектор  $\mathbf{k}$  определён с точностью до произвольного вектора  $\mathbf{b}$  обратной решётки. Таким образом, компоненты квазиволнового вектора ограничены конечной областью, которая исчерпывает все физически неэквивалентные значения, т.е. ( $i = 1...3$ )

$$-\pi \leq k_i a_{ni} \leq \pi. \quad (4.48)$$

Неравенства (4.48) определяют объём в  $k$ -пространстве, который называется *первой зоной Л. Бриллюэна*.



**Рис. 4.18.** Кристаллический потенциал Кронига-Пенни.

Рассмотрим реализации периодического потенциального поля:

**1. Модель Кронига (1904-1995)- Пенни.** В одномерной модели Р. Кронига-В. Пенни потенциальное поле кристалла (рис. 4.18, постоянная решётки  $a = q + p$ ) задаётся в виде:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & -q \leq x \leq 0 \\ U_0, & 0 \leq x \leq p \end{cases} \quad (4.49)$$

Решение уравнения Э. Шрёдингера (4.38) будем искать в виде

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_1(x) = C_1 e^{i\alpha x} + C_2 e^{-i\alpha x}, \alpha^2 = \frac{2m_e E}{\hbar^2}, & -q \leq x \leq 0 \\ \psi_2(x) = D_1 e^{i\beta x} + D_2 e^{-i\beta x}, \beta^2 = \frac{2m_e (U_0 - E)}{\hbar^2}, & 0 \leq x \leq p \end{cases}, \quad (4.50)$$

так как интерес представляют состояния с энергией  $E < U_0$ . Решётка Р. Кронига-В. Пенни обладает трансляционной инвариантностью относительно вектора  $a_n = n a$  ( $n$  – любое целое число). Выполнение третьего равенства (4.40) приводит к соотношению

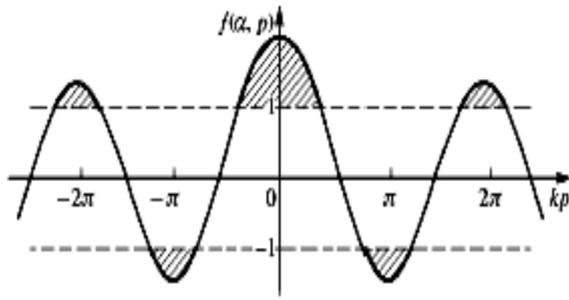
$$\psi_2(x) = \psi_1(x) e^{i k a}. \quad (4.51)$$

Непрерывность волновой функции (4.50) и её первой производной в точках  $x=0$  и  $x=p$  с учётом равенства (4.51) приводит к однородной системе линейных алгебраических уравнений относительно постоянных  $C_1, C_2, D_1$  и  $D_2$ . Для того чтобы однородная система имела *нетривиальное (ненулевое)* решение, её детерминант должен равняться нулю, что приводит к дисперсионной зависимости  $E(k)$ :

$$\frac{(\beta^2 - \alpha^2)}{2\alpha\beta} sh(\beta q) \sin(\alpha p) + ch(\beta q) \cos(\alpha p) = \cos(k a). \quad (4.52)$$

Если положить, что  $U_0 \rightarrow \infty, q \rightarrow 0$  и  $U_0 q = const$ , то получим неравенства  $\beta \gg \alpha$  и  $\beta q \ll 1$ , что позволяет значительно упростить уравнение (4.52) и привести его к виду:

$$f(\alpha, p) = \frac{\beta^2 p q}{2\alpha p} \sin(\alpha p) + \cos(\alpha p) = \cos(k p). \quad (4.53)$$



**Рис. 4.19.** “Запрещённые” состояния в модели Кронига-Пенни.

Уравнение (4.53) не имеет решений в заштрихованных областях, показанных на рис. 4.19.

Модель Р. Кронига-В. Пенни качественно правильно описывает состояния свободного и локализованного на атоме электронов. Для свободного электрона  $U_0 = 0$  и уравнение (4.53) имеет вид

$$\cos(\alpha p) = \cos(k p), \quad (4.54)$$

решение которого приводит к правильному дисперсионному закону для свободных электронов (второе равенство (4.47)). В случае локализованного электрона надо положить  $U_0 \rightarrow \infty$ ,  $q \neq 0$ , тогда (4.53) сводится к уравнению

$$\sin(\alpha p) = 0, \quad (4.55)$$

решение которого приводит к дискретному энергетическому спектру

$$\alpha p = (-1)^n \pi (n + 1). \quad (4.56)$$

**2. Модель слабой связи.** В случае слабого периодического потенциального поля (4.36), создаваемого кристаллом, решение уравнения (4.38) ищут в виде разложения по плоским волнам

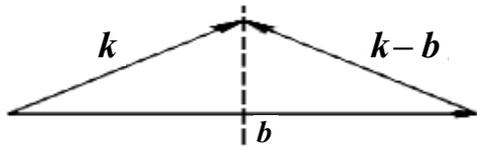
$$\psi(x) = \sum_k C(k) e^{ikx}, \quad (4.57)$$

здесь квазиволновой вектор  $k$  определяется формулой (4.45). Так как кристаллический потенциал определяется периодической функцией, то его можно представить в виде ряда Ж. Фурье по векторам обратной решётки

$$U(x) = 2 \sum_{b>0} U_b \cos(bx), \quad (4.58)$$

где векторы  $b = \frac{2\pi n}{a}$ ,  $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ , а также учтена вещественность потенциала. Если в разложении (4.57) присутствует вектор  $k_0$ , то в нём присутствует и слагаемое с вектором  $k_0 + b$ , что является следствием теоремы Ф. Блоха. Подстановка (4.57) и (4.58) в уравнение Э. Шрёдингера приводит к бесконечной системе линейных алгебраических уравнений относительно постоянных  $C(k)$ , так как векторы принимают всевозможные значения в обратной решётке. Это означает выполнение равенства

$$|k| = |k - b|, \quad (4.59)$$

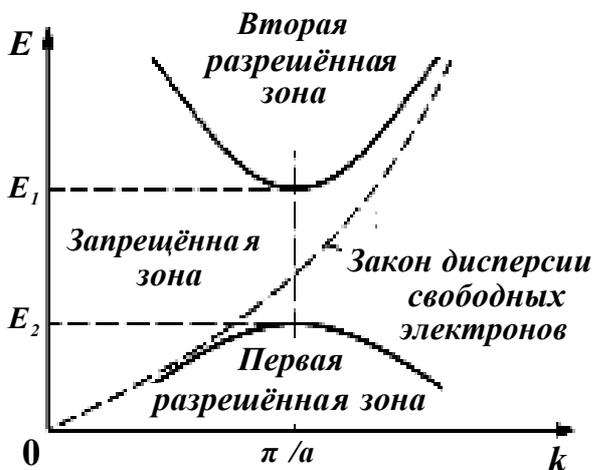


**Рис. 4.20.** Построение Эвальда для валентных электронов.

что геометрически отображено на рис. 4.20. Рис. 4.20 соответствует *построению П. Эвальда* для дифракции рентгеновских лучей, которое оказывается верным и для электронных волн *Л. де Бройля*. Длина электронной волны отвечает границе первой *зоны Л. Бриллюэна*.

Это означает, что валентные электроны в слабом потенциальном поле испытывают *брегговскую дифракцию* на кристаллической решётке. Если конец квазиволнового вектора лежит точно на границе *зоны Л. Бриллюэна*, то энергетический уровень свободных электронов расщепляется на два подуровня, лежащих выше и ниже этого уровня на симметричных расстояниях. Значения энергии из диапазона между подуровнями запрещены (*запрещённая зона*).

Электроны, энергия которых меньше энергии свободных электронов локализуются вблизи решёточных узлов, а электроны, имеющие энергию выше энергии свободных электронов, располагаются в межузельных областях. Если конец квазиволнового вектора располагается



**Рис. 4.21.** Расположение зон в случае слабого периодического потенциала.

вблизи границы первой *зоны Л. Бриллюэна*, то качественная картина подуровней показана на рис. 4.21.

**3. Модель сильной связи.** Рассмотрим случай, когда валентные электроны сильно связаны с ионами, причём расстояние между соседними атомами значительно превышает их собственный размер. Рассмотрим одномерный “кристалл”: цепочку из одинаковых, одновалентных частиц, которые периодически расположены в пространстве.

Волновую функцию валентного электрона в *s*-состоянии атома *q* обозначим через  $\varphi_q(\mathbf{r}-\mathbf{R}_q)$  ( $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{R}_q$  – радиусы-векторы валентного электрона и иона *q* в цепочке). Электрон взаимодействует с ионом посредством потенциального поля  $U_q(\mathbf{r})$ , а его дискретный энергетический уровень в атоме *q* имеет величину  $E_a$ . Этот уровень, со-

гласно *правилу запрета В. Паули* (два электрона с одинаковыми спинами не могут находиться в одном состоянии), двукратно вырожден по спину.

Идентичность атомов приводит к тому, что каждый валентный электрон имеет орбиту, центрированную относительно своего атома, поэтому все электроны имеют одинаковую энергию  $E_a$  (почти *изолированный атом*). Сближение атомов приводит к взаимодействию электронов с соседними ионами, в результате чего его волновая функция начинает видоизменяться. В силу этого волновую функцию электрона в кристалле ищут в виде суперпозиции волновых функций электронов изолированных атомов, т.е.

$$\psi(x) = \sum_q a_q \varphi_q(x). \quad (4.60)$$

Уравнение Э. Шрёдингера (4.38) запишем в виде

$$\sum_q a_q \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_q(x) \right) \varphi_q(x) + (U(x) - U_q(x) - E) \varphi_q(x) = 0, \quad (4.61)$$

Подчёркнутое выражение определяет произведение энергии электрона в изолированном атоме на его волновую функцию, т.е. уравнение (4.61) перепишем в виде

$$\sum_q a_q [U(x) - U_q(x) + E_q - E] \varphi_q(x) = 0. \quad (4.62)$$

Умножим уравнение (4.62) на комплексно сопряжённую волновую функцию электрона атома  $q'$  и проинтегрируем по координатам электрона  $x$ . В результате возникают:

а) интеграл перекрытия

$$\int \varphi_{q'}^* \varphi_q dx = S_{q'q}, \quad (4.63)$$

который является количественной мерой перекрытия волновых функций валентных электронов при сближении атомов;

б) интеграл переноса

$$\int \varphi_{q'}^* (U(x) - U_q(x)) \varphi_q dx = I_{q'q}, \quad (4.64)$$

который определяет степень опосредованного взаимодействия волновых функций, центрированных на различных атомах, возникающего вследствие взаимодействия электронов со всей цепочкой атомов. Так как все атомы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга, то величины  $S_{q'q}$  значительно меньше единицы и отличны от нуля. В силу равенства расстояний между атомами величины

$$S_{q'q} = S(|q' - q|) \text{ и } I_{q'q} = I(|q' - q|), \quad (4.65)$$

т.е. *интегралы перекрытия* и *переноса* не зависят от месторасположения атомов в цепочке, что является отражением трансляционной инвариантности. Интегралы  $S_{q'q}$  и  $I_{q'q}$  быстро убывают при удалении от фиксированного атома и вычисляются по известным волновым функциям электронов изолированных атомов.

Решение задачи даёт представление о том, как изменяется энергетический спектр валентных электронов под действием потенциала кристалла: атомный энергетический уровень  $E_a$  сдвигается на постоянную величину, равную средней энергии электрона, локализованного на атоме  $q$ , в поле остальных атомов кристаллической цепочки; дискретный атомный уровень  $E_a$  “размывается” в энергетическую зону (*разрешённая зона*). Уменьшение степени перекрытия волновых функций электронов (увеличение межатомного расстояния) приводит к стягиванию разрешённой зоны в дискретный уровень изолированного атома.

Таким образом, энергетические зоны в кристаллах образуются в результате “расплывания” стоячих электронных волн *Л. де Бройля* изолированных атомов. Сближение атомов приводит к переходу электронов в новые состояния с разными направлениями спинов, согласно *принципу В. Паули*. Наличие в кристалле большого числа электронов приводит к энергетическому спектру разрешённых состояний – к *разрешённой зоне*. Если атомы содержат электроны не только в  $s$ -состояниях, то помимо  $1s$ -зоны, могут возникать  $2s$ -зона и три  $2p$ -зоны; одна  $3s$ -зона, три  $3p$ -зоны и пять  $3d$ -зон; и т.д. Чем глубже расположена зона, тем меньше она расширяется, так как внутрикристаллический потенциал слабо влияет на экранированные внешними электронами внутренние оболочки атома. Так как энергетические уровни  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ... в атоме разделены запрещёнными интервалами, то в кристаллах возникают *запрещённые зоны*, которые могут перекрываться при наличии в кристалле примесных атомов.

#### 4.7. Электронно-дырочный газ и эффекты Холла

Зона с полностью занятыми состояниями называется *валентной зоной*, а первоначально свободная от электронов – зоной *проводимости* (рис. 4.22,  $E_g$  – ширина запрещённой зоны,  $\varepsilon_F$  – энергия Э. Ферми). Проводимость полупроводников экспоненциально возрастает с увеличени-

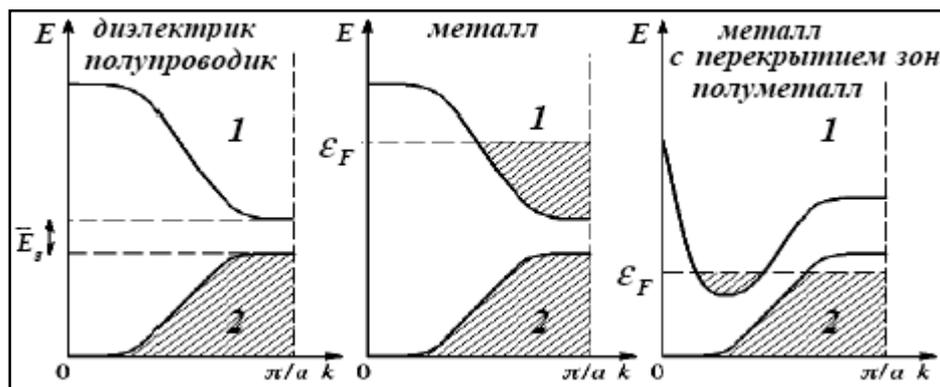


Рис. 4.22. Зонная структура различных кристаллов: 1 – зона проводимости; 2 – валентная зона.

ем температуры кристалла. Это явление обусловлено термической активацией электронов и их переходом из валентной зоны в зону проводимости. Вероятность перехода существенно возрастает, когда тепловой квант  $k_B T$  превышает или равен ширине запрещенной зоны  $E_g$ , т.е. при выполнении неравенства

$$k_B T \geq E_g. \quad (4.66)$$

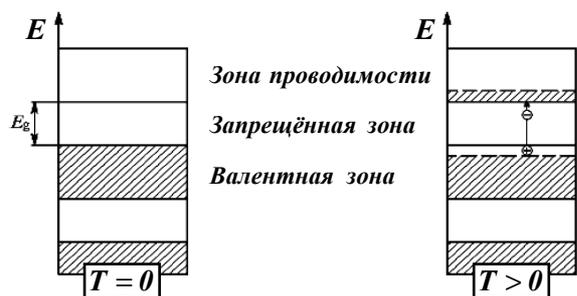


Рис. 4.23. Появление проводимости при увеличении температуры.

Количество электронов, перебрасываемых в зону проводимости, зависит от ширины запрещенной зоны (рис. 4.23). Переход электрона в зону проводимости освобождает уровень в валентной зоне. На освобожденный уровень переходит электрон с нижележащего уровня.

Эстафетные перескоки продолжаются до тех пор, пока все вышележащие уровни не будут заполнены. Освобождающиеся состояния ведут себя как частицы с положительным зарядом и отрицательной эффективной массой (“hole” – дырки). Таким образом, перескок электрона в зону проводимости сопровождается образованием дырки, которая осуществляет перенос положительного заряда и под действием электрического поля перемещается также, как и электрон.

Внешнее воздействие (нагрев, освещение, ионизирующее излучение) на полупроводниковый кристалл может привести к разрыву ковалентной связи. Выбитый из связи электрон приобретает способность мигрировать по кристаллу (переходит в зону проводимости). На месте электрона образуется дырка, в которую может переместиться валентный

электрон соседнего атома, что приводит к перемещению *дырки* по кристаллу. Проводимость материала, обусловленная миграцией *дырок*, называется *дырочной*.

Малая концентрация электронов в зоне проводимости приводит к невырожденности электронно-дырочного газа. В данном случае в зоне проводимости существуют электроны с энергией, значительно превышающей *энергию Э. Ферми*  $\epsilon_F$ , т.е. при выполнении условия

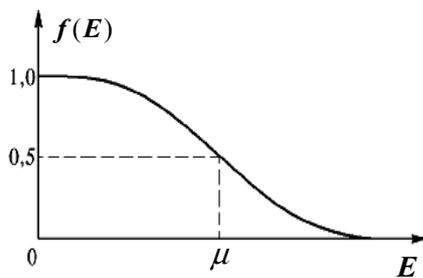
$$E - \mu \gg k_B T \quad (4.67)$$

электронный газ описывается вместо *распределения Э. Ферми-П. Дирака*

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]} \quad (4.68)$$

классическим *распределением Дж. Максвелла-Л. Больцмана* (рис. 4.24)

$$f(E) = A \exp(-E/k_B T). \quad (4.69)$$



**Рис. 4.24.** *Распределение Максвелла-Больцмана.*

*Энергия Э. Ферми*  $\epsilon_F$  равна максимально возможной энергии занятого электронного состояния и при абсолютном нуле равна химическому потенциалу  $\mu$  электронного газа. Химический потенциал в теории полупроводников называется *уровнем Э. Ферми*, он располагается в запрещённой зоне.

Применим *модель сильной связи* в окрестности центра *первой зоны Л. Бриллюэна* для нахождения зависимости концентрации электронов (*дырок*) в зоне проводимости (*валентной зоне*) от температуры. Обозначим энергию, отвечающую дну зоны проводимости, через  $\epsilon_c$  (*conductivity* – проводимость), тогда энергия электрона в зоне проводимости равна

$$E = \epsilon_c + \frac{p^2}{2m_e}. \quad (4.70)$$

Из (4.70) следует, что изменение импульса электрона

$$dp = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m_e}{E - \epsilon_c}} dE \quad (4.71)$$

В энергетическом интервале  $d\epsilon$  с плотностью  $D(\epsilon)$  находится  $dN(\epsilon)$  электронных состояний, т.е.

$$dN(E) = D(E) dE = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - \epsilon_c} dE, \quad (4.72)$$

где  $V$  – объём кристалла. Концентрация электронов в зоне проводимости равна

$$N_e = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} f(E) D(E) dE = 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T}\right) = N_c \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T}\right), \quad (4.73)$$

где  $N_c$  – эффективная плотность состояний электронов в зоне проводимости. Из формулы (4.73) следует выражение для химического потенциала электронов

$$\mu = \varepsilon_c - k_B T \ln\left(\frac{N_c}{N_e}\right). \quad (4.74)$$

Следовательно, чем выше концентрация электронов в зоне проводимости, тем ближе уровень Э. Ферми располагается к дну этой зоны, при этом оставаясь в запрещённой зоне.

Аналогичные рассуждения, проведенные для дырок вблизи границы первой зоны Л. Бриллюэна в валентной зоне, позволяют получить для уровня Э. Ферми выражение, устанавливающую его зависимость от эффективной заселённости дырками валентной зоны и температуры:

$$\mu = \varepsilon_c + k_B T \ln\left(\frac{N_v}{N_p}\right), \quad (4.75)$$

здесь  $N_v$  и  $N_p$  – эффективная плотность состояний дырок и их концентрация в валентной зоне, соответственно.

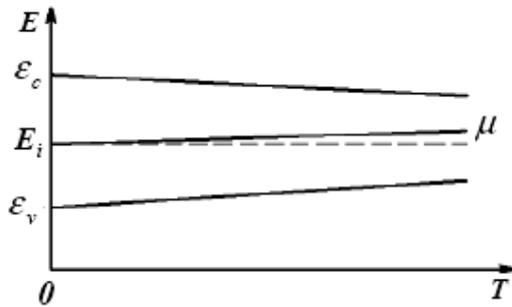
Концентрация дырок в валентной зоне определяется по формуле

$$N_p = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} f_p(E) D_p(E) dE = 2 \left( \frac{m_p k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T}\right) = N_v \exp\left(\frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T}\right), \quad (4.76)$$

Перемножив формулы (4.73) и (4.76), получим закон действующих масс для обратимой реакции образования (рекомбинации) электронно-дырочных пар

$$\frac{N_e N_p}{N_c N_v} = K(T) = \exp\left(-\frac{E_g(T)}{k_B T}\right), \quad (4.77)$$

здесь  $E_g(T) = \varepsilon_c - \varepsilon_v$  – ширина запрещённой зоны. Для большинства полупроводников функция  $E_g(T)$  отображается прямой линией с малым угловым коэффициентом (рис. 4.25). Это означает, что ширина запрещённой зоны слабо зависит от температуры. Слабая зависимость ширины запрещённой зоны от температуры связывается с взаимодействием электронов проводимости с фононами (тепловыми колебаниями



**Рис. 4.25.** Зависимость ширины запрещённой зоны от температуры ( $E_i = (\epsilon_c + \epsilon_v)/2$  – центр запрещённой зоны).

кристаллической решётки), в результате чего валентные электроны получают дополнительную энергию. Для собственного полупроводника выполняется условие

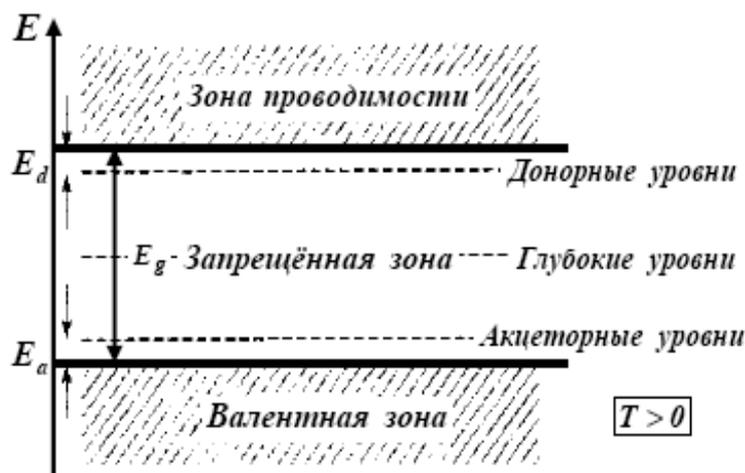
$$N_e = N_p = N_i, \quad (4.78)$$

следовательно, уровень Э. Ферми можно определить по формуле

$$\mu = E_i - \frac{1}{2} k_B T \ln \left( \frac{N_c}{N_v} \right). \quad (4.79)$$

Легирование собственного полупроводника с образованием раствора

замещения приводит к обогащению или обеднению исходного кристалла электронами. Дополнительный электрон примеси, не участвующий в образовании ковалентной связи, слабо связан с атомом примеси, поэтому энергия ионизации такого атома  $J_d$  будет значительно уже ширины запрещённой зоны. В силу того, что количество примесных атомов невелико и они располагаются на значительных расстояниях друг от друга, их волновые функции практически не перекрываются. Вследствие этого легирующие добавки не могут образовать энергетические зоны, поэтому состояние атомов примеси характеризуется изолированным уровнем основного состояния дополнительного электрона. Этот уровень находится в запрещённой зоне вблизи дна зоны проводимости (рис. 4.26).



**Рис. 4.26.** Энергетические уровни донорных и акцепторных примесей.

Примеси, обогащающие основной полупроводник электронами,

называются *донорами*, а раствор замещения – *полупроводником n-типа* (*negative* – отрицательный). При растворении, например, в германии элементов III группы *периодической системы* (бор В, алюминий Al, галлий Ga или индий In), наоборот возникает дополнительный уровень вблизи верха валентной зоны. В этом случае полупроводниковый раствор обогащается дырками. Примеси такого вида называются *акцепторами*; а раствор – *полупроводником p-типа* (*positive* – положительный).

При низких температурах примесный уровень частично ионизирован, и количество электронов, перебрасываемых в зону проводимости, будет нарастать с повышением температуры по закону

$$N_e = \sqrt{N_c N_d} \exp\left(-\frac{J_d}{2k_B T}\right), \quad (4.80)$$

где  $N_d$  – концентрация примесных атомов. При достаточно высоких температурах, но значительно ниже температуры возбуждения собственной проводимости основного полупроводника, число электронов в зоне проводимости равно числу донорных электронов (*примесная проводимость*).

При малых значениях напряжённости электрического поля и сохранении “металлического” типа проводимости контакта “металл-полупроводник” (“омический” контакт) выполняется *закон Г. Ома*. Закон Г. Ома связывает линейной зависимостью плотность тока  $j$  с напряжённостью электрического поля  $E$ :

$$j = \sigma E, \quad (4.81)$$

где  $\sigma$  – электропроводность полупроводника. Для полупроводников различают собственную ( $i$ ), электронную ( $e$ ) и дырочную ( $p$ ) проводимости:

$$\sigma_i = eN_i(|v_n| + |v_p|), \quad (4.82)$$

$$\sigma_e = eN_i(|v_n| + |v_p|) + eN_e v_n, \quad (4.83)$$

$$\sigma_p = eN_i(|v_n| + |v_p|) + eN_p v_p, \quad (4.84)$$

где для собственного полупроводника  $N_i = N_e = N_p$ .

Для дырок и электронов эффективные массы, длины свободного пробега и времена между актами последовательного рассеяния различны, поэтому подвижность электрона  $v_n$  не равна подвижности дырки  $v_p$ :

$$v_n = \frac{e\lambda_n}{2m_e v_T} = \frac{e\tau_n}{2m_e}, \quad (4.85)$$

$$v_p = \frac{e\lambda_p}{2m_h v_T} = \frac{e\tau_p}{2m_h}, \quad (4.86)$$

здесь  $v_T = \frac{\lambda_{n(p)}}{\tau_{n(p)}}$  – средняя тепловая скорость движения носителей заря-

да. Например, темновая подвижность электронов в полупроводниковом растворе  $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$  лежит в интервале  $7800 \dots 8800 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$  при температуре  $300 \text{ К}$  и в диапазоне  $35000 \dots 40000 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$  при  $77 \text{ К}$ . Освещение при температуре жидкого азота увеличивает подвижность электронов до  $45000 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ .

Из формул (4.73) и (4.76) следует зависимость электропроводности от температуры, кроме того, согласно кинетической теории материи, средняя тепловая энергия  $v_T \sim \sqrt{T}$ . Следовательно, длина свободного пробега носителя заряда также зависит от температуры. Это связано с рассеянием электронных волн на дефектах кристаллической решётки, примесных атомах и квазичастицах, например, фононах (колебаниях решётки). Число дефектов и примесных атомов слабо зависит от температуры, поэтому изменение количества фононов является основным механизмом изменения электропроводности полупроводников при повышении температуры. Снижение температуры приводит к уменьшению количества фононов, поэтому при низких температурах основной вклад в электропроводность дают примеси и дефекты. Подвижности зарядов слабо зависят от температуры, поэтому преимущественное влияние на температурную зависимость электропроводности полупроводника оказывает связь концентрации носителей заряда с температурой. В частности, для электронного полупроводника электропроводность

$$\sigma_{(n)} = \sigma_i \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) + \sigma_n \sqrt{N_d} \exp\left(-\frac{J_d}{2k_B T}\right). \quad (4.87)$$

Из формулы (4.87) видно, что проводимость легированного полупроводника зависит от температуры и концентрации донорной примеси.

Одним из методов исследования полупроводников является использование *эффекта Э. Холла*, который возникает под действием электрического тока и постоянного магнитного поля  $\mathbf{B}$ , перпендикулярного направлению движения носителей заряда. Действие *силы Л. Лоренца*

$$F_L = \frac{e}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{B}] \quad (4.88)$$

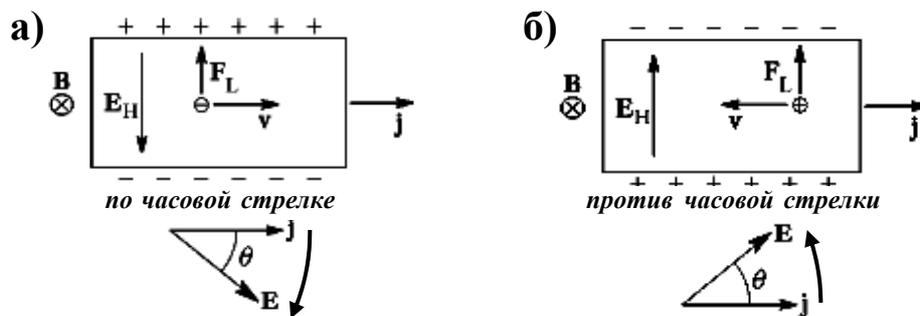
( $\mathbf{v}$  – скорость движения заряда) на заряженные частицы приводит к их отклонению от первоначального направления движения. В направлении, перпендикулярном электрическому и магнитному полям, возникает *электродвижущая сила* (сокращённо – *ЭДС*). Знак *ЭДС* зависит от знака заряда и направления магнитного поля. Напряжённость поля  $E_H$ , определяемая *ЭДС* *Э. Холла*, связана с разностью потенциалов  $U_H$  и толщиной образца в направлении измерения разности потенциалов  $U_H$  равенством

$$E_H = \frac{U_H}{d}. \quad (4.89)$$

Разность потенциалов  $U_H$  задаётся формулой

$$U_H = \Lambda \frac{BI}{a}, \quad (4.90)$$

где  $\Lambda$  – *постоянная Э. Холла* (величина зависит от вида материала, а её знак – от знака заряда),  $B$  – индукция магнитного поля,  $I$  – полный ток,  $a$  – ширина образца вдоль направления магнитного поля. На рис. 4.27а показан *эффект Э. Холла* в дырочном полупроводнике, а на рис. 4.27б – в электронном полупроводнике (силовые линии магнитного поля  $\mathbf{B}$  входят перпендикулярно в рисунок).



**Рис. 4.27.** Эффект Холла в дырочном (а) и электронном (б) полупроводниках.

*Сила Л. Лоренца* действует на положительные заряды так, что вызывает их отклонение в сторону верхней плоскости образца. Накопление положительных зарядов на верхней плоскости, а отрицательных зарядов – на нижней плоскости, приводит к возникновению разности потенциалов  $U_H$ . В этом случае вектор результирующего электрического поля  $\mathbf{E}$  (векторная сумма исходного поля и *поля Э. Холла*) поворачивается

относительно вектора плотности тока  $j$  по часовой стрелке, при этом постоянная Э. Холла положительна.

В противоположном случае (рис. 4.27б) вектор  $E$  поворачивается относительно вектора плотности тока  $j$  против часовой стрелки, поэтому постоянная Э. Холла отрицательна: на верхней плоскости накапливаются электроны, а на нижней плоскости – дырки. Такое поведение зарядов позволяет использовать эффект Холла при создании датчиков магнитного поля, приборов для детектирования электромагнитных волн и других технических средств.

Квантование энергетического спектра носителей заряда в узких инверсионных каналах, помещённых в достаточно сильное магнитное поле, приводит к появлению (К. фон Клитцинг с сотр. (1980)) квантового эффекта Э. Холла. Холловское сопротивление из формулы (4.90) равно

$$R_H = \frac{U_H}{I} = \Lambda \frac{B}{a}. \quad (4.91)$$

В области малых магнитных полей ( $B \leq 1 \text{ Тл}$ ) наблюдается линейная зависимость холловского сопротивления от напряжённости магнитного поля (тангенс угла наклона прямой равен  $\Lambda/a$ ). При возрастании

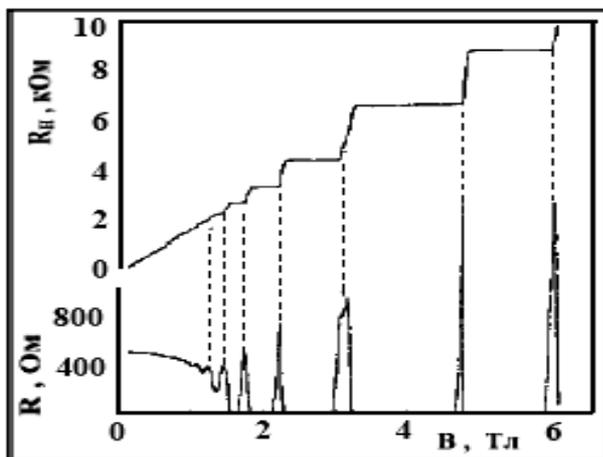


Рис. 4.28. Квантовый эффект Холла.

напряжённости магнитного поля зависимость  $R_H(B)$  имеет вид “ступенчатой” функции (рис. 4.28,  $R$  – продольное сопротивление). Высота ступенек холловской “лестницы” не зависит от типа и конструкции образца, она определяется формулой ( $n$  – целые числа)

$$\Delta R_H = \frac{h}{e^2 n} = \frac{25812,8}{n} \text{ (Ом)}. \quad (4.92)$$

Из рис. 4.28 видно, что на участках постоянства холловского сопротивления продольная резистивность обращается в нуль, т.е. в обозначенных диапазонах значений магнитного поля инверсионный канал становится как бы “сверхпроводящим”.

При наложении перпендикулярного к плотности тока магнитного поля электроны начинают двигаться по круговым циклотронным орбитам. Циклотронное движение приводит к расщеплению непрерывного

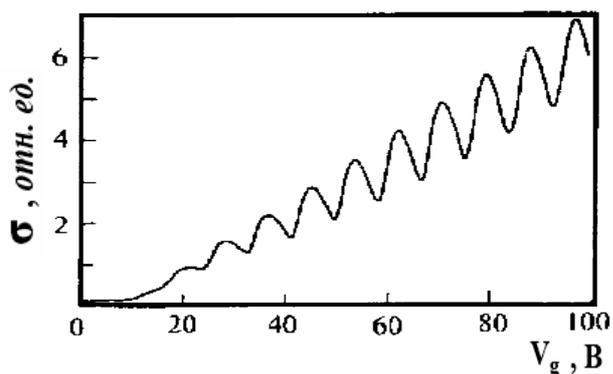
спектра на дискретные эквидистантные уровни Л.Д. Ландау

$$E_k = \hbar \omega_c \left( k + \frac{1}{2} \right), \quad (4.93)$$

где  $\omega_c = \frac{eB}{m_e^*}$  – циклотронная частота,  $m_e^*$  – эффективная масса электрона,  $k=0, 1, 2, \dots$ . При увеличении напряжённости магнитного поля возрастает расщепление уровней Л.Д. Ландау; они начинают последовательно пересекать уровень Э. Ферми. При каждом таком пересечении возрастает скачком число электронов в зоне проводимости, при этом холловское сопротивление меняется на величину (4.92). Величина “кванта” сопротивления Э. Холла определяется постоянной тонкой структуры  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ , не изменяется с течением времени и не зависит от места измерения.

Помимо “целочисленного” эффекта Э. Холла наблюдается “дробное” квантование холловского сопротивления, когда число  $n$  в формуле (4.92) принимает дробные значения, равные  $1/3, 2/3, \dots, 1/5, 2/5, \dots$ . “Целочисленный” квантовый эффект Э. Холла наблюдался в 2D-мерных плёнках и гетеропереходах на основе соединений  $A^{III}B^V$ , “дробный” – в гетеропереходах раствора  $AlGaAs - GaAs$ . Для объяснения дробного эффекта систему взаимодействующих электронов представляют в виде “квантовой жидкости”. Основное и возбуждённое состояния в ней отделены друг от друга энергетической щелью, ширина которой определяется энергией кулоновского отталкивания электронов. Появление этой щели является причиной “дробного” эффекта Э. Холла. При постепенном уменьшении напряжённости магнитного поля или повышении температуры вначале исчезает “дробный”, затем и “целочисленный” эффекты Э. Холла: квантовый эффект Э. Холла вырождается в осцилляции Л.В. Шубникова (1901-1937)-В. де Гааза (1878-1960) (рис. 4.29).

Для выяснения физической сути “дробного” эффекта Э. Холла магнитное поле  $B$  представляется в виде совокупности маленьких вихрей, каждый из которых несёт  $1$  квант магнитного поля. Внутри магнитного вихря плотность заряда электронов увеличивается от нуля в центре до среднего значения по образцу при приближении к границе области вихря. В однородном магнитном поле плотность распределения вихрей



**Рис. 4.29.** Осцилляции электропроводности инверсионного  $n$ -канала на кремнии в зависимости от приложенного напряжения на затворе.

При таком месторасположении остальные электроны стремятся отодвинуться на такое расстояние, чтобы энергия кулоновского взаимодействия стала минимальной. Увеличение напряжённости магнитного поля свыше величины, обеспечивающей заполнение первого уровня Л.Д. Ландау, приводит к тому, что число вихрей становится больше числа электронов.

В этом случае электрон присоединяет несколько вихрей, что отодвигает соседние электроны на более дальние расстояния, при этом снижается энергия электростатического взаимодействия. Электроны с присоединёнными к ним вихрями (одним или несколькими) образуют квазичастицы (назовём их *коверонами*; от англ. “cover” – обёртка), которые слабо взаимодействуют друг с другом. Так как внешнее поле входит в состав *коверона* в виде вихрей, то *ковероны* образуют ансамбль свободных, невзаимодействующих частиц. Последовательное присоединение вихрей к *коверону* может преобразовывать квазичастицу из *фермиона* в *бозон* и наоборот.

Так как состояние фермиона описывается *антисимметричной* волновой функцией и *статистикой Э. Ферми-П. Дирака* (4.68), а бозоны – *симметричной* волновой функцией и *статистикой Ш. Бозе* (1894-1974)-*А. Эйнштейна*

$$f(E) = \frac{1}{1 - \exp[(E - \mu)/k_B T]}, \quad (4.94)$$

то *ковероны* занимают промежуточное положение между фермионами и бозонами, их волновые функции подвержены изменениям симметрии,

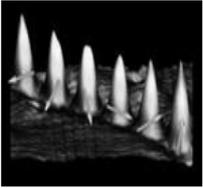
постоянна. Магнитный вихрь является антиподом электрона: в отличие от сгустка заряда в виде электрона, он определяет область отсутствия электрического заряда. Взаимное расположение электронов и магнитных вихрей оказывает сильное влияние на полную энергию  $2D$ -мерного электронного газа (*кооперативный эффект*). С энергетической точки зрения наиболее выгодной конфигурацией является помещение электрона в центр вихря.

следовательно, они будут описываться промежуточной статистикой, которая должна зависеть от количества присоединённых вихрей. При чётном числе вихрей *коверон* является фермионом, а при нечётном – бозоном. Эти превращения *коверона* изменяют свойства всего ансамбля. Отметим, что в простейшем случае совокупности квазичастиц вида “электрон + один вихрь” наблюдается “целочисленный” эффект Э. Холла. В системе “электрон +  $(2n+1)$  вихрей” ( $n=0, 1, 2, \dots$ ) наблюдается *III. Бозеконденсация*, причём состояния с различными значениями  $n$  отделены друг от друга запрещёнными зонами. Наличие энергетических зазоров приводит к квантованию холловского сопротивления и обращению в нуль продольного сопротивления (рис. 4.28).

Несовпадение числа электронов и вихрей в системе приводит к образованию смешанного ансамбля из *коверонов-фермионов* и *коверонов-бозонов*. Если избыток вихрей невелик, то перенос электрического тока в таких системах описывается как направленное движение носителей с зарядом  $\mp \frac{e}{3}$ , аналогично описываются и другие ситуации, возникающие при экспериментальном исследовании “дробного” эффекта Э. Холла.

### *Контрольные вопросы*

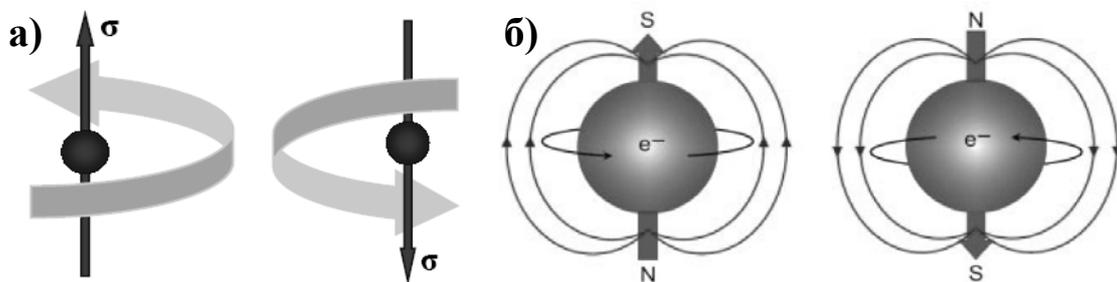
1. Какие процессы лежат в основе *эпитаксиальной самосборки* гетероструктур?
2. Какими свойствами обладает *граничная поверхность* вещества?
3. Какие *силы* называются *потенциальными*?
4. Какие *силы* участвуют в *адсорбционном процессе*?
5. Что *происходит с атомами при приближении к поверхности*?
6. Как влияет энергия ионизации атома на *работу выхода электрона*?
7. Какие *модели* используют для описания *периодического потенциала кристалла*?
8. В результате каких явлений и процессов возникает *электронно-дырочный газ*?
9. Как изменяется сопротивление материала при возникновении *эффектов Холла*?



Глава 5.  
*Магнетизм и  
спинтроника*



*Спином*  $\sigma$  элементарной частицы называется её собственный механический момент. Он возникает в результате вращения частицы вокруг своей оси (рис. 5.1а). Вращение *заряженной* частицы сопровождается возникновением собственного магнитного момента (рис. 5.1б), направление которого южный полюс (S)-северный полюс (N) противоположно направлению спина  $\sigma$ .



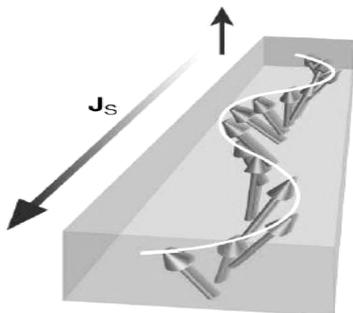
**Рис. 5.1.** Ориентация спина частицы в зависимости от направления вращения (а) и возникновение собственных магнитных моментов (б).

Если ось аппликат ( $Oz$ ) параллельна спину, то его проекция на эту ось может принимать только два значения, равные по величине, но отличающиеся знаками:

$$\sigma_z = \pm \frac{\hbar}{2}, \quad (5.1)$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  – приведенная постоянная *М. Планка*  $h$ . Спин является одним из квантовых свойств элементарных частиц, используемых в качестве носителя информации.

В современной микроэлектронике носителем информации является значение электрического тока, т.е. используется изменение зарядовой плотности для передачи информационного потока. Развитие квантовой электроники привело к передаче информации с использованием *спинового тока* (рис. 5.2) и возникновению нового направления – *спинтроника* (объединение двух слов “*спин*” и “*электроника*”). Создание спинтронных приборов требует использования материалов с ферро- и антиферромагнитными свойствами, в частности, магнитных полупроводников на основе *3d*- или *4f*-металлов (например, марганца **Mn**). В ка-



**Рис. 5.2.** Распространение спиновой волны.

честве магнитных полупроводников используют германий **Ge** и кремний **Si**, легированные атомами марганца **Mn**: плёнки моносилицида марганца **MnSi** на кремнии обладают высокой степенью спин-поляризации на атомах марганца **Mn** и могут служить источником электронов со спиновой поляризацией. Антиферромагнитными характеристиками обладают чистые **3D**-мерные образцы марганца **Mn** (температура Нееля  $T_N \approx 100 \text{ K}$ ), **Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>** ( $T_N = 62...68 \text{ K}$ ), **MnSiO<sub>3</sub>** и **Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>** ( $T_N = 50 \text{ K}$ ), **ThMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>** ( $T_N = 483 \text{ K}$ ), а ферромагнитными – кластеры марганца с числом атомов, не превышающим  $10^7$ , и кластеры **(MnO)<sub>x</sub>** ( $x \leq 9$ ), **MnSi** (температура Кюри  $T_K \approx 100 \text{ K}$ ). В качестве проницаемого барьера используют пористый кремний для туннелирования спин-поляризованных электронов в системе *ферромагнетик-изолятор-сверхпроводник*.

В ферро- и антиферромагнетиках внутреннее магнитное поле может превосходить в сотни и тысячи раз вызвавшее его внешнее магнитное поле. В основе этого явления лежат обменное взаимодействие, связанное с перекрытием волновых функций электронов соседних атомов, и нескомпенсированность спиновых магнитных моментов валентных электронов.

Для управления потоком спин-поляризованных электронов используют различные материалы и структуры. Если электрическое поле  $E_x$  направлено вдоль оси абсцисс, то электронное *распределение Ферми* смещено вдоль  $p_x$ . Спины электронов с  $p_y > 0$  поворачиваются вверх, а с  $p_y < 0$  – вниз (см. *спиновый эффект Э. Холла*, рис. 5.3а). Спин-орбитальное взаимодействие также позволяет рассортировать спин-поляризованные электроны, так как рассеивание на дефектах и примесях кристаллической решётки электронов со спином “вверх” происходит преимущественно влево по ходу движения, а со спином “вниз” – вправо (рис. 5.3б).

Магнитные свойства материала определяются электронами на *d*-орбиталях, а полупроводниковые – электронами на внешних *s*- и *p*-орбиталях. Поэтому легирование полупроводников *d*-элементами ухудшает их магнитные свойства. В настоящее время получение перспектив-

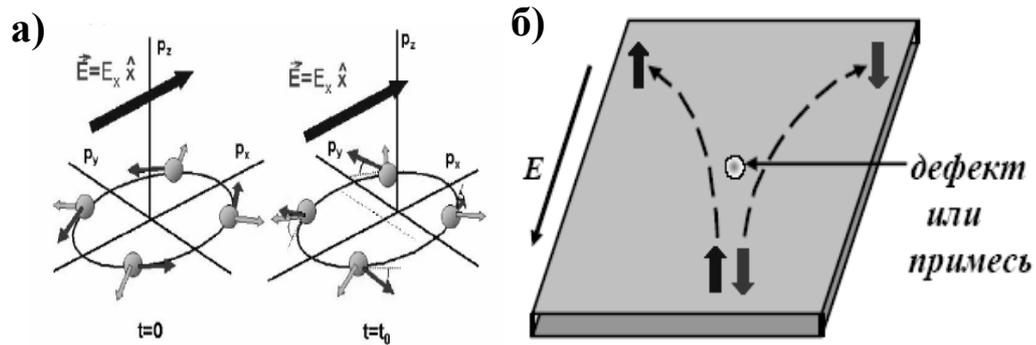


Рис. 5.3. Спиновый эффект Холла (а) и сортировка спинов (б).

ных магнитных полупроводников связывается с наноструктурированием полупроводников. Оно способствует повышению растворимости переходного металла (до 1...2 %) в полупроводнике и обеспечивает длительное существование магнитоупорядоченного состояния при довольно высоких температурах.

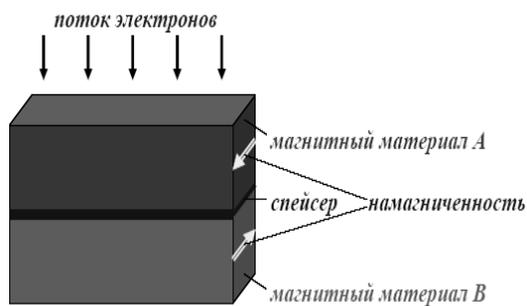


Рис. 5.4. Схематичное устройство спинового вентиля.

Спиновый вентиль (*spin valve*) представляет собой два магнитных слоя, разделённых нанослоем (*спейсером*) из немагнитного материала или диэлектрика (рис. 5.4). Спейсер предотвращает прямое обменное взаимодействие между магнитными материалами. В случае металлического спейсера электроны переносятся через него в баллистическом (бесстолкновительном) режиме. Электроны проникают через потенциальный барьер диэлектрического разделительного *наноразмерного слоя* путём туннелирования. Магнитный материал *A* состоит из вещества с очень большой энергией анизотропии (закреплённый или *pinned-слой*), поэтому изменяет направление намагниченности при достаточно высоких напряжённостях внешнего магнитного поля. Магнитный материал *B* (свободный или *free-слой*) обладает малой энергией анизотропии и достаточно легко изменяет направление намагниченности под действием внешнего магнитного поля. Если поток электронов перетекает из *pinned-слоя* в *free-слой* с антинаправленной намагниченностью, то при превышении определённого порога свободный слой скачком изменяет направление своей намагниченности, совпадающее с направлением намагниченности закреплённого слоя. Это явление сопровождается скач-

кообразным уменьшением сопротивления магнитного перехода, падением напряжения на переходе и относится к *спиновым эффектам*.

### 5.1. Взаимодействие спина с магнитным полем

Спин элементарной частицы принимает полуцелые (*фермионы, статистика Э. Ферми-П. Дирака (4.68)*) или целые (*бозоны, статистика Ш. Бозе-А. Эйнштейна (4.94)*) значения. Для фермионов, к которым относятся электроны, выполняется *принцип запрета В. Паули: в произвольной физической системе два фермиона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии*. На частицы-бозоны *принцип В. Паули* не распространяется, и они могут все перейти в одно и то же квантовое состояние (*Бозе-конденсация*).

Магнитный момент электрона почти в **2000** раз больше ядерного магнитного момента. Представим магнитный момент электрона в виде магнитного диполя **CD** (рис. 5.5) с моментом  $\mu = m \cdot a$ , где  $m$  – “магнитный заряд”. Из рис. 5.5а видно, что расстояние от точки *A* до

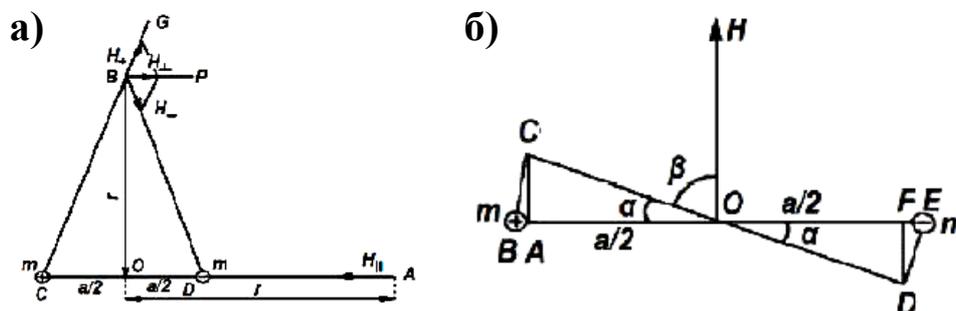


Рис. 5.5. Напряжённость поля магнитного диполя (а) и его взаимодействие с внешним полем (б).

“отрицательного” магнитного заряда “ $-m$ ” равно  $AO = l - (a/2)$ , а расстояние от точки *A* до “положительного” магнитного заряда “ $+m$ ” –  $AC = l + (a/2)$ . По аналогии с электрическим диполем запишем выражение для напряжённости магнитного поля диполя **CD** вдоль прямой *AC*:

$$H_{\parallel} = \frac{m}{\left(l + \frac{a}{2}\right)^2} - \frac{m}{\left(l - \frac{a}{2}\right)^2} = -\frac{2\mu l}{\left(l^2 - \frac{a^2}{4}\right)^2}. \quad (5.2)$$

Расстояние между магнитными зарядами  $a$  значительно меньше расстояния  $l$  ( $a \ll l$ ), следовательно, окончательное выражение имеет вид

$$H_{\parallel} \cong -\frac{2\mu}{l^3}. \quad (5.3)$$

Вычислим напряжённость поля в направлении, перпендикулярном к оси диполя:

$$H_{\perp} = H_{+} \cos(\angle GBP) + H_{-} \cos(\angle PBD),$$

где  $H_{\pm} = \pm \frac{m}{(CB)^2} = \pm \frac{m}{r^2 + \frac{a^2}{4}}$ . Очевидно, что  $\angle GBP = \angle BCD = \angle PBD$ , следо-

вательно,  $\cos(\angle GBP) = \cos(\angle PBD) = \frac{a/2}{\sqrt{r^2 + \frac{a^2}{4}}}$ . С учётом малости расстоя-

ния  $a$  по сравнению с расстоянием  $r$  ( $a \ll r$ ), получим

$$H_{\perp} \cong \frac{\mu}{r^3}. \quad (5.4)$$

Таким образом, напряжённость поля магнитного диполя прямо пропорциональна его магнитному моменту и обратно пропорциональна кубу расстояния от диполя до выбранной точки. Во внешнем магнитном поле  $H$  (рис. 5.5б) магнитный диполь подвержен действию пары сил, создающих вращательный момент, поэтому его потенциальная энергия

$$U_{mag} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu \cdot H \cdot \cos \beta. \quad (5.5)$$

Если угол  $\beta = 0$ , то внешнее поле направлено вдоль магнитного момента (векторы  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{H}$  сонаправлены:  $\boldsymbol{\mu} \uparrow \uparrow \mathbf{H}$ ), энергия диполя минимальна и равна  $U_{mag} = -\mu \cdot H$ . Разнонаправленность векторов  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{H}$  ( $\boldsymbol{\mu} \uparrow \downarrow \mathbf{H}$ ,  $\beta = \pi$ ) приводит к максимальному значению энергии диполя, которая достигает значения  $U_{mag} = +\mu \cdot H$ . Из приведенных рассуждений вытекает, что с точностью до множителя порядка единицы энергию взаимодействия двух магнитных диполей можно записать в виде:

$$U_{mag} \cong \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}'}{r^3}. \quad (5.6)$$

Формула (5.6) показывает, что взаимодействие магнитных диполей гораздо быстрее убывает с расстоянием, чем взаимодействие электрических зарядов (закон Ш. Кулона (1736-1806):  $U_{el} \cong \frac{q \cdot q'}{r}$ ). Кроме того, энергия электростатического взаимодействия зарядов на шесть порядков больше, чем у магнитных диполей  $\frac{U_{el}}{U_{mag}} \approx 10^6$ .

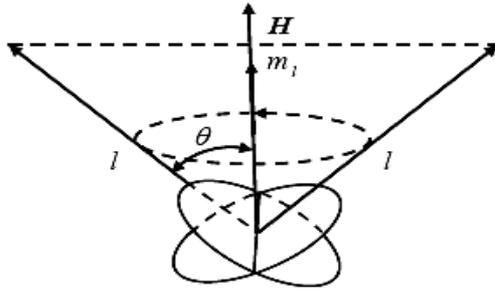


Рис. 5.6. Прецессия электронной орбиты в магнитном поле.

Орбитальное движение электронов в атомах аналогично поведению витка с током в магнитном поле. Пусть электрон движется по круговой орбите радиуса  $r$  с угловой скоростью  $\omega_0$ , а магнитное поле с напряжённостью  $H$  перпендикулярно плоскости орбиты (рис. 5.6). При отсутствии магнитного поля на электрон действует сила Ш. Кулона  $\frac{e^2}{r^2}$  (во-

дородоподобный атом), компенсирующая центробежную силу  $m_e \omega_0^2 r$ . Из равенства этих сил следует, что частота обращения электрона определяется формулой

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{e^2}{m_e r^3}}, \quad (5.7)$$

и равна  $\omega_0 \approx 4 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$ . Включение внешнего магнитного поля приводит к увеличению скорости движения электрона по атомарной орбите без изменения её радиуса за счёт возникновения силы Л. Лоренца

$$F_H = \pm \frac{e}{c} \cdot H \cdot \omega \cdot r. \quad (5.8)$$

Два знака отвечают двум возможным ориентациям вектора нормали плоскости электронной орбиты относительно вектора  $H$ . Тогда

$$m_e \cdot \omega^2 \cdot r = m_e \cdot \omega_0^2 \cdot r \pm \frac{e \cdot H}{c} \cdot \omega \cdot r. \quad (5.9)$$

Даже в сильных магнитных полях частота  $\frac{eH}{m_e c} \approx 1,8 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$  мала по

сравнению с частотой  $\omega_0$  ( $\frac{eH}{m_e c} \ll \omega_0$ ), поэтому

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_L, \quad (5.10)$$

где величина

$$\omega_L = \frac{eH}{2m_e c} \quad (5.11)$$

называется частотой Дж. Лармора. Эффект влияния магнитного поля на орбитальное движение электрона сводится к прецессии плоскости орбиты относительно направления напряжённости поля  $H$  с час-

той Дж. Лармора. Прецессия Дж. Лармора создаёт дополнительное магнитное поле, которое противоположно направлено по отношению к полю  $\mathbf{H}$  и определяет физическую сущность диамагнетизма. В результате взаимодействия орбитального магнитного момента с внешним полем  $\mathbf{H}$  происходит изменение энергии электрона на величину (см. (5.5)):

$$\Delta U_L = -\boldsymbol{\mu}_{orb} \cdot \mathbf{H} = -\mu_{orb} \cdot H \cdot \cos \theta. \quad (5.12)$$

Таким образом, магнитные явления определяются наличием спина у электронов.

## 5.2. Основы теории магнетизма

Магнетизм вещества является квантовомеханическим свойством, обусловленным наличием магнитного момента у элементарных частиц. Намагниченностью вещества называется магнитный момент единицы объёма (обозначение:  $M$ ), а магнитной восприимчивостью вещества  $\chi$  – отношение намагниченности к напряжённости  $H$  магнитного поля (в системе СИ  $\chi = \mu_0 \frac{M}{H}$ , где величина  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м – магнитная проницаемость вакуума). Относительной магнитной проницаемостью материала называется величина

$$\mu = 1 + \chi, \quad (5.13)$$

а абсолютной магнитной проницаемостью –

$$\mu_a = \mu_0 \mu. \quad (5.14)$$

Магнетизм свободных атомов обусловлен наличием спина у электронов, их вращением вокруг ядра и изменением орбитального момента при наложении внешнего магнитного поля. Первые два обстоятельства ответственны за парамагнетизм, а последняя причина обуславливает существование диамагнитной компоненты. Полный момент количества движения  $\mathbf{J}$  электронной оболочки атома определяется векторной суммой результирующего орбитального момента  $\mathbf{L}$  и результирующего спинового момента  $\mathbf{S}$  всех электронов атома:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad |\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar. \quad (5.15)$$

Магнитный момент атома вычисляется по формуле

$$\boldsymbol{\mu}_{атом} = \gamma \cdot \hbar \cdot \mathbf{J} = -g \cdot \mu_B \cdot \mathbf{J}, \quad (5.16)$$

где  $\gamma = \frac{e}{m_e c}$  – гиромагнитное отношение,  $g = 2,002329$  – фактор Ландау.

де (1888-1976) для спина электрона,  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9,2741 \cdot 10^{-24}$  Дж/Т – магнетон Н. Бора (1885-1962).

Простая классификация магнитных материалов выделяет диа-, пара- и ферромагнетики (рис. 5.7).

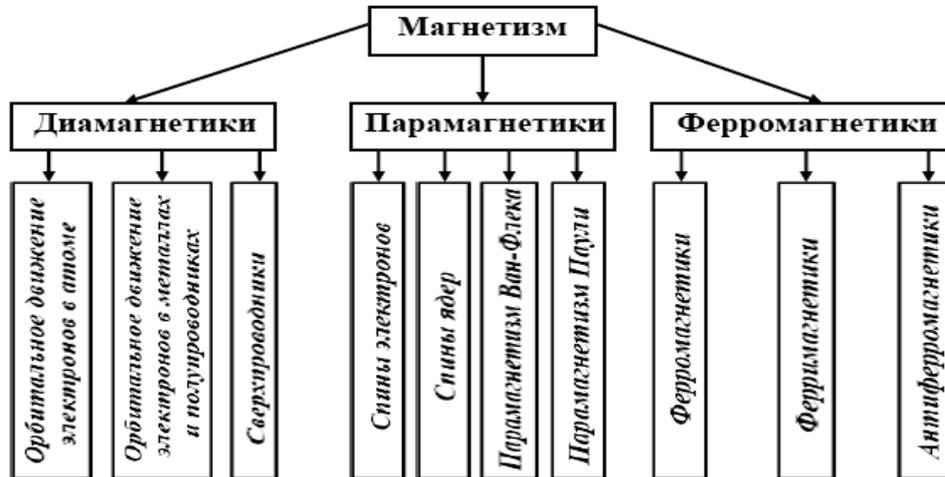


Рис. 5.7. Классификация магнитных материалов.

Магнитная проницаемость *диамагнетиков* мала и принимает значения из интервала  $10^{-6} \dots 10^{-4}$ . Наиболее сильными и идеальными *диамагнетиками* являются *сверхпроводники*, для которых отрицательная магнитная восприимчивость достигает максимально возможного значения  $(4\pi)^{-1}$ .

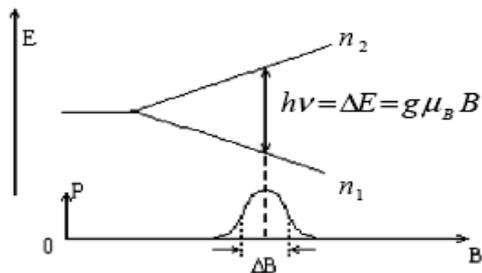


Рис. 5.8. Расщепление уровней Зеемана.

Существование *парамагнетиков* определяется наличием спина у электрона, который приводит к расщеплению энергетических уровней в магнитном поле (*эффект П. Зеемана* (1865-1943), рис. 5.8). Электроны с проекцией спина  $\sigma = -\frac{1}{2}$  ( $\sigma \uparrow \uparrow \mathbf{H}$ ) обладают меньшей энергией, чем электроны с  $\sigma = +\frac{1}{2}$  ( $\sigma \uparrow \downarrow \mathbf{H}$ ).

Разность между энергетическими уровнями

$$\Delta E = g \mu_B B, \quad (5.17)$$

здесь  $B = \mu_a H$  – индукция магнитного поля. Через определённый промежуток времени после включения внешнего магнитного поля спиновая система приходит в тепловое равновесие. Заселённость энергетических

уровней Зеемана происходит в соответствии с *распределением Больцмана*, при этом отношение заселённостей нижнего  $n_1$  и верхнего  $n_2$  уровней определяется формулой

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (5.18)$$

где  $k_B$  – *постоянная Больцмана*,  $T$  – температура по *шкале Кельвина*.

Для достаточно слабых магнитных полей энергетический зазор (5.17) значительно меньше тепловой энергии электронов ( $\frac{\Delta E}{k_B T} \ll 1$ ), что позволяет разложить экспоненту в *ряд К. Маклорена* (1698-1746) по малому параметру:  $e^x \approx 1+x$ . В этом случае равенство (5.18) принимает вид

$$\frac{n_1}{n_2} \approx 1 + \frac{\Delta E}{k_B T}. \quad (5.19)$$

Таким образом, даже малое различие в заселённостях нижнего и верхнего уровней *П. Зеемана* (1865-1943) порождает появление макроскопического магнитного момента  $M$  единицы объёма вещества. Парамагнитная проницаемость, как и диамагнитная, невелика и принимает значения из интервала  $10^{-6} \dots 10^{-2}$ . Самыми сильными *парамагнетиками* являются жидкий кислород и азотная кислота.

Особыми магнитными материалами являются *ферромагнетики*, которые обладают спонтанной намагниченностью. Они разделяются на три класса:

- 1) *ферромагнетики* (пермаллой – сплавы железа с никелем, магнитная проницаемость положительна, может достигать значений порядка  $10^6$ );
- 2) *ферримагнетики* (по максимальной намагниченности они близки к ферромагнетикам);
- 3) *антиферромагнетики*.

Упорядочение спинов в ферромагнитных материалах происходит при любых температурах в результате обменного взаимодействия электронов. Обменное взаимодействие электронов описывается *гамильтонианом В. Гейзенберга*

$$H_{\text{спин.}} = -\sum_{j,k} J_{jk} \sigma_j \sigma_k, \quad (5.20)$$

где коэффициенты  $J_{ij}$  называются *обменными интегралами*,  $\sigma_k$  – век-

торные спиновые операторы, имеющие следующие проекции на координатные оси ( $i$  – мнимая единица):

$$\sigma_k^x = \frac{1}{2}\sigma_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_k; \quad \sigma_k^y = \frac{1}{2}\sigma_y = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_k; \quad \sigma_k^z = \frac{1}{2}\sigma_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_k, \quad (5.21)$$

$\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  и  $\sigma_z$  – матрицы В. Паули. Спиновые состояния электронов определяются действием когерентных векторных операторов

$$\sigma_k^+ = \sigma_k^x + i\sigma_k^y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_k; \quad \sigma_k^- = \sigma_k^x - i\sigma_k^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_k, \quad (5.22)$$

действие которых на спиновые функции задаётся соотношениями

$$\sigma_k^+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_k = 0; \quad \sigma_k^+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_k = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_k; \quad \sigma_k^- \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_k = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_k; \quad \sigma_k^- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_k = 0. \quad (5.23)$$

Полный векторный оператор спина имеет вид

$$\bar{\sigma}_j \bar{\sigma}_k = \frac{1}{2}(\sigma_j^+ \sigma_k^- + \sigma_j^- \sigma_k^+) + \sigma_j^z \sigma_k^z, \quad (5.24)$$

при этом справедливы коммутационные равенства

$$\begin{cases} [\sigma_k^+, \sigma_k^-] = \sigma_k^+ \sigma_k^- - \sigma_k^- \sigma_k^+ = 2\sigma_k^z \\ [\sigma_k^-, \sigma_k^z] = \sigma_k^- \sigma_k^z - \sigma_k^z \sigma_k^- = \sigma_k^- \\ [\sigma_k^z, \sigma_k^+] = \sigma_k^z \sigma_k^+ - \sigma_k^+ \sigma_k^z = \sigma_k^+ \end{cases}. \quad (5.25)$$

Из формул (5.24) и (5.25) следует, что

$$\bar{\sigma}_k \bar{\sigma}_k = \sigma + \sigma^2 = \sigma(\sigma + 1), \quad (5.26)$$

здесь  $\sigma$  – максимальное значение векторного оператора  $\sigma_k^z$ , которое может быть полуцелым или целым числом. Собственные значения оператора  $\sigma_k^z$  лежат в интервале  $[-\sigma; +\sigma]$  и расположены друг от друга на единичном расстоянии. Если электроны  $j$  и  $k$  принадлежат одному и тому же атому, то спины электронов располагаются антипараллельно (*правило Ф. Хунда (1896-1997)*), а *обменные интегралы*  $J_{jk}$  обычно принимают положительные значения. Если индексы  $j$  и  $k$  относятся к соседним атомам, то *обменные интегралы*  $J_{jk}$  отрицательны. Матричные элементы гамильтониана (5.20) для параллельного ( $\langle\uparrow\uparrow\rangle$ ) и антипараллельного ( $\langle\uparrow\downarrow\rangle$ ) расположения спинов имеют вид

$$\langle\uparrow\uparrow\rangle = \left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_k \middle| H_{\text{спин}} \middle| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \right\rangle = -\frac{1}{4}J_{jk}, \quad (5.27)$$

$$\langle\uparrow\downarrow\rangle = \left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_k \middle| H_{\text{спин}} \middle| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \right\rangle = +\frac{1}{4}J_{jk}, \quad (5.28)$$

соответственно. Разность между значениями (5.27) и (5.28) (приближение Д. Хартри (1897-1958)-В.А. Фока (1898-1974)) даёт вклад в полную энергию спиновых состояний электрона. При положительных значениях обменных интегралов  $J_{jk} > 0$  энергетически более выгодным является сонаправленное расположение спинов (*ферромагнетик*). Намагниченность насыщения различных *ферромагнетиков* изменяется в пределах  $(0,5 \dots 2) \cdot 10^3 \text{ Гс}$ . Если обменные интегралы  $J_{jk} < 0$ , то материал является *антиферромагнетиком* (спины электронов антинаправлены). Сильная намагниченность *антиферромагнетика* возможна тогда, когда суммарные спины подрешёток некомпенсированы (рис. 5.9).

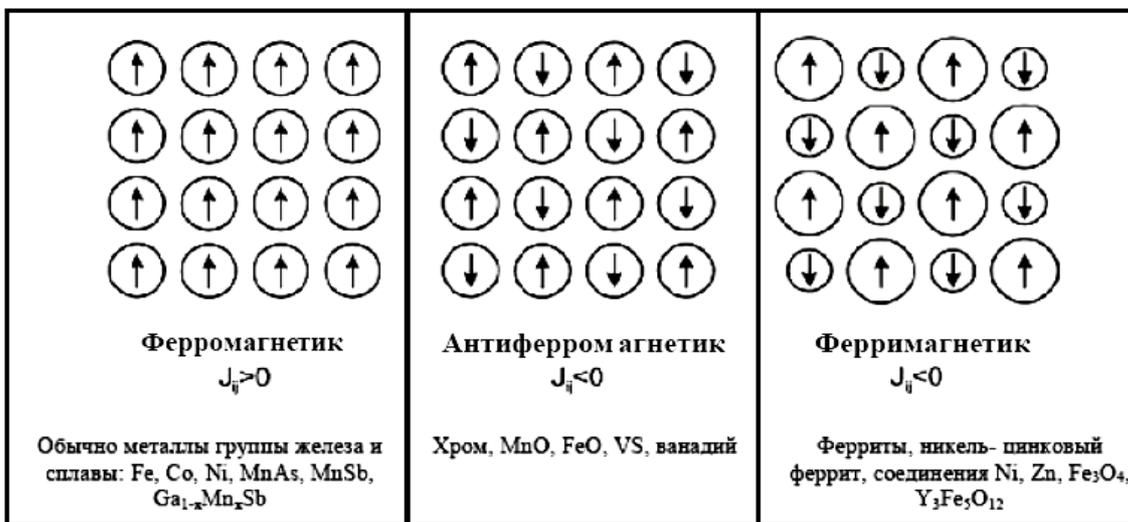


Рис. 5.9. Направление спинов в ферромагнетиках.

Проведение количественного анализа с гамильтонианом (5.20) затруднительно, поэтому часто используют его приближённое выражение, соответствующее модели Э. Изинга:

$$H_{\text{спин.}} \approx -\sum_{j,k} J_{jk} \sigma_j^z \sigma_k^z. \quad (5.29)$$

При разработке спинтронных устройств и приборов широко используют переходные металлы, поэтому особый интерес представляет их электронное строение. Состояние электронов в атоме характеризуется набором квантовых чисел:

– *главное квантовое число*  $n$  определяет энергетические уровни электрона; электроны с одним и тем же *главным квантовым числом* объединяются в одну группу орбитальных состояний электронной оболочки атома, т.е. они образуют отдельный электронный слой. Согласно рентгенографической терминологии, электронные слои обозначаются заглавными буквами латинского алфавита (табл. 5.1);

**Таблица 5.1.***Обозначение и число электронов в слоях атома.*

<i>n</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<i>Слой</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>
<b>Максимальное число электронов в слое</b>	<b>2</b>	<b>8</b>	<b>18</b>	<b>32</b>

– орбитальное квантовое число  $l$  по величине всегда меньше главного квантового числа ( $l=0, 1, \dots, (n-1)$ ) и определяет положение электрона в слое. Совокупность электронов с заданными значениями  $n$  и  $l$  образуют оболочки атома, которые обозначаются прописными буквами латинского алфавита (табл. 5.2);

**Таблица 5.2.***Обозначение и число электронов в оболочках атома.*

<i>l</i>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>...</b>
<i>Оболочка</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<b>...</b>
<b>Максимальное число электронов в оболочке</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>14</b>	<b>...</b>

– магнитное квантовое число  $m_l$  связано с пространственным квантованием орбит, для каждого заданного орбитального числа  $l$  число  $m_l$  изменяется в пределах от  $-l$  до  $+l$  с шагом равным единице

$$m_l = -l, -(l-1), -(l-2), \dots, -1, 0, +1, \dots, +(l-1), +l,$$

т.е. принимает  $2l+1$  значение;

– спиновое квантовое число  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

Максимальное число электронов в слое с заданным главным квантовым числом  $n$  вычисляется путём суммирования количества электронов во всех оболочках с допустимыми значениями орбитального квантового числа  $l$ :

$$2n^2 = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1). \quad (5.30)$$

*Электронной конфигурацией* (или электронным строением) атома называется символ, отображающий слои, оболочки и число электронов в оболочке. Например, электронное строение атома неона Ne записывается символом  $1s^2 2s^2 2p^6$ , который расшифровывается следующим образом (рис. 5.10):  $1s^2 \Leftrightarrow$  в слое **1** ( $n=1$ ) в оболочке  $s$  ( $l=0$ ) находятся **2** электрона (показатель степени у буквы  $s$ );  $2s^2 \Leftrightarrow$  в слое **2**

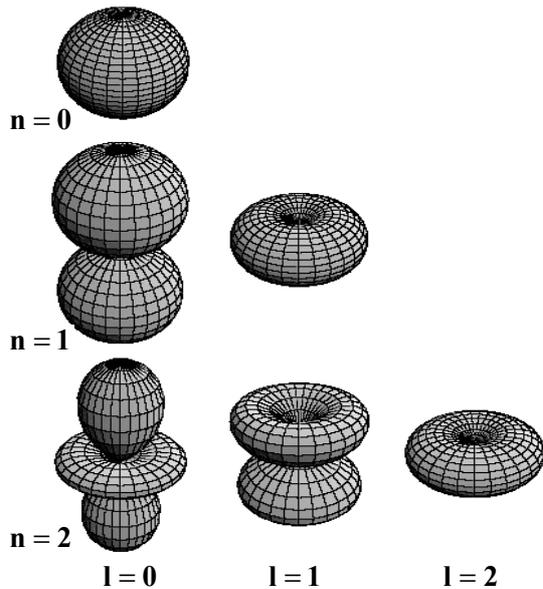


Рис. 5.10. Вид электронных оболочек и слоёв.

( $n=2$ ) в оболочке  $s$  ( $l=0$ ) размещаются 2 электрона (показатель степени у буквы  $s$ );  $2p^6 \Leftrightarrow$  в слое 2 ( $n=2$ ) в оболочке  $p$  ( $l=1$ ) располагаются 6 электронов (показатель степени у буквы  $p$ ).

Добавление электрона в электронную оболочку атома приводит к изменению электронной конфигурации таким образом, чтобы атом обладал наименьшей из возможных энергий. Поэтому может нарушаться последовательность заполнения оболочек, например,  $4s$ -оболочка, в которой электроны обладают меньшей энергией связи, заполняется раньше,

чем нижележащая  $3d$ -оболочка. Электронные конфигурации переходных металлов имеют вид:

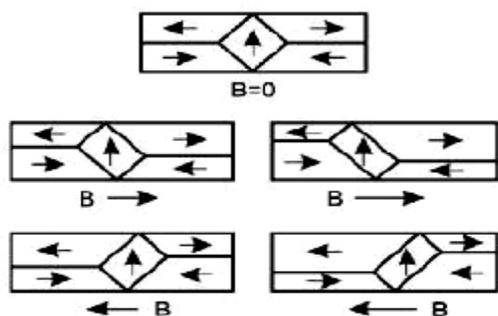
V (ванадий, 23)	– $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ ;
Cr (хром, 24)	– $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ ;
Mn (марганец, 25)	– $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ ;
Fe (железо, 26)	– $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ;
Co (кобальт, 27)	– $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ ;
Ni (никель, 28)	– $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ .

Электронная конфигурация сложных атомов определяет их основные свойства, в частности магнитные свойства материала.

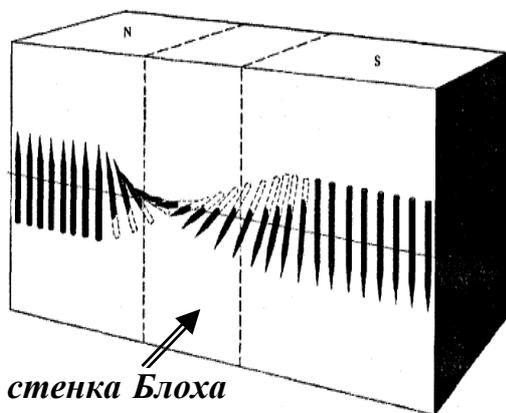
### 5.3. Домены и магноны

Конкуренция между обменной энергией, энергией анизотропии и магнитной энергией приводит к тому, что в реальных ферромагнитных образцах достаточно большого объёма спины электронов параллельны в малых областях, называемых *доменами*. Классическое магнитное дипольное взаимодействие спинов электронов примерно в тысячу раз слабее их обменного взаимодействия. Однако с увеличением расстояния от выделенного спина указанные взаимодействия убывают по разным законам: дипольное – по закону  $r^{-3}$  (см. формулу (5.6)),

а обменное – по экспоненциальному  $\exp(\alpha r)$  (величина  $1/\alpha$  порядка межатомного расстояния). Следовательно, начиная с некоторого достаточно большого расстояния магнитное дипольное взаимодействие начинает доминировать над обменным взаимодействием: энергетически более выгодным становится состояние с антипараллельной ориентацией спинов. Экспериментальное подтверждение существования доменов было получено, в частности, оптическими исследованиями с использованием



**Рис. 5.11.** Обратимые движения доменных границ в ферромагнетике.



**Рис. 5.12.** Строение стенки Блоха.

$\pi$  состоит из  $N$  малых поворотов, т.е.  $\varphi = \frac{\pi}{N}$ . Избыточная обменная энергия цепочки атомов равна

$$\Delta E_{\text{обмен.}} = N \Delta \varepsilon_{\text{обмен.}} = J' \sigma^2 \frac{\pi^2}{N}. \quad (5.33)$$

Анизотропия свойств материала ограничивает рост толщины *блеховской стенки*. Энергия анизотропии пропорциональна толщине стенки, т.е.

эффекта *М. Фарадея* (1791-1867). На рис. 5.11 схематично показано смещение доменных границ в присутствии внешнего магнитного поля.

Домены отделяются друг от друга переходной областью, которая называется *стенкой Ф. Блоха* (рис. 5.12). Она возникает в результате конкуренции между обменной энергией и энергией анизотропии. Если угол между соседними парами спинов равен  $\varphi$ , то обменная энергия единицы площади стенки определяется равенством

$$E_{\text{обмен.}} = J \sigma_1 \cdot \sigma_2 = J \sigma_1 \sigma_2 \cos \varphi. \quad (5.31)$$

При слабой разориентации спинов угол  $\varphi$  мал и

$$\cos \varphi \approx 1 - \frac{1}{2} \varphi^2,$$

а изменение обменной энергии равно

$$\Delta \varepsilon_{\text{обмен.}} = J' \sigma^2 \varphi^2. \quad (5.32)$$

Так как направление спина изменяется на противоположное, то угол поворота

$$E_{\text{аниз.}} = K N a, \quad (5.34)$$

здесь  $K$  – константа анизотропии,  $a$  – постоянная решётки. Энергия цепочки атомов равна

$$E_{\text{стенки}}(N) = \Delta E_{\text{обмен.}} + E_{\text{аниз.}}, \quad (5.35)$$

Найдём экстремум функции (5.35) для определения толщины *стенки Ф. Блоха*

$$\frac{\partial E_{\text{стенки}}}{\partial N} = 0 = -\frac{J' \sigma^2 \pi^2}{N^2 a^2} + K a. \quad (5.36)$$

Из равенства (5.36) толщина стенки равна

$$d = N a = \sqrt{\frac{J' \sigma^2 \pi^2}{K a}}. \quad (5.37)$$

Подстановка оценочного выражения (5.37) в (5.35) и сравнение полученного значения с точно вычисленной величиной показывает завышение оценки вдвое по сравнению с истинной энергией *стенки Ф. Блоха*. Перемещение *блоховских стенок* в присутствии внешнего магнитного поля сопровождается рассеянием энергии из-за наличия сил трения. Это явление приводит к гистерезисной зависимости намагниченности ферромагнетика от напряжённости внешнего магнитного поля (рис. 5.13).

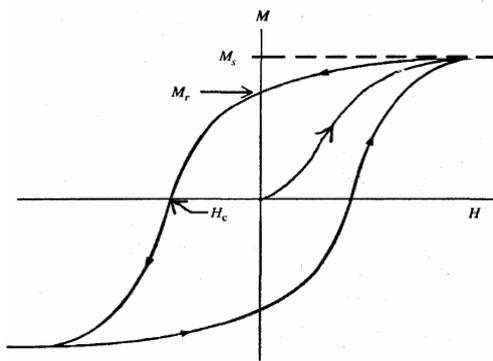


Рис. 5.13. Гистерезисная петля намагниченности ферромагнетика.

Коэрцитивная напряжённость  $H_c$  отвечает обращению в нуль намагниченности ферромагнетика при перемагничивании. Количественная характеристика  $H_c$  позволяет выделить классы магнито-мягких (трансформаторное железо, магнитные элементы памяти) и магнито-жёстких (постоянные магниты) веществ. Для магнито-мягких материалов  $H_c$  лежит в интер-

вале  $(3 \dots 40) \cdot 10^{-1} \text{ А/м}$ , а для постоянных магнитов –  $(5 \dots 160) \cdot 10^4 \text{ А/м}$ .

Основное состояние ферромагнетика характеризуется однонаправленностью всех спинов. Отклонение одного из спинов от установленного направления приводит к распространению этой флуктуации по всему объёму образца. Перемещение спинов носит волнообразный характер, поэтому такое поведение магнитных моментов электронов назвали *спиновыми волнами* (рис. 5.14), а их кванты (квазичастицы) – *магнонами*.

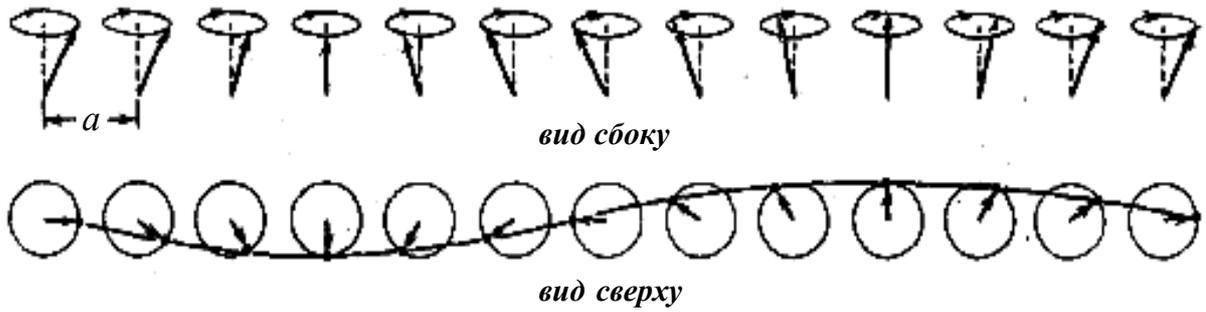


Рис. 5.14. Спиновая волна в линейной цепочке спинов.

Частота стандартных магнонов лежит в микроволновой области ( $\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ), а их энергия порядка  $5 \cdot 10^5 \text{ эВ}$ . Они описываются статистикой Ш. Бозе-А. Эйнштейна (формула (4.94)), так как разрешённые изменения квантового магнитного числа равны  $\pm 1$ . В пределе длинных волн магноны представляют собой классические волны намагниченности.

Фаза прецессии каждого спина определяется волновым вектором  $\kappa$  спиновой волны в кристаллической решётке. Обменный гамильтониан В. Гейзенберга для атома, расположенного в точке  $\mathbf{R}$  и взаимодействующего с  $z$  ближайшими соседями, находящихся в шести ближайших точках  $\mathbf{R} + \mathbf{r}$  простой кубической решётки, имеет вид:

$$H_{\text{обмен.}} = -2J \sum_r \bar{\sigma}_{\mathbf{R}} \bar{\sigma}_{\mathbf{R}+\mathbf{r}}. \quad (5.38)$$

Уравнение движения для вектора  $\bar{\sigma}_{\mathbf{R}}$  определяется соотношением

$$\frac{d\bar{\sigma}_{\mathbf{R}}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\bar{\sigma}_{\mathbf{R}}, H_{\text{обмен.}}]. \quad (5.39)$$

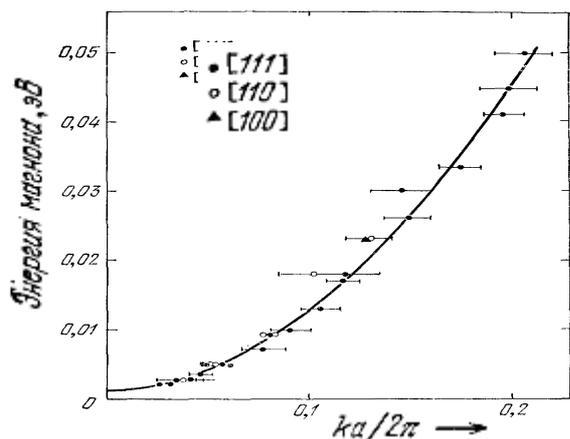
Линеаризация уравнений (5.39) и поиск решений в виде плоских волн приводит к дисперсионному закону для магнонов:

$$\hbar \omega_{\kappa} = 2J\sigma \left[ 6 - \sum_r \cos(\kappa \mathbf{r}) \right]. \quad (5.40)$$

На рис. 5.15 приведена экспериментальная дисперсионная кривая для ферромагнитного сплава кобальта с железом. Квадратичный закон дисперсии для магнонов с ненулевой массой покоя следует из (5.40) в пределе длинных волн ( $|\kappa \mathbf{r}| \ll 1$ ):

$$\omega_{\kappa} = \frac{\kappa^2}{2\hbar m^*}, \quad (5.41)$$

где  $m^* = \frac{\hbar^2}{4J\sigma a^2}$  – масса магнона. Для типичных ферромагнетиков с ха-



**Рис. 5.15.** Дисперсионная кривая магнов в ферромагнитном сплаве кобальта с железом.

**FeBr<sub>2</sub>, FeCO<sub>3</sub>** и им подобным наблюдается *метамагнетизм*: в слабых магнитных полях они ведут себя как антиферромагнетики, а в при возрастании напряжённости внешнего магнитного поля до  $(4..80) \cdot 10^2$  А/м превращаются в ферромагнетики.

Ферромагнитные частицы в немагнитной матрице могут вести себя как обменно-несвязанные магнитные атомы в парамагнетике (*суперпарамагнетизм*). Содержание в материале обменно-несвязанных магнитных атомов с преимущественной ориентацией магнитного момента в силу анизотропии кристалла приводит к возникновению *сперомагнетизма*. Фиксирование неупорядоченных спинов магнитных частиц порождает состояние, которое называется *спиновым стеклом*. Если неупорядоченные спины образуют кластеры, то возникает *миктомагнетизм*. Если магнитные моменты обменно-несвязанных атомов обладают преимущественной антиферромагнитной ориентацией, порождаемой анизотропией кристалла, то материал проявляет свойства *асперомагнетика*. Нарушение антипараллельной ориентации подрешёток в ферримагнетиках приводит к *сперимагнетизму*.

При спиновом упорядочении могут возникать *геликоидальные* и *спиральные* структуры, которые типичны для материалов с атомами редкоземельных металлов. Спиновое упорядочение наблюдается не только в веществах с *3d*- и *4f*- атомы переходных и редкоземельных элементов, но и в других веществах, например, *sp*-магнетики: молекулярный кислород при  $T = 22$  К, ферромагнетик **Rb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** с температурой

ракетной температурой П. Кюри  $T_c = 300$ К масса магнона  $m^* \approx 10m_e$  ( $m_e$  – масса покоя электрона). В природных образцах спиновое упорядочение приводит к промежуточным или смешанным состояниям (“зародышевый” ферромагнетизм, метамагнетизм, супермагнетизм, асперо-, сперо-, спиромагнетизм и др.). Нарушение кристаллической структуры антиферримагнетика вызывает появление *слабого* (“зародышевого”) *ферромагнетизма*. Например, в соединениях **Fe : FeCl<sub>2</sub>**,

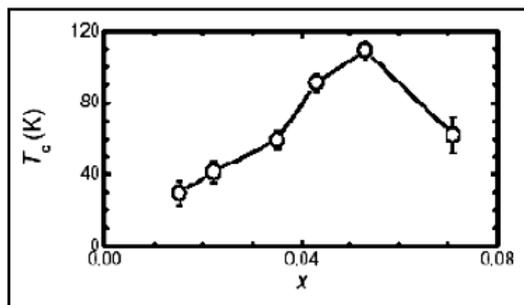
*П. Кюри*  $T_K = 300 \text{ K}$  и др. Обнаружен ферромагнетизм с температурой *П. Кюри*  $T_K = 400 \text{ K}$  в дефектных оксидах **Ca**, **Sr**, **Ba**, **Zn**, **Al** и др. с примесями углерода, катионными вакансиями, а также приготовленных в виде частиц или трубок (**AlN**, **BN**, **MgO**) наноскопических размеров.

#### 5.4. Магнитные полупроводники

Внедрение в немагнитные полупроводники системы  $A^{III}B^V$  магнитных примесей (например, **Mn**) приводит не только к появлению дополнительных акцепторных (донорных) центров, но и к возникновению ферромагнитных свойств. Основной технологической трудностью при разработке *магнитных полупроводников* является растворимость переходных элементов в системах  $A^{III}B^V$ . Единственным способом преодоления порога растворимости пока остаётся *метод лучевой эпитаксии*. Исследование поликристаллических слоёв магнитных полупроводников (**In, Mn**)As и (**Ga, Mn**)As показали, что атомы марганца **Mn** замещают атомы галлия **Ga** в подрешётке  $A^{III}$ .

Напряжения, которые возникают при эпитаксиальном росте полупроводниковых наноплёнок, определяют направление оси лёгкого намагничивания. Выращивание слоя (**Ga, Mn**)As на подложке **GaAs** сопровождается его сжатием, а на буферных релаксированных слоях **InGaAs**, **AlSb** или **AlGaSb** – растяжением. Возникновение ферромагнетизма в плёнке  $Ga_{0,965}Mn_{0,035}As$  толщиной *150 нм* во внешнем поле, приложенном параллельно поверхности плёнки, подтверждается появлением гистерезисной петли. Если внешнее магнитное поле **B** перпендикулярно поверхности плёнки, то гистерезис отсутствует. Такое поведение полупроводниковой плёнки во внешнем магнитном поле указывает на расположение оси лёгкого намагничивания в плоскости наноплёнки. Зависимость *температуры П. Кюри*  $T_K$  (температуры магнитного фазового перехода) от концентрации марганца в плёнке (**Ga, Mn**)As показана на рис. 5.16.

При концентрации марганца в образце  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  из интервала *0,035... 0,053* он демонстрирует металлическое поведение, а при других концентрациях – поведение изолятора. Плёнки с содержанием марганца из диапазона *0,015 ... 0,071* обладают отрицательным магнетосопротивлением при достаточно низких температурах.



**Рис. 5.16.** Изменение температуры Кюри  $T_c$  в зависимости от концентрации марганца  $x$  в плёнке  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ .

Возникновение ферромагнетизма в теории среднего поля (*theory mean-field*) объясняется существованием двух взаимодействующих спиновых подсистем: спины делокализованных носителей заряда (дырки и электроны) и локализованные спины магнитных атомов. Намагниченность образца создаёт расщепление энергетических уровней в валентной зоне, тем самым уменьшает энергию носителей заряда и повышает свободную энергию подсистемы локализованных спинов. Снижение температуры способствует уменьшению проигрыша в свободной энергии. Достижение температуры П. Кюри  $T_K$  характеризуется равенством указанных энергий и приводит к спонтанному спиновому расщеплению и поляризации спинов, т.е. к ферромагнетизму.

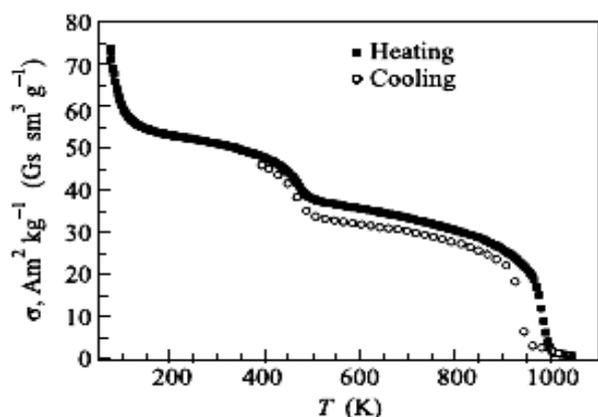
В магнитных полупроводниках спиновые взаимодействия сопровождаются различными механизмами переноса носителей заряда:

- 1) свободное перемещение носителей заряда, аналогичное их движению в немагнитных полупроводниках;
- 2) диффузионный механизм перераспределения, при котором носители заряда и связанные с ними облака поляризации двигаются по решётке свободно или с большой длиной свободного пробега;
- 3) движение типа перескока осуществляется перемещением носителя от одного донора к другому в частично скомпенсированном кристалле. При описании диффузии носителей заряда необходимо учитывать статистический фактор, который связан с вероятностью обнаружения в ближайшей окрестности носителя подходящего ионизованного донора.

Электроны проводимости в ферромагнитных полупроводниках стремятся установить и поддержать однонаправленную ориентацию спинов. При малой концентрации носителей заряда электроны могут локализоваться в малых областях кристалла и создать в них высокую степень ферромагнитного порядка, что понижает их энергию. Взаимодействие электронов с *магнонами* может привести к созданию кластеров из тысяч магнитных атомов (*ферронов*), которые экспериментально наблюдались в магнитных полупроводниках **EuTe** и **EuSe**. В магнитном полупроводнике **EuO** экспериментально установлена сто-

процентная степень спиновой поляризации носителей заряда при ферромагнитном упорядочении спинов ионов  $\text{Eu}^{2+}$ .

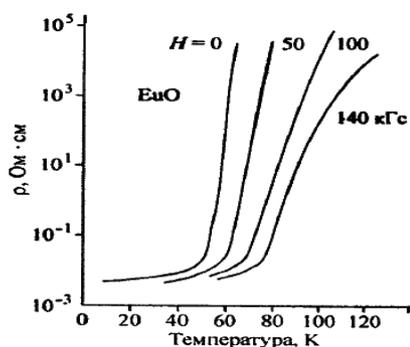
Легирование оксида европия  $\text{EuO}$  атомами железа до состава  $(\text{EuO})_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$  приводит к формированию кристаллов с постоянной решётки  $a = 0,5125 \dots 0,5140$  нм. Плёнки с толщиной  $h = 200 \dots 500$  нм имели удельное сопротивление  $\rho = 0,02 \dots 0,004$  Ом · см. Зависимость



**Рис. 5.17.** Поведение удельной намагниченности композита  $(\text{EuO})_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$  в зависимости от температуры.

удельной намагниченности нанокompозита  $(\text{EuO})_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$  от температуры показана на рис. 5.17. Из рис. 5.17 видно, что в интервале температуры  $70 \dots 480$  К наблюдается *суперпарамагнетизм*, возникновение которого связано с наличием в композите кластеров железа с разными размерами. Синтезированные наноплёнки сохраняют свои характеристики после достаточно длительного хранения и могут использоваться в качестве

инжектора спин-ориентированных электронов в устройствах спинтроники. В антиферромагнитных полупроводниках существуют *ферроны* с размерами  $10 \dots 100$  Å. В областях с ферромагнитным упорядочением наблюдается избыток электронов проводимости, а в областях с антиферромагнитным упорядочением – их недостаток. Высокопроводящие



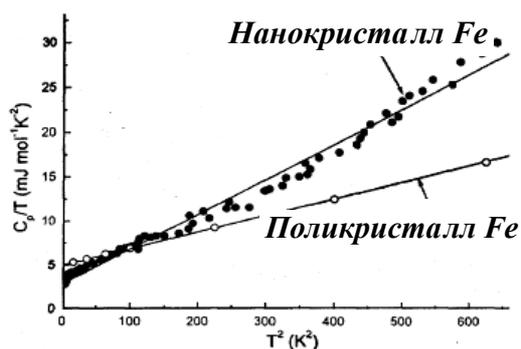
**Рис. 5.18.** Скачок проводимости в  $\text{EuO}$  при изменении напряжённости внешнего магнитного поля.

*ферроны* при определённых условиях образуют периодическую структуру в антиферромагнитной матрице. Вследствие локализации электронов в *ферронах* электрическая проводимость антиферромагнитных полупроводников незначительна. Внешнее магнитное поле делокализует электроны, запертые в *ферронах*, что приводит к резкому росту проводимости (рис. 5.18). Этот феномен может использоваться для разработки микроразмерных датчиков

магнитных полей. Существенное изменение магнитных свойств материалов происходит при изменении размеров зёрен до уровня ниже  $100 \text{ нм}$ , т.е. при возникновении *наноразмерных магнитов*.

## 5.5. Наномагниты

В отличие от традиционных структур с *дальним порядком* материалы с нанозёрнами обладают только *ближним порядком*. В объёмном ферромагнетике магнитный момент атомов меньше суммарного момента нескомпенсированных спинов атомов вещества. За счёт изменения взаимодействия между атомами в наночастицах происходит значительное возрастание среднего магнитного момента атома. С уменьшением размера *гномона* он стремится к магнитному моменту одиночного атома, что существенно повышает магнитную проницаемость материала и приводит к ряду других эффектов. Например, теплоёмкость ферромагнетика определяется не только фононами, но и магнонами (рис. 5.19). Из



**Рис. 5.19.** Различие в поведении теплоёмкости железного поликристалла и нанокристалла.

рис. 5.19 видно, что спиновые волны существенно повышают теплоёмкость ферромагнетика.

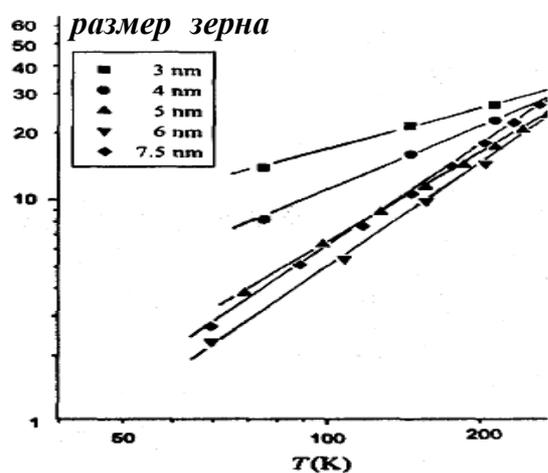
Квантоворазмерные явления и когерентное поведение нанокластеров формируют *особый вид конденсированного состояния* вещества. Оно характеризуется большим коэффициентом отношения поверхности к объёму. Иными словами, с уменьшением размера кластера возрастает роль поверхностных явлений, формирующих ха-

рактеристики объёмных материалов. Следовательно, управляемое изменение размера и формы *гномона* позволит целенаправленно получать качественно новые объёмные материалы.

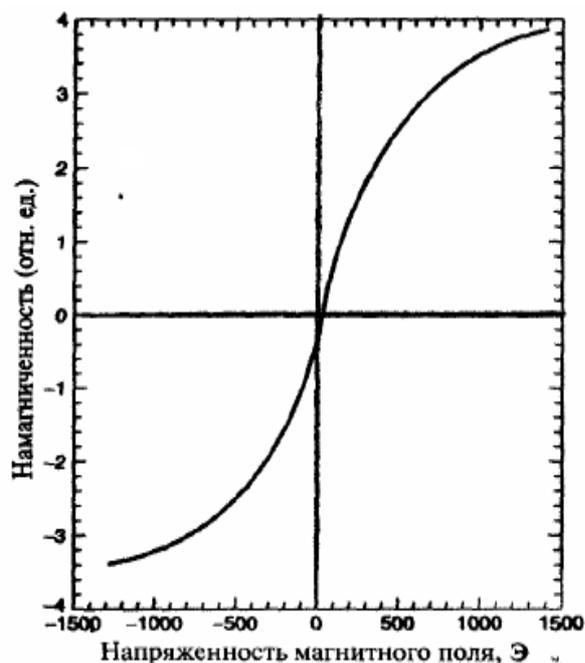
Дефектность межзёренных границ кристаллитов является первопричиной нестабильности их структуры и способствует аномально высокой диффузионной подвижности атомов, формирующих поверхность нанокластера. Квантоворазмерные эффекты изменяют не только состояния атомов, но и электронов. На поверхности наночастицы происходит нарушение корреляции взаимодействий спиновых и орбитальных моментов электронов, наблюдаемое в ферро-, антиферро- и ферримагнети-

ках.

Аморфизация (устранение дальнего порядка) магнитных материалов изменяет термический коэффициент электрического сопротивления (близок к нулю в широком диапазоне температур), улучшает коррозионные и магнитные (сверхвысокая магнитная проницаемость, низкое



**Рис. 5.20.** Рост предельной намагниченности наночастиц железа в матрице  $\text{MgF}_2$  при уменьшении размера зерна.



**Рис. 5.21.** Диаграмма намагничивания-размагничивания нанопорошков  $\text{Fe}_{70}\text{NiO}_{10}\text{CO}_2$ .

значение коэрцитивной силы и др.) свойства материала, повышает его механическую прочность и другие параметры. Уменьшение диаметра зерна, возрастание его бездефектности и изотропности приводит к росту намагниченности образца (рис. 5.20). Максимум намагниченности железа обнаружен при размере зерна порядка  $3 \text{ нм}$ .

Разрушение дальнего порядка проводится различными технологическими методами. В частности, ленты магнито-мягкого материала состава  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{13}\text{Nb}_3\text{CuB}_9$  (со средним размером зёрен порядка  $10 \text{ нм}$ ) получают методом быстрого охлаждения расплава при его разливе на вращающийся холодный медный барабан.

При индукции магнитного насыщения  $B=1,2 \text{ Тл}$  коэрцитивная сила сплава незначительна и составляет  $0,5 \text{ А/м}$ . Исследование нанопорошка  $\text{Fe}_{70}\text{NiO}_{10}\text{CO}_2$  (размер зёрен  $\sim 10..15 \text{ нм}$ ) показало отсутствие гистерезисной петли (рис. 5.21), т.к. в каждом кристаллите присутствует только один домен (*наномагнит*). Магнитомягкий материал, в котором отсутствует петля гистерезиса, называется *суперпарамагнетиком*.

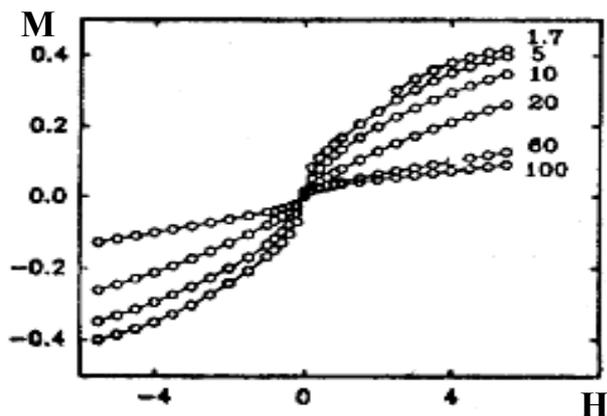
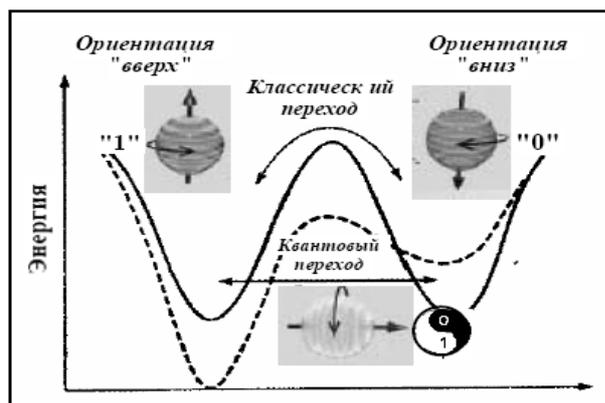


Рис. 5.22. Кривая  $M(H)$  для наночастиц кобальта размером 1,7...100 нм.

Явление разупорядоченности спинов возникает из-за нарушения структурных связей между атомами, бездефектности зёрен, отсутствия анизотропии и теплового движения частиц. Отметим, что “магнитомягкость” становится тем заметнее, чем меньший размер имеют наноразмерные магниты (рис. 5.22). Однако для суперпарамагнетиков существует “блокирующая” температура, ниже которой безкоэрцитивное (“мягкое”) ориентирование магнитных моментов исчезает.

Традиционные *постоянные магниты* (магнитожёсткие материалы) при большой остаточной индукции  $B = 1,3 \text{ Тл}$  имеют коэрцитивную силу  $10^6 \text{ А/м}$ , которая в миллион раз превышает аналогичную величину для магнитомягких материалов. Остаточная намагниченность постоянных магнитов увеличивается в три раза при использовании магнитожёстких материалов с размером зерна менее  $40 \text{ нм}$ .

Изучение свойств наноплёнок из магнитных материалов тесно связано с задачей увеличения ёмкости жёстких дисков компьютеров. Для того чтобы добиться плотности хранения информации  $10^{10} \text{ бит}$  на квадратный дюйм диска, отдельный бит должен быть записан в области длиной  $70 \text{ нм}$  и шириной  $1 \text{ мкм}$  при толщине плёнки  $30 \text{ нм}$ . Основной трудностью хранения бита информации размером менее  $10 \text{ нм}$  является его самопроизвольное уничтожение из-за тепловых флуктуаций. Для предотвращения этого явления надо использовать наноразмерные магнитные домены с большими значениями намагниченности насыщения. В магнитных накопителях информации обычно используют материалы с эллипсоидальными зёрнами. Они характеризуются двумя устойчивыми направлениями магнитного момента: “вверх” или “вниз” по отношению к длинной оси эллипсоида (рис. 5.23). Это означает, что зависимость магнитной энергии от направления вектора магнитного момента представляет собой потенциальную яму с двумя минимумами, разделён-



**Рис. 5.23.** Классическое и квантовое переориентирование магнитного момента.

ных барьером. Прохождение барьера возможно под действием тепловых флуктуаций, энергия которых превышает высоту потенциального барьера (*классический переход*). Если же тепловая энергия флуктуации значительно меньше высоты барьера, то спонтанное переориентирование магнитного момента с малой вероятностью происходит за счёт квантово-механического явления, которое называется *туннелированием* (*квантовый переход*). Включение внешнего магнитного поля (на рис. 5.23 его влияние на вид потенциальных ям показано пунктирной линией) сопровождается уменьшением устойчивости одного из магнитных уровней и возникновением ферромагнитного состояния. Эта модель не учитывает роль поверхностных сил при достижении кластером наноразмеров, при которых атомы кластера располагаются на его границе и подвержены действию дефектов. Другими словами, динамическое поведение наноманитов во внешнем поле должно быть более сложным, нежели то, которое следует из простой модели.

Наличие спинов у электронов приводит также к формированию специфического состояния вещества, когда электрический ток протекает без сопротивления (*сверхпроводимость*).

## 5.6. Сверхпроводники I и II родов

В 1911 году *Х. Камерлинг-Оннесом* (1853-1926) было обнаружено резкое падение (более, чем в  $10^4$  раз) сопротивления ртути при её охлаждении до температур от  $4,23\text{ K}$  до  $4,18\text{ K}$  (рис. 5.24). Такое поведение металлов и сплавов при достаточно низких температурах называется *сверхпроводимостью*. Сопротивление металла или сплава постоянному току в сверхпроводящем состоянии настолько мало, что ток в кольце может сохраняться до полутора лет. Кроме того, экспериментально установлено, что массивный *сверхпроводник* в слабом магнитном поле ведёт себя как идеальный диамагнетик, внутри которого магнитная индукция равна нулю. Это означает, что магнитный поток при температурах

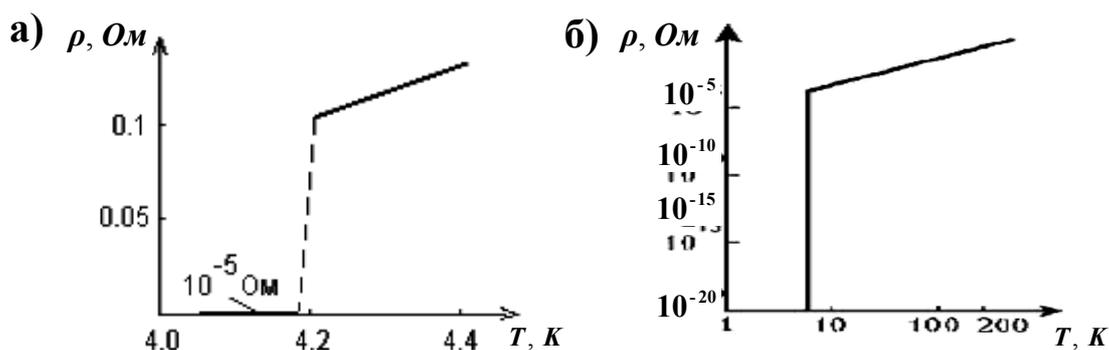


Рис. 5.24. Сверхпроводящие переходы в ртути (а) и свинце (б).

ниже критической температуры  $T_c$  вытесняется из внутренней области сверхпроводника при его внесении в магнитное поле (эффект В. Мейснера (1882-1974)-Р. Оксенфельда (1901 -1993), рис. 5.25).

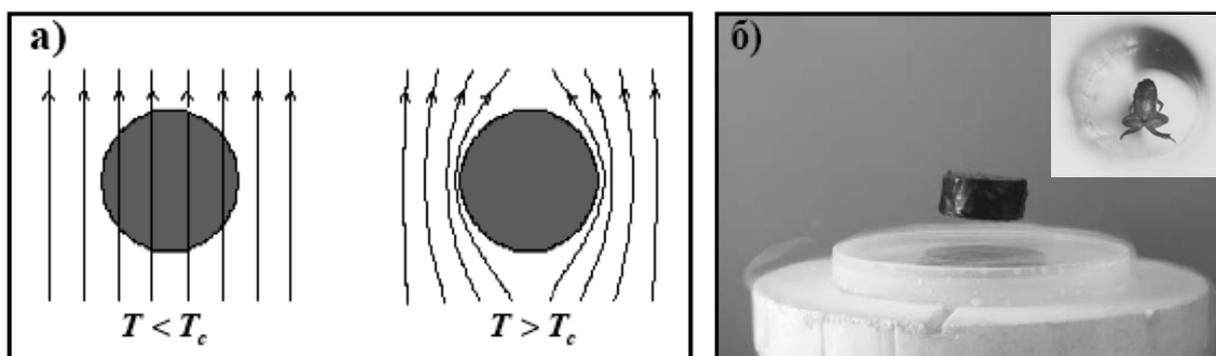


Рис. 5.25. Схема эффекта Мейснера-Оксенфельда (а) и его экспериментальное наблюдение: магнит (б) и живая лягушка (вставка).

Эффект В. Мейснера-Р. Оксенфельда сопровождается обращением в нуль индукции магнитного поля, т.е.

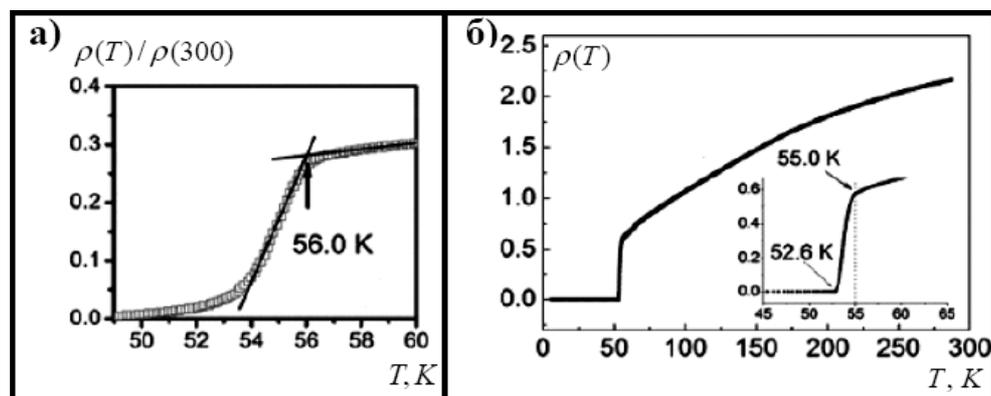
$$B = H + 4\pi M = 0. \quad (5.42)$$

Из выполнения равенства (5.42) следует, что восприимчивость сверхпроводника равна восприимчивости идеального диамагнетика

$$\chi = \frac{M}{H} = -\frac{1}{4\pi}. \quad (5.43)$$

Несмотря на то, что сверхпроводников с критическими температурами  $0,01...100$  К значительно больше, чем ферромагнетиков, их техническое применение существенно ограничивается низкими температурами сверхпроводящих переходов. В настоящее время наиболее перспективными сверхпроводящими материалами являются керамики из оксидов меди, щёлочно- и редкоземельных элементов с температурой пе-

рехода порядка  $50...100\text{ K}$ , называемых *высокотемпературными сверхпроводниками* (рис. 5.26).

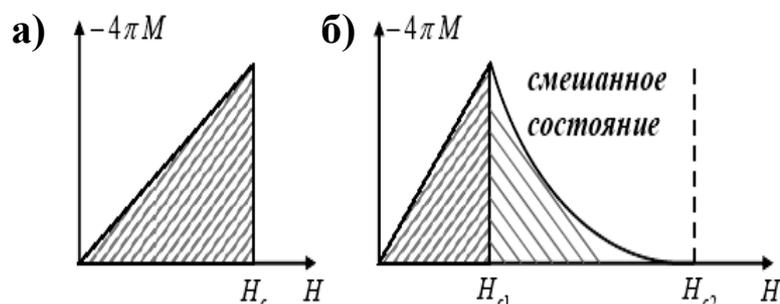


**Рис. 5.26.** Керамические сверхпроводники  $\text{Gd}_{0,8}\text{Th}_{0,2}\text{FeAsO}$  (а) и  $\text{SmO}_{0,9}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  (б).

При возрастании напряжённости магнитного поля до критического значения  $H_c(T)$ , зависящего от температуры, происходит разрушение сверхпроводящего состояния, причём при критической температуре  $T_c$  выполняется равенство  $H_c(T_c) = 0$  (рис. 5.27). В зависимости от функционального вида кривой  $M(H)$  выделяют *мягкие* и *жёсткие* сверхпроводники (*сверхпроводники I и II родов*, рис. 5.28).



**Рис. 5.27.** Зависимость критической напряжённости магнитного поля от температуры.



**Рис. 5.28.** Намагниченность сверхпроводников I (а) и II (б) родов.

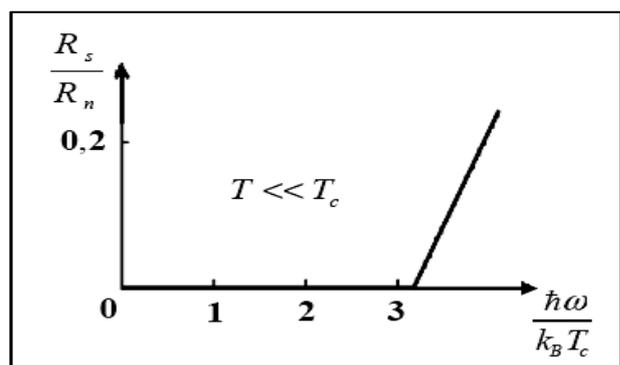
Мягкий *сверхпроводник* при  $H > H_c$  ведёт себя как нормальный проводник, а при напряжённости внешнего магнитного поля  $H < H_c$  в сверхпроводнике индуцируется собственное магнитное поле  $-4\pi M$  (знак “-” отвечает диамагнетизму). Критическое магнитное поле  $H_c$  в *сверхпроводниках I рода* невелико (порядка  $100$  эрстед), поэтому они не применяются в сверхпроводящих магнитах. *Сверхпроводниками II рода* являются переходные металлы и некоторые сплавы, которые в нормаль-

ном состоянии имеют высокое удельное сопротивление (малая длина свободного пробега электрона). Они характеризуются наличием смешанного состояния в интервале напряжённостей внешнего магнитного поля  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , при этом образуются домены с индукцией  $B \neq 0$ . Величина напряжённости  $H_{c2}$  может достигать нескольких килоэрстед, что было использовано при создании мощных сверхпроводящих магнитов.

Сверхпроводящее состояние отличается от нормального большей упорядоченностью, так как энтропия проводника уменьшается при его преобразовании в сверхпроводник. Кроме того, сверхпроводящий переход сопровождается возникновением энергетической щели ( $E_g \sim 10^{-4} \varepsilon_F$ , где  $\varepsilon_F$  – энергия Э. Ферми). В возбуждённых состояниях электроны перескакивают через щель и ведут себя как обычные электроны проводимости. Экспериментально установлено, что теплоёмкость электронов в сверхпроводящем состоянии зависит от температуры и описывается законом

$$C_e(T) = C_0 \exp\left(-\frac{1,4T_c}{T}\right). \quad (5.44)$$

Показатель в экспоненте (5.44) представляет собой отношение половины энергетической щели  $\Delta = E_g / 2$  (параметр энергетической щели) к тепловой энергии электронов  $k_B T$  ( $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Л. Больцмана). Зависимость отношения  $E_g(T) / E_g(0)$  от приведен-



**Рис. 5.29.** Изменение поверхностного сопротивления алюминия в зависимости от приведенной частоты падающих фотонов.

ной температуры  $T/T_c$  аналогична той, которая показана на рис. 5.26.

Существование энергетической щели приводит к тому, что фотоны с энергией, меньшей ширины щели, не могут поглощаться сверхпроводником. На рис. 5.29 показана зависимость относительного поверхностного сопротивления алюминия в зависимости от приведенной частоты падающего излучения.

Согласно теории Лондонов, плотность тока  $\mathbf{J}$  в сверхпроводящем состоянии пропорциональна векторному потенциалу  $\mathbf{A}$ :

$$\mathbf{J} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L}\mathbf{A}, \quad (5.45)$$

где  $\lambda_L$  – константа модели с размерностью длины,  $c$  – скорость света в вакууме, а векторный потенциал  $\mathbf{A}$  удовлетворяет уравнению

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0 \quad (5.46)$$

(операция *дивергенция*  $\operatorname{div}$  соответствует скалярному произведению *оператора У. Гамильтона*  $\nabla = \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}$ , где  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$  – орты декартовых осей, на вектор-потенциал  $\mathbf{A}$ :  $\operatorname{div} \mathbf{A} = \nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$ ). Соот-

ношение (5.45) вытекает из следующих формул: согласно молекулярно-кинетической теории, плотность тока определяется равенством

$$\mathbf{J} = qn\mathbf{V}, \quad (5.47)$$

где  $q$  и  $n$  – заряд и плотность носителей заряда, а  $\mathbf{V}$  – их скорость перемещения; при наличии магнитного поля, порождаемого вектор-потенциалом  $\mathbf{A}$ , импульс заряженной частицы равен

$$\mathbf{P} = m_q\mathbf{V} + \frac{q}{c}\mathbf{A}. \quad (5.48)$$

При  $\mathbf{P} = 0$  получаем, что плотность тока равна

$$\mathbf{J} = -\frac{q^2 n}{m_q c}\mathbf{A}. \quad (5.49)$$

Из сравнения формул (5.45) и (5.49) находим, что параметр

$$\lambda_L = \frac{m_q c^2}{4\pi q^2 n}. \quad (5.50)$$

Применив операцию *rot* (применение операции *ротор*  $\operatorname{rot}$  соответствует векторному произведению *оператора У. Гамильтона* на вектор-потенциал  $\mathbf{A}$ :

$$\operatorname{rot} \mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{i}\left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z}\right) + \mathbf{j}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right) + \mathbf{k}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right)$$

к уравнению (5.45) и второму уравнению *электродинамики Дж. Максвелла*

$$\operatorname{rot} \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{J} \quad (5.51)$$

(при отсутствии электрического поля), получим уравнение

$$\Delta \mathbf{B} = \frac{\mathbf{B}}{\lambda_L^2}, \quad (5.52)$$

которое описывает эффект В. Мейснера-Р. Оксенфельда. Решение уравнения (5.52) экспоненциально затухает с расстоянием от поверхности сверхпроводника.

Если одномерный полубесконечный сверхпроводник расположен в области  $x > 0$ , то решение имеет вид

$$B(x) = B(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right), \quad (5.53)$$

где  $B(0)$  – индукция магнитного поля на поверхности сверхпроводника, а  $\lambda_L$  – лондоновская глубина проникновения магнитного поля во внутреннюю область сверхпроводника. Для типичных сверхпроводников величина  $\lambda_L$  порядка  $10^3$  Å. В квантовой теории сверхпроводимости строго доказано, что в сверхпроводящем состоянии электроны проводимости с противоположно направленными импульсами и спинами ( $(\mathbf{p}, \sigma \uparrow)$  и  $(-\mathbf{p}, \sigma \downarrow)$ ) образуют связанные пары, называемые куперовскими парами. Суммарный импульс пары  $\mathbf{P} = 0$ , заряд  $q = -2e$ , масса  $m_q = 2m_e$ , а концентрация  $n = n_e / 2$ .

Сверхпроводники II рода характеризуются отрицательной поверхностной энергией, возникновением смешанного состояния и наличием “вихревой решётки”, появление которой связано с градиентом фазы макроскопической волновой функции (вихри А.А. Абрикосова (1928)).

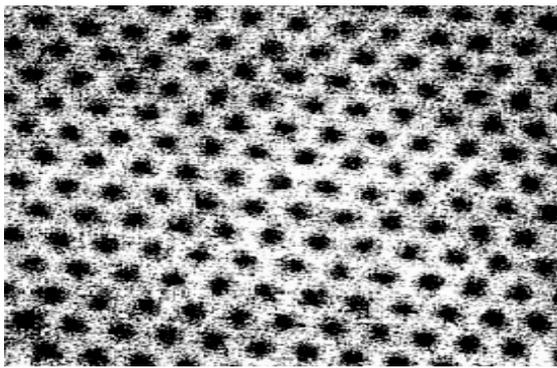


Рис. 5.30. Решётка вихрей в  $\text{NbSe}_2$ .

На рис. 5.30 показан снимок вихревой решётки в  $\text{NbSe}_2$ , который был получен с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Открытие И. Беднорцем (1950) и К. Мюллером (1927) в 1986 году высокотемпературной сверхпроводимости в оксидах меди (купратах) открыло перспективы создания новых сверхпроводников II рода с критической температурой, мало отличающейся от комнатной. Несмотря на предпринятые попытки, физическая природа высокотемпературной сверхпроводимости в купратах до сих пор остаётся невыясненной. В первую очередь,

перспективы создания новых сверхпроводников II рода с критической температурой, мало отличающейся от комнатной. Несмотря на предпринятые попытки, физическая природа высокотемпературной сверхпроводимости в купратах до сих пор остаётся невыясненной. В первую очередь,

это связано с неприменимостью традиционной модели ферми-жидкости из-за сильных корреляций как в распределении носителей заряда, так и состояниях движения. В начале 2008 г. монополию купратов на высокотемпературную *сверхпроводимость* нарушили слоистые соединения на базе железа  $LnOFeAs$ , где  $Ln = Sm, Nd, Pr, Ce, La$  (Kamihara Y. et al.),  $AFe_2As_2$  ( $A = Ba, Sr, \dots$ ) и  $FeSe(Te)$ .

Техническое применение *сверхпроводников II рода* ограничивается низкой критической температурой. Они подразделяются на несколько классов: *купраты*, фуллериды,  $MgB_2$  и *оксиниктиды* редкоземельных ( $Ln$ ) и переходных металлов ( $M$ ). Отличительной особенностью *оксиниктидов* является их слоистая структура (например, из соединений  $LnO$  и  $FeAs$ ), показанная на рис. 5.31. Кроме того, критические температуры материалов близки к “азотному уровню” с  $T_c = 77 K$ , которая достигалась ранее только на купратах. На рис. 5.32 показаны микрофотографии некоторых *оксиниктидов*, которые были получены с помощью сканирующей электронной микроскопии.

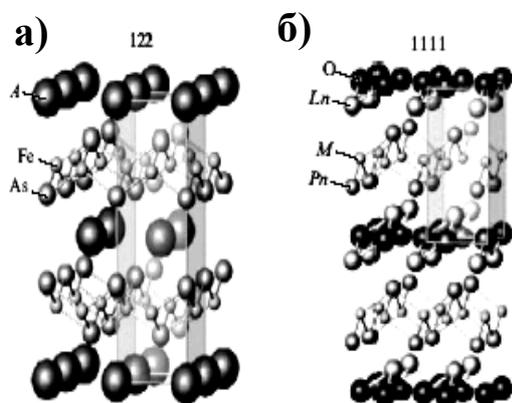


Рис. 5.31. Трёх- (а) и четырёхкомпонентные (б) оксиниктиды.

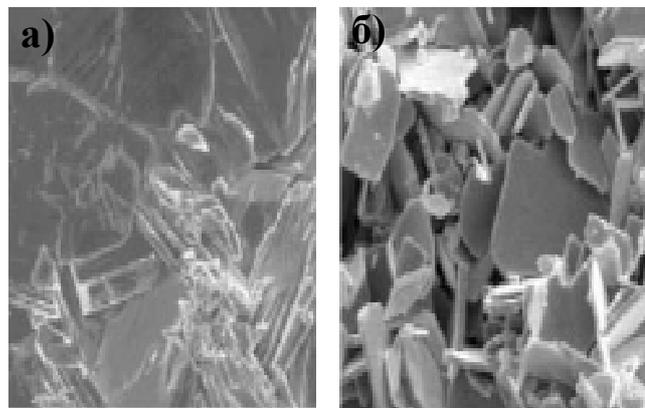
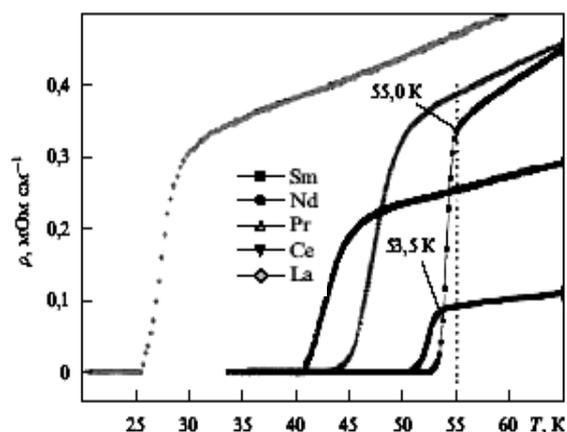


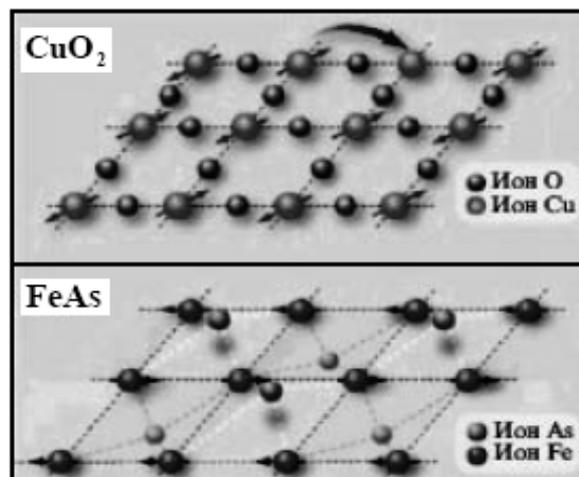
Рис. 5.32. Снимки сверхпроводников  $SmO_{0,7}F_{0,3}FeAs$  (а) и  $NdO_{0,82}F_{0,18}FeAs$  (б).

Многие исследователи отмечают появление высокотемпературной сверхпроводящей фазы *исключительно* в оксиарсенидных фазах при обязательном условии их допирования носителями заряда (фтором, замещающими ионами или образованием вакансий). В частности, на рис. 5.33 продемонстрированы зависимости электросопротивления нестехиометрических соединений  $LnO_{0,85}FeAs$  ( $Ln = Sm, Nd, Pr, Ce, La$ ) от температуры. Верхнее критическое поле  $H_{c2}$  достигает в новых сверхпроводниках значений порядка  $300 Tл$ . Строение и магнитное упорядоче-

ние в оксиниктидах существенно отличаются от аналогичных характеристик купратов (рис. 5.34).



**Рис. 5.33.** Изменение электропроводности сверхпроводников  $\text{LnO}_{0,85}\text{FeAs}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{La}$ ) в зависимости от температуры.

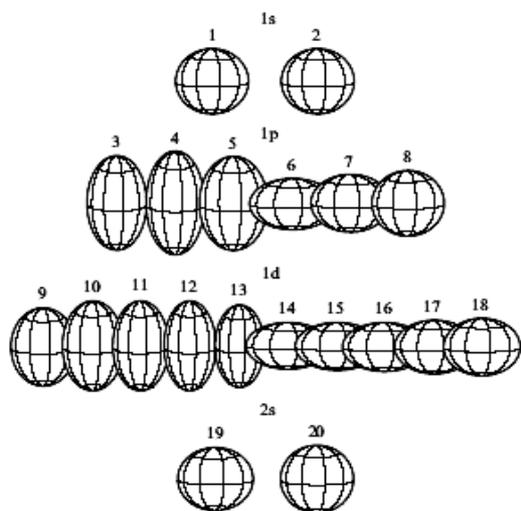


**Рис. 5.34.** Структура и магнитное упорядочение в купрате и оксиниктиде.

К общим чертам купратов и оксиниктидов относятся: квазидвумерность строения слоистых систем по отношению к электронным свойствам (возникновение анизотропии); сосуществование на фазовой диаграмме антиферромагнитного и сверхпроводящего состояний; образование куперовских пар носит “аномальный” характер и отличается от спаривания  $s$ -типа, характерного для сверхпроводников  $I$  рода; сходство магнитных и других свойств для обоих типов материалов. Различия между этими материалами состоят в следующем: купраты являются антиферромагнитными диэлектриками, а оксиниктиды – антиферромагнитными металлами; сверхпроводящие купраты представляют собой однозонные металлы с одной (дырочной или электронной) поверхностью  $\mathcal{E}$ . Ферми, а оксиниктиды – многозонные металлы с несколькими поверхностями  $\mathcal{E}$ . Ферми электронного или дырочного типа; в купратах происходит анизотропное куперовское спаривание  $d$ -типа, а в оксиниктидах – почти изотропное спаривание  $s^{\pm}$ -типа; механизм спаривания в купратах является электронным (спиновые флуктуации), а в новых высокотемпературных сверхпроводниках существенную роль играет электрон-фононное взаимодействие.

Сверхпроводимость в нанокластерах с диаметром порядка  $20 \text{ \AA}$  и числом делокализованных электронов  $\sim 10^2$  возникает при высоких критических температурах благодаря оболочечным эффектам. Конечность

размера кластера приводит к дискретному энергетическому спектру электронов. Электронные спектры *металлических* кластеров показывают наличие у них электронных оболочек, которые подобны оболочкам в атомах или атомных ядрах. Полностью заполненные энергетические оболочки (число электронов в оболочках равно **8, 20, 40, 58, 92, 132, 138, ...**) способствуют устойчивости кластера. Такие нанокластеры обладают практически сферической формой, а их электронные состояния определяются значениями орбитального момента  $L$  и радиального квантового числа  $n_r$ .



**Рис. 5.35.** Форма кластера при различном заполнении энергетических оболочек.

Неполное заполнение энергетической оболочки приводит к искажению её формы (рис. 5.35). Образование энергетической оболочки не является универсальным свойством кластеров, например, ниобиевые нанокластеры не имеют оболочечной структуры. В отличие от объёмных *сверхпроводников* в нанокластерах *импульс не является квантовым числом*, поэтому *куперовские пары* образуются в результате взаимодействия электронов с противоположными проекциями углового момента. Таким образом, критическая температура и другие характеристики кластера зависят от его формы, силы спаривания и т.д.

Теоретическое рассмотрение спаривания электронов в кластерах показало существенное влияние электрон-фононного взаимодействия на этот процесс. Было установлено, что образование *куперовской пары* обусловлено коротковолновой частью фононного спектра, а типичная фононная частота близка к своему значению в объёмном образце. Высокое значение критической температуры вплоть до комнатной может быть получено только в кластерных системах с *оболочечными эффектами*. Увеличение размеров кластера приводит к ослаблению этих эффектов и к уменьшению расстояний между энергетическими уровнями, а как следствие – к снижению температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Близость размера нанокластера к длине когерентности способствует появлению сверхпроводимости при достаточно высоких температурах. Следовательно, сверхпроводящие нанокластеры с высоким значением критической температуры представляют собой **3D**-мер-

ные объекты, которые подвержены фазовым переходам. Использование *теории фазовых переходов В.Л. Гинзбурга-Л.Д. Ландау* позволяет выяснить влияние тепловых флуктуаций на разрушение сверхпроводящего состояния: оценка относительного изменения температуры показывает, что оно мало. Измерение теплоёмкости нанокластеров алюминия  $Al_{45}$  заданного размера, отсепарированных масс-спектрометрическим методом, показало наличие пика при температуре  $T \approx 200 \text{ К}$ . В силу того, что алюминий относится к немагнитным металлам и специальными измерениями были исключены структурные превращения, то наличие пика на кривой теплоёмкости указывает на фазовый переход в сверхпроводящее состояние. Наличие фазового перехода не свойственно всем без исключения металлическим кластерам, он наблюдается только в некоторых наночастицах.

Сферические кластеры обладают диамагнитным моментом вне зависимости от наличия парных корреляций между электронами. Поэтому при температурах  $T < T_c$  в кластерах возникает орбитальный диамагнетизм, который подобен *эффекту В. Мейснера-Р. Оксенфельда* и необычному поведению момента инерции в атомных ядрах. Прямые измерения магнитного момента кластеров с заполненными оболочками не могут выявить характерных признаков сверхпроводящего состояния ввиду сферической симметрии кластера. Если кластер содержит внешнюю незаполненную оболочку с двумя электронами, то он будет демонстрировать орбитальный парамагнетизм даже при высоких температурах. При критической температуре происходит переход из парамагнитной фазы в диамагнитную.

Макроскопический сверхпроводящий ток можно наблюдать в цепочке наночастиц, появление которого обусловлено возникновением ряда явлений, называемых *эффектами Б. Джозефсона*. Критериями реализации *эффектов Б. Джозефсона* являются: сильное взаимодействие между сверхпроводниками для обеспечения связи фаз волновых функций с каждой стороны потенциального барьера; взаимодействие должно быть достаточно слабым, чтобы приложенные поля излучения вызывали возмущение системы. Возникновение *связей Б. Джозефсона* в цепочке сверхпроводящих нанокластеров порождает сверхпроводящий ток. При случайном распределении наночастиц по поверхности сверхпроводящая цепочка описывается перколяционной теорией. В этом случае сверхпроводящие области образуют длинные перколяционные пути для протекания *джозефсоновского тока*. Образование сверхпроводящей цепи огра-

ничивается необходимостью сохранения оболочечной структуры кластеров при их размещении в матрице, что является одной из нерешённых проблем.

Металлические нанокластеры применяют для создания кристаллов нового типа – кластерных решёточных структур, которые подобны молекулярным кристаллам (например, *фуллериты*). В кластерных решётках возникают *джозефсоновские связи*, которые обеспечивают образование макроскопических сверхпроводящих областей. Например, в кластерном кристалле металлического галлия **Ga** критическая температура превышает её значение в объёмном образце более, чем в семь раз.

### 5.7. Андреевское отражение

Когерентность поведения электронов на макроуровне наблюдается при размещении тонкой плёнки нормального ( $N$ ) металла на поверхности массивного сверхпроводника ( $S$ ) (или наоборот:  $S$ -плёнки на поверхности  $N$ -металла). Эти явления были обнаружены экспериментально *В. Мейснером* в 1958 году и получили название *эффектов близости*. Теоретический анализ *эффектов близости* показывает, что толщина (порядка нескольких межатомных расстояний) плёнки  $N$ -металла должна быть достаточно малой для перехода в  $S$ -состояние, в противном случае плёнка остаётся в исходном состоянии.

Рассмотрим процесс перехода электрона из  $N$ -металла в  $S$ -проводник. В равновесных условиях химические потенциалы электронов в обеих фазах должны быть равными. Однако в основном состоянии сверхпроводника электроны объединены в *куперовские пары*, а в  $N$ -металле они существуют отдельно друг от друга. Переходя из  $N$ -металла в  $S$ -проводник, электрон не может образовать *куперовскую пару* ввиду нехватки партнёра. Это означает, что его энергия будет на половину энергии связи  $\Delta$  больше, чем у пары, т.е. энергетические уровни отдельного электрона в сверхпроводнике лежат на величину  $\Delta$  выше, чем в нормальном металле. Если энергия одиночного электрона  $\varepsilon$  будет меньше суммы энергии  $\varepsilon_F$  Ферми и  $\Delta$  ( $\varepsilon < \varepsilon_F + \Delta$ ), то он отразится от  $NS$ -границы.

Для выявления особенностей отражения электронов рассмотрим границу между нормальным  $N$ -металлом и  $S$ -сверхпроводящим слоем в промежуточном состоянии. Контактующие металлы практически неразличимы, а величина  $\Delta$  меняется от нуля в  $N$ -металле до равновесно-

го значения в  $S$ -проводнике на расстоянии  $\xi \sim \hbar v / \Delta$  ( $v$  – скорость движения электрона) от границы. Отражение от границы носителей заряда с энергией  $\varepsilon < \varepsilon_F + \Delta$  должно сопровождаться сохранением энергии частицы и незначительным изменением величины её импульса, при этом движение частицы должно происходить от границы (рис. 5.36а).

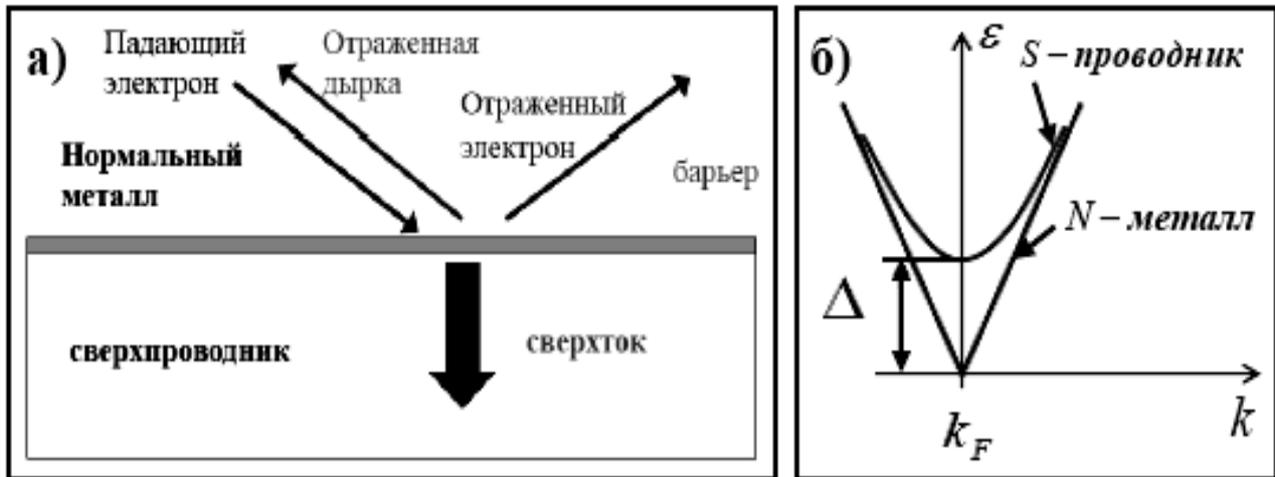
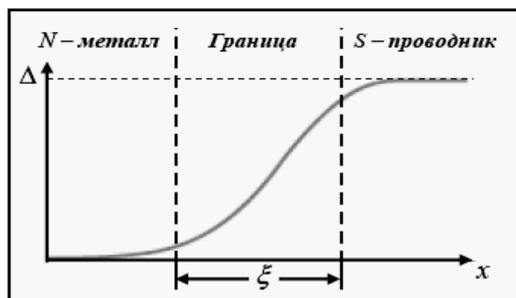


Рис. 5.36. Андреевское отражение электрона от границы нормальный металл-сверхпроводник (а) при наличии энергетической щели (б).

Удовлетворить всем указанным требованиям можно следующим образом: после отражения от границы направление движения частицы изменяется на противоположное, а частица превращается в “античастицу”. Такой тип отражения существенно отличается от зеркального, когда изменяется только нормальная составляющая скорости частицы по отношению к границе. Специфика рассмотренного отражения, названного *андреевским* (1964; А.Ф. Андреев (1939)), связана с малыми (из-за наличия *эффектов близости*) изменениями потенциала, роль которого играет величина  $\Delta$  (рис. 5.36б).

Внесение одиночного электрона из  $N$ -металла в сверхпроводящую систему нарушает локальную электронейтральность, восстанавливаемую изменением заряда *куперовских пар*. В зависимости от импульса одиночного электрона его заряд может изменяться в пределах от  $-e$  до  $+e$ , поэтому одиночный электрон в сверхпроводнике называется *квазичастицей*. Её заряд обращается в нуль тогда, когда квазичастица обладает *фермиевским импульсом*. Различие между минимальной энергией квазичастиц и *куперовских пар* порождает энергетическую щель  $\Delta$ . Переход электронного энергетического спектра  $N$ -металла в спектр

$S$ -проводника осуществляется плавным образом, т.к. энергетическая щель не может изменяться в пространстве на расстоянии значительно



**Рис. 5.37.** Изменение величины энергетической щели  $\Delta$  при переходе от  $N$ -металла к  $S$ -проводнику.

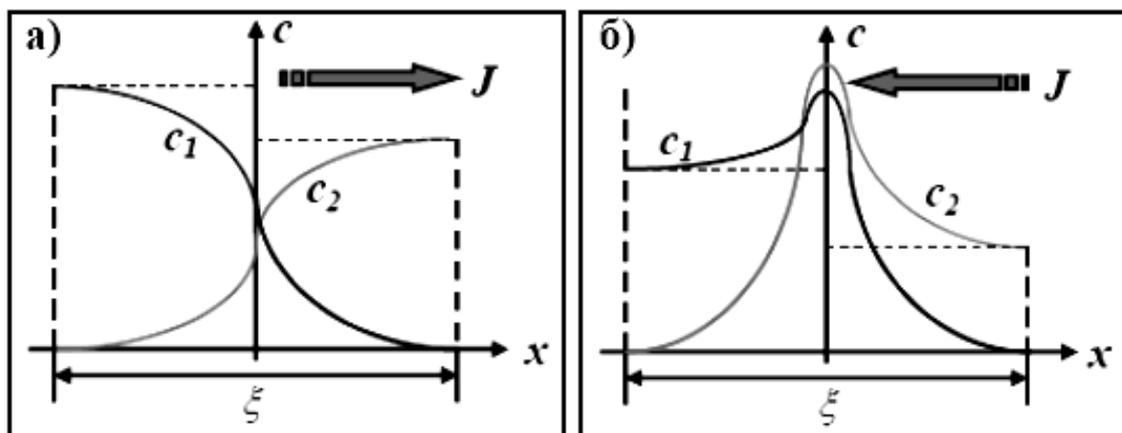
меньшем длины когерентности  $\xi$  (расстояние между электронами в куперовской паре) (рис. 5.37).

В равновесии число квазичастиц с отрицательным зарядом, называемых *электронopodobными*, равно числу квазичастиц с положительным зарядом (*дырочноподобные* квазичастицы). Суммарный заряд электронно- и дырочноподобных квазичастиц равен нулю. Появление избыточного числа того или иного вида квазичастиц происходит

под влиянием внешнего воздействия, квант которого превышает значение  $2\Delta$ . Например, при протекании электрического тока через границу  $N$ -металла с  $S$ -проводником при температуре, незначительно отличающейся от температуры перехода в сверхпроводящее состояние, энергетическая щель  $\Delta$  мала, а количество *куперовских пар* гораздо меньше числа квазичастиц. Несмотря на это, электрическое сопротивление сверхпроводника близко к нулю, а электрический ток в сверхпроводнике вдали от границы переносится *куперовскими парами*. При протекании тока из  $N$ -металла в сверхпроводник поступают только *электронopodobные* квазичастицы, нарушающие симметричность дырочной и электронной ветвей спектра квазичастиц. Локальная электронейтральность среды обуславливает компенсацию избыточного заряда *электронopodobных* квазичастиц изменением зарядов *пар Л. Купера* (1930). Другими словами, концентрация *пар Л. Купера* вблизи границы уменьшается за счёт обогащения приграничной области квазичастицами. Вдали от  $NS$ -границы концентрации *куперовских пар* и квазичастиц принимают равновесные значения.

В момент включения источника тока в  $S$ -проводнике возникает электрическое поле, вызывающее ускорение *куперовских пар*. Достижение *куперовскими парами* необходимой скорости приводит к исчезновению электрического поля в сверхпроводнике и стационарности значения тока. Такое поведение сверхпроводящего состояния аналогично установлению стационарного тока в цепи с индуктивностью. Возникающий разбаланс ветвей спектра квазичастиц компенсируется

изменением концентраций *куперовских пар* и квазичастиц за счёт их взаимной диффузии в контактирующие металлы через  $NS$ -границу (*перекрёстный эффект*). В частности, число *куперовских пар* в  $N$ -металле изменяется также, как и энергетическая щель на рис. 5.37. Это означает, что по мере удаления от границы ток квазичастиц преобразуется в поток *куперовских пар*, при этом суммарный ток равен току в цепи. Процесс поддерживается постоянным преобразованием одиночных электронов в *куперовские пары* в сверхпроводнике и распадом *куперовских пар* на одиночные частицы в нормальном металле. Избыточные электроноподобные частицы при проникновении в сверхпроводник достаточно быстро теряют свою энергию за счёт взаимодействия с фононами и другими квазичастицами. Поэтому релаксация к равновесному состоянию вдали от контакта происходит достаточно быстро. Следовательно, в месте контакта образуется постоянное электрическое поле, которое при удалении от границы компенсируется согласованными изменениями концентраций квазичастиц и *куперовских пар* (рис. 5.38а). При протекании тока из сверхпроводника в  $N$ -металл *куперовские пары* вблизи границы со стороны нормального металла распадаются на одиночные электроны, движущиеся вглубь  $N$ -металла (рис. 5.38б).



**Рис. 5.38.** Зависимость концентрации одиночных электронов  $c_1$  и куперовских пар  $c_2$  от расстояния и направления потока  $J$  (а и б).

В противоположную сторону будет наблюдаться поток дырочно-подобных квазичастиц, избыточный заряд которых будет компенсироваться изменением *куперовских пар* при возрастании их концентрации вблизи границы. Процесс преобразования одиночного электрона в *куперовскую пару* и возвращение в  $N$ -металл дырки составляет суть *ан-*

древесного отражения при протекании тока через контакт нормального и сверхпроводящего металлов.

### 5.8. Вихри Абрикосова

Если сверхпроводник второго рода находится во внешнем магнитном поле с напряжённостью  $H_{c1} < H < H_{c2}$  (рис. 5.27), то в нём возникают квантованные, незатухающие вихревые токи, названные *вихрями А.А. Абрикосова* (рис. 5.39). Их количество уменьшается при снижении напряжённости внешнего магнитного поля до величины  $H_{c1}$ . Во внешнем магнитном поле спин электрона стремится занять положение сонаправленное с направлением поля. В куперовской паре спины антинаправлены, поэтому внешнее магнитное поле вынуждает куперовские пары совершать вихревое движение вокруг определённой оси. Скорость пар  $v_s$  на любом контуре, проведённом вокруг оси на расстоянии  $R$ , будет постоянна, тогда, согласно правилу квантования  $H$ . Бора, получим

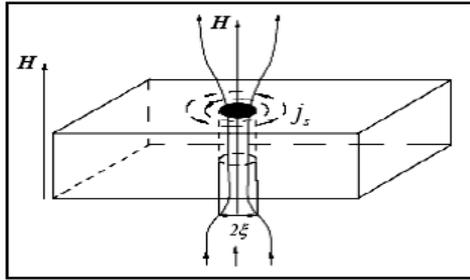


Рис. 5.39. Вихрь Абрикосова.

Их количество уменьшается при снижении напряжённости внешнего магнитного поля до величины  $H_{c1}$ . Во внешнем магнитном поле спин электрона стремится занять положение сонаправленное с направлением поля. В куперовской паре спины антинаправлены, поэтому внешнее магнитное поле вынуждает куперовские пары совершать вихревое движение вокруг определённой оси. Скорость пар  $v_s$  на любом контуре, проведённом вокруг оси на расстоянии  $R$ , будет постоянна, тогда, согласно правилу квантования  $H$ . Бора, получим

$$\oint p dq = 2m_e \oint v_s dl = 2m_e v_s 2\pi R = 2\pi n \hbar$$

( $m_e$  – масса электрона,  $n$  – число квантов,  $\hbar$  – приведенная постоянная М. Планка). Из приведенной формулы следует, что скорость

$$v_s = \frac{n \hbar}{2m_e R} \quad (5.54)$$

обратно пропорциональна расстоянию от оси. Это равенство справедливо только для расстояний, превышающих размер куперовской пары  $\xi$ . Кроме того, вращательное движение электронов куперовской пары порождает собственное электромагнитное поле, которое проникает в сверхпроводник на глубину не более  $\delta$  (глубина проникновения). Поэтому формула (5.54) справедлива в интервале  $\xi < R < \delta$ . Число вихрей  $n$  может быть произвольным. Для одиночного вихря ( $n=1$ ) энергия, приходящаяся на единицу длины, равна (плотность куперовских пар  $N_s/2$ )

$$\epsilon_0 = \frac{N_s}{2} \int_{\xi}^{\delta} \frac{2m_e v_s^2}{2} 2\pi R dR = \frac{\pi N_s \hbar^2}{4m_e} \ln\left(\frac{\delta}{\xi}\right). \quad (5.55)$$

Величина  $\kappa = \delta / \xi$  называется *параметром В.Л. Гинзбурга-Л.Д. Ландау*. На единицу длины *вихря* приходится магнитный момент

$$M = \frac{N_s}{2} \frac{2e}{c} \int_{\xi}^{\delta} v_s R 2\pi R dR \approx \frac{\pi e N_s \hbar^2}{2m_e c} \delta^2. \quad (5.56)$$

Поле, при котором возникает одиночный *вихрь*, определяется из условия:

$$\varepsilon_0 - MH = 0, \quad (5.57)$$

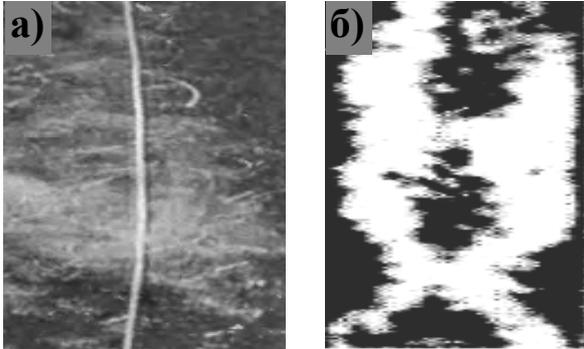
т.е.

$$H_{c1} = \frac{\varepsilon_0}{M} \sim \frac{c\hbar}{e\delta^2} \ln \kappa = \frac{\Phi_0}{\pi \delta^2} \ln \kappa, \quad (5.58)$$

где  $\Phi_0 = \frac{\pi \hbar c}{e}$  – квант магнитного потока.

Общая теория *вихрей* была развита в работах *Г. Гельмгольца* (1821-1894). Завихрённость движения элементарного объёма среды описывается ротором скорости

$$\boldsymbol{\omega} = \text{rot } \mathbf{v} = \nabla \times \mathbf{v} = \left( \frac{\partial v_z}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \mathbf{i} + \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \mathbf{j} + \left( \frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \mathbf{k} \neq 0. \quad (5.59)$$



**Рис. 5.40.** Вихревая нить (а) и вихревая трубка (б).

*Г. Гельмгольц* (1858) доказал теоремы о сохранении вихревых линий и интенсивности вихревых трубок (рис. 5.40). Первая теорема отражает факт перемещения вихревой линии вместе с частицами среды. Частицы, которые находятся на вихревой линии, остаются на ней и при движении *вихря*. *Интенсивность*

*вихревой трубки* называется поток завихрённости через поперечное сечение трубки, который по второй *теореме Г. Гельмгольца* не изменяется с течением времени. При действии на вихревую линию растягивающих сил, она начинает интенсифицировать свою завихрённость.

В сплошной среде вихревая линия определяется уравнением

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \text{rot} (\mathbf{u} \times \mathbf{v}), \quad (5.60)$$

где  $\mathbf{v}$  – скорость движения частиц среды,  $\mathbf{u}$  – соленоидальное поле, которое удовлетворяет уравнению неразрывности

$$\operatorname{div} \mathbf{u} = 0. \quad (5.61)$$

Магнитное поле удовлетворяет уравнению вида (5.61)

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0, \quad (5.62)$$

так как напряжённость магнитного поля  $\mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$  ( $\mathbf{A}$  – векторный потенциал), а вихревые линии совпадают с силовыми линиями магнитного поля. В  $2D$ -мерном случае решение уравнения (5.61)

$$\operatorname{div} \mathbf{u} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0 \quad (5.63)$$

можно представить в виде

$$u_x = \frac{\partial \Psi}{\partial y} \quad \text{и} \quad u_y = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}, \quad (5.64)$$

где  $\Psi$  – называется *функцией тока*. В частности, функция тока вида

$$\Psi = -\frac{\chi}{2\pi} \ln R \quad (5.65)$$

( $R = \sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2}$  – расстояние до оси вихря) описывает вихрь *интенсивности*  $\chi$  в точке с координатами  $(x_0; y_0)$  и удовлетворяет уравнению П.-С. Лапласа

$$\Delta \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = 0. \quad (5.66)$$

Подобие физических процессов, описываемых уравнением вида (5.66): рост вязких “пальцев”, вытеснение жидкости из пористой среды, вихри, ограниченная диффузией агрегация и других – порождает *дендритный класс универсальности*. В результате таких процессов возникают фрактальные древовидные структуры. Интенсивность вихря определяется циркуляцией скорости, вычисленной по любому замкнутому контуру, внутри которого находится особая точка  $(x_0; y_0)$ , т.е. равна

$$\oint (u_x dx + u_y dy) = I. \quad (5.67)$$

По второй *теореме Г. Гельмгольца* в баротропной (невязкой) среде, находящейся под действием консервативных сил, скорость изменения циркуляции равна нулю, т.е.  $\frac{dI}{dt} = 0$ .

Пусть два *вихря* образуют консервативную систему и располагаются на расстоянии  $\rho$  друг от друга. Потенциальная энергия пары обратно пропорциональна квадрату расстоянию между их центрами

$$U = -\frac{\chi_1 \chi_2 (\chi_1 + \chi_2)}{8\pi^2 \rho^2}. \quad (5.68)$$

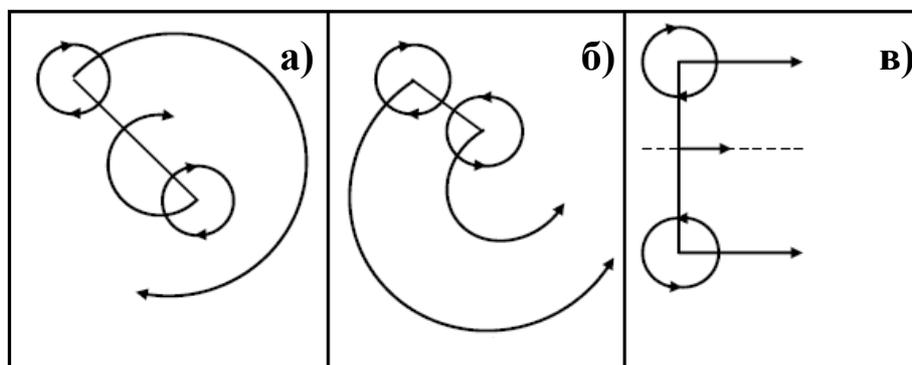
Заметим, что для тел с массой или электрическим зарядом потенциальная энергия взаимодействия по законам *И. Кеплера* и *Ш. Кулона* обратно пропорциональна первой степени расстояния между ними. Аналогом центра масс в теории *вихрей* является *центр завихрённости*, его координаты равны

$$x_c = \frac{\chi_1 x_{c1} + \chi_2 x_{c2}}{\chi_1 + \chi_2} \quad \text{и} \quad y_c = \frac{\chi_1 y_{c1} + \chi_2 y_{c2}}{\chi_1 + \chi_2}. \quad (5.69)$$

Отрезок, соединяющий особые точки *вихрей*, вращается вокруг центра завихрённости с угловой скоростью

$$\omega = \frac{\chi_1 + \chi_2}{2\pi \rho^2} \quad (5.70)$$

при условии, что  $\chi_1 + \chi_2 \neq 0$  (вращение *вихрей* вокруг оси симметрии, проходящей через центр завихрённости, рис.5.41а и 5.41б). В противном случае, когда  $\chi_1 + \chi_2 = 0$ , отрезок будет двигаться поступательно со скоростью  $\chi/(2\pi)$  (рис. 5.41в) где  $\chi = \chi_1 = -\chi_2$ . Различие знаков интенсивностей *вихрей* свидетельствует об их разнонаправленной завихрённости.



**Рис. 5.41.** Вращательное и поступательное движения пары вихрей.

Решение задачи о движении трёх *вихрей* было выполнено в 1877 году *В. Грёбли* (1852-1913): задача оказалась интегрируемой в квадратурах в отличие от задачи взаимодействия трёх гравитирующих масс. Хаотические движения наблюдаются в системах из четырёх и более вихрей, однако их взаимодействие может привести к упорядочению, возникающему в результате когерентного, коллективного поведения *вихрей*. Исследования показали, что система из  $n$  *вихрей* с неизменными рассто-

яниями между ними либо движется поступательно, либо вращается с постоянной угловой скоростью. В 1883 году *Дж.Дж. Томсон* показал, что вращение устойчиво при расположении *вихрей* в вершинах правильного шестиугольника. В дальнейшем, численными методами было показано, что устойчивые равновесные конфигурации распределения *вихрей* наблюдаются в том случае, когда они расположены на одной окружности или нескольких концентрических окружностях (*лорд Кельвин (В. Томсон)*) называл их “атомными оболочками”).

Баротропное течение идеальной жидкости описывается *уравнением К. Навье (1785-1836)-Дж. Стокса (1819-1903)*, которое в 1881 году было переписано *И.С. Громеко (1851-1889)* и *Г. Ламбом (1849-1934)* в форме:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \mathbf{u} \times \text{rot } \mathbf{u} + \nu \Delta \mathbf{u}. \quad (5.71)$$

Уравнение (5.71) по виду аналогично уравнению для индукции магнитного поля среды с магнитным сопротивлением. Если частицы равномерно вращаются по концентрическим окружностям в одной плоскости, то завихрённость имеет компоненты  $\text{rot } \mathbf{u} = (0; 0; \xi)$ . В этом случае векторное поле  $\mathbf{u} \times \text{rot } \mathbf{u}$  будет потенциальным. Применив к обеим частям *уравнения Навье-Стокса* операцию ротора, найдём для *вихря* скорости уравнение вида

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \nu \Delta \xi. \quad (5.72)$$

Уравнение параболического типа (5.72) имеет решение в виде распространения завихрённости от мгновенного точечного вихря

$$\xi = \frac{\chi}{4 \pi \nu t} e^{-\frac{r^2}{4\nu t}}, \quad (5.73)$$

где  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ . В силу того, что двойной интеграл

$$\iint \xi \, dx \, dy = \chi, \quad (5.74)$$

вычисленный по бесконечной плоскости не зависит от времени, то интенсивность вихря остаётся постоянной величиной. Согласно *формуле Дж. Грина (1793-1841)*, циркуляция скорости вдоль окружности равна

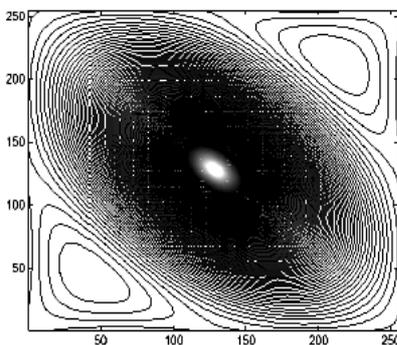
$$2\pi \oint_{C_r} \xi \, r \, dr = \chi \left( 1 - \exp\left(-\frac{r^2}{4\nu t}\right) \right) = \chi_c. \quad (5.75)$$

Из этой формулы видно, что с увеличением времени циркуляция скорости уменьшается до нуля.

В результате кулоновского взаимодействия электронов возможна хаотизация их движения, что может привести либо к стабилизации *вихря*, либо к его распаду. Отметим, что вихревая линия не может заканчиваться в произвольной точке среды. Она может замыкаться сама на себя, переходя в вихревое кольцо, простирается до бесконечности или заканчивается на поверхностях разрыва. Это свойство вихревой линии связано с сохранением интенсивности *вихря*, которая определяется циркуляцией вектора скорости по произвольному контуру, содержащему особую точку.

Вихревая линия может стягиваться в неустойчивый тороидальный *вихрь*. Стягивание сопровождается скачками фазы параметра порядка и локальным разрушением сверхпроводимости. Магнитное поле на оси тороидального *вихря* при достаточно большом его радиусе определяется по формуле (5.58). Создание, фиксация и уничтожение тороидальных *вихрей* проводится импульсами внешнего тока, а возбуждение *вихрей* определяется единственной физической константой – постоянной тонкой структуры  $\alpha = \frac{1}{137}$ .

Теоретические расчёты показывают, что замкнутые *вихри* изменяют сверхпроводящие свойства при существенно меньшей температуре, чем температура чисто флуктуационного разрушения сверхпроводимости. Генерация замкнутых *вихрей* А.А. Абрикосова аналогична возникновению *ячеек Дж. Рэлея-Х. Бенара* в подогреваемой жидкости при достижении порогового градиента температуры,



**Рис. 5.42.** Распределение магнитного поля в ячейке регулярной решётки с несмещённым вихрем.

при котором диффузионный механизм отвода тепла сменяется конвективным переносом. Возникновение в сверхпроводнике второго рода более двух вихрей приводит к возникновению регулярных и нерегулярных вихревых решёток.

Распределение магнитного поля в ячейке регулярной решётки показано на рис. 5.42. Смещение *вихря* в ячейке приводит к изменению распределения магнитного поля  $\mathbf{H}$  в сверхпроводнике, что особенно важно при учёте влияния искажений вихревой решётки на форму линии магнитного резонанса. От-

клонение *вихрей* от равновесных положений происходит из-за тепловых, электрических и других флуктуаций. Флуктуации также приводят к возникновению тороидальных *вихрей*, которые взаимодействуют с линейными вихревыми нитями и образуют на нитях

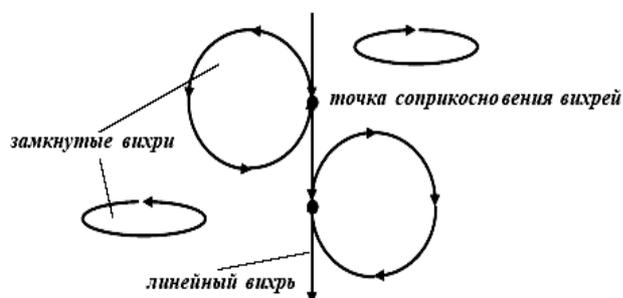


Рис. 5.43. Вихревые “гроздьи”.

“гроздьи” (рис. 5.43). Подвижность вихревой нити неразрывно связана с её инерционными свойствами, т.е. с удельной эффективной массой *вихря*. В зависимости от состояния вихревой материи (решётка, жидкость и т.п.) ускорение *вихря* вызывают: *сила Л. Лоренца*, сила вязкого трения, *сила пиннинга* (связана с наличием

в образце дефектов и примесей), термодинамические силы, обусловленные градиентами разных физических величин, *сила Г. Магнуса* (1802-1870) и другие силы. Величина эффективной массы *вихря* зависит от реализации того или иного физического процесса. Несмотря на предпринятые попытки моделирования массивности *вихрей*, в настоящее время существуют значительные расхождения между экспериментальными и теоретическими данными.

## 5.9. Пиннинг

С момента открытия сверхпроводимости развивается идея о замене обычных проводников на сверхпроводящие с целью уменьшения *омических потерь*. Однако необходимость создания низких температур и экономическая дороговизна оборудования для их поддержания сдерживает техническое применение сверхпроводников. Большое магнитное поле переводит *сверхпроводник II рода* в смешанное состояние, поэтому он будет пронизан вихревыми нитями. Изменение состояния вихревой решётки может приводить к саморазогреву сверхпроводника и к транспорту электронов вдоль вихревой линии.

Сверхпроводящий ток, который создаёт магнитное поле соленоида, течёт в плоскости, которая перпендикулярна к вихревым нитям (рис. 5.44). На единицу длины вихревой линии действует *сила Л. Лоренца*, перпендикулярная полю и току:

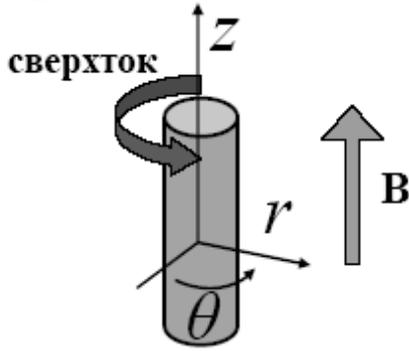


Рис. 5.44. Сверхток и магнитное поле вихревой нити.

$$f_L = \frac{\Phi_0}{c} [j_e \times b], \quad (5.76)$$

здесь  $j_e$  – плотность внешнего тока,  $b$  – единичный вектор вдоль оси вихря. Движению вихря препятствует вязкое (линейное) сопротивление, пропорциональное первой степени скорости движения:

$$f_v = -\eta v, \quad (5.77)$$

где  $v$  – скорость перемещения вихря,  $\eta$  – коэффициент вязкого сопротивления. В равновесии силы (5.76) и (5.77) компенсируют друг друга, поэтому вихрь будет двигаться с постоянной скоростью

$$v_L = \frac{\Phi_0}{\eta c} [j_e \times b], \quad (5.78)$$

перпендикулярно к плоскости векторов  $j_e$  и  $B = n\Phi_0 b$  ( $n$  – число вихрей).

Согласно правилам электродинамики, движение вихревой решётки с магнитной индукцией  $B$  вызывает появление добавочного электрического поля  $E$  в лабораторной системе отсчёта:

$$E = \frac{1}{c} [v_L \times B] = \frac{\Phi_0 B}{\eta c^2} j_e. \quad (5.79)$$

Появление электрического поля  $E$  вдоль  $j_e$  соответствует возникновению сопротивления с удельной плотностью

$$\rho = E / j_e = \frac{\Phi_0 B}{\eta c^2}. \quad (5.80)$$

При достижении магнитным полем значения  $H_{c2}$  удельное сопротивление  $\rho$  совершенно однородного сверхпроводника II рода становится равным сопротивлению нормального металла  $\rho_n$ . Таким образом, получаем

$$\rho = \rho_n \frac{B}{H_{c2}}. \quad (5.81)$$

Из формулы (5.81) вытекает тот факт, что сердцевина (кор) вихря находится в нормальном состоянии. Если вихревая решётка неподвижна, то сверхток огибает вихревые нити и добавочного сопротивления не возникает. Представленная простая модель функционирует тогда, когда температура сверхпроводника меньше критической температуры  $T_c$ , а

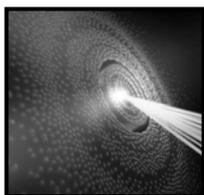
напряжённость магнитного поля  $H < H_{c2}$ .

Движение вихрей вызывает появление добавочного сопротивления, что приводит к выделению джоулева тепла и разогреву сверхпроводника. Повышение температуры сверхпроводника может привести к разрушению смешанного состояния. Обращение в нуль добавочного электрического поля ( $E = 0 \Rightarrow \rho = 0$ ) приведёт к исчезновению диссипации энергии, поэтому необходимо зафиксировать положения вихрей. Закрепление вихрей в определённых местах сверхпроводника называется *пиннингом* (от англ. “*pin*” – булавка). Сила *пиннинга* действует на весьма ограниченную часть вихря, на который в целом оказывает воздействие сила Л. Лоренца. Для того чтобы “пришпилить” вихрь, обычно используют дефекты и примесные центры с линейным размером, превышающим диаметр *кóра*. Например, притягиваясь к полости, вихрь порождает антивихрь за счёт сил изображения. Их слияние происходит на расстоянии  $\xi$  от края полости. Для отрыва вихревой нити от полости требуется *критический ток*  $j_e^c$ , сила которого сравнима с той, которая необходима для разрушения *куперовских пар*. Критический ток  $j_e^c$  является функцией индукции магнитного поля, поэтому при большом значении *параметра В.Л. Гинзбурга-Л.Д. Ландау* ( $\kappa \gg 1$ ) и плотности дефектов он почти равномерно распределён по сечению проводника.

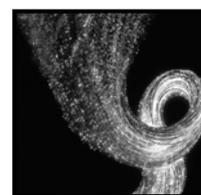
Достигая критического значения, внешний ток  $j_e$  должен породить скачкообразное изменение сопротивления сверхпроводника от нуля до  $\rho$ . В реальности это не так: при конечной температуре вихревые нити могут преодолевать потенциальные барьеры, создаваемые *пиннинговыми* центрами, отрываясь от них в результате тепловых флуктуаций. В результате возникает явление “*крипа*” (от англ. “*creep*” – ползти) – флуктуационное движение вихревых нитей до достижения внешним током критического значения. Следовательно, корректный расчёт величины критического тока при отличной от нуля температуре должен учитывать тепловые и другие флуктуации.

### *Контрольные вопросы*

1. Что порождает *собственное вращение* заряженной частицы?
2. Как *спин* взаимодействует с внешним магнитным полем?
3. Как *классифицируют* магнитные материалы?
4. Какой *фактор* определяет магнитное упорядочение спинов?
5. Какие параметры определяют *электронное строение* атомов?
6. Что ограничивают *блховские стенки*?
7. Что происходит при *флуктуационном отклонении* одного из спинов от установленного направления?
8. В каких материалах возникают *ферроны*?
9. Чем отличаются *наномагниты* от объёмных магнитных материалов?
10. При каких условиях возникает *сверхпроводимость*?
11. Как взаимодействуют с внешним магнитным полем *сверхпроводники I и II родов*?
12. Как влияет *форма и размер* нанокластера на сверхпроводящее состояние?
13. Какие процессы определяют *андреевское отражение*?
14. Что такое *вихри Абрикосова*?
15. Какие основные следствия *теории вихрей Гельмгольца*?
16. Зачем в сверхпроводниках создают *центры пиннинга*?



## Глава 6. Плазмоника и фотоника



*Волной* называется процесс периодического перемещения в пространстве возмущения той или иной физической характеристики, сопровождаемый переносом импульса и энергии. Можно выделить три типа волн: *упругие* (например: звуковые, сейсмические), *электромагнитные* (свет, радиоволны) и *поверхностные*. Р. Фейнман так писал о поверхностных волнах: "...эти волны нисколько не похожи ни на звук, ни на свет, здесь собраны все трудности, какие могут быть в волнах". Учёт различных факторов, влияющих на формирование поверхностных волн, показывает, что для их математического описания необходимо привлекать модели не только теории колебаний и волн, но и нелинейной динамики.

Деформация среды приводит к распространению в ней различных напряжений. Они могут распространяться в виде *продольной* или *поперечной* волн. *Продольной* волной называется процесс, в котором колебания частиц тела осуществляются в направлении распространения волны. Эти волны связаны с объёмной деформацией среды и поэтому наблюдаются в газах, жидкостях и твёрдых телах. Если колебания частиц среды происходят перпендикулярно к направлению распространения возмущения, то говорят о *поперечных* волнах, т.е. речь идёт о сдвиговой деформации в среде распространения.

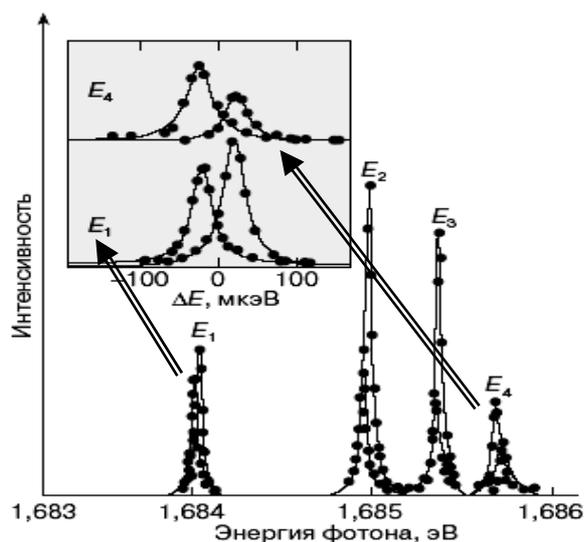
*Плазмонами* называются кванты продольных коллективных колебаний валентных электронов, затухающие в течение фемтосекунд (приставка "*фемто*" отвечает множителю  $10^{-12}$ ). Быстрое затухание *плазмонов* указывает на их локализацию в малой пространственной области с размером порядка *10 нм*. *Плазмоны* возникают в любом материале, который имеет слабо связанные электроны, но наибольшее их число рождается в металлах с развитой *поверхностью Э. Ферми* (например, в алюминии). Энергия *плазмонов* ( $E_p \approx 5...30 \text{ эВ}$ ) зависит от плотности свободных электронов, следовательно, и от химического состава материала. Длина свободного пробега *плазмона* невелика и составляет величину порядка *100 нм*. Среди квазичастиц, возбуждаемых в среде, генерация *плазмонов* имеет наибольшее сечение.

В материальных объектах возбуждаются акустические и оптиче-

ские *плазмоны*, поэтому оптические свойства вещества представляют такой же интерес. Например, в *квантовых точках* (размер по всем трём пространственным направлениям составляет  $5 \dots 20$  нм) состояния электронов подобны их состояниям в изолированных атомах, а плотность состояний постоянна и равна

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{m_e}{\pi \hbar^2}. \quad (6.1)$$

В силу подобия квантовой точки и изолированного атома энергия электронов в нанобъекте квантуется. При переходе с одного уровня энергии на другой происходит испускание оптического кванта света. Переход электрона на следующий энергетический уровень можно осуществить путём пропускания электрического тока. Если инициировать согласованные межуровневые переходы в множестве квантовых точек, то возникает лазерное излучение с узким и дискретным оптическим спектром



**Рис. 6.1.** Характерный спектр излучения квантовой точки.

(рис. 6.1). На рис. 6.1 помимо узкого, дискретного, оптического спектра отображена поляризация света в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. При технологическом решении вопроса о минимизации разброса размеров квантовых точек открывается возможность создания лазеров с узконаправленным излучением. Для структур полупроводниковых квантовых точек наблюдается понижение порогового тока лазерной генерации и увеличение скорости модуляции излучения.

## 6.1. Виды плазмонов

*Плазмоны* возникают в результате кулоновского взаимодействия между носителями заряда. Спонтанное (или вынужденное) нарушение равновесного распределения зарядов в некоторой области образца приводит к возникновению электрического поля, которое стремится восстановить первоначальную электронейтральность. Вследствие инерции заряды “проскакивают” положение равновесия, что приводит к коллективным колебаниям, т.е. к периодическим изменениям плотности заряда

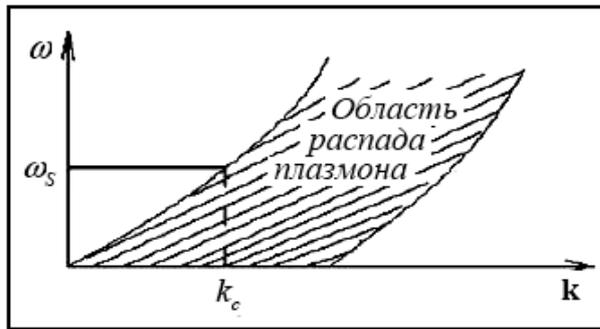
(рождению *плазмонов*). Свойства *плазмонов* зависят от зонной структуры кристаллов, наличия границ раздела, напряжённости магнитного поля и эффективной размерности образца.

1. Объёмные плазмоны. Чисто продольное колебание плотности зарядов в **3D**-мерном материале называется *объёмным плазмоном*. В неограниченном образце закон дисперсии  $\omega(\mathbf{k})$  вытекает из обращения в нуль продольной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ . В модели “желе” (периодический потенциал кристаллической решётки заменяется однородным положительным зарядом, на фоне которого происходят колебания электронов) длинноволновый предел приводит к плазменной (*ленгмюровской*) частоте

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_0 m_e}}, \quad (6.2)$$

где  $n$ ,  $e$  и  $m_e$  – концентрация, заряд и масса электрона,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость решётки на частоте *плазмона*. Для простых металлов ( $\varepsilon_0 \approx 1$ ) модель “желе” определяет энергию *плазмона*  $\hbar\omega_p$  в пределах  $5 \dots 30$  эВ. Для более сложных систем энергия *плазмона* зависит от зонной структуры материала.

Самая простая зависимость энергии *плазмона* от зонной структуры материала наблюдается для легированных полупроводников, в которых существуют как высокочастотные ( $\hbar\omega_p \gg E_g$ ), так и низкочастотные ( $\hbar\omega_p \ll E_g$ ) возбуждения электронной плотности. Появление высокочастотных *плазмонов* обусловлено колебаниями плотности валентных электронов, при этом энергия *плазмонов* достигает  $10$  эВ. Низкочастотные *плазмоны* рождаются в результате колебаний плотности электронов (дырок) проводимости, а их энергия не превышает  $10^{-1}$  эВ. Статистический разброс носителей заряда по скоростям оказывает слабое влияние на плазменную частоту. Затухание *плазмона* связано с взаимодействием носителей заряда с фононами, примесями, дефектами или с распадом *плазмона* и его преобразованием в экситон (рис. 6.2). В первом случае затухание незначительно, а во втором – оно достигает существенной величины при значениях волнового вектора, которые превышают значение  $k_c = |\mathbf{k}| \cong \frac{\omega_p}{v}$  ( $v$  – скорость распространения возбуждения).



**Рис. 6.2.** Закон дисперсии объёмного плазмона в вырожденной плазме.

Величина  $k_c$  является корнем уравнения

$$\omega_p(k_c) = k_c v_F + \frac{\hbar k_c^2}{2m_e} \quad (6.3)$$

( $v_F$  – скорость перемещения по поверхности Э. Ферми), причём  $1/k_c$  порядка радиуса экранирования. В собственных полупроводниках моделирование электронно-дырочной плазмы приводит к существо-

ванию двух ветвей *плазмонов*. Для высокочастотной ветви характерно движение электронов и дырок в противофазе (*оптический плазмон*) с частотой (6.2), а для низкочастотной – электроны и дырки движутся синфазно (*акустический плазмон*).

К объёмным *плазмонам* относится и *магнитоплазмон*. В сильном магнитном поле с напряжённостью  $\mathbf{H}$ , перпендикулярном плоскости движения электронов, возникает циркуляционный ток с частотой

$$\omega_c = \frac{e|\mathbf{H}|}{m_e c}. \quad (6.4)$$

Поэтому *магнитоплазмон* не является чистой продольной волной, он содержит поперечную составляющую в виде *холловских токов*. Если волновой вектор  $\mathbf{k}$  перпендикулярен напряжённости магнитного поля  $\mathbf{H}$  ( $\mathbf{k} \perp \mathbf{H}$ ), то верхняя гибридная частота *магнитоплазмона* определяется равенством

$$\omega_{mp} = \sqrt{\omega_p^2 + \omega_c^2}. \quad (6.5)$$

Магнитное поле оказывает сильное влияние на низкочастотные *плазмоны* в полупроводниках, когда циклотронная частота  $\omega_c \geq \omega_p$  (например, для **n-GaAs** концентрация электронов  $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $\omega_c = \omega_p$  при напряжённости магнитного поля  $H = 80 \text{ кЭ}$ ).

Экспериментальное изучение высокочастотных *плазмонов* базируется на измерении спектров энергетических потерь быстрых электронов, проходящих через образец, или спектров неупругого рассеяния фотонов. Изучение *акустических плазмонов* осуществляется получением и анализом спектра комбинационного рассеяния света.

**2. Поверхностные плазмоны.** Диэлектрическая проницаемость неоднородной среды задаётся нелокальным оператором  $\hat{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ , который зависит не только от точки наблюдения, которая определяется радиус-век-

тором  $r$ , но и состояния среды в точке  $r' \neq r$ . В этом случае спектр *плазмона* находят путём решения уравнения

$$\int \hat{\varepsilon}(r, r', \omega) \psi(r', \omega) dr' = 0, \quad (6.6)$$

где  $\psi(r', \omega)$  – амплитуда потенциала плазмонной волны. Колебание зарядовой плотности, локализованное у границы раздела двух сред, называют *поверхностным плазмоном*. Для плоской границы кристалл-вакуум из (6.6) следует, что  $\varepsilon(\omega) = -1$ , а модель “*желе*” определяет частоту *поверхностного плазмона* выражением

$$\omega_s = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{(\varepsilon_0 + 1) m_e}}. \quad (6.7)$$

В рамках этой модели *поверхностный плазмон* локализован в  $\delta$ -слое на границе раздела, однако амплитуда колебаний зарядовой плотности (при учёте пространственной дисперсии или механизмов затухания) имеет длинный хвост. Для простых металлов при малых значениях волнового вектора он достигает длины  $25...50 \text{ \AA}$ . Это связано с тем, что дисперсия *поверхностного плазмона* при малых значениях волнового вектора линейна и отрицательна. Магнитное поле изменяет спектр *поверхностного плазмона*.

Отличие *объёмных* и *поверхностных плазмонов* состоит в том, что для *поверхностных плазмонов* существует выделенное направление, определяемое вектором

$$\mathbf{a} = [\mathbf{H} \times \mathbf{N}], \quad (6.8)$$

где  $\mathbf{N}$  – нормальный вектор к поверхности раздела сред. Носители заряда, для которых центры циклотронных орбит лежат вне исследуемого образца, скачут в зависимости от знака заряда *по* (или *против*) направлению вектора  $\mathbf{a}$ . Такое поведение зарядов приводит к возникновению магнитных *поверхностных уровней* и зависимости частоты *поверхностного магнитоплазмона* от направления его движения. Закон дисперсии имеет вид

$$\omega_{Smp} = \frac{1}{2} \left( \sqrt{2\omega_p^2 + \omega_c^2} - \omega_c \text{sign}(k_a) \right). \quad (6.9)$$

*Поверхностный плазмон* даже при отсутствии магнитного поля является частично поперечной волной, поэтому он сильно связывается с электромагнитным полем, что порождает *поверхностный поляритон*. Измеряя спектры энергетических потерь отражённых электронов, направленных на границу раздела почти по касательной, экспериментально исследуют

свойства *поверхностных плазмонов*.

3. Двумерные плазмоны, наблюдаемые в **2D**-мерных наноструктурах, существенно отличаются от *объёмных* и *поверхностных плазмонов*. Уникальность *двумерных плазмонов* проявляется в том, что они имеют бесщелевой спектр ( $\omega_p^{(2D)} \rightarrow 0$  при  $k \rightarrow 0$ ):

$$\omega_p^{(2D)} = \sqrt{\frac{2\pi n_s e^2 k}{\epsilon_{eff}(k) m_e}}, \quad (6.10)$$

где  $k$  – модуль волнового вектора  $\mathbf{k} = (k_x; k_y; 0)$ ,  $n_s$  и  $m_e$  – поверхностная плотность заряда и его эффективная масса,  $\epsilon_{eff}(k)$  – эффективная диэлектрическая проницаемость материала, который окружает двумерную электронную систему.

Для слоистой структуры вида “металл-полупроводник **A** -**2D**-мерная электронная система-полупроводник **B**-металл” величина  $\epsilon_{eff}(k)$  определяется выражением

$$\epsilon_{eff}(k) = \frac{1}{2}(\epsilon_A \operatorname{cth}(k d_A) + \epsilon_B \operatorname{cth}(k d_B)), \quad (6.11)$$

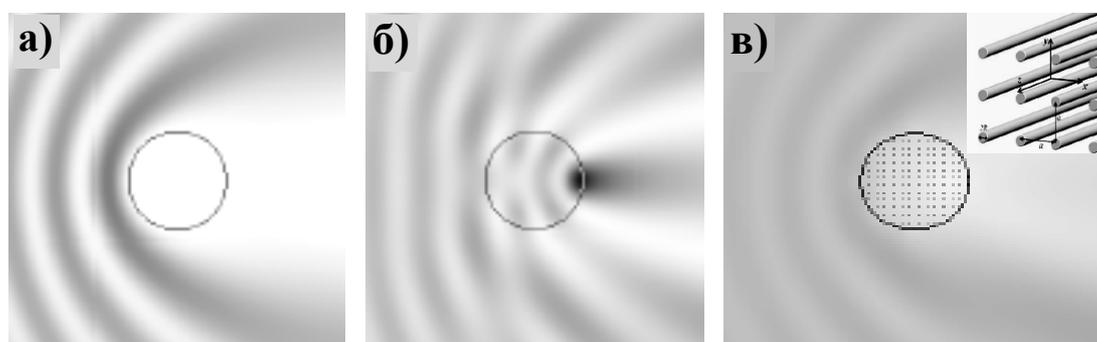
где  $\epsilon_i$  и  $d_i$  ( $i = A, B$ ) – диэлектрическая проницаемость и толщина полупроводника  $i$ .

При бесконечной толщине полупроводниковых слоёв ( $d_i \rightarrow \infty$ ) частота *двумерного плазмона* (6.10) пропорциональна  $\sqrt{k}$ . Наличие металлических электродов, экранирующих *плазмон*, приводит к тому, что в длинноволновом пределе ( $k d \ll 1$ )  $\omega_p^{(2D)} \sim k$ . В коротковолновой области ( $k d \gg 1$ ) вблизи любой поверхности плёночной структуры возникают *поверхностные плазмоны*, которые при уменьшении  $k$  распадаются на *объёмные* и *двумерные колебания зарядовой плотности*. В магнитном поле, перпендикулярном плоскости **2D**-слоя, появляется энергетическая щель, равная  $\hbar \omega_c$  при  $k=0$ . Спектр *двумерных магнитоплазмонов* описывается формулой (6.5), в которой надо произвести замену  $\omega_p$  на выражение (6.10).

4. Краевые плазмоны локализованы вдоль края полубесконечного **2D**-слоя и обладают одномерным спектром. В магнитном поле, перпендикулярном к плоскости **2D**-слоя, краевое колебание зарядовой плотности расщепляется на бесщелевую и щелевую моды. Они соответствуют волнам зарядовой плотности, распространяющимся в противоположных направлениях вдоль края образца.

## 6.2. Дифракционная оптика

*Дифракцией* света называется отклонение направления распространения световых волн от прямолинейного у края щели или отверстия, сквозь которые проходит электромагнитная волна. Дифракционная картина наблюдается при огибании световой волной неоднородности, размер которой значительно меньше длины волны, но больше размеров отдельных атомов (молекул) вещества неоднородности. На рис. 6.3а, б, в показаны картины дифракции плоской  $TE$ -волны на металлическом (а) и диэлектрическом (б) цилиндрах, а также на микроцилиндре (в) с решёткой наностержней (вставка на рис. 6.3в).

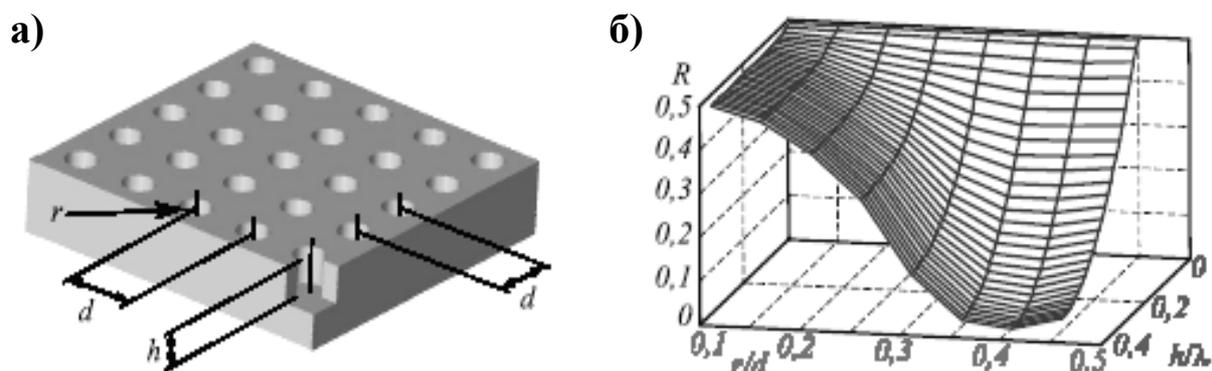


**Рис. 6.3.** Дифракционная картина при огибании светом металлического (а), диэлектрического (б) и наностержневого (в) цилиндров.

Из рис. 6.3 видно, что свет отражается от металлического и концентрируется на поверхности диэлектрического цилиндра. Заполнение диэлектрического цилиндра серебряными нанопроволоками (диэлектрическая проницаемость серебра  $\varepsilon = -9,49 + 1,483i$ ) с диаметром  $2R = 5$  нм позволяет управлять видом дифракционной картины. Изменяя постоянную наностержневой решётки, можно добиться минимальной дифракции, т.е. количество стержней в диэлектрическом цилиндре определяет эффективную диэлектрическую проницаемость. При определённом количестве наностержней она становится близкой по величине к проницаемости внешней среды, что и является причиной минимизации дифракции. В свою очередь, уменьшение дифракции повышает “прозрачность” объекта.

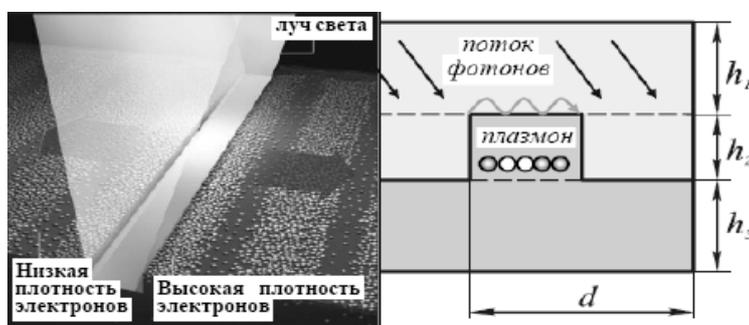
*Дифракционное ограничение* не позволяет сфокусировать световой луч в пятно, диаметр которого был бы менее половины длины облу-

чаемого света. Существование дифракционного предела лимитирует достижимое разрешение оптических микроскопов несколькими сотнями нанометров. При использовании интерференционных картин *поверхностных плазмонов* достигается разрешение микроскопа на уровне десятой доли световой волны, падающей на образец. Для создания интерференции поверхностных волн применяют дифракционные решётки в виде пластин с периодически расположенными отверстиями (рис. 6.4).



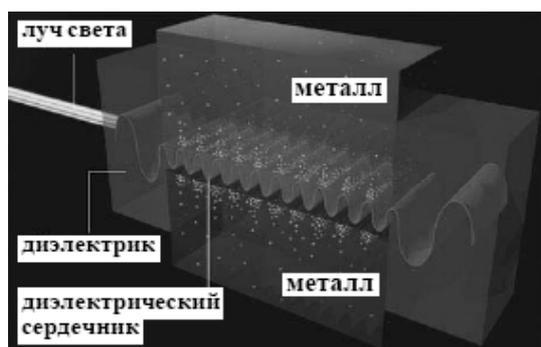
**Рис. 6.4.** Дифракционная вольфрамовая решётка (а) и график зависимости коэффициента отражения света от радиуса и глубины отверстий (б).

Дифракционные решётки различного вида являются неотъемлемым атрибутом многих оптических систем, например, антиотражающих структур, делителей светового пучка, устройств контроля и преобразования поляризации и т.д. Вместо нанесения антиотражающего покрытия дифракционная оптика предлагает использовать поверхностное структурирование образца. Если на границе раздела контактирующих сред периодически расположить полосы (рис. 6.5), то получим дифракционный поляризатор.

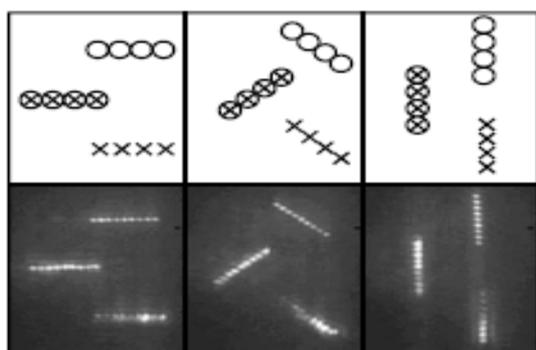


**Рис. 6.5.** Возникновение поверхностных плазмонов под действием падающего потока фотонов (● – высокая, ○ – низкая плотности электронов).

Он предназначен для пропускания компоненты падающего светового потока с  $TM$ -поляризацией и отражением компоненты с  $TE$ -поляризацией. Дифракционные решётки, изготовленные из материалов с высокой проводимостью, обладают эффектом экстраординарного пропускания электромагнитных волн. Он состоит в резонансном увеличении интенсивности света, проходящего через решётку. Если материал обладает магнитными свойствами, то, будучи намагниченной, такая плёнка способна вращать плоскость поляризации. Это явление в прошедшем сквозь материал пучке света называется *эффектом М. Фарадея*, а в отражённом пучке – *эффектом Дж. Керра* (1824-1907). Двухслойная система, состоящая из металлической дифракционной решётки (например, образованной полосками золота) и магнитного слоя (например, железиттриевого граната, допированного висмутом), порождает эффекты резонансного пропускания света и резонансного вращения плоскости поляризации. Такая система ведёт себя как типичный *метаматериал*.



**Рис. 6.6.** Возбуждение и перемещение поверхностного плазмона в металлическом волноводе.

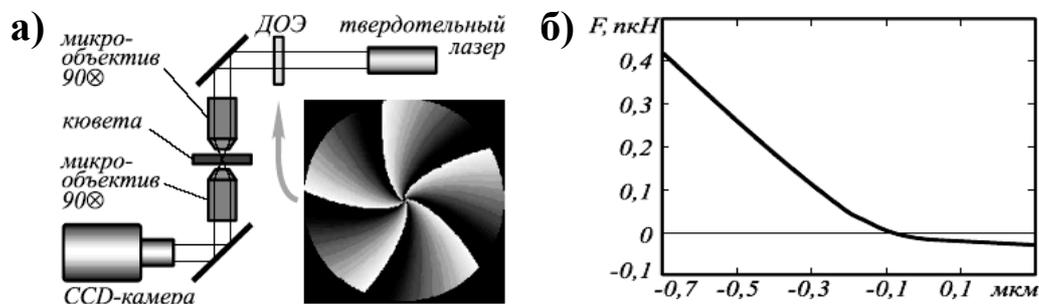


**Рис. 6.7.** Оптический захват и вращение нановолокон встречными лазерными пучками.

Дифракционные решётки используются при возбуждении плазмонных мод в плоскопараллельном волноводе (рис. 6.6). Плазмоны, перемещаясь по границе между металлом и диэлектриком в плоском волноводе, могут перемещаться на расстояния в несколько сантиметров. Столь большой пробег можно использовать для передачи сигналов из одной части микросхемы в другую. Однако амплитуда поверхностной волны должна быть ограниченной, иначе плазмон будет создавать помехи другим сигналам в оптоэлектронном чипе.

Дифракционные оптические элементы могут быть использованы в системах манипулирования нанобъектами. В частности, на рис. 6.7 показаны результаты оптического захвата и вращения полупроводниковых нановолокон с длиной  $20\ \mu\text{м}$  и диаметром  $50\ \text{нм}$  при помощи двух сфокусированных встречных лазерных лу-

чей. Аналогичного результата добиваются при использовании одного лазера и дифракционного оптического элемента в приборе, изображённом на рис. 6.8а.



**Рис. 6.8.** Схема прибора для манипулирования гномонами (а) и график продольной проекции силы вращения (б).

Дифракционный оптический элемент (вид показан на вставке рис. 6.8а) формирует вихревой лазерный пучок с орбитальным угловым моментом. Если нановолокно попадает поперёк светового кольца, сфокусированного из лазерного пучка объективом на поверхности кюветы с нановолокнами, то объект захватывается световым кольцом и начинает вращаться. Зависимость продольной проекции силы, действующей на нановолокно, от величины смещения вдоль оптической оси из плоскости фокусировки показана на рис. 6.8б. Оптический захват нановолокна происходит при отрицательных значениях силы.

### 6.3. Плазмонные состояния

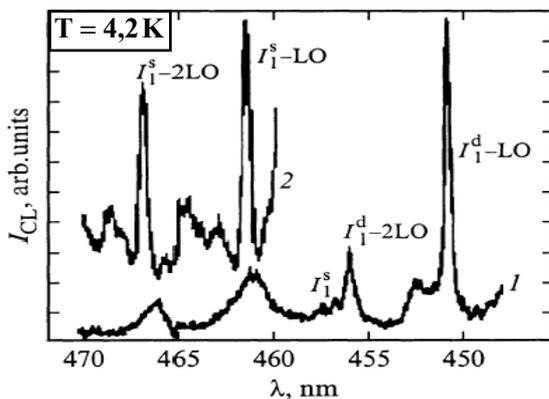
Взаимодействие *плазмонов* с фононами наиболее ярко проявляется в полярных сильнолегированных (*примесная зона сливается с зоной проводимости*) кристаллах при приближении частоты *плазмона*  $\omega_p$  к частоте продольных длинноволновых оптических (**ЛО**) фононов  $\omega_L$ . В экспериментальной спектральной зависимости коэффициента отражения взаимодействие между плазмонами и фононами проявляется двумя резкими спадами: плазменным минимумом и появлением второго дополнительного минимума, указывающего на возникновение *плазмон-фононного связанного состояния*. **ЛО**-фононы создают электрические диполи, которые взаимодействуют с электрическим полем *плазмона*, в результате чего возникает смешанное *плазмон-фононное* состояние. Его

частота практически в два раза превышает собственную частоту *плазмонна*.

Смешанное *плазмон-фононное* состояние характеризуется частотами

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} \sqrt{\omega_{LO}^2 + \omega_{p\infty}^2 \pm \sqrt{[(\omega_{LO}^2 + \omega_{p\infty}^2)^2 - 4\omega_{p\infty}^2 \omega_{LO}^2]}}, \quad (6.12)$$

где  $\omega_{LO(TO)}$  – частота продольных (поперечных) фононов,  $\omega_{p\infty}$  – частота *плазмона*, определяемая формулой (6.2), в которой проницаемость  $\epsilon_0$  заменена на высокочастотную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_{\infty}$ . Эти частоты существенно зависят от концентрации электронов проводимости и имеют разные пределы в областях, разграниченных концентрацией электронов проводимости  $n_c \approx 10^{16} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В пределе низких концентраций плазмы ( $\omega_p \ll \omega_{LO}$  или  $n \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) частота  $\omega_+ \rightarrow \Omega_{LO}$  (чистый фонон), а  $\omega_- \rightarrow \omega_p$  (чистый *плазмон*). Другими словами, при низкой концентрации электронов проводимости *плазмон* и фонон не взаимодействуют между собой, они перемещаются по кристаллической решётке независимо друг от друга и не образуют смешанных состояний. При высоких концентрациях электронов проводимости  $n \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ( $\omega_p \gg \omega_{LO}$ ) частоты  $\omega_+ \rightarrow \omega_{p\infty}$  и  $\omega_- \rightarrow \omega_{LO} \sqrt{\frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0}}$ .



**Рис. 6.9.** Спектры катодолюминесценции высокоомного (1) и низкоомного (2) кристаллического образцов ZnSe.

Изменение пределов, к которым стремятся *плазмон-фононные* моды, указывает на смешение фононов и *плазмонов*. На рис. 6.9 приведены спектры катодолюминесценции кристаллов ZnSe, отождествленных в расплаве висмута. Люминесценция возбуждалась электронным пучком с энергией 40 кэВ при температуре образца 4,2 К. Длительность подаваемых импульсов составляла 0,4 мкс при частоте следования 200 Гц. Излучение анализировалось монохроматором ДФС-12 в видимой области спектра. Из рис. 6.9 видно, что для низкоомного образца бесплазмонные линии  $I_1^s\text{-LO}$  ( $\lambda = 461,3 \text{ нм}$ ) и  $I_1^s\text{-2LO}$  ( $\lambda = 466,8 \text{ нм}$ ) являются более узкими и интен-

сивными линиями по сравнению с *плазмонными* сателлитами (*спутниками*) вследствие сильной дисперсии и затухания *плазмонов*.

Особое внимание уделяется исследованию поведения *плазмонов* в квантоворазмерных системах и сверхрешётках. Если длина падающего света значительно превышает размер наночастицы, то электромагнитная волна порождает осциллирующее поле диполя. Этот эффект может быть использован для управления оптическими характеристиками спектроскопических приборов, нанооптических фильтров, молекулярных сенсоров и *плазмонных* устройств. Например, передача электромагнитной энергии по одномерному массиву металлических наночастиц зависит от *плазмонного* взаимодействия между соседними частицами цепочки. Оптимизация расстояний между частицами в нанопроволоке и длины цепочки позволит уменьшить потери энергии при транспортировке и приведёт к снижению потребляемой мощности. Передача энергии базируется на электродинамическом взаимодействии “близкого поля” между металлическими частицами, которые образуют парный диполь (*парные плазмонные волны*).

В линейной цепочке могут существовать как поперечные ( $T$ ) *плазмонные* моды с дипольными моментами, ориентированными перпендикулярно к оси цепочки, так и продольные ( $L$ ) *плазмонные* моды с дипольными моментами, направленными вдоль распространения *плазмонной* волны. Теоретические расчёты показали возможность использования  $1D$ -мерных цепочек из металлических наночастиц в качестве волноводов для передачи фотонов оптического диапазона на расстояния субмикронного масштаба.

$2D$ -мерные сетки и плёнки металл-диэлектрик способны генерировать *плазмонное* усиление (в десятки раз) электрического поля на границе раздела. Резонансное увеличение интенсивности излучения света наблюдается в системах квантовых точек и ям. В частности, покрытие поверхности светодиода из нитрида галлия плотной сеткой *плазмонных* металлических наночастиц приводит к увеличению интенсивности испускаемого света в четырнадцать раз. Точной настройкой *плазмонного* резонанса, размеров и расстояний между наночастицами можно на порядок увеличить интенсивность излучения.

*Плазмонный* резонанс использовался ещё древними стеклодувами при изготовлении стеклянных кубков, которые содержали металлические включения. На рис. 6.10 изображён кубок Ликурга, изготовлен-



**Рис. 6.10.** Римский кубок  
Ликурга (IV век н. э.).

ный в IV веке нашей эры из зеленоватого стекла. При освещении кубка изнутри он окрашивается в красный цвет за счёт *плазмонного* резонанса.

Характеристики (частота, время жизни, средняя длина свободного пробега и др.) *плазмона* зависят от эффективной размерности системы (наличие оптического и электронного ограничений), материала наночастицы, её геометрического строения, а также свойств, состава и температуры окружающей среды.

Погружение металла в диэлектрик приводит к возникновению *плазмонов* с большой длиной пробега, причём гофрирование металлической плёнки значительно увеличивает данную характеристику. Увеличение длины пробега *плазмонов* связано с интерференцией отражённой от структуры волны и волны, излучаемой гофрированной металлической плёнкой. Коэффициент затухания длиннопробежных *плазмонов* увеличивается в гофрированной плёнке из-за радиационных потерь на гофре и перекачке энергии от длиннопробежных *плазмонов* к *плазмонам* с коротким пробегом. Минимальными потерями обладают синусоидальные решётки, так как в них отсутствует рассеяние электромагнитной энергии на пространственных гармониках потенциального профиля решётки более высокого порядка.

Уменьшение геометрических размеров элементов исследуемой системы приводит к появлению туннельных эффектов и делокализации носителей заряда. Эти явления изменяют частотный спектр коллективных колебаний электронного газа, вызывают увеличение частоты *плазмонов* и изменение спектра *фонон-плазмонных* состояний. Они наблюдаются, например, при уменьшении толщины слоёв **GaAs** в сверхрешётках систем **GaAs - AlAs**, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии при температуре подложки  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (толщина слоёв **GaAs** изменялась в пределах  $1,7...17\text{ \AA}$ ).

В твёрдых растворах частоты фононов зависят от стехиометрического состава, а в полупроводниковых сверхрешётках – только от толщины слоя в силу пространственного конфинемента оптических фононов в различных слоях. Для случая сверхрешёток нельзя использовать непрерывную модель для вычисления диэлектрической проницаемости и

фонон-плазмонного взаимодействия, так как в сверхрешётках возникают свёрнутые акустические моды и интерфейсные гармоники. В случае квантовых точек GaAs и гофрированных ультратонких слоёв AlAs обнаружено усиление интенсивности комбинационного рассеяния света.

Для бесконтактного определения плотности носителей заряда в полупроводниковых системах (например,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ) применяют комбинационное рассеяние света. Уникальность трёхкомпонентных систем вида  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  состоит в том, что в них наблюдается три области связанных фонон-плазмонных мод: низкочастотная ( $L_-$ ), которая попадает в

область затухания Л.Д. Ландау ( $\omega_{spe} = \pm kv_F + \frac{\hbar k^2}{2m_e}$ ) и практически не за-

висит от концентрации носителей заряда, высокочастотная ( $L_+$ ) с законом дисперсии (6.12), а также дополнительная ( $L_0$ ) мода с промежуточной частотой ( $\omega_- < \omega_0 < \omega_+$ ).

При известном составе соединения и длине волны возбуждения частоты связанных мод вычисляются как функции концентрации носителей заряда, согласно модели П. Друде (1863-1906). На рис. 6.11 представлены расчётные зависимости частот  $\omega_{\pm(0)}$  от концентрации носителей заряда в полупроводнике  $n\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

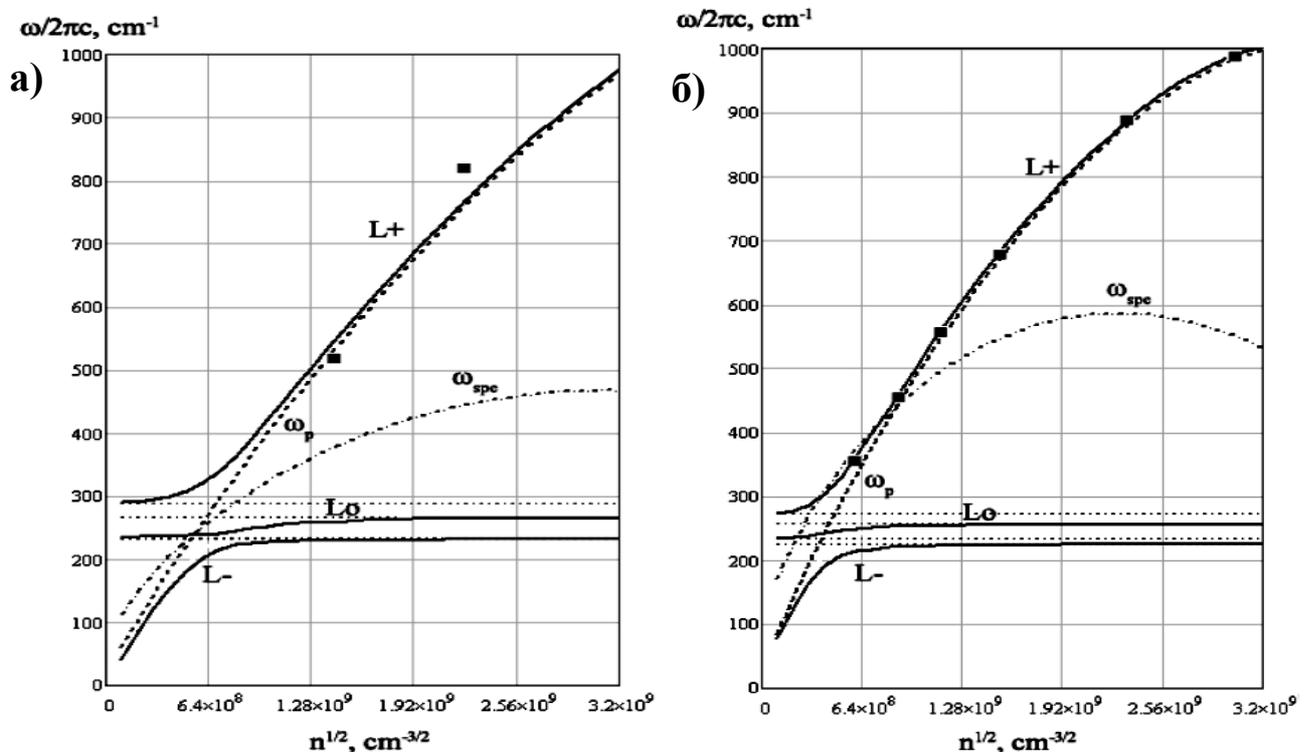


Рис. 6.11. Зависимость частот фонон-плазмонных состояний в полупроводниковой структуре  $n\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при  $x = 0,1$  (а) и  $x = 0,53$  (б).

Из рис. 6.11 видно, что низкочастотные связанные фонов-плазмонные моды находятся в области затухания Л.Д. Ландау, поэтому они не наблюдаются на спектрах комбинационного рассеяния света. Высокочастотная ( $L_+$ ) связанная фонов-плазмонная мода возникает вне области затухания Л.Д. Ландау и при высоких концентрациях носителей заряда ( $n \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) имеет плазмоноподобный характер, причём её частота практически совпадает с плазменной частотой модели П. Друде при малых значениях волнового вектора  $k$ :

$$\omega_p^2(k) = \omega_p^2(0) + \frac{3}{5} v_F^2 k^2, \quad (6.13)$$

где  $\omega_p^2(0) = \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_e}$ . Явления, связанные с колебаниями электронов проводимости в наноструктурах и наночастицах, взаимодействие локализованных плазмонов с фононами, атомами и иными частицами составляют предмет нового направления в науке – *наноплазмоника*.

#### 6.4. Фотонные кристаллы

Двойной гетеропереход  $\mathbf{B}|\mathbf{A}|\mathbf{B}$  представляет собой *одиночную квантовую яму*, если ширина запрещённой зоны  $E_g^{\mathbf{A}}$  в полупроводниковом материале  $\mathbf{A}$  меньше аналогичной величины  $E_g^{\mathbf{B}}$  в веществе  $\mathbf{B}$  ( $E_g^{\mathbf{A}} < E_g^{\mathbf{B}}$ ), и *одиночный потенциальный барьер*, если  $E_g^{\mathbf{A}} > E_g^{\mathbf{B}}$ . Если материалом  $\mathbf{A}$  является твёрдым раствором, то, изменяя его состав, можно получать параболические, треугольные или другие геометрические виды одиночной квантовой ямы (потенциального барьера). Создавая многослойные полупроводниковые плёнки, получают гетероструктуры с целым набором квантовых ям.

Пространственно-периодическая полупроводниковая структура с квантовыми ямами, которые отделяются друг от друга узкими потенциальными барьерами, называется “*сверхрешёткой*”. В сверхрешётках длина свободного пробега носителя заряда (дырки или электрона) вдоль оси роста плёнки больше пространственного периода сверхрешётки. Поэтому энергетические уровни изолированной ямы превращаются в минизоны.

В силу неравенства эффективных масс электронов и дырок длины их свободного пробега могут существенно различаться. Отсюда следует, что периодическая структура будет тонкостенной *сверхрешёткой*, на-

пример, для носителя заряда с меньшей эффективной массой (электронов), и в тоже время она является толстобарьерной *сверхрешёткой* для дырок. Электроны совершают когерентные прыжки в направлении роста плёнки, а перемещение дырок из ямы в яму в том же направлении представляет собой цепочку некогерентных туннельных прыжков.

*Сверхрешётки* подразделяют на следующие типы:

1) **композиционные** – чередующиеся слои выращены из различных материалов (периодическое изменение состава плёнки). *Сверхрешётка* называется *согласованной (ненапряжённой)*, если относительное рассогласование постоянных решёток материалов  $\Delta a/a \ll 0,01$ . В настоящее время получены бездислокационные *сверхрешётки* при  $\Delta a/a \geq 0,01$ , в которых одни слои сжаты, а другие – растянуты (*напряжённые сверхрешётки*);

2) **легированные** – модулирование решётки основного материала донорными или/и акцепторными примесями;

3) **спиновые** – периодическое изменение состава полупроводникового материала производится магнитными примесями или ионами;

4) **континуальные** – получают плавным изменением состава в пределах одного слоя. В этом случае получают ямы и барьеры произвольной формы, например, пилообразной;

5) **апериодические (сверхрешётка Фибоначчи)** – толщины слоёв из материалов **A** и **B** изменяют по законам

$$a_i = F_i a_A, \quad b_i = F_{i-1} a_B, \quad F_0 = F_1 = 1, \quad F_i = F_{i-1} + F_{i-2} \quad (i \geq 2). \quad (6.14)$$

Последнее равенство определяет последовательность *чисел Фибоначчи*: 2, 3, 5, ...

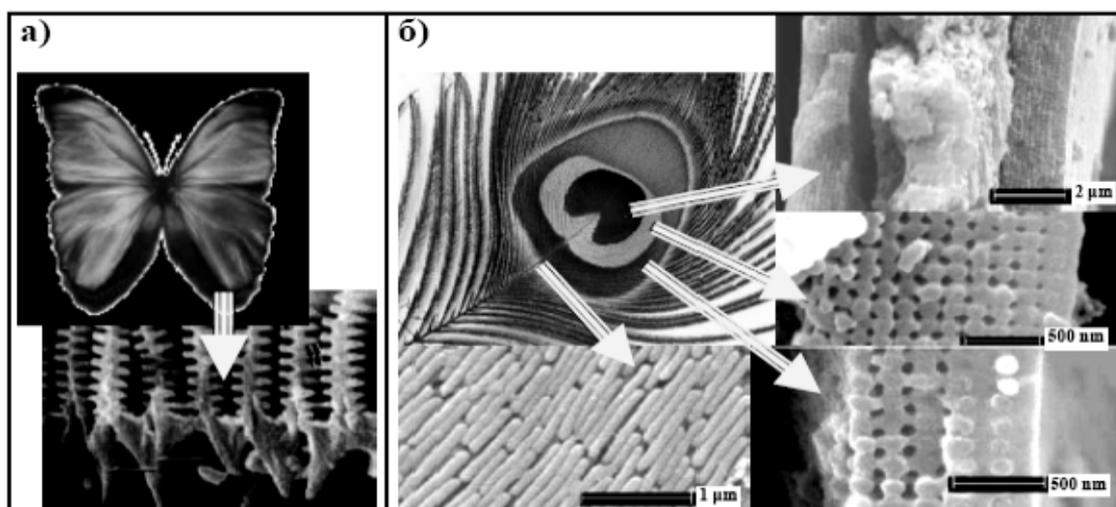
б) **оптические** – периодическая структура, которая состоит из чередующихся слоёв материалов **A** (толщина слоя  $h_A$ ) и **B** (толщина слоя  $h_B$ ) с диэлектрическими проницаемостями  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_B$  ( $\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$ ). В оптических *сверхрешётках* наблюдаются волны *s*-поляризации, *p*-поляризации и интерфейсные (поверхностные, которые распространяются перпендикулярно границе раздела 2 материалов). Для волн *s*-поляризации и *p*-поляризации электрическое и магнитное поля являются вихревыми, т.е. представляются в виде роторов векторных потенциалов. Для интерфейсных (межграничных) волн электрическое поле потенциально и записывается в виде градиента скалярной функции, а магнитное поле отсутствует. Оптические *сверхрешётки* нашли широкое применение в оптоэлектронике при создании светодиодов и лазеров на квантовых ямах

различной размерности и использовании *фотонных кристаллов*.

*Фотонные кристаллы* обладают пространственно-периодической диэлектрической проницаемостью, которая приводит к *брэгговской дифракции* света. Поэтому в *фотонных кристаллах* возникают разрешённые и запрещённые зоны для энергий фотона. Если энергия фотона соответствует запрещённой зоне, то он отражается от кристалла; в противном случае – распространяется в кристалле. Следовательно, *фотонный кристалл* представляет собой оптический фильтр. *Фотонные кристаллы* подразделяют на *1D*-, *2D*- и *3D*-мерные оптические материалы в зависимости от числа направлений пространственно-периодического изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . *1D*-мерные *фотонные кристаллы* состоят из параллельных слоёв материалов А и В с диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_A$  и  $\epsilon_B$ , и проявляют оптические свойства в направлении, которое перпендикулярно слоям. В *2D*-мерных фотонных решётках оптические свойства проявляются в одной плоскости. *3D*-мерные оптические материалы определяются массивом элементарных объёмов, которые образуют трёхмерную кристаллическую решётку.

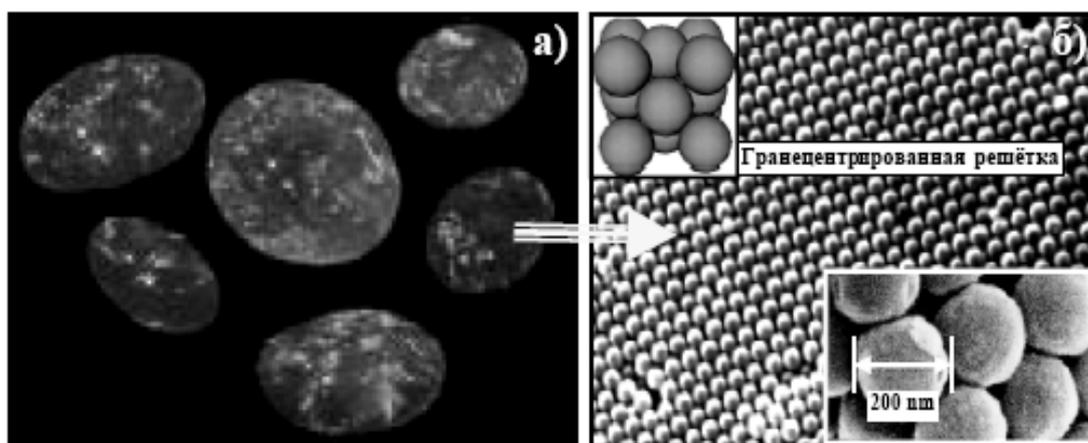
По аналогии с зонной теорией твёрдого тела *фотонные кристаллы* можно условно разделить на “диэлектрики”, “полупроводники”, “проводники” и “сверхпроводники”. “Диэлектрики” – практически идеальные зеркала, полностью отражающие свет. “Полупроводники” способны выборочно отражать фотоны определённого диапазона, а остальные пропускать. “Проводники” являются оптическими проводниками, которые способствуют распространению света на большие расстояния без существенных энергетических потерь (например, оптоволокно). “Сверхпроводники” обеспечивают передачу фотонов на практически неограниченные расстояния. *Фотонные кристаллы* могут отличаться друг от друга наличием полюса в частотной зависимости диэлектрической проницаемости, при которой происходит резонансное распространение или отражение света. Наличие дефектов в *фотонном кристалле* приводит к концентрации электромагнитного поля в их окрестностях, что используется при создании микрорезонаторов и оптических волноводов.

*1D*-мерные *фотонные структуры* образуются на крыльях бабочек (рис. 6.12а), хвостовом оперении павлина (рис. 6.12б), панцире наземного жука и т.д.



**Рис. 6.12.** Одномерные пространственно-периодические структуры на крыле бабочки (а) и хвостовом оперении павлина (б).

При устройстве глаза живого организма природа использовала **2D**-мерные фотонные кристаллы. Они обладают эффективным антиотражающим интерфейсом, обеспечивающим прохождение света без френелевского отражения. Интерференционная окраска не требует поглощения и диссипации световой энергии, т.е. не сопровождается нагревом и фотохимическим разрушением пигментного покрытия внутренней оболочки глаза. **3D**-мерные периодические структуры возникают в коллоидных кристаллах вирусов и минерала опал (рис. 6.13).



**Рис. 6.13.** Опалы (а) и сферические глобулы оксида кремния (б).

Опал состоит из наносфер оксида кремния, его искрящийся внешний вид зависит от угла падения фотонов и угла наблюдения, определяемого интерференцией света.

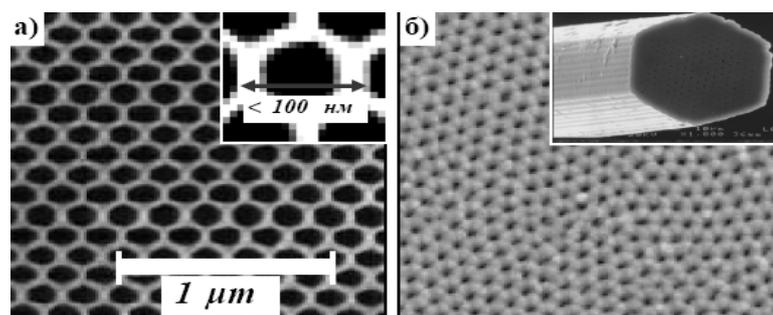
**1D**-мерные оптические материалы получают послойным напылением периодических структур в вакуумных установках. Полупроводни-

ковые гетероструктуры используют при производстве лазерных зеркал и интерференционных фильтров. При использовании материалов с сильно различающимися показателями преломления (например, коэффициенты преломления материалов  $\text{ZnSe}$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ( $\text{GaAs}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) различаются примерно в 2 раза) возможно создание фотонных запрещённых зон с шириной порядка  $300 \text{ нм}$ . Такие системы способны отражать световые волны практически всего оптического диапазона. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии в настоящее время созданы  $1D$ -мерные полупроводниковые монокристаллические структуры с периодическим изменением показателя преломления вдоль направления роста. Они используются в полупроводниковых лазерах с вертикальными резонаторами. Полупроводниковые зеркала обладают практически совершенной кристаллической структурой с точностью толщины слоёв порядка постоянной решётки ( $\sim 0,5 \text{ нм}$ ).

$2D$ -мерные *фотонные кристаллы* получают методом селективного травления, например, пористого кремния. Сочетание указанной технологии с возникающими в оптических *гномонах* квантовыми размерными эффектами и фотонными запрещёнными зонами привело к возникновению нового физико-технического направления – *фотоники*. Нанолитография позволяет формировать кремниевые структуры с периодом пространственного повторения из интервала  $5 \dots 300 \text{ нм}$ .

Кремниевые *фотонные кристаллы* сильно поглощают излучение видимого спектра. В этой связи они используются только в ближней и средней инфракрасной области спектра. Отношение показателей преломления в ближней инфракрасной области для системы кремний-воздух достигает значения  $3,4$ . Такого большого значения отношения показателей преломления нельзя достичь никакими другими методами получения пространственно-периодических структур. Наиболее перспективными для формирования  $2D$ -мерных *фотонных кристаллов* являются соединения  $A^{III}B^V$  (например,  $\text{InP}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.), которые являются базовыми оптоэлектронными материалами, так как они обладают высоким коэффициентом преломления, равным  $3,6$ . Одна из наиболее интересных  $2D$ -мерных периодических структур на базе оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  возникает при электрохимическом травлении металлического алюминия (рис. 6.14а) и похожа на структуру графена. Следует отметить, что при определённых условиях травления структура, показанная на рис. 6.14б, возникает без использования масок и шаблонов, при этом

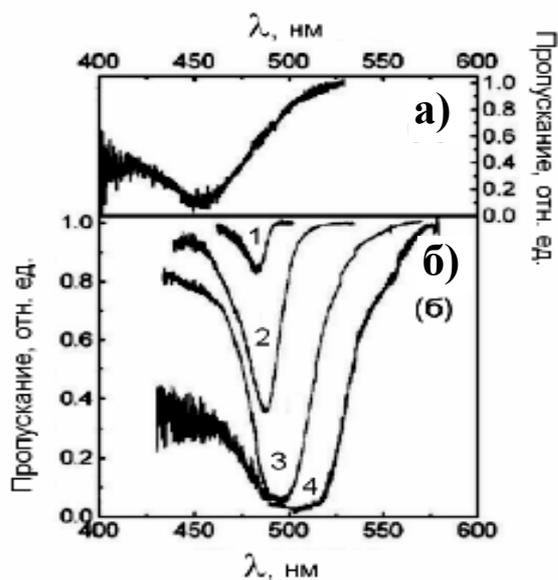
диаметр сот может достигать нескольких нанометров.



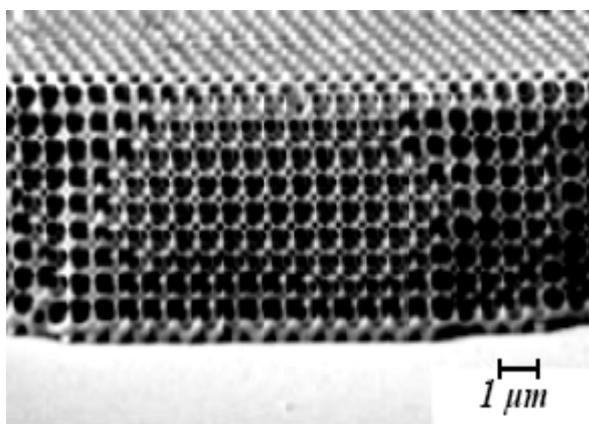
**Рис. 6.14** *2D-мерная периодическая структура из оксида алюминия с использованием маски (а) и чистого травления (б).*

Сетка из оксида алюминия возникает в результате протекания реакции окисления, продукт которой оказывает сопротивление направленному движению электронов – электрическому току. В результате противоборствующих процессов (химическая реакция–электрический ток) возникает режим самоорганизации: электрический ток протекает через соты, а продукт реакции образует регулярную структуру в пространстве. Нанопористый оксид алюминия обладает высокой прозрачностью в направлении пор, при этом коэффициент пропускания в силу отсутствия *френелевского отражения* достигает величины порядка **98 %**. Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает относительно малой диэлектрической проницаемостью в отличие от чистого кремния **Si**, арсенида галлия **GaAs** и фосфида индия **InP**, что не позволяет самоорганизующимся процессам сформировать полноценную *2D-мерную запрещенную зону*. Несмотря на этот недостаток, оксид алюминия обладает выраженным *анизотропным рассеянием света* и *двулучепреломлением* (он может вращать плоскость поляризации). Наличие нанопор в структуре оксида алюминия позволяет заполнять их оптически активными веществами: нелинейно-оптическими веществами, люминофорами и электролюминесцентными соединениями.

*3D-мерные периодические структуры* формируются плотноупакованными сферическими глобулами одинакового размера (коллоидные кристаллы) или многослойными плёнками с периодическим изменением показателя преломления вдоль направления роста. Спекание глобул оксида кремния приводит к возникновению гранецентрированной решётки (период структуры **200...500 нм**) и образованию искусственного опала (рис. 6.13б). Плотная упаковка диэлектрических сфер соответствует объёмной плотности **0,72**.



**Рис. 6.15.** Спектр оптического пропускания искусственного опала с заполнением пор воздухом (а) и жидкостью (б): 1 – метанол; 2 – этанол; 3 – циклогексан; 4 – толуол.



**Рис. 6.16.** Пористый наноматериал после удаления оксида кремния из опаловой матрицы.

для излучения большой частоты; уменьшение пространственной периодичности показателя преломления; частичное окисление кремниевой основы; среди  $3D$ -мерных структур гранецентрированная решётка не является самой оптимальной для формирования фотонной запрещённой зоны (лучшей является структура алмаза, но она трудно реализуется из глобул).

Для опалов характерен провал в спектре пропускания, зависящий от угла падения излучения, а его положение определяется диаметром глобул (рис. 6.15а). Аналогичные провалы наблюдаются при заполнении объёмных пор жидкостью (рис. 6.15б). Рис. 6.15б показывает, что заполнение пор жидким наполнителем изменяет пропускную способность материала. Применение разных твердотельных наполнителей (жидких кристаллов, полимеров, оксидов металлов) создаёт возможность управляемой перестройки спектров пропускания и отражения за счёт структурных фазовых переходов при нагревании или облучении опала лазерным излучением.

Селективное травление оксида кремния с твёрдым наполнителем при удалении основы опала порождает  $3D$ -мерные периодические решётки с  $ГЦК$ -структурой и показателем преломления наполнителя (рис. 6.16), которые назвали инвертированными опалами. К недостаткам таких опалов относят: сильное однократное рассеяние

**3D**-мерный *фотонный кристалл*, полученный из полупроводниковых или других материалов с достаточно высокими показателями преломления, образуется при использовании технологической структуры “стопка дров” (рис. 6.17).

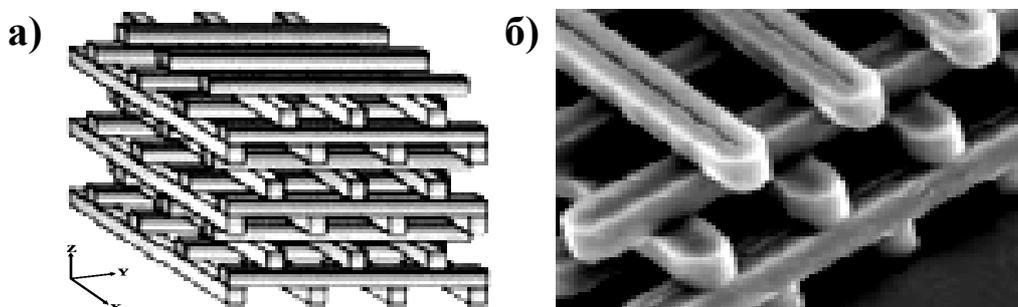


Рис. 6.17. “Столпка дров” и её реализация методом осаждения.

Сборка структуры производится “вручную” с применением плоского шаблона и последующего наращивания слоёв с пространственно-циклическим изменением показателя преломления. Многослойные структуры в виде “стопки дров” обладают показателем преломления, зависящим от длины волны падающего излучения и принимающего вещественные значения.

Система с *отрицательным показателем преломления* называется *метаматериалом*. Например, *метаматериалом* является многослойная плёнка, сформированная из чередующихся слоёв серебра **Ag** с толщиной **30 нм** и фторида магния **MgF<sub>2</sub>** с толщиной **50 нм** (рис. 6.18а, б).

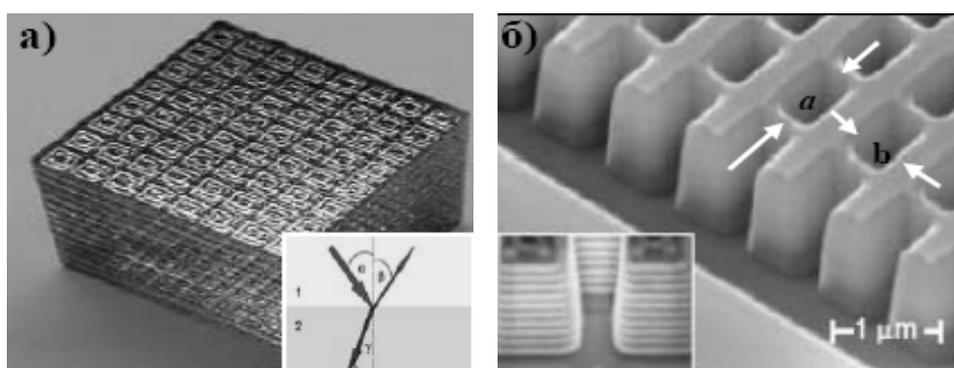
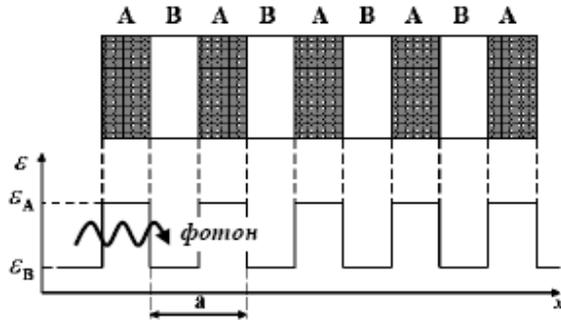


Рис. 6.18. *Метаматериал Ag-MgF<sub>2</sub>* (а) и его строение (б).

Размер ячейки  $a = 565 \text{ нм}$  и  $b = 265 \text{ нм}$ , показатель преломления изменяется от положительного  $n = 0,63 \pm 0,05$  (для излучения с длиной волны  $\lambda = 1200 \text{ нм}$ ) до отрицательного значения  $n = -1,23 \pm 0,34$  (для фотонов с длиной волны  $\lambda = 1775 \text{ нм}$ ).

## 6.5. Перемещение фотонов в кристаллах



**Рис. 6.19.** Движение фотона в слоистой среде (оптический аналог модели Кронига-Пенни).

Пусть электромагнитное излучение распространяется в направлении оси абсцисс  $Ox$  в слоистой среде (рис. 6.19) с периодическим изменением диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(x + a) = \varepsilon(x)$$

( $a$  – период сверхрешётки). Волновое уравнение

$$\nabla^2 E(x, t) - \frac{\varepsilon(x)}{c^2} \frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (6.15)$$

для стационарного электрического поля

$$E(x, t) = E(x) e^{i\omega t} \quad (6.16)$$

( $\omega$  – круговая частота,  $t$  – время) принимает вид уравнения Г. Гельмгольца

$$\nabla^2 E(x) + \frac{\omega^2 \varepsilon(x)}{c^2} E(x) = 0, \quad (6.17)$$

аналогичное стационарному уравнению Э. Шрёдингера в квантовой механике. Решение уравнения (6.17) находят в виде плоской волны

$$E(x) = E_k(x) e^{ikx}, \quad (6.18)$$

при этом эквивалентными оказываются состояния поля  $E_{k_m}(x)$ , различающиеся волновыми векторами

$$k_m = k \pm \frac{2\pi m}{a} \quad (m = 0, 1, 2, \dots), \quad (6.19)$$

в силу условия периодичности напряжённости стационарного электрического поля  $E_k(x + a) = E_k(x)$ .

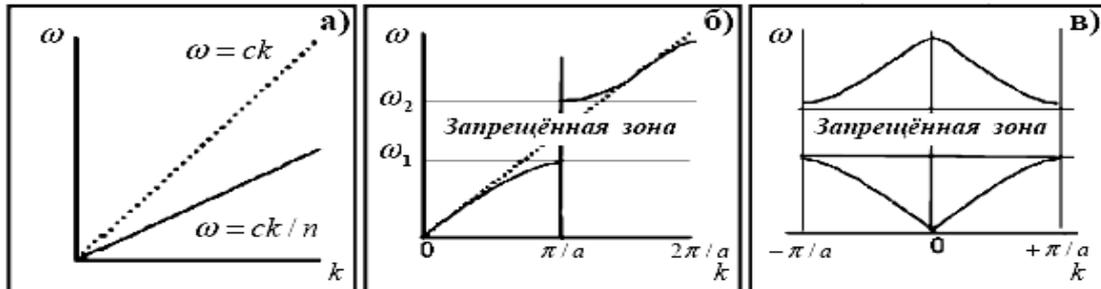
Электрические поля  $E_{k_m}(x)$  удовлетворяют уравнению П.-С. Лапласа

$$\nabla^2 E_{k_m}(x) = 0, \quad (6.20)$$

определяющего фрактальную структуру поля в силу масштабного подобия слоисто-периодической среды. Периодичность среды приводит к разрывам на дисперсионной кривой  $\omega(k) = \frac{ck}{\sqrt{\varepsilon}}$  и наличию интервалов

значений волнового вектора  $k$ , для которых отсутствуют решения урав-

нения (6.17) в виде бегущих волн. Точки разрыва функции  $\omega(k)$  соответствуют возникновению стоячих волн с концентрацией энергии в подрешётках с низким или высоким значением диэлектрической проницаемости (рис. 6.19), т.е. в материале А или В. Рассмотрим фотонную зонную структуру (рис. 6.20).



**Рис. 6.20.** Дисперсионные кривые для электромагнитного излучения в вакууме (а;  $n = 1$ ), слоистой среде (б;  $n = \sqrt{\varepsilon}$ ) и фотонная зонная диаграмма материала с периодической структурой (в).

В вакууме закон дисперсии для электромагнитных волн линейный и имеет вид (рис. 6.20а):

$$\omega = ck. \quad (6.21)$$

В сплошной среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  и показателем преломления  $n = \sqrt{\varepsilon}$  дисперсионная функция описывается выражением (рис. 6.20а)

$$\omega = ck / n = Vk, \quad (6.22)$$

где  $V$  – скорость распространения света в сплошном материале.

На дисперсионной кривой слоистой среды наблюдаются разрывы в точках  $k_m = \frac{\pi m}{a}$ , а все точки  $k_m = \frac{2\pi m}{a}$  оказываются эквивалентными (рис. 6.20б). Все неэквивалентные значения волнового вектора  $k$ , которые попадают в интервал  $\left[-\frac{\pi}{a}; +\frac{\pi}{a}\right]$  и образуют первую фотонную зону

Л. Бриллюэна (рис. 6.20в). Непрерывным участкам графика дисперсионной функции отвечают *блоховские волны*, а интервалу частот  $[\omega_1; \omega_2]$  – запрещённая зона или полоса отражения электромагнитного излучения (отсутствие решений уравнения (6.17)). На рис. 6.21 показано распределение стационарного электрического поля в слоистой среде (изменение показателя преломления вдоль материала показано в нижней части рисунков; оно отвечает вариациям диэлектрической проницаемости на рис. 6.19).

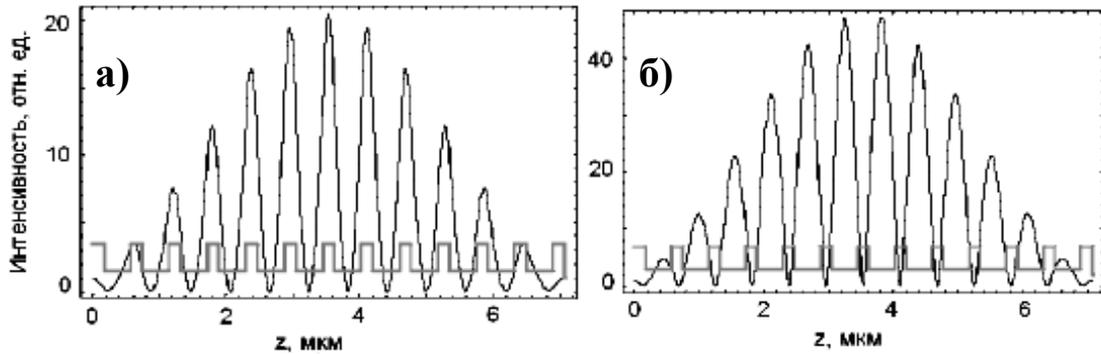


Рис. 6.21. Распределение электрического поля в полосах пропускания в окрестности частот  $\omega_1$  (а) и  $\omega_2$  (б).

Из рис. 6.21 видно, что резонансные максимумы амплитуды поля в разных полосах пропускания находятся в разных подрешётках слоистой среды. Наличие запрещённой зоны  $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$  приводит для среды без диссипации (рассеяния) энергии (действительный коэффициент преломления) к практически стопроцентному отражению электромагнитного излучения от границы сплошной диэлектрик-слоистая среда.

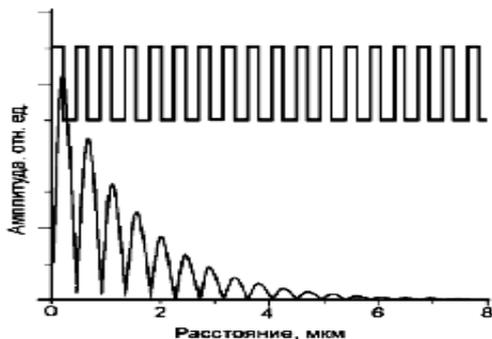


Рис. 6.22. Экспоненциальное затухание поля для электромагнитного излучения с частотой из полосы отражения.

Распространение поля внутри слоистой среды в полосе отражения сопровождается его экспоненциальным затуханием (рис. 6.22).

Для произвольного фотонного кристалла конечных размеров коэффициент пропускания в зоне отражения достаточно мал, но отличен от нуля. Следовательно, в зоне отражения электромагнитное излучение распространяется в периодической структуре по механизму сходному с эффектом туннелирования электронных волн, т.е. световая волна не обращается в  $\theta$  на границе потенциального барьера, а экспоненциально затухает при проникновении внутрь барьера.

При приближении к границам зоны Л. Бриллюэна возникает нелинейная зависимость частоты фотона от его волнового вектора, что свидетельствует о появлении эффективной массы у фотона в слоистой среде. Однако этот факт не означает, что на фотон можно воздействовать внешним полем, как на электроны в полупроводниковых гетероструктурах. По-видимому, эффективная масса фотона  $m_f$ , является от-

ражением энергии, которая высвобождается при делокализации фотона. Согласно моделям *А. Эйнштейна* и *М. Планка*, вблизи граничных частот  $\omega_g \cong \omega_1$  и  $\omega_g \cong \omega_2$  выполняется равенство

$$\hbar\omega_g = \frac{\hbar k_g c}{n} = m_f c^2 \quad \text{или} \quad m_f = \frac{\hbar\omega_g}{c^2} = \frac{\hbar k_g}{nc}. \quad (6.23)$$

По гипотезе *Л. де Бройля* с учётом равенства (6.22) имеем

$$\hbar k_g = m_f V = \frac{m_f c}{n}, \quad (6.24)$$

следовательно, вблизи границ полос пропускания с учётом равенств (6.23) и (6.24) следует выполнение соотношения  $n^2 = \varepsilon = 1$  или  $n = \pm 1$ . Значение  $n = +1$  отвечает вакууму, а  $n = -1$  – *метаматериалу* со свойствами *вакуума*, который образуется вблизи границ барьеров. По аналогии с границей раздела двух фаз, образованных гетерополярными силами, можно говорить о *двойном фотонном слое*. Эквивалентность распространения квантов электромагнитного излучения и поведения электронов в полупроводниках показана в табл. 6.1.

## 6.6. Оптические процессы в наноструктурах

Квантовые размерные эффекты (*электронное ограничение* или *электронный конфаймент*) проявляются в квантовании энергетического спектра, в изменении вероятностей рассеяния электронов и оптических переходов. *Фотонный конфаймент* или оптическое ограничение сопровождается пространственным перераспределением электромагнитного поля и изменением условий распространения электромагнитных волн. Результатом оптического ограничения является изменение плотности фотонных состояний и, как следствие, вероятностей элементарных квантовых актов испускания-поглощения фотонов. Ограничения возникают в наноматериалах, один из размеров которых совпадает с длиной материальной волны *Л. де Бройля*. Фотонный конфаймент изменяет спектр оптической среды, вероятности оптических переходов и пространственно-углового перераспределения неравновесного (одна из разновидностей спонтанного испускания фотонов) и равновесного (теплового) излучений, а также комбинационного (нерезонансного) и *рэлеевского* (резонансного) рассеяния.

Одной из важнейших характеристик пространственно-периодических оптических структур является *плотность фотонных состояний* (электромагнитных мод). Плотностью фотонных состояний  $f(k)$  (или

Таблица 6.1.

Свойства электронов и фотонов в конденсированных средах.

Потенциал	Электрон	Фотон
Полубесконечный барьер	Отражение/прохождение	Отражение/прохождение
Яма конечной ширины	Отражение/прохождение над ямой	Отражение/прохождение над ямой
Барьер конечной ширины	Отражение/прохождение над барьером.	Отражение/прохождение над барьером.
	Туннелирование под барьером	Туннелирование под барьером
Одиночная яма между барьерами	Резонансное туннелирование	Оптическое резонансное туннелирование
Слоистая среда	Расщепление стационарных энергетических уровней.	Расщепление стационарных полос пропускания в связанных микрорезонаторах.
	Возникновение зонной структуры с разрешёнными и запрещёнными зонами.	Появление оптической зонной структуры с полосами пропускания и отражения.
Случайный потенциал со слабым беспорядком	Слабая локализация	Когерентное обратное рассеяние
Случайный потенциал с сильным беспорядком	Локализация Андерсона	Локализация Андерсона
Квазипериодический потенциал	Фрактальный энергетический спектр природных кристаллов	Фрактальный спектр пропускания оптических фильтров Фибоначчи
Фрактальный потенциал	Не исследовано	Спектрально-масштабированные области пропускания

$f(\omega)$ ,  $f(E)$ ) называют число мод, которые попадают в бесконечно малый интервал  $[k; k + dk]$  ( $[\omega; \omega + d\omega]$  или  $[E; E + dE]$ ), в единичном объёме или единичном телесном угле. Выражение для плотности состояний  $f(k)$  не зависит от конкретного типа материальной волны (акустической, электромагнитной, электронной или иной волны Л. де Бройля). Плотности состояний  $f(\omega)$  и  $f(E)$  зависят от типа материальной волны в силу дисперсионных зависимостей  $\omega(k)$  и  $E(k)$ .

Для слоистых или пористых наноструктур с размером неоднородностей  $10 \dots 1000$  нм вводится понятие локальной плотности фотон-

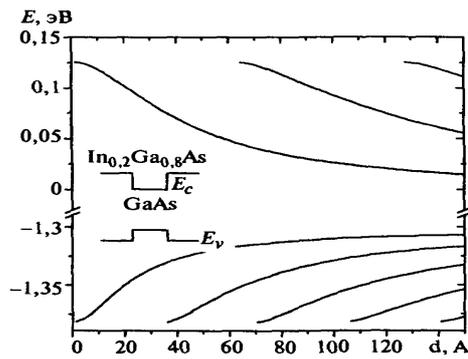
ных состояний ввиду локального перераспределения электромагнитного поля. В фотонных кристаллах перераспределение электромагнитных мод приводит к уменьшению их плотности в запрещённой зоне и возрастанию у её краёв. Если среда состоит из структурных элементов, размеры которых близки к длине распространяющейся материальной волны, то происходит спектральное и угловое перераспределение мод.

Наиболее интенсивные исследования, связанные с перераспределением плотности фотонных состояний, ведутся в области модифицированного спонтанного излучения света. В коллоидных кристаллах наблюдается систематическое изменение спектра спонтанного испускания для молекул, размещённых между глобулами или внутри них. Система “*наночастицы* в коллоидных кристаллах” является искусственной люминесцирующей средой, свойства которой определяются не химическим составом, а размещением нанокристаллов в пространстве.

Нанокристаллы в опаловой матрице являются неоднородностями, которые ограничивают движение электронов и распространение электромагнитного излучения (*электронное* и *оптическое ограничение*). Пространственно-угловое перераспределение спонтанного излучения наиболее чётко прослеживается в структурах с **2D**-мерной периодичностью (макропористые материалы). Плотность фотонных состояний вдоль пор выше, чем в других направлениях.

При комбинационном рассеянии света в рассеянном излучении появляются фотоны с частотой, отличной от частоты падающих фотонов на частоту собственных колебаний молекулы или кристалла. Повышение вероятности комбинационного рассеяния возможно при целенаправленном использовании спектрального и пространственно-углового перераспределения плотности фотонных состояний в наноструктурах. Следует отметить, что вблизи металлических нанобъектов происходит гигантское усиление интенсивности комбинационного рассеяния, что отвечает наблюдению сигнала от отдельной молекулы.

Резонансное (*рэлеевское*) рассеяние не сопровождается изменением энергии фотона, меняется только направление его распространения и поляризация. В данном случае плотность состояний пропорциональна квадрату частоты ( $\omega^2$ ) рассеиваемого излучения, а вероятность рассеяния –  $\omega^4$ , что объясняет голубой цвет неба и красный цвет зари. При корректном расчёте интерференции многократно рассеянных волн на наноструктурах классическое волновое и квантово-оптические подходы приводят к одинаковым результатам.



**Рис. 6.23.** Энергетический спектр системы  $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$  -  $\text{GaAs}$  в зависимости от ширины квантовой ямы.

Такие переходы называются *оптическими* или *излучательными*. Правила, которые определяют возможность квантовых переходов электрона или дырки, называются *правилами отбора*. В случае, когда вероятность оптического перехода равна нулю, переход электрона из одной зоны (подзоны размерного квантования) в другую зону (подзону) называется *запрещённым*, в противном случае – *разрешённым*.

Рассмотрим квантовую яму, сформированную из полупроводников с изотропными эффективными массами электрона и дырки. В случае бесконечно высоких потенциальных барьеров наблюдается идентичность огибающих функций электронной  $\varphi_{eq}$  и дырочной  $\varphi_{hq'}$  волн в силу их независимости от эффективных масс. Так как набор огибающих функций электрона и дырки ортонормирован, то значение *интеграла перекрытия* определяет правило отбора при оптических переходах между зоной проводимости и валентной зоной

$$S_{qq'} = \int \varphi_{eq}(x) \varphi_{hq'}(x) dx = \delta_{qq'} = \begin{cases} 0, & q \neq q' \\ 1, & q = q' \end{cases} \quad (6.25)$$

Отсюда видно, что оптические переходы между подзонами происходят только тогда, когда они имеют одинаковые номера.

Для барьеров конечной высоты огибающие функции зависят от эффективных масс электрона и дырки, поэтому их идентичность нарушается. Это влечёт за собой нарушение правил отбора (6.25) и замену их более смягчёнными условиями

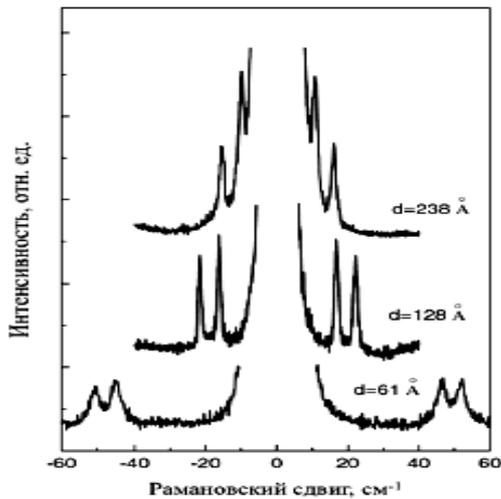
$$S_{qq'} = \begin{cases} \ll 1, & q \neq q' \\ \approx 1, & q = q' \end{cases} \quad (6.26)$$

В частности, в прямоугольной квантовой яме сверхрешёточный потенциал обладает центром симметрии, что приводит к запрету междузонных переходов между состояниями с огибающими функциями  $\varphi_{eq}$  и  $\varphi_{hq'}$ , которые имеют противоположные чётности.

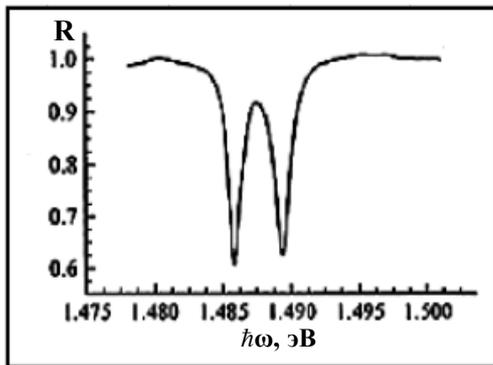
Из курса физики твёрдого тела известно, что в объёмном полупроводнике *прямые внутризонные оптические переходы запрещены* из-за невозможности совместного выполнения законов сохранения импульса и энергии. Вследствие этого явления внутризонное поглощение фотона возможно только при участии какой-либо квазичастицы (фонона, экситона, магнона и т.д.) или дефекта, поэтому процесс называется *непрямым оптическим переходом*. Размерное квантование дискретизирует энергетический спектр носителей заряда и разбивает его на подзоны в квантовых ямах или минизоны в сверхрешётках, при этом учитываются спиновые состояния носителей заряда. Теоретическое рассмотрение оптических переходов в квантовых ямах и сверхрешётках показало, что для подзон с разной чётностью возможны межподзонные переходы, но только с определённой направленностью вектора поляризации. Установленные правила отбора сохраняются, если эффективная масса носителя заряда одинакова для материала ямы и материала барьера. Если массы различны, то вероятность оптических переходов между подзонами является бесконечно малой величиной. Рассеяние света в объёмных полупроводниках происходит: на свободных носителях заряда, в том числе на флуктуациях зарядовой (одночастичное возбуждение, плазмон) и спиновой (переворачивание спина) плотности; на оптических (комбинационное, *рамановское* рассеяние) или акустических (*мандельштам-бриллюэновское* рассеяние) фононах; на статических дефектах (*рэлеевское* рассеяние).

В гетероструктурах с квантовыми ямами или сверхрешётками появляются дополнительные объекты, которые способствуют рассеянию электромагнитного излучения. В них появляются переходы между электронными подзонами размерного квантования; в рассеянии фотонов принимают участие *размерно-квантовые* и *интерфейсные (поверхностные)* фононы, а в сверхрешётках – акустические фононы со “*сложенным*” спектром (рис. 6.24). Если рассеяние сопровождается испусканием (поглощением) квазичастичной волны с частотой  $\Omega$ , то говорят о *стоксовом (антистоксовом)* рассеянии. Рассеяние света в гетероструктуре с квантовой ямой реализуется в два этапа:

1) электрон из  $2D$ -мерного электронного газа поглощает фотон и переходит из валентной подзоны в подзону проводимости;



**Рис. 6.24.** Спектр рассеяния света с длиной волны  $\lambda = 4880 \text{ \AA}$  сверхрешётками  $\text{GaN-Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{N}$  ( $d$  — период сверхрешётки).



**Рис. 6.25.** Спектр оптического отражения от квантового микрорезонатора.

слоёв  $\text{AlAs}$  ( $n = 2,95$ ) и  $\text{GaAs}$  ( $n = 3,61$ ). Активная область из арсенида галлия  $\text{GaAs}$  содержит в своей центральной части одиночную квантовую яму  $\text{In}_{0,04}\text{Ga}_{0,96}\text{As}$ . Минимумы в спектре оптического отражения соответствуют положению собственных частот  $2D$ -мерных экситонных поляритонов.

При расположении гетерограницы в обеднённом слое вблизи поверхности  $2D$ -мерный электронный газ присутствует только под щелью (рис. 6.26). Такая  $1D$ -мерная структура обладает дополнительным преимуществом: появляется возможность управления шириной квантовой нити и концентрацией носителей заряда в ней за счёт изменения напряжения на металлических контактах. В  $1D$ -мерном фотонном кристалле электроны и экситоны перемещаются только вдоль квантового провода,

2) электрон из зоны проводимости гетероструктуры занимает освободившееся место в валентной подзоне, испуская вторичный фотон.

Кулоновское взаимодействие между электронами вызывает перенормировку межподзонного возбуждения, сопровождаемую различием рамановских сдвигов при рассеянии на межподзонных возбуждениях с сохранением и переворачиванием спина.

Для усиления взаимодействия света с веществом изготавливаются многослойные структуры с настройкой на резонансные условия возбуждения электромагнитного излучения при размерном квантовании энергии электрон-дырочных пар в квантовой яме (квантовый микрорезонатор). На рис. 6.25 представлен спектр отражения от многослойной структуры, брэгговские зеркала которой были выращены из

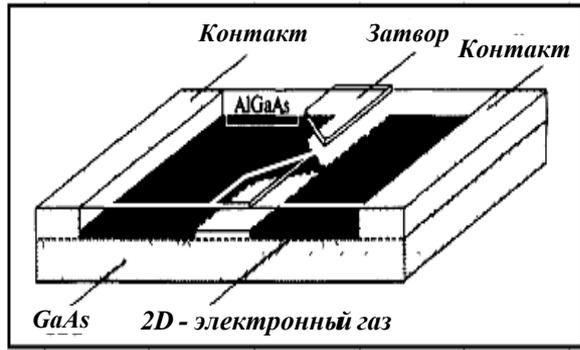


Рис. 6.26. Квантовая нить системы GaAs- AlGaAs .

а в двух других направлениях они локализованы. Вследствие размерного квантования происходит возрастание энергии связи и силы осциллятора экситонного перехода. Для типичных полупроводниковых квантовых нитей энергия связи возрастает до **20 ...30 мэВ**. Энергия связи экситонов увеличивается при замене барьерного полупроводникового материала на диэлектрик, в котором

происходит концентрация кулоновской энергии взаимодействия электрона и дырки.

Взаимодействие фотона с носителем элементарного заряда определяется оператором

$$V = -\frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}, \quad (6.27)$$

где  $e$  и  $m_e$  – заряд и масса свободного электрона,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\mathbf{A} = \mathbf{q} A$  – векторный потенциал электромагнитной волны с поляризацией  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  – оператор импульса заряженной частицы. Взаимодействие приводит к внутризонным переходам в зоне проводимости (валентной зоне) и межзонным переходам, в результате которых происходит поглощение и испускание фотонов, а также люминесценция.

Применение спектроскопии поглощения света позволило обнаружить эффект размерного квантования в полупроводниковых нанокристаллах. Если образец состоит из нанокристаллов (полупроводник с кубической симметрией) в диэлектрике (например, стекле), то они имеют почти сферическую форму. Поэтому можно описывать состояние квантовых точек моделью *сильного конфаймента* (потенциал с бесконечно высокими стенками). Однофотонные межзонные переходы будут приводить к поглощению света квантовыми точками. Оптические переходы обладают конечной спектральной шириной, которая определяется временем жизни носителей заряда и экситона. Поглощение света множеством идентичных квантовых точек приводит к набору одинаковых спектральных линий, соответствующих разрешённому однофотонному поглощению. В режиме *сильного конфаймента* рождаются электрон и дырка с одинаковыми квантовыми числами, а в режиме *слабого конфаймента* (потенциальные барьеры конечной высоты) – экситоны с нулевым углом

ВЫМ МОМЕНТОМ.

Изменение частоты падающего света  $\omega$  приводит к поглощению тех фотонов, энергия которых удовлетворяет равенству

$$\hbar\omega = \frac{(\pi \hbar n)^2}{2 M R^2} + E_{n'(ex)}, \quad (6.28)$$

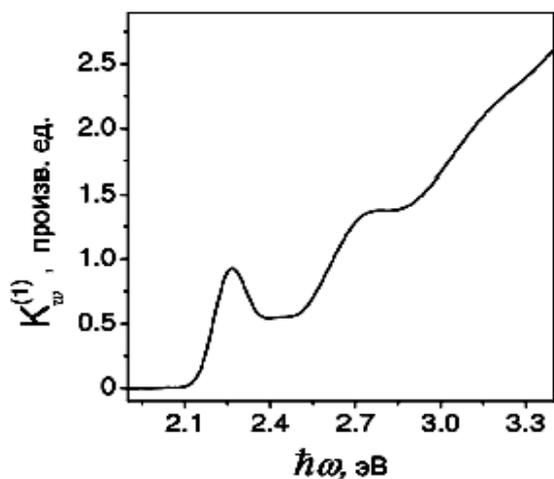
где  $M$  и  $R$  – масса и радиус экситона. Уровни энергии неподвижного объёмного экситона определяются формулой

$$E_{n'(ex)} = E_g - \frac{\mu e^4}{2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n'^2}, \quad (6.29)$$

$\mu$  – приведенная масса электрона и дырки,  $e$  – заряд электрона,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость среды. Полный спектр поглощения определяется суперпозицией линий поглощения от квантовых точек различных размеров. Экспериментальный спектр поглощения качественно отображает распределение нанокристаллов по их размерам: эффект называется *неоднородным уширением оптических спектров* и наблюдается как в режиме *слабого*, так и в режиме *сильного конфайментов*.

Спектральное положение максимумов линий поглощения соответствует однофотонным переходам в нанокристаллах с радиусом  $R_0$ , определяющего средний размер квантовых точек. Уменьшение среднего размера квантовой точки приводит к смещению спектра поглощения в высокоэнергетическую область. Этот сдвиг определяется выражением  $\frac{(\pi \hbar)^2}{2 M R^2}$ , которое было предсказано простой теорией межзонного поглощения нанокристаллами в режиме *слабого конфаймента*.

Для нанокристаллов **CdTe** кубической модификации *боровский радиус* экситона  $R_{ex} = 5,7 \text{ нм}$ , поэтому квантовые точки находятся в режиме *сильного конфаймента*. На рис. 6.27 отображена зависимость коэффициента поглощения нанокристаллов **CdTe** со средним размером  $R_0 = 3,0 \text{ нм}$  в воде. Спектр поглощения имеет особенности в областях фотонной энергии  $2,25$  и  $2,8 \text{ эВ}$ , которые связаны с переходами из подзон тяжёлых (лёгких) дырок и спин-орбитально отщеплённых дырок, соответственно. Особенности спектра формируются сериями линий одиночной квантовой точки и отвечают оптическим переходам с различными угловыми моментами.



**Рис. 6.27.** Зависимость коэффициента поглощения нанокристаллов CdTe в воде от энергии падающих фотонов.

Помимо однофотонных переходов в квантовых точках наблюдают многофотонное поглощение (например, двухфотонное) с иными правилами отбора. Из-за большого неоднородного уширения оптических линий спектроскопия двухфотонного поглощения не является оптимальным методом исследования электронного строения квантовых точек.

При совпадении энергии оптического фотона с энергетическим зазором между электронными состояниями (условие *колебательного резонанса*) происходит резкая модификация оптического спектра ансамбля квантовых точек с достаточно широким распределением по размерам.

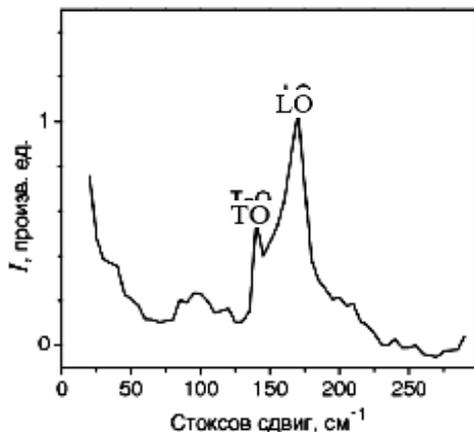
Ввиду зависимости энергии электронных состояний от размера нанокристалла всегда найдётся пара уровней, для которой выполняется условие колебательного резонанса. Изменяя энергию поглощаемых фотонов, последовательно возбуждают квантовые точки, для которых непрерывно меняется энергетический зазор между указанной выше парой уровней. Эксперимент демонстрирует модификацию спектра при возбуждении *перенормированных* состояний. В этом случае одно и то же возбуждённое состояние квантовой точки связано электрон-фотонным взаимодействием с основным состоянием и электрон-фононным взаимодействием с другим возбуждённым состоянием. Спектральное положение полос резонансных флюоресценции и люминесценции определяется электронным спектром нанокристаллов в низкотемпературных экспериментах.

В этих экспериментах существенной модификации подвергается только энергетически более высокое состояние пары электронных уровней резонансно связанных электрон-фононным взаимодействием. Именно это состояние возбуждается межзонным оптическим переходом, так как время релаксации внутризонных переходов незначительно мало. Вторичное свечение образца обусловлено межзонными переходами из самого низкого возбуждённого состояния квантовой точки. В этой связи колебательный резонанс наиболее отчётливо фиксируется в спектрах люминесценции, которые формируются двумя нижайшими уровнями

размерного квантования.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света применяется для исследования фоновых состояний и электрон-фононного взаимодействия в квантовых точках. В результате комбинационного рассеяния света падающий на образец фотон поглощается, а его энергия  $\hbar\omega_L$  расходуется на изменение, например, электронной поляризации  $P_e$ . Вследствие взаимодействия электронной подсистемы с различными элементарными возбуждениями образца (в частности, фононами с энергией  $\hbar\Omega$ ), наведенная электронная поляризация осциллирует не только на частоте  $\omega_L$ , но и на комбинационных частотах  $\omega_L \pm k\Omega$  ( $k=1, 2, 3, \dots$  – число фононов, участвующих в процессе). Рассеянное излучение обладает частотным спектром  $\omega_S = \omega_L \pm k\Omega$ , причём при  $k=0$  происходит упругое рассеяние, так как совпадают частоты падающего и отражённого фотонов. При  $k \neq 0$  процесс называется *k-фононным комбинационным рассеянием света*.

Если  $\omega_S > \omega_L$ , то в процессе рассеяния энергия  $k$  исчезнувших фононов  $k\hbar\Omega$  расходуется на рождение рассеянного фотона с энергией



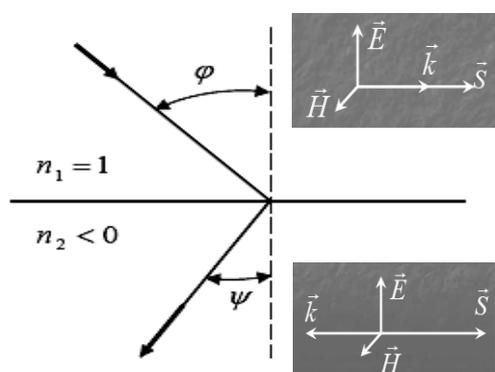
**Рис. 6.28.** Интенсивность рассеяния света нанокристаллами **CuBr** в стеклянной матрице.

$\hbar\omega_S$ . Процесс рассеяния называется *антистоксовым*, а в случае  $\omega_S < \omega_L$  – *стоксовым* (в процессе рассеяния рождается  $k$  оптических фононов).

На рис. 6.28 показан экспериментальный спектр резонансного комбинационного рассеяния на квантовых точках **CuBr** ( $R_0 = 3,2\text{ нм}$ ) в стеклянной матрице с полосами поперечных (**Т****О**) и продольных (**Л****О**) фононов (энергия падающих фотонов  $3,022\text{ эВ}$ , спектральное разрешение  $10\text{ см}^{-1}$ ). Из рис. 6.28

видно, что интенсивности **Т****О**- и **Л****О**-полос близки, что указывает на связь экситонов и фононов квантовой точки через деформационный потенциал. Увеличение разрешения позволяет выявить между **Т****О**- и **Л****О**-полосами полосу поверхностных (**С****О**) фононов.

## 6.7. Метаматериалы



**Рис. 6.29.** Преломление света в метаматериале.

С точки зрения геометрической оптики *метаматериалы* рассматривают как системы с отрицательным коэффициентом преломления  $n_2 < 0$  (рис. 6.29). Несмотря на отрицательное значение коэффициента преломления закон *В. Снеллиуса* (1580-1626) не изменяет своего вида

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \frac{n_2}{n_1} = n_{21}, \quad (6.30)$$

где  $\varphi$  – угол падения света в среде с показателем преломления  $n_1$ ,  $\psi$  – угол преломления света в среде с показателем преломления  $n_2$ .

*Метаматериалы* представляют собой совокупность малых металлических элементов, распределённых периодически в пространстве в строгом геометрическом порядке и образующих своеобразный кристалл. Если длина падающего электромагнитного излучения значительно превосходит размер элементов и расстояние между ними, то кристалл можно считать сплошной средой. Эта среда характеризуется необычными свойствами: отрицательны диэлектрическая  $\epsilon$  и магнитная  $\mu$  проницаемости; волновой вектор  $\mathbf{k}$  и вектор *Н.А. Умова* (1846-1915)-*Дж. Пойтинга* (1851-1914)  $\mathbf{S}$  направлены в противоположные стороны (см. вставку на рис. 6.32), т.е. направления групповой и фазовой скоростей антипараллельны (отрицательное значение коэффициента преломления); реализация *принципа П. Ферма* (1601-1665), *формул О. Френеля* (1788-1827), *эффектов К. Доплера* (1803-1853) и *С.И. Вавилова* (1891-1951)-*П.А. Черенкова* (1904-1990).

Например, уравнения *электродинамики Дж. Максвелла* и вектор *Н.А. Умова-Дж. Пойтинга*  $\mathbf{S}$  при распространении однородных плоских волн с частотой  $\omega$  в изотропной среде имеют вид:

$$[\mathbf{k} \times \mathbf{E}] = \frac{\omega}{c} \mu \mathbf{H}; \quad [\mathbf{k} \times \mathbf{H}] = -\frac{\omega}{c} \epsilon \mathbf{E}; \quad \mathbf{S} = \frac{c}{8\pi} [\mathbf{E} \times \mathbf{H}] \quad (6.31)$$

( $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  – напряжённости электрического и магнитного полей,  $c$  – скорость света в вакууме). Из формул (6.31) видно, что одновременное из-

менение знаков диэлектрической  $\epsilon$  и магнитной  $\mu$  проницаемостей превращает правую тройку векторов  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  в левую тройку. Поэтому в англоязычной литературе они называются *left-handed materials* (**LHM** – левосторонние материалы). Существование **LHM** обсуждалось ещё в работах Л.И. Мандельштама (1879-1944) и в 1967 году В.Г. Веселаго (1929). Физическим аналогом метаматериала является электролампа обратной волны, в которой поток энергии противоположно направлен по отношению к фазовой скорости распространения электромагнитной волны.

Подобная картина может быть реализована в ряде *фотонных кристаллов*, характеризующихся анизотропным коэффициентом преломления. Появление **LHM** требует пересмотра основных законов и формул электродинамики и оптики, справедливых для немагнитного материала ( $\mu = 1$ ). В табл. 6.2 показаны три группы физических законов и эффектов, для которых изменяются формулировки при переходе от немагнитного материала к левосторонней электродинамической системе.

**Таблица 6.2.**

*Отличие свойств немагнитного и LH материалов.*

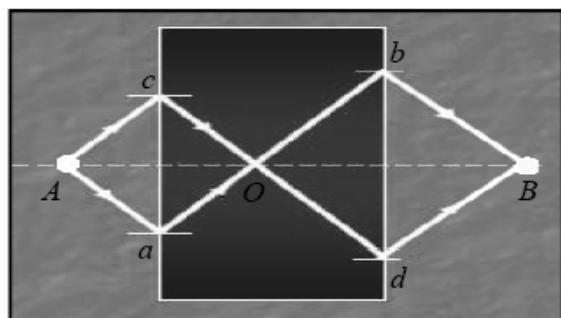
Физический закон	Немагнитный материал	Метаматериал
Закон Снеллиуса, эффекты Доплера и Черенкова $n = \sqrt{\epsilon} \rightarrow n = \sqrt{\epsilon\mu}$ (при $\epsilon < 0$ и $\mu < 0 \Rightarrow n < 0$ )	$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = n_{21} = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}}$	$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = n_{21} = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}}$
Формулы Френеля $n = \sqrt{\epsilon} \rightarrow \frac{1}{z} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}}$	$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \varphi - n_2 \cos \psi}{n_1 \cos \varphi + n_2 \cos \psi}$	$r_{\perp} = \frac{z_2 \cos \varphi - z_1 \cos \psi}{z_2 \cos \varphi + z_1 \cos \psi}$
Коэффициент отражения при нормальном падении света на границу раздела	$r = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$	$r = \frac{z_2 - z_1}{z_2 + z_1}$
Условие отсутствия отражения	$n_1 = n_2$	$z_1 = z_2$
Закон Брюстера	$\operatorname{tg} \varphi = n$	$\operatorname{tg} \varphi = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \epsilon_2 \mu_1 - \epsilon_1 \mu_2}{\epsilon_1 \epsilon_2 \mu_2 - \epsilon_1 \mu_1}}$

Из табл.6.2 видно, что существенно изменяются условия отсутствия отражения на плоской границе раздела двух оптических сред и закон Д. Брюстера. Отражение фотонов под углом Д. Брюстера происходит при любых значениях диэлектрической и магнитной проницаемостей, но только для одной из двух возможных поляризаций падающего света.

Формулировка *принципа П. Ферма*, пригодная для распространения электромагнитной волны в произвольном материале, соответствует требованию экстремальности *эйконала* (суммарной длины *оптического пути*):

$$\delta L = \delta \int n dl = 0. \quad (6.32)$$

Интегрирование в *эйконале* (6.32) осуществляется по реальному пути распространения луча света, т.е. в *метаматериале* длина этого пути является отрицательной величиной. Это означает, что полная суммарная длина *оптического пути* может быть отрицательной или нулевой, но геометрический путь и время распространения света всегда положительны. Такая ситуация возникает в плоскопараллельной пластинке, изготовленной из *метаматериала* со значениями параметров  $\varepsilon = -1$ ,  $\mu = -1$  и  $n = -1$ . В отличие от обычного материала такая пластинка способна сфокусировать свет из точечного источника в точку за другой стороной пластины, т.е. она выступает в роли “собирающей” линзы (рис. 6.30). Из



**Рис. 6.30.** Распространение света в плоскопараллельной пластине из левостороннего материала.

рис. 6.30 видно, что сумма расстояний от источника света до пластины ( $Aa$ ) и от пластины до изображения ( $bB$ ) равна пути ( $ab$ ), который электромагнитная волна проходит внутри пластины. Таким свойством обладает любой путь распространения света, например,  $AcOdB$ . В силу того, что вне пластины коэффициент преломления  $n = +1$ , а внутри  $n = -1$ , то полная суммарная длина *оптического пути*

равна нулю (согласно формуле (6.32)) для любого пути распространения света при отличном от нуля времени распространения.

Явление переноса изображения предмета из пространства объектов в пространство изображений без искажений не свидетельствует о том, что плоскопараллельная пластинка является истинной собирающей линзой. Фокусировка точечного источника возможна только в том случае, когда он находится на расстоянии не более толщины пластины. Линзы, изготовленные из *метаматериала*, обладают противоположными качествами, чем линзы из обычного стекла (рис. 6.31).

Одними из важнейших характеристик *LHM* являются частотные зависимости диэлектрической  $\varepsilon(\omega)$  и магнитной  $\mu(\omega)$  проницаемостей,

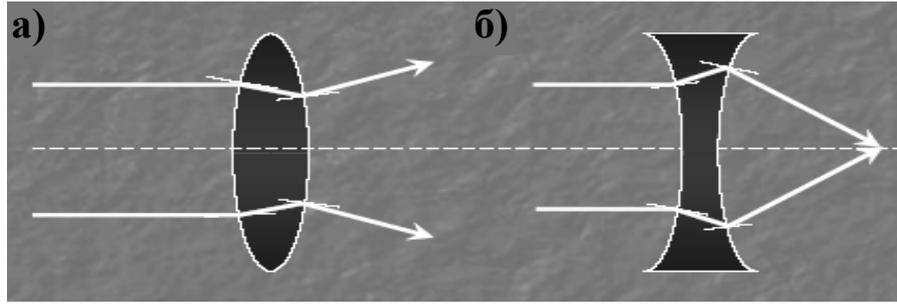


Рис. 6.31. Рассеивающая (а) и собирающая (б) металлинзы.

так как в случае отсутствия такой зависимости полная энергия вещества

$$W = \varepsilon \mathbf{E}^2 + \mu \mathbf{H}^2 \quad (6.33)$$

будет отрицательной величиной. При наличии частотной дисперсии формула (6.33) переписывается в виде:

$$W = \frac{\partial(\varepsilon \omega)}{\partial \omega} \mathbf{E}^2 + \frac{\partial(\mu \omega)}{\partial \omega} \mathbf{H}^2. \quad (6.34)$$

Если выбрать законы частотной дисперсии  $\varepsilon(\omega)$  и  $\mu(\omega)$  в достаточно общем виде

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{A_e^2}{\omega^2} \text{ и } \mu(\omega) = 1 - \frac{A_m^2}{\omega^2}, \quad (6.35)$$

то производные  $\frac{\partial(\varepsilon \omega)}{\partial \omega}$  и  $\frac{\partial(\mu \omega)}{\partial \omega}$  будут положительны. При выполнении условия

$$A_e^2 = A_m^2 = A^2 > \omega^2 \quad (6.36)$$

показатель преломления материала будет отрицательным, а фазовая

$$v_{ph} = \frac{c}{1 - (A/\omega)^2} \quad (6.37)$$

и групповая скорости

$$v_{gr} = \frac{c}{1 + (A/\omega)^2} \quad (6.38)$$

будут связаны соотношением

$$\frac{c}{v_{ph}} + \frac{c}{v_{gr}} = 2. \quad (6.39)$$

В оптических средах с поглощением электромагнитной энергии диэлектрическую  $\varepsilon$  и магнитную  $\mu$  проницаемости представляют комплексными величинами

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''; \quad \mu = \mu' + i\mu''. \quad (6.40)$$

При слабом затухании электромагнитной волны её волновой вектор равен

$$k = k' + ik'' = \sqrt{(\varepsilon' + i\varepsilon'')(\mu' + i\mu'')} \approx \sqrt{\varepsilon'\mu'} \left[ 1 + \frac{i}{2} \left( \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\mu''}{\mu'} \right) \right]. \quad (6.41)$$

Из равенства (6.41) следует, что смена знака у мнимых частей диэлектрической  $\varepsilon$  и магнитной  $\mu$  проницаемостей приводит к смене поглощения генерацией энергии в таком веществе, что наблюдается в квантовых усилителях. Такой переход может наблюдаться как в немагнитных, так и *метаматериалах*.

В отличие от фотонных кристаллов, для которых длина электромагнитной волны приблизительно совпадает с постоянной решётки, в *метаматериалах* длина волны значительно превышает постоянную периодически-пространственно структуры. В 2000 г. был создан композитный *метаматериал* из периодически расположенных в пространстве медных колечек (антенны магнитного поля) и медных стерженьков (антенны электрического поля) с размерами и расстояниями между ними значительно меньше длины волны. Прямые измерения угла преломления для призмы, изготовленной из этого композита, показали выполнение закона *В. Снеллиуса* (6.30) при отрицательном значении коэффициента преломления.

### *Контрольные вопросы*

1. Как называются *кванты продольных коллективных колебаний валентных электронов*?
2. Зависят ли свойства *плазмонов* от размерности материала?
3. Как *дифракция* изменяет оптические свойства нанобъектов?
4. Какие явления возникают при *фонон-плазмонном взаимодействии*?
5. Чем *фотонные кристаллы* отличаются от других материалов?
6. Как зависят *оптические свойства* от размера системы?
7. Какая структура называется *метаматериалом*?
8. Применима ли *зонная теория* к фотонным кристаллам?
9. Как изменяется *коэффициент пропускания* от глубины проникновения излучения в слоистый материал?
10. Подобны ли перемещения электронов и фотонов в *конденсированных средах*?
11. Какие явления и процессы наблюдаются при *слабом и сильном оптических конфаиментах*?
12. Какими свойствами обладают *метаматериалы*?



## Глава 7. Механические свойства наноматериалов



Развитие радио- и телекоммуникаций, создание компьютерной техники с малыми геометрическими размерами и энергопотреблением, освоение водного, воздушного и космического пространств привели к необходимости создания новых наноструктурных (ультрадисперсных) материалов (*наноматериалов*, рис. 7.1).



**Рис. 7.1.** Классификация ультрадисперсных материалов.

Ультрадисперсные материалы принято называть *материалами XXI века*. Эти материалы обладают широким спектром разнообразных и уникальных характеристик, поэтому область применения *наноматериалов* расширяется с каждым годом: от медико-биологических объектов до космических кораблей. *Наноматериалы* применяют в микро- и наноэлектронике; в защитных плёнках, поглощающих различные излучения; в износостойких покрытиях и конструкционных сталях; в мишенях из бериллия для лазерно-термоядерного синтеза; в таблетках тепловыделяющих элементов из оксида урана. *Материалами XXI века* являются функциональные материалы, композиты, металлы и сплавы для создания наноманитных устройств, полупроводниковые многослойные гетероструктуры, пористые и аморфные вещества, полимеры, материалы для

наноэлектроники, синтетические сверхтвёрдые материалы, жидкие гели, взвеси и т.д.

Для получения объёмных *ультрадисперсных макроматериалов* применяют контролируемую кристаллизацию аморфных систем, *компактирование* наноструктурированных порошков, плёночные технологии, интенсивную пластическую деформацию классических материалов и другие методы (рис. 7.2). Переход аморфного материала в нанокрис-

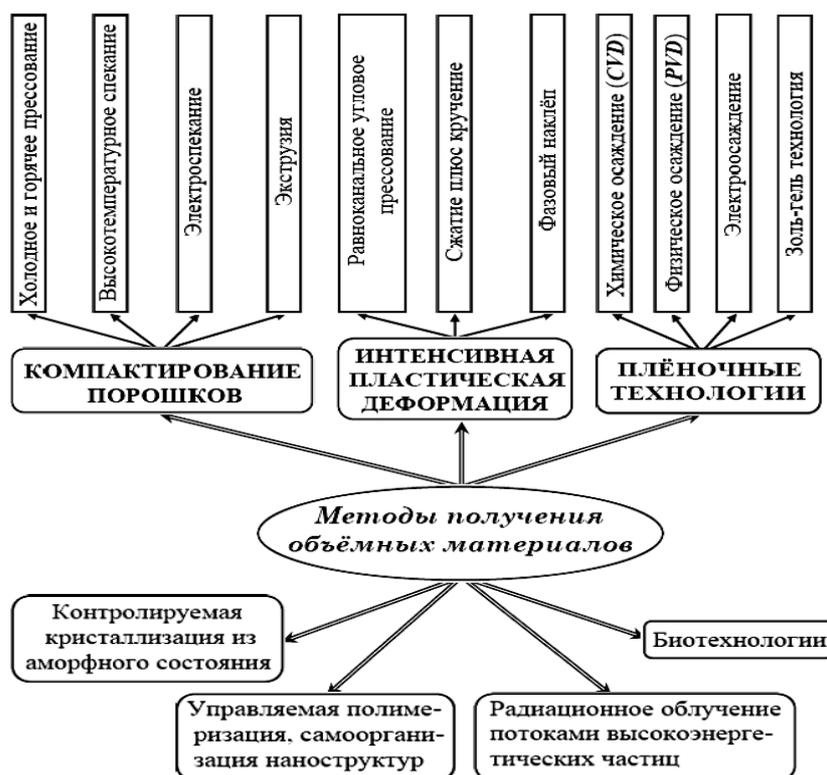


Рис. 7.2. Методы получения наноматериалов.

таллическое состояние происходит в процессе спекания нанопорошков при их термическом прессовании или экструзии. Достоинствами данного способа являются: регулирование размера кристаллов температурой процесса; возможность получения материалов различного назначения (сверхтвёрдые, магнитные, жаропрочные, износостойкие и т.п.); разнообразие применяемых основ для порошков (железо, алюминий, никель, кобальт и т.д.). Недостатком метода является более высокая вероятность возникновения микрокристаллического, нежели нанокристаллического состояния.

*Компактирование* ультрадисперсных порошков осуществляется методом испарения и осаждения атомов вещества на охлаждаемый вращающийся цилиндр в инертной (в основном, гелиевой) атмосфере (нанопорошок плохо поддаётся прессованию). Другой метод *компактиро-*

вания связан с прессованием порошков, полученных механическим измельчением и легированием (здесь возникает проблема получения заготовок с высокой плотностью). Применение термического *компактирования* приводит к увеличению плотности заготовки, однако сопровождается быстрым ростом зёрен (*кристаллитов*), разрушающим ультрадисперсное состояние. Наиболее перспективным методом получения *наноматериалов* является интенсивная пластическая деформация. Применение огромных деформаций приводит к формированию ультрамелкозернистых структур (кристаллитов с большеугловыми границами) и однородных наночастиц по всему объёму материала, что способствует стабилизации его свойств; к снижению механических повреждений и разрушений, несмотря на интенсивное деформирование.

Ультрамелкозернистое строение объёмных наноматериалов порождает необычность и уникальность их свойств. Уменьшение геометрических размеров зёрен приводит к снижению температуры плавления, изменению постоянной решётки (до *1,5...2 %*), повышению коррозионной стойкости, проявлению сверхупругости, *сверхпластичности*, эффектов памяти, низкой магнитной проницаемости и т.п. Некоторые фундаментальные свойства сплавов в различных структурных состояниях приведены в табл. 7.1.

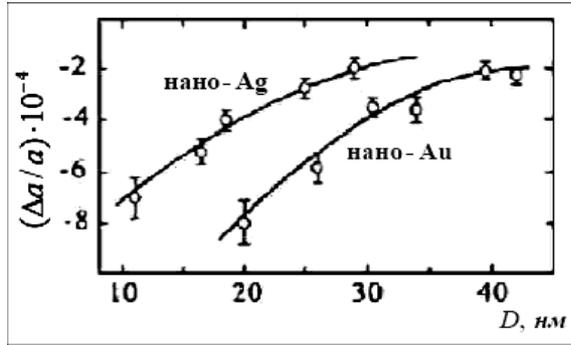
Таблица 7.1.

*Фундаментальные свойства материалов в аморфном (А), нанокристаллическом (НК) и крупнокристаллическом (КК) состояниях.*

Свойство	Материал	Состояние		
		А	НК	КК
<i>Магнит. проницаемость, <math>\mu</math></i>	<i>Fe - Cu - Nb - Si - B</i>	<i>2000</i>	<i>35000</i>	<i>500</i>
<i>Коэфф. диффузии, <math>m^2 / c</math></i>	<i>Медь в никеле</i>	—	$10^{-14}$	$10^{-20}$
<i>Предел растворимости (T = 293K)</i>	<i>Углерод в <math>\alpha</math>-Fe</i>	—	<i>1,2</i>	<i>0,06</i>
<i>Модуль Юнга, ГПа</i>	<i>Cu</i>	—	<i>115</i>	<i>128</i>
<i>Твёрдость, ГПа</i>	<i>Fe - Cu - Nb - Si - B</i>	<i>8</i>	<i>14</i>	—

Так, температура фазового перехода, в основном, определяется поверхностной энергией, которая выделяет более плотные упаковки частиц и делает их более предпочтительными при уменьшении размера зерна. Сочетание высокой поверхностной энергии с малым размером нано-

частицы приводит к возникновению сжимающих напряжений в объёме кристаллита, порождающих сдвиг фазовых равновесий под действием давления внутри зерна.



**Рис. 7.3.** Относительное изменение постоянной решётки  $\Delta a / a$  в зависимости от диаметра наночастиц серебра (*Ag*) и золота (*Au*).

Для целого ряда металлов и сплавов наблюдалось уменьшение параметра решётки (рис. 7.3), которое сопровождалось структурным преобразованием решётки (в частности, **ОЦК**-решётка преобразуется в **ГЦК**-решётку). Для каждого вещества существует свой критический размер  $r_c$  частицы, ниже которого термодинамически устойчивой становится другая фаза:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{3\Delta d - 2\sigma\chi_T}{3r_c}, \quad (7.1)$$

здесь  $\Delta d$  – среднее изменение межплоскостного расстояния, поверхностное натяжение  $\sigma$  связано с плотностью свободной поверхностной энергии  $\xi$  и площадью поверхности  $A$  соотношением

$$\sigma = \xi + \left( \frac{\partial \xi}{\partial A} \right)_T A, \quad (7.2)$$

$\chi_T$  – изотермическая сжимаемость. В табл. 7.2 показаны структурные фазовые преобразования, которые наблюдаются в оксидных системах и обусловлены размерным эффектом (структуры фаз: **М** – моноклинная; **Т** – тетрагональная; **С** – кубическая; **О** – орторомбическая).

**Таблица 7.2.**

*Влияние размеров зерна на структурные превращения в оксидах.*

Вещество	Фазовый переход	Структурное состояние	Критический размер, нм
$ZrO_2$	<b>М</b> – <b>Т</b>	Порошок	30
	<b>Т</b> – <b>С</b>	Порошок	20
$BaTiO_3$	<b>Т</b> – <b>С</b>	Порошок	100 – 120
	<b>Т</b> – <b>С</b>	Керамика	40 – 50
$PbTiO_3$	<b>Т</b> – <b>С</b>	Порошок	90 – 100
	<b>Т</b> – <b>С</b>	Керамика	8 – 12
$Y_2O_3$ ( $R_2O_3$ )	<b>О</b> – <b>С</b>	Порошок	8 – 10

Для многих металлов с ультрадисперсным зерном было обнару-

жено повышение удельного электросопротивления, теплоёмкости, увеличение коэффициентов термического расширения, уменьшение тепло- и температуропроводности, возрастание коэффициентов пограничной диффузии и самодиффузии. Например, удельное сопротивление  $\rho$  связано с размером зерна  $D$  соотношением:

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_{\infty}}\right) = -\frac{l_{\infty}}{D} \ln q, \quad (7.3)$$

здесь  $\rho_{\infty}$  – удельное электросопротивление крупнозернистого материала,  $l_{\infty}$  – длина свободного пробега электронов в идеальном кристалле,  $q$  – коэффициент рассеяния электронов на межзёрнных границах. Так как коэффициент  $q$  изменяется в пределах от  $0$  до  $1$ , то с уменьшением размера зерна  $D$  по формуле (7.3) удельное сопротивление материала будет расти.

Ультрадисперсные объёмные материалы обладают уникальными механическими свойствами. Образование наноструктур в сплавах и металлах приводит к высокопрочному состоянию в соответствии с соотношением *Е. Холла-Н. Петча*, которое определяет зависимость предела текучести  $\sigma$  от размера зерна  $D$ :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{D}}, \quad (7.4)$$

где  $\sigma_0$  – внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокаций,  $k$  – коэффициент пропорциональности. Экспериментальные данные показывают, что *наноматериалы* обладают значениями твёрдости в 2..5 раз выше, чем образцы с крупнозернистой структурой (рис. 7.4а, б).

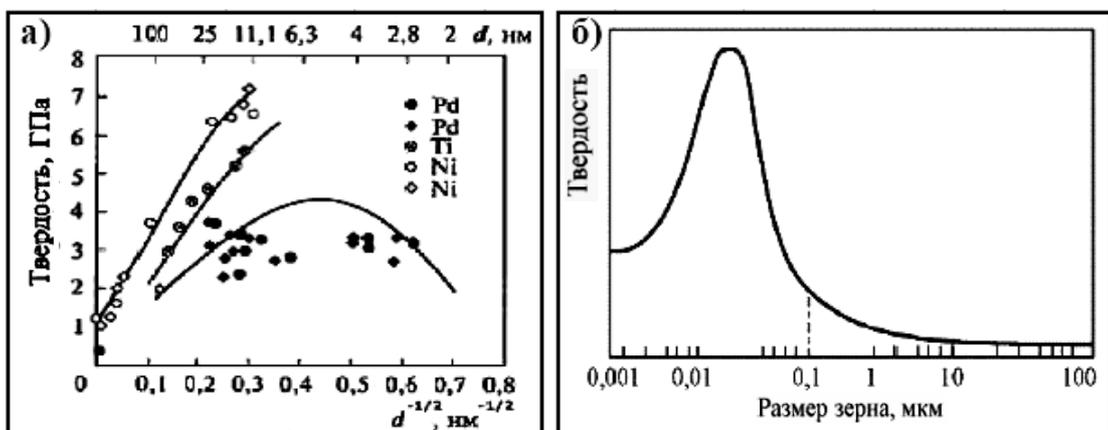


Рис. 7.4. Зависимость твёрдости различных образцов от размера зерна (а) и схема её изменения (б).

Формула *Е. Холла-Н. Петча* справедлива до критического размера (более  $10^{-6}$  м) зерна, при дальнейшем его уменьшении установлено снижение твёрдости (прочности) материала (рис. 7.4б). По-видимому, этот процесс связан с взаимным проскальзыванием зёрен по их границам (*ротационное разупрочнение*), которое не связано с поведением дислокаций. Отметим, что в *наноматериалах* с размером кристаллитов менее  $10$  нм дислокации отсутствуют, при этом зернограничная фаза имеет *аморфный* вид.

В *ультрадисперсных материалах* возможно проявление низкотемпературной и/или высокоскоростной *сверхпластичности*. Так нержавеющая сталь 12Х18Н10Т с размером зерна  $100$  нм после равноканального углового прессования при комнатной температуре имеет предел текучести  $1340$  МПа, что почти в  $6$  раз превышает его значение после термообработки (пластичность  $\delta \cong 27\%$ ). Прочность низкоуглеродистых малолегированных сталей с ультрадисперсным зерном в  $2...2,5$  раза выше, чем серийных материалов, причём сохраняются достаточно высокие значения пластичности и вязкости. При температуре  $t = 420$  °С растяжение никеля Ni с зёрнами размером  $35$  нм приводит к относительному удлинению образца до разрушения порядка  $1000$  %. При температуре  $t = 400$  °С для ультрадисперсного алюминиевого сплава Al-3%Mg-0,2%Se наблюдалась не только *сверхпластичность* (относительное удлинение  $2280$  %), но и повышенная износостойкость.

Зачастую размер зёрен в наноматериалах оказывается существенно меньше характерного размера *петли Франка-Рида*  $l$ , вычисляемого по формуле:

$$l = G \frac{b}{\tau_c}, \quad (7.5)$$

где  $G$  – модуль сдвига,  $b$  – модуль вектора *В. Бюргера*,  $\tau_c$  – критическое напряжение сдвига. При значениях  $G/\tau_c \cong 10^2...10^4$  и  $b \cong 0,2$  нм характерный размер петли  $l \cong 20...2000$  нм, что свидетельствует о подавленности процесса размножения дислокаций за счёт наличия микродефектов в материале.

В *ультрадисперсных материалах*, полученных методом *интенсивной пластической деформации*, важную роль играют зернограничные дислокации и дислокации несоответствия. По теоретическим оценкам характерный размер  $L_{теор.}$ , ниже которого уменьшается вероятность су-

ществования в гномоне подвижных дислокаций, равен  $L_{теор.} \cong 2...100 \text{ нм}$ . Экспериментальные исследования показывают, что роль дислокаций в пластической деформации *ультрадисперсного материала* невелика, так как дислокации образуют малоподвижные конфигурации. Они проявляются в малой пластичности наноматериалов в испытаниях на растяжение. Большую роль в формировании механических характеристик наноматериалов играют неравновесные границы зёрен, толщина которых  $h \cong 0,4...1 \text{ нм}$  при размере кристаллитов  $\sim 5...20 \text{ нм}$ . Атомная структура межкристаллитных границ зависит от взаимной ориентации соседних зёрен, типа межатомного взаимодействия и других факторов. Хаотичность ориентации зёрен приводит к образованию  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  границ с различным состоянием.

В настоящее время широкое распространение получили ультрадисперсные конструкционные и функциональные *керамики*: оксиды, нитриды, бориды, силициды и другие соединения химических элементов. Конструкционные керамики применяют для создания механически, химически и радиационно стойких изделий и конструкций. Функциональные керамики обладают специфическими электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами. Достоинствами керамик являются высокие значения эксплуатационной температуры, твёрдости, прочности, коррозионной стойкости и других физико-химических характеристик. К недостаткам керамики относят повышенную хрупкость и низкую пластичность при комнатной температуре. Конструкционная керамика широко используется при производстве износостойких инструментов (свёрл, фрез, прессов и т.д.) из карбидов и нитридов тугоплавких металлов (например, ванадия **V** или вольфрама **W**). Высокую стойкость в агрессивных средах, повышенную жаропрочность, износо- и термостойкость, устойчивость по отношению к радиационным излучениям демонстрируют керамики на основе оксидов циркония  $\text{ZrO}_2$ , алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , титана  $\text{TiO}_2$  и других.

Многослойные *композиты* с нанослоями получают с применением плёночных технологий. В частности, многослойный нанокompозит **Mo-W** толщиной  $50 \text{ мкм}$ , состоящий из чередующихся слоёв молибдена **Mo** и вольфрама **W** толщиной  $4 \text{ нм}$ , имеет твёрдость и прочность в  $15$  раз выше, чем аналогичные характеристики классических сплавов. Нанокompозиты (например, интерметаллиды **Ti-Al**) являются наиболее эффективными материалами для разработки и создания конструкций

для накопления и хранения водорода. Легирование интерметаллидов Ti-Al ниобием Nb приводит к образованию наноразмерных фаз состава  $Ti_2AlNb$  с орторомбической решёткой, которые увеличивают водородопоглощение в 5 раз.

При получении наноматериалов особое внимание уделяют их механическим свойствам. Например, для достижения требуемой прочности материала обычно варьируют его химический состав или изменяют его структуру. Высокой прочности наноматериала добиваются двумя противоположными способами: 1) получают материал в идеальном монокристаллическом состоянии; 2) увеличивают концентрацию дефектов структуры вплоть до появления аморфного или нанокристаллического состояния (рис. 7.5).



Рис. 7.5. Зависимость прочности макроматериала от концентрации дефектов структуры.

Перечислим некоторые способы повышения прочности материалов: деформационное упрочнение (наклёп); упрочнение при образовании твёрдого раствора; упорядочение (образование антифазных границ); создание мелкозернистой структуры; вынужденное старение (или выделение вторичных фаз); создание композитных материалов; создание остаточных *сжимающих* поверхностных напряжений; образование субструктур и сверхрешёток; существенное уменьшение или увеличение плотности дислокаций и т.д. Уменьшение плотности дислокаций пока реализовано только в нитевидных кристаллах (*усах*), прочность которых приближается к теоретическому пределу. Повышение прочности и предела текучести неизменно влечёт за собой повышение охрупчивания материала. Поэтому при создании нового материала пытаются получить оптимальное сочетание прочности и трещиностойкости.

## 7.1. Наноматериалы и их применение

Свойства *наноматериалов* определяются характером распределения, формой и химическим составом наноразмерных элементов, из которых они состоят, а также видом образующейся структуры (рис. 7.6). По форме образующих тот или иной наноматериал элементов они разде-

Характер распределения	кристаллитное			матричное
	состав кристаллитов и границ одинаковый	состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ	состав кристаллитов и границ различный	
Химический состав				кристаллиты распределены в матрице другого состава
Форма кристаллитов:				
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

Рис. 7.6. Типы структур наноматериалов.

ляются на *слоистые (пластинчатые)*, *равноосные (зернистые)* и *волоконистые (столбчатые)*. Толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна не должны быть менее **1 нм** и более **100 нм**. Структурный фактор позволяет выделить один класс *матричного* и три класса *кристаллитного* типов.

Класс *матричного типа* состоит из наноматериалов, в которые вкраплены наноразмерные частицы, волокна или слои. Они распределяются по основной матрице с другим химическим составом. Яркими представителями матричного типа наноматериалов являются дисперсно-упрочнённые сплавы. К *первому классу кристаллитного типа* относят *наноматериалы*, у которых химический состав кристаллитов и поверхностей раздела одинаковы (однофазные, гомогенные наноматериалы). Этот класс образуют чистые металлы с равноосной структурой и слоистые полимеры. Во *второй класс кристаллитного типа* входят материалы, у которых кристаллиты имеют различный, а границы – одинаковый химические составы. *Третий класс кристаллитного типа* образуют наноматериалы, у которых кристаллиты и границы имеют различающиеся

химические составы (гетерогенные наноматериалы).

Та или иная структура наноматериала приводит к изменению параметров поликристаллов. Наиболее резкие изменения физико-химических характеристик наблюдаются в диапазоне от **10** до **100 нм**. Они обусловлены фрактальным геометрическим строением кристаллитов, протеканием физических и химических процессов. Физико-химические процессы сопровождаются потоками различных величин, приводящих к тому, что доля частиц на поверхности раздела (толщина  $\sim 1$  нм) и в приповерхностном слое (толщина  $\sim 2...3$  нм, мезомир) резко возрастает по сравнению с числом частиц внутри (микромир) и вне (макромир) кристаллита. По сравнению с частицами, расположенными в объёме твёрдого тела, поверхностные атомы характеризуются ненасыщенностью связей. Это приводит к достаточно сильным искажениям кристаллической решётки вплоть до смены симметрии (например, решётка с ГЦК-упаковкой атомов может перейти в ОЦК-структуру). Кроме того, межзёренная граница является стоком бесконечной ёмкости для кристаллических дефектов (например, вакансий и дислокаций). Данный эффект приводит к очистке наноматериала более низкого уровня организации от дефектов структуры и нежелательных химических примесей, происходит существенное повышение прочности и твёрдости зёрен.

Неравновесность межзёренных границ, обусловленная наличием на границах большого числа разнообразных дефектов, приводит к далекодействующим упругим напряжениям. Они вызывают искажения кристаллической решётки наноматериала, смещения атомов и изменения межатомных расстояний. Эти процессы разрушают дальний порядок (возникает деформационный хаос), что является причиной существенного повышения микротвёрдости наноматериала.

*Гномоны* используются для создания высокопрочных и износостойких конструкционных материалов. Для этих сплавов предел текучести в **2,5...3** раза больше, чем у общепризнанных материалов. Ряд сплавов (например,  $Ni_3Al$ ) демонстрируют возрастание пластичности в **3...4** раза. Армированные фуллеренами, нанотрубками или нановолокнами композиционные материалы изучаются в качестве защитных средств индивидуального использования (бронежилеты). В силу того, что нанозёрна обладают повышенной износостойкостью, то сплавы с внедрёнными *гномонами* являются перспективными инструментальными сталями.

Металлические *нанопорошки* с включениями карбидов различного химического состава используют в качестве шлифующего и полиру-

ющего материала на конечных стадиях обработки диэлектриков и полупроводников. Смеси нанопорошков и стандартных металлических порошков применяют при производстве сталей и сплавов. Технология позволяет улучшить большинство механических характеристик, снизить пористость изделий, а также их себестоимость. Наноструктурные сплавы алюминия и титана обладают *сверхпластичностью*. Они могут использоваться для изготовления деталей и изделий сложной формы, а также в качестве соединительных слоёв при сварке разных материалов в твёрдом состоянии. В химическом производстве используют нанопорошки (удельная поверхность  $\sim 5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ ) в качестве катализаторов. Нанопорошки-катализаторы являются присадками к топливу для повышения *к.п.д.* работы тепловых двигателей или установок. Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей. Ультрадисперсные порошки используют для создания радиопоглощающих покрытий самолётов с применением маскировочной технологии, а также в разных видах взрывчатых веществ и зажигательных смесей.

Электролитическим осаждением сплава  $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$  на пористую подложку из оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) получают нанопроволоку диаметром **50 нм**, которую используют для создания устройств записи данных сверхвысокой плотности и квантовых магнитных дисков. Углеродные и другие *нановолокна* входят в состав боеприпасов (графитовой бомбы), предназначенных для вывода из строя энергосистем противника. “Ковровые” структуры из *нанопроволок* применяют при разработке сенсоров и элементов экранов высокого разрешения. Углеродные нанотрубки с различной хиральностью кристаллической решётки применяют для создания нанодиодов. При конструировании полевых транзисторов с наноразмерами применяют углеродные нанотрубки, размещаемые на поверхности окисленной кремниевой подложки. Металлические материалы с наноструктурой характеризуются повышенной твёрдостью и износостойкостью, что позволяет создавать сверхтвёрдые вещества на базе фуллеренов (например, сфероидных молекул  $\text{C}_{60}$ ) и фуллеритов (например,  $\text{Fe}_x\text{C}_{60}$ ), полинанокристаллические алмазы и алмазоподобные покрытия. Фуллерены и *гномоны* на их основе используются в изделиях полупроводниковой, оптической и фотоэлектрической техники. На основе композитных фуллереновых плёнок ( $\text{C}_{60}$  – CdTe с содержанием CdTe **15...20 мас. %**) получают регулярные структуры с заданными оптическими свойствами.

С помощью метода ионной имплантации получают наноконструкции “покрытие-переходный слой-подложка” из термодинамически не смешиваемых элементов, отличающихся высокой стойкостью и адгезией к внешним тепло-механическим воздействиям. Например, плёнки золота на кремниевых подложках со структурой поверхности в виде набора атомно-гладких сфероидальных сегментов применяются в электронно-оптических изделиях. Перспективными полупроводниковыми материалами являются эпитаксиальные слои нитрида галлия на различных подложках (например, сапфировой).

## 7.2. Трещины

Диффузионная сегрегация вакансий на межкристаллитных границах сопровождается образованием полостей. При достижении определённого размера они называются *трещинами* – области пространства с частично (*вершина трещины*) или полностью разрушенными (*берега трещины*) межатомными связями. При образовании *трещины* образуется акустическая волна, воспринимаемая как треск (отсюда и возникло название “*трещина*”). Скорость распространения акустических фононов в различных материалах достигает  $0,2...0,3$  скорости звука в этих средах. Различают транс- (разрушение зерна) и интеркристаллитные (перемещение *трещины* по границам зёрен) *трещины*, определяемые 3 типами, проиллюстрированными на рис. 7.7.

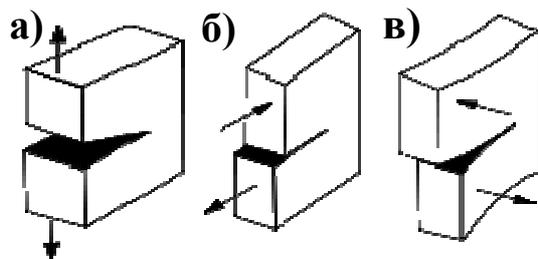


Рис. 7.7. Типы трещин: отрыва (а); сдвига (б); среза (в) (  $\rightarrow$  – приложенные напряжения).

В идеально-хрупких телах развитие неустойчивых (по отношению к их росту) *трещин* при некоторой пороговой нагрузке вызывает необратимый процесс разрушения материала. При наличии запаса пластичности наблюдается этап достаточно медленного увеличения длины и ширины *трещины*, который предшествует этапу её катастрофического роста. Такие *трещины* рассматривают как локальные неустойчивости в образце при деформации или нарушении связности. В неупругих материалах процессы деформации и разрушения происходят в некотором чётко ограниченном диапазоне: от начала движения *трещины* (квазистатический режим роста полости) до начала катастрофического роста.

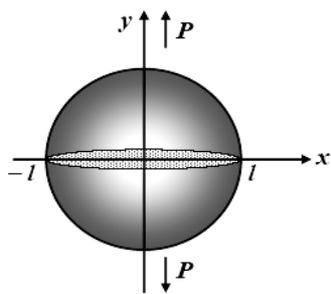


Рис. 7.8. Схема эволюции трещины.

В ранних теориях (С.Е. Inglis (1913), а также Н.И. Мухелишвили (1919)) трещина имитировалась тонким разрезом в виде эллиптической полости, расположенной в упругом теле, находящемся под действием растягивающих нагрузок (рис. 7.8). К недостаткам модели относятся: существование трещины при сколь угодно малых нагрузках, вершина трещины остаётся закруглённой, напряжения и деформации вблизи вершины остаются бесконечными при любых конечных

нагрузках и размерах эллиптического разреза. Для устранения указанных недостатков были учтены силы молекулярного сцепления и сопротивляемость материала разрыву (А.А. Griffith (1920)). Когезионная модель А. Гриффитса (когезия, от лат. “cohaesus” – сцепленный, связанный) учитывает межчастичные взаимодействия, наличие водородной и других химических связей. Когезионные силы резко убывают с увеличением расстояния между взаимодействующими частицами и наиболее сильны в конденсированных средах, так как в них расстояния между атомами (молекулами) соизмеримы с размерами самих частиц. Энергия когезии практически соответствует энергии сублимации частицы с поверхности кристалла или испарения из жидкости.

В теории А. Гриффитса (с учётом результатов модели Е. Орована) рост трещины происходит при превышении растягивающими напряжениями  $P$  (рис. 7.9) критического значения

$$P_0 = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi l(1-\eta^2)}}, \quad (7.6)$$

где  $E$  – модуль Т. Юнга,  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $l$  – половина длины трещины,  $\eta$  – коэффициент С. Пуассона. Экспериментальные исследования подтвердили правильность критерия А. Гриффитса:

$$P_0 \cdot \sqrt{l} = const. \quad (7.7)$$

В качестве примера рассмотрим влияние устойчивых равновесных трещин на хрупкое разрушение материала. Если поле растягивающих напряжений однородно и берега трещины ненагружены, то свободная энергия тела при равновесии максимальна, что отвечает неустойчивому равновесию. Признаком неустойчивости равновесия является зависимость критического напряжения (7.6) от полудлины трещины. Изменение  $l$  в сторону возрастания приводит к уменьшению величины  $P_0$  и ускоренному росту трещины. Увеличение размеров трещины не тормо-

зится упругой релаксацией материала и вызывает его разрыв по первоначальному разрезу. Если приложенная нагрузка ослабевает по мере удаления от *берегов трещины*, то возможно снижение растягивающих напряжений до уровня значений, меньших чем (7.6), и торможение роста *трещины* (появление равновесных состояний, которым отвечает минимум свободной энергии).

Рост *трещины* определяется процессами, протекающими в окрестности её вершины, где существенную роль играют когезионные силы. Действие указанных сил сводится к взаимодействию *берегов трещины*, они стремятся их сомкнуть и закрыть *трещину*. Поэтому *вершина трещины* будет незакруглённой, а её профиль таким, каким он изображён на рис. 7.9. “Склеенный” вид

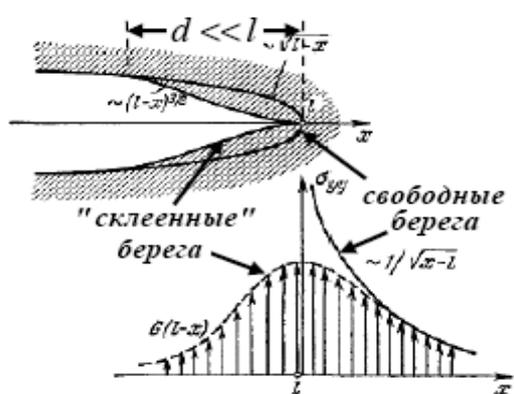


Рис. 7.9. Вид профиля трещины в окрестности её вершины.

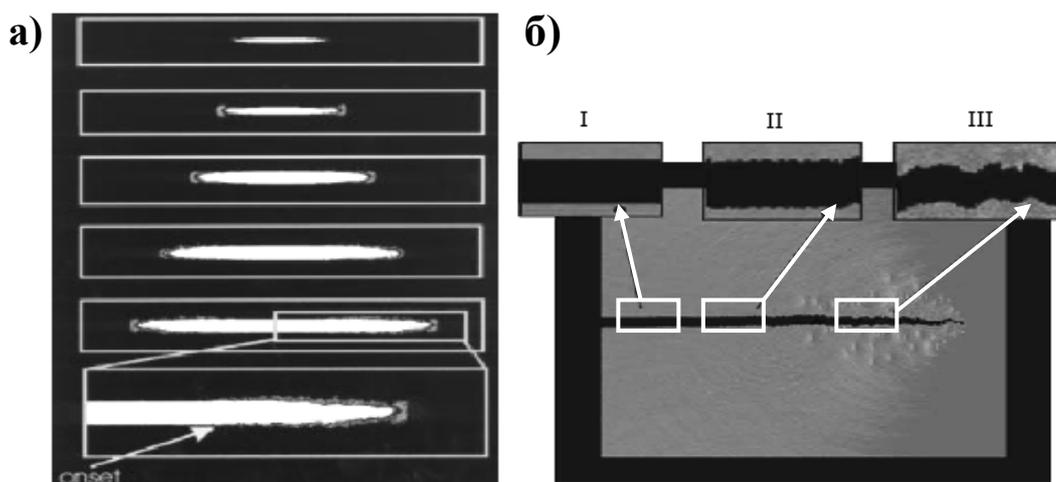
“Склеенный” вид вершины отвечает конечным значениям напряжений и деформаций у краёв *трещины*. Совершаемая когезионными силами работа превращается в упругую энергию тела. Дополнительная деформация тела, производимая силами сцепления, малозначительна на большей части поверхности *трещины*, но приобретает существенное значение в малой окрестности ( $\sim d \ll l$ ) *вершины трещины*, где она меняет форму профиля и распределение напряжений.

Прочность объёмного материала определяется процессами, которые протекают на нижней границе макромира ( $0,1 \dots 10$  мкм), эволюционные уравнения движения на котором содержат интегральные характеристики нижерасположенных микро-, нано- и электронного уровней. Исследования упругой деформации и разрушения нанокристаллов с использованием компьютерного моделирования и методов молекулярной динамики показали ряд особенностей: возникновение зон хаотических смещений частиц, характерных для вязкого течения материала; испарение отдельных атомов из зоны вязкого течения материала с её последующим разрыхлением; при снижении температуры образца до значения  $(0,15 \dots 0,20) \cdot T_{пл}$  отсутствует переход от вязкого течения к хрупкому разрушению, наблюдаемому в объёмных материалах; зависимость механизма деформации и разрушения от ориентации кристалла относительно вектора действующей нагрузки (*ориентационный эффект*).

При растяжении цилиндрического образца хрома Cr длиной  $4...5$  нм, поперечником  $2...2,5$  нм вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  основным механизмом деформации является *переориентация* плоскостей  $(100) \rightarrow (110)$ , причём происходит разворот поперечного сечения на  $45^\circ$ . В этом случае разрушающая *трещина* возникает на границе двух ориентаций, в месте, где концентрация напряжений максимальна. При растяжении цилиндра вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  рост напряжений приводит к пластическим сдвигам по различным направлениям, в результате чего возникают межкристаллитные границы с их последующей перестройкой (*эффект фрагментации*).

Напряжения концентрируются на стыках зёрен, где и возникают разрушающие *трещины*. Наиболее *неблагоприятным* для формоизменения оказывается растяжение вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , так как происходит хрупкое разрушение в силу накопления нарушений кристаллической структуры в локализованной области. В данной области образуются значительные пустоты, затрудняющие пластические деформации (вне пределов этой зоны кристаллическая структура образца сохраняется неизменной).

Мультимасштабная имитация зарождения и эволюции *трещин* включает согласование методов конечных элементов, молекулярной динамики и квантовомеханической модели сильной связи. Её разработка позволила изучить динамику распространения *трещины*, возникновение волн напряжений и неустойчивости при росте *трещины*. На рис. 7.10а изображён рост трещины в кремнии, а на рис. 7.10б – в **2D**-мерном кристалле Дж. Леннард-Джонса. Согласно *континуальной теории Г.И. Баренблатта*, скорость продвижения  $V$  *трещины А. Гриффитса* увеличивается от нуля до предельной скорости  $V_p$  ( $V_p$  – *скорость Дж. Рэлея* или скорость распространения звука по поверхностям *трещины*), *берега трещины* остаются зеркально симметричными и гладкими. Численный эксперимент показал, что при скорости  $V \geq V_p/3$  *берега трещины* становятся асимметричными, теряют гладкость и приобретают шероховатость, а при скорости  $V \geq 2V_p/3$  *трещина* теряет устойчивость, начинает осциллировать, двигается зигзагообразно, оставляя после себя рваные края. В области динамической неустойчивости при определённых условиях нагружения скорость *трещины* может превысить *скорость Дж. Рэлея*.



**Рис. 7.10.** Стадии развития трещины в кремнии (а) и в  $2D$ -мерном кристалле Леннард-Джонса (б): I – равномерное продвижение, зеркальные берега; II – лёгкая неравномерность, шероховатые края; III – нестабильность, рублёные поверхности.

По результатам компьютерных экспериментов было установлено, что предел прочности нанобразцов на  $2 \dots 3$  порядка превышает прочность объёмных материалов. Механические характеристики нанопиллеров отвечают свойствам нитевидных (*усов*) и бездислокационных кристаллов. Полученные данные о поведении *трещин* позволяют разработать нанотехнологии по изменению структуры ультрадисперсных материалов с целью предотвращения их охрупчивания в широких интервалах служебных характеристик.

### 7.3. Дефекты, прочность и пластичность

Способы получения наноматериалов сопровождаются возникновением псевдокристаллов, дефектная подсистема которых состоит из ламелей, трещин и пор (рис. 7.11). Трещины и поры на поверхностях раздела способствуют снижению прочности и пластичности кристаллитов. Визуализация картины разрушения продемонстрировала локализацию нанотрещин на межкристаллитных границах. Нанотрещины играют пластифицирующую роль, снижая межзёрненное трение (зернограничное микропроскальзывание) и облегчая эмиссию дислокаций.

Транскристаллитный тип разрушения в наноматериалах не реализуется в связи с тем, что размер кристаллитов гораздо меньше разме-

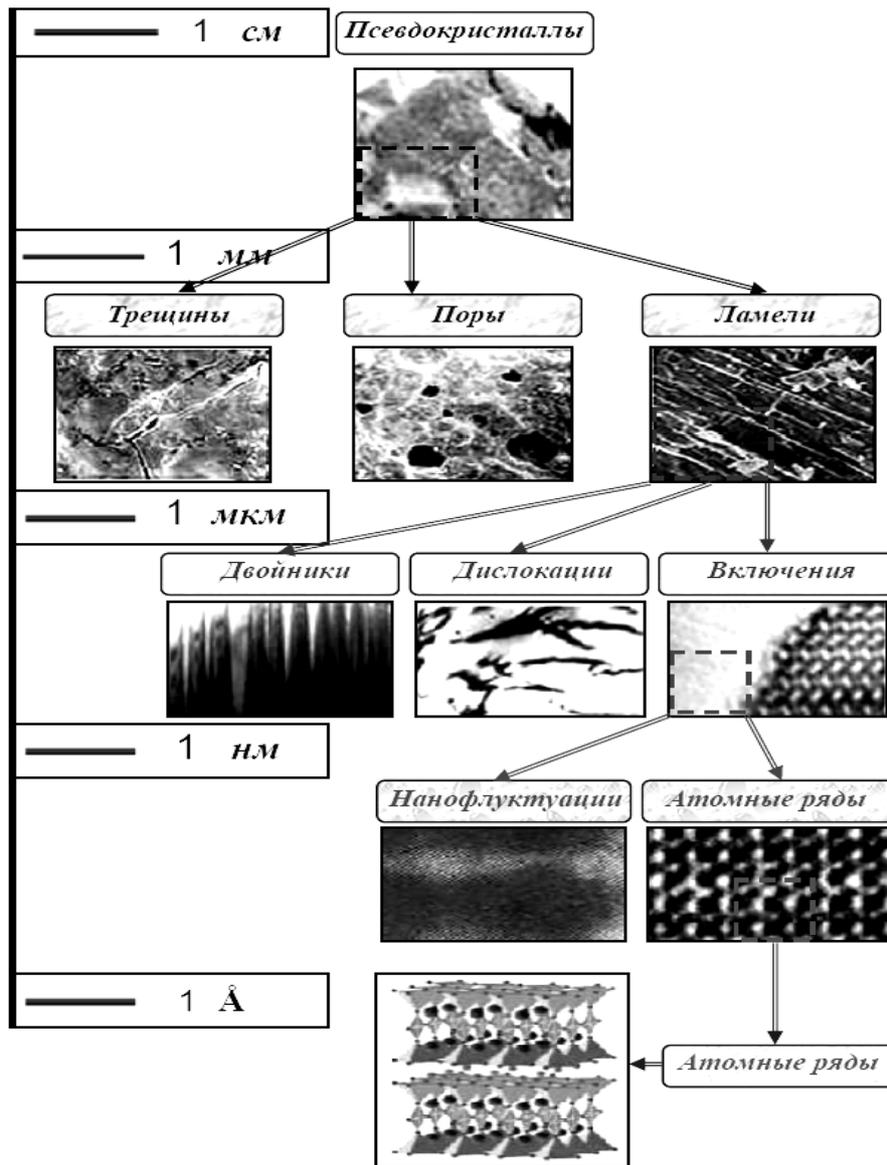


Рис. 7.11. Дефекты структуры наноматериала.

ра зародыша трещины  $A$ . Гриффитса с критической длиной

$$L_G \sim \frac{2E\gamma^*}{\pi\sigma_f^2}, \quad (7.8)$$

где  $E$  – модуль  $T$ . Юнга,  $\gamma^*$  – эффективная энергия разрушения,  $\sigma_f$  – разрушающее напряжение растяжения. Оценка длины (7.8) для металлов ( $E = 100 \dots 200$  ГПа,  $\gamma^* \sim 10$  Дж  $\cdot$  м $^{-2}$ ,  $\sigma_f = 200 \dots 400$  МПа) и тугоплавких соединений ( $E = 400 \dots 500$  ГПа,  $\gamma^* \sim 15$  Дж  $\cdot$  м $^{-2}$ ,  $\sigma_f = 400 \dots 600$  МПа) приводит к величине порядка  $L_G \approx 10$  мкм. Экспериментальное изучение изломов наноматериалов указывает на интеркристаллитный характер разрушения (рис. 7.12). Переход от интеркристаллитного к транс-

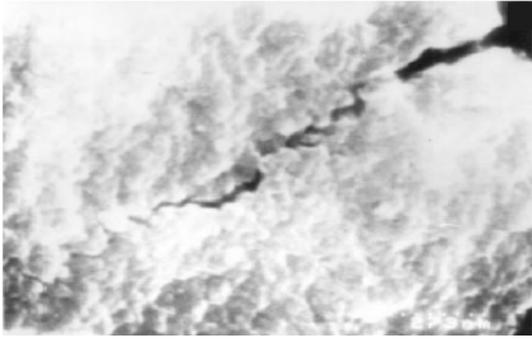


Рис. 7.12. Интеркристаллитная трещина в нитриде титана.

кристаллитному излому осуществляется при увеличении размера *гномона* с  $50 \text{ нм}$  до  $2 \text{ мкм}$  (совпадает по порядку величины с критической длиной трещины А. Гриффитса).

Разрушение наноматериала по межзёренным границам определяется также наличием нано- и микропор на поверхностях раздела. Их присутствие обусловлено технологией получения материала, рождением пор в приграничных областях при деформации и диффузионной эволюцией вакансионной подсистемы из-за неравновесности межкристаллитных границ (эффект Я.И. Френкеля: образование и разбухание пор различных размеров).

При интенсивной пластической деформации могут возникать *дисклинационные диполи* (рис. 7.13) в результате зернограничного проскальзывания из-за разориентации межкристаллитных границ. В связи с наличием локальных упругих напряжений *диполи* способны инициировать рождение нанотрещин. При сдвиговом напряжении  $1 \text{ ГПа}$ , угле разворота *дисклинации*  $\omega > 40^\circ$  и плече *дисклинации*  $p > 2 \text{ нм}$  образование нанотрещин может не требовать энергетического барьера. Уменьшение размера зерна сопровождается увеличением напряжения разрушения, длины трещин и скорости их роста. Это означает, что усталостные характеристики наноматериала снижаются за счёт более активного развития и слияния трещин и пор.

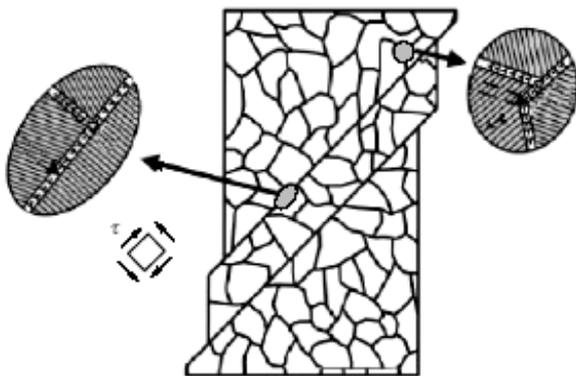


Рис. 7.13. Дисклинационный диполь.

Ламели (см. рис. 7.11) формируются особенностями структуры в виде *двойников*, *дислокаций* и *включений*. *Двойники* являются планарными дефектами в отличие от линейных (например, *дислокации*) и точечных (например, *вакансии*) дефектов (рис. 7.14). *Двойники* ростового (возникают при кристаллизации металлов и сплавов) и деформационного (образуются при прессовании или интенсивной пластической деформации) происхождения чаще всего образуются в металлах и сплавах с

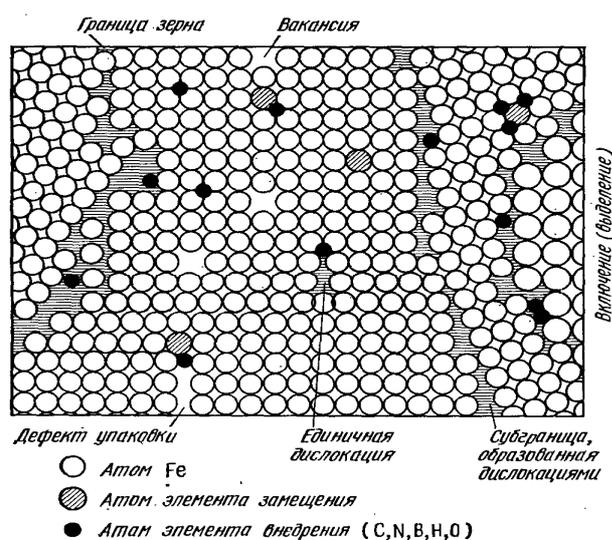


Рис. 7.14. Дефекты кристаллического строения железа Fe.

В соседних зёрнах кристаллические решётки имеют разную ориентацию, между кристаллитами возникает переходная область толщиной  $1...5$  нм. В этой области нарушена правильность расположения атомов, наблюдаются скопления дислокаций и повышенная концентрация примесей. Граница между кристаллитами называется *большеуголой* (рис. 7.15), если соответственные кристаллографические направления в соседних кристаллитах образуют углы  $\alpha$  в десятки градусов. Если угол разориентации границ не превышает  $5^\circ$ , то границы называются *малоуголовыми*.

*Включения* (нитриды, оксиды, бориды и др.) зачастую являются нестехиометрическими соединениями с присутствием в них структурных вакансий. *Вакансией* (рис. 7.16) называется пустой узел кристаллической решётки.

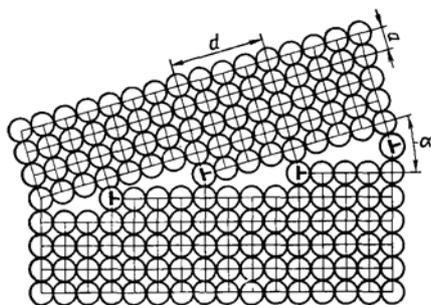


Рис. 7.15. Большеуголовая граница.

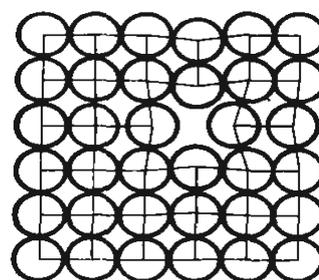


Рис. 7.16. Вакансия.

*Вакансии* появляются в кристаллах из-за тепловых колебаний частиц при любой температуре выше абсолютного нуля. Например, при температуре  $20...25^\circ\text{C}$  в меди Cu содержится  $10^{-13}$  ат. % вакансий,

вблизи точки плавления – порядка  $0,01 \text{ ат.}\%$  (одна вакансия на  $10000$  частиц). При резком охлаждении, интенсивной пластической деформации и облучении нейтронами в кристалле возникают неравновесные *вакансии*. С течением времени избыток *вакансий* поглощается свободными поверхностями кристалла, порами, границами зёрен и другими стоками *вакансий*.

Достижение равновесной концентрации *вакансий* происходит в результате протекания необратимых явлений, связанных с диффузионным или тепловым перемещением частиц. Рост температуры увеличивает концентрацию и подвижность *вакансий*, поэтому *вакансии* значительно ускоряют диффузию частиц, образуя при определённых условиях вакансионные каналы, улучшают спекание порошков и т.д. В ионных и ковалентных кристаллах *вакансии* могут переносить электрический заряд, присоединяя к себе электрон или дырку. Электронейтральность вещества сохраняется за счёт образования пар *вакансия-ион* и *вакансия-катион*. *Вакансии* оказывают влияние на перемещение дислокаций и иных дефектов в твёрдом теле, но в нанобъектах размером не более  $10 \text{ нм}$  их роль малозначительна.

Роль *дислокаций* (рис. 7.17), как основных носителей пластической деформации, исследуется по трём направлениям: экспериментальное изучение с помощью сканирующей и просвечивающей микроскопии; теоретическое моделирование дислокаций в *гномонах*; компьютерное моделирование (в основном, методом молекулярной динамики) процессов пластической деформации.

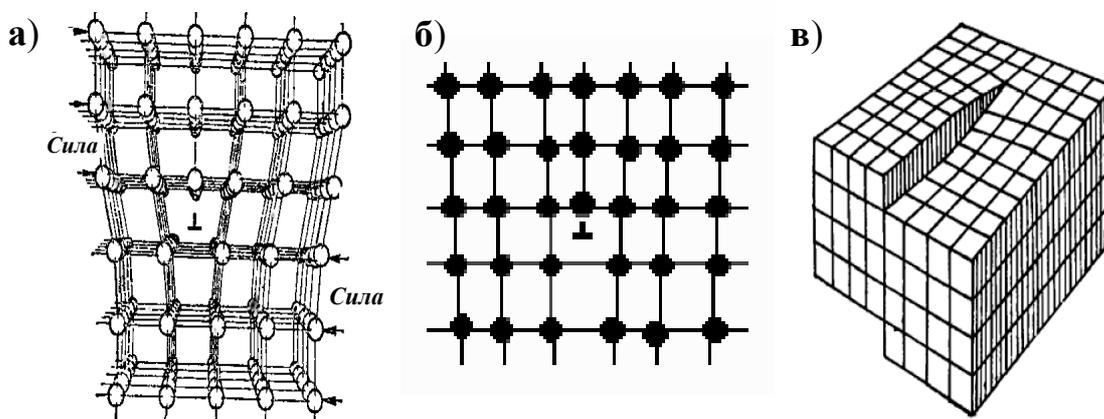
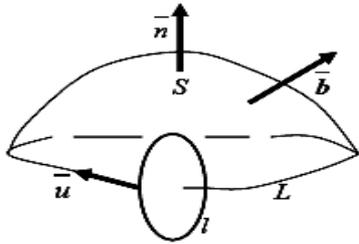


Рис. 7.17. Дислокация (а) и её виды: краевая (б) и винтовая (в).

Известно, что вокруг *дислокации* кристаллическая решётка уп-

руго искажена, а мерой этого искажения служит *вектор В. Бюргерса*. При смещении на *вектор В. Бюргерса* в одних областях тела возникнут полости, а в других областях – перекрытие участков тела. Заполним полости веществом, которое уберём из области перекрытия, и удалим деформирующие силы. В результате описанных действий около контура  $L$ , на который опирается поверхность  $S$  с нормальным вектором  $\mathbf{n}$ , возникает поле смещений  $\mathbf{u}$ , а, следовательно, поле упругих деформаций



**Рис. 7.18.** Дислокация общего вида.

(рис. 7.18). Линия  $L$ , вблизи которой наблюдается поле упругих деформаций, называется *линией дислокации* или *дислокацией*. Из приведенного способа образования линии дислокации видно, что при восстановлении контакта между разрезанными участками среды вдоль линии дислокации возникает линейная особенность поля смещений  $\mathbf{u}$ . Она состоит в том, что при обходе по любому малому замкнутому контуру  $l$ , который пересекает дислокация  $L$ , вектор смещения  $\mathbf{u}$  получает постоянное приращение равное вектору *В. Бюргерса*  $\mathbf{b}$ .

Эта особенность математически отображается равенством:

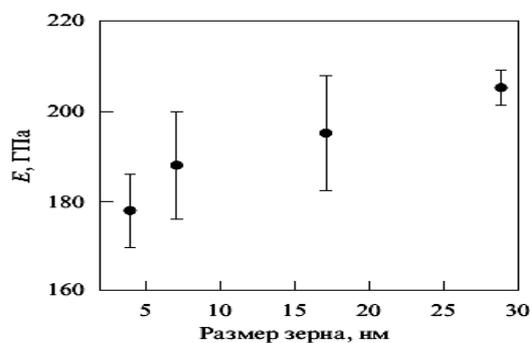
$$\oint_l d\mathbf{u} = \mathbf{b}. \quad (7.9)$$

У краевой дислокации вектор *В. Бюргерса* равен постоянной решётки и перпендикулярен линии дислокации, а у винтовой дислокации – параллелен ей. Плотность линий дислокации определяется как суммарная длина всех дислокаций в единице объёма. В полупроводниковых кристаллах она равна  $10^4 \dots 10^5 \text{ см}^{-2}$ , а у металлов, прошедших термический отжиг –  $10^6 \dots 10^8 \text{ см}^{-2}$ . При холодном пластическом деформировании плотность дислокаций возрастает и принимает значения из интервала  $10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Дальнейшее увеличение плотности дислокаций вызывает появление трещин и разрушение металла или сплава. Наличие в материале дислокаций облегчает протекание фазовых превращений, ускоряет рекристаллизацию, диффузионные и другие необратимые процессы. Вблизи дислокаций скапливаются примеси, образуя вокруг них *атмосферу А. Котрелла*, которая снижает подвижность дислокаций и способствует повышению прочности материала.

Управлять пластичностью наноматериала можно путём регулирования энергии дефектов упаковки, которая определяет вероятность образования частичных дислокаций и двойников. При достаточно малой

энергии дефектов упаковки наблюдаются высокие значения прочности и пластичности, а также значительная дислокационно-двойниковая активность в металлах с *ГЦК*-решёткой.

Противодействие материала изменениям его первоначального состояния при воздействии внешних нагрузок проявляется в виде упругих свойств. Одним из количественных параметров, характеризующих упругость наноматериала, является *модуль Т. Юнга*.



**Рис. 7.19.** Модуль Юнга системы *Ni-2 масс.% P* в зависимости от размера зерна.

Величина *модуля Юнга* зависит как от размера зерна, так и от его геометрического строения (понижение размера кристаллита до **30...55 нм** приводит к значительному понижению *модуля Юнга* (рис. 7.19) до значения, составляющего **0,6...0,8** от его значения для крупнокристаллического образца).

Например, для границ кристаллитов ультрадисперсного никеля оценка *модуля Юнга* приводит к значению **184 ГПа**, для тройных стыков — **143 ГПа**, а для тела зерна — **204 ГПа** (для крупнокристаллического никеля *модуль Т. Юнга* равен **207 ГПа**). При превышении внешними нагрузками некоторого порогового уровня материал испытывает большие деформации (*сверхпластичность*) до разрушения. Изучение низкотемпературной прочности нанокристаллов разных металлов с размером зерна из интервала **50...500 нм** показало, что прочность слабо зависит от температуры в области низких температур, затем уменьшается с повышением температуры. Кроме того, низкотемпературная прочность задаётся видом деформации, которой был подвержен материал.

На рис. 7.20 показан переход от ограниченной пластичности к *сверхпластичности* в наноникеле Ni при температуре **330 °C**. В области высоких температур на пластичность наноматериала оказывают влияние сегрегация примесей на межзёренных поверхностях; образование химических соединений, облегчающих межзёренное проскальзывание; граничная и объёмная диффузия, и другие процессы. В частности, энергии активации объёмной и граничной самодиффузии в никеле составляют величины порядка **280 кДж/моль** и **60 кДж/моль**, соответственно, а энергия активации ползучести наноникеля равна **120 кДж/моль**, что указывает на существенный вклад зернограничной диффузии в деформа-

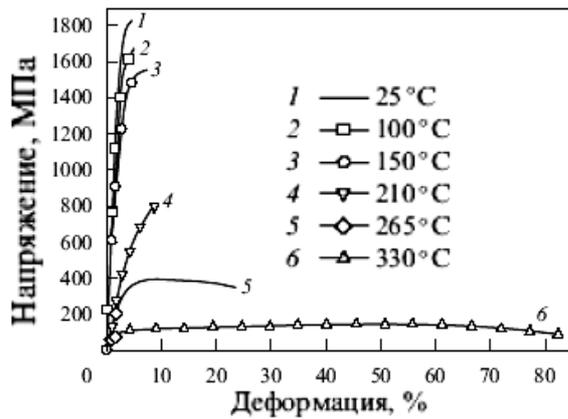


Рис. 7.20. Диаграмма деформаций в наноникеле.

тичности.

цию наноматериалов при высоких температурах. Большие деформационные характеристики наблюдаются при скорости деформации порядка  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и размере зерна в материале не более  $10 \text{ мкм}$ . Помимо уменьшения размера зерна материала необходимо обеспечить сдвиги по границам зёрен и накопление сдвигов в тройных стыках, что определяется диффузией по границам зёрен. В табл. 7.3 показаны основные упругие свойства в условиях сверхпластичности.

Таблица 7.3.

Параметры сверхпластичности наноматериалов.

Объект	Размер зерна, нм	Температура, °С	Напряжение, МПа	Максимальная деформация, %	Скорость деформации, $\text{с}^{-1}$
Ni	20	350	~ 400	300	$10^{-3}$
Ni	65	450	–	550	$2 \cdot 10^{-3}$
Al-1420*	100	250	150	350	$10^{-1}$
Al-1420	700...800	400	–	1620	$10^{-2}$
Al-7034**	300	400	~ 10	1090	$10^{-2}$
Ni <sub>3</sub> Al	50	650	1500	375	$10^{-3}$
ZrO <sub>2</sub> (3Y) + + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~ 100	1300...1450	10...100	–	$10^{-4} \dots 10^{-2}$
ZrO <sub>2</sub> (3Y) + + 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + 30% MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	280...450	1500...1650	–	390...2500	$10^{-2} \dots 1$
Ni- - 22,6% Co	20	500	–	279	$5 \cdot 10^{-3}$
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	68	1450...1600	100...400	50	$10^{-5} \dots 10^{-3}$
Mg-ZK60***	800	200	–	1310	$2 \cdot 10^{-4}$
Ti-6% Al-4% V	100...600	500...800	–	360...516	$10^{-2}$
* Al-5,5% Mg-2,2% Li-0,12% Zr					
** Al-11,5% Zn-2,5% Mg-0,9% Cu-0,2% Zr					
*** Mg-5,5% Zn-0,5% Zr					

Из табл. 7.3 видно, что гомогенное деформирование в безкавитационном (без возникновения пор и полостей) режиме должно осуществляться при довольно низких значениях температуры, напряжения и скорости деформации  $\geq 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . *Сверхпластичная* обработка наноматериала сопровождается динамической рекристаллизацией, приводящей к росту размеров кристаллитов и ухудшению параметров *сверхпластичности*. Снижение температуры появления *сверхпластичности* сопровождается увеличением напряжения течения и отсутствием дислокационной активности.

#### 7.4. Динамика дислокаций

Динамические эффекты в кристаллах наблюдаются при измерении подвижности одиночных *дислокаций*, при исследовании внутреннего трения и взаимодействия *дислокаций* с ультразвуковыми волнами, на начальной стадии ползучести (особенно в области низких температур) и при высокоскоростном деформировании, ударных нагрузках и сварке взрывом. Открытие магнитоэластического эффекта вызвало повышенный интерес к влиянию магнитного поля на динамику *дислокаций* в немагнитных материалах. Не менее важным вопросом является тормозящее воздействие дефектов (в том числе и неподвижных дислокационных петель и диполей) на движущуюся *дислокацию*.

Дефекты в кристалле создают потенциальный рельеф, определяющий скорость перемещения *краевой дислокации*. Область скоростей движения можно разделить на две части: 1) термоактивированное перемещение происходит путём преодоления локальных барьеров за счёт поглощения *краевой дислокацией* тепловых флуктуаций; 2) динамическое скольжение, при котором кинетическая энергия *краевой дислокации* превышает её энергию взаимодействия с локальными дефектами. В последнем случае скорость движения  $v$  *дислокации* должна удовлетворять неравенству  $v \geq 10^{-2} c$  ( $c$  – скорость распространения поперечных звуковых волн в данном материале). Отметим, что динамические механизмы диссипации могут оказывать существенное влияние и в случае термоактивированного перемещения.

Пусть две бесконечные *краевые дислокации* находятся в поле точечных дефектов, случайным образом распределённых в объёме кристалла, и начинают скольжение под действием постоянного внешнего на-

пряжения  $\sigma_0$ . Декартову систему координат выберем так, чтобы дислокации были параллельны оси аппликат ( $Oz$ ) с векторами  $B$  Бюргера  $b_i$ , направленными вдоль оси абсцисс ( $Ox$ ). Дислокации перемещаются в положительном направлении оси  $Ox$  с постоянной скоростью  $v$  (рис. 7.21). Пусть дислокация 1 скользит в плоскости  $y = 0$  ( $xOz$ ), а дислокация 2 – в параллельной плоскости  $y = a$ , которая находится на расстоянии  $a$  от плоскости  $xOz$ . Во время движения обе дислокации располагаются в плоскости  $x = vt$ , которая перпендикулярна обеим плоскостям скольжения. Положение дислокаций определяется функциями

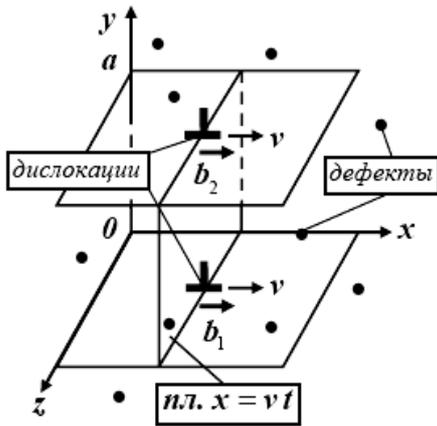


Рис. 7.21. Движение двух параллельных краевых дислокаций в поле случайно распределённых дефектов.

где  $w_1(y=0, z, t)$  и  $w_2(y=a, z, t)$  – случайные функции, среднее значение которых по ансамблю дефектов и расположению элементов дислокаций равно нулю.

$$X_1(y=0, z, t) = vt + w_1(y=0, z, t), \quad (7.10)$$

$$X_2(y=a, z, t) = vt + w_2(y=a, z, t), \quad (7.11)$$

где  $w_1(y=0, z, t)$  и  $w_2(y=a, z, t)$  – случайные функции, среднее значение которых по ансамблю дефектов и расположению элементов дислокаций равно нулю.

нулю.

Движение дислокаций с одинаковой массой  $m$  единичной длины в среде с диссипативным коэффициентом  $B$  (его величина обусловлена взаимодействием краевой дислокации с электронной, фононной, магнетонной или иной подсистемой кристалла) определяется динамическими уравнениями вида ( $k = 1, 2$ ):

$$m \left( \frac{\partial^2 X_k}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 X_k}{\partial z^2} \right) = b [\sigma_0 + \sigma_{xy}^k(vt + w_k, z)] + F_{dis} - B \frac{\partial X_k}{\partial t}, \quad (7.12)$$

где  $\sigma_{xy}^k$  – суммарное сдвиговое напряжение, создаваемое  $N$  дефектами на линии  $k$ -той дислокации,  $F_{dis}$  – сила взаимодействия между дислокациями, определяемая формулой:

$$F_{dis} \approx - \frac{b^2 \mu \omega}{2 \pi a^2 (1 - \eta)}. \quad (7.13)$$

Будем считать, что поле напряжений точечного дефекта плавно убывает на расстоянии порядка его радиуса  $R$ . С учётом параметра несоответствия  $\varepsilon$  сдвиговое напряжение  $\sigma_{xy}$  и его Фурье-образ равны

$$\sigma_{xy}(r) = \mu R^3 \varepsilon \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left( \frac{1 - \exp(-r/R)}{r} \right), \quad (7.14)$$

$$\sigma_{xy}(p) = 4\pi \mu R^3 \varepsilon \frac{p_x p_y}{p^2} \frac{1}{1 + p^2 R^2}. \quad (7.15)$$

Проведенные исследования показали, что влияние фононных механизмов диссипации на силу торможения, создаваемую полем дефектов, незначительно. В системе координат, связанной с центром масс *дислокаций*, дисперсионное соотношение, получаемое из (7.12) путём его *Фурье-трансформации*, определяет колебательный спектр *дислокационной системы*

$$\omega^2 = c^2 p_z^2 + \Delta^2, \quad (7.16)$$

где энергетическая щель

$$\Delta = \frac{c}{a} \sqrt{\frac{2}{\ln(D/L)}}, \quad (7.17)$$

$L$  – длина *дислокации*,  $D$  – величина порядка размера кристалла. Силу торможения *дислокации* полем точечных дефектов находят усреднением по длине *дислокации* и хаотическому распределению дефектов

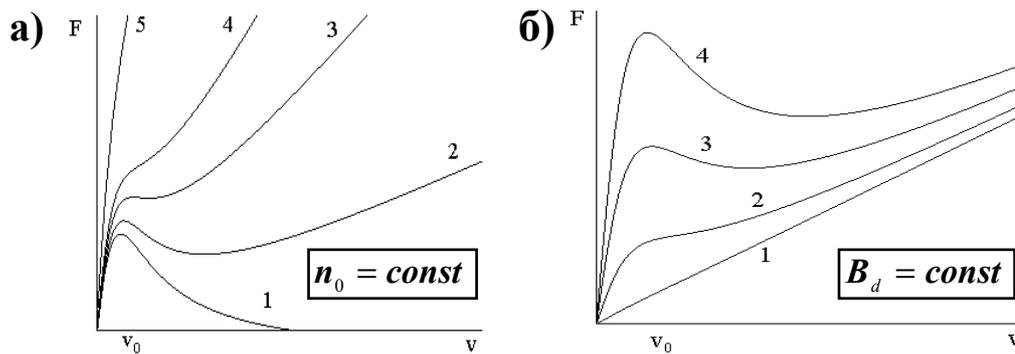
$$F_d = b \left\langle \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial X} w \right\rangle = B_d v q^2 [1 + (6q^4 + 2q^2) \ln(1 + q^{-2}) - 6q^2], \quad (7.18)$$

здесь  $q = \frac{R\Delta}{v}$ ,  $B_d = \frac{2\pi^2(1-\eta)\mu\varepsilon^2 a^2 n_0}{3cR}$ ,  $n_0$  – безразмерная концентрация дефектов.

Полная сила торможения, действующая на скользящие *дислокации*, определяется формулой

$$F = F_d + Bv. \quad (7.19)$$

Зависимость полной силы торможения (7.19) от скорости движения *дислокации* при различных значениях константы демпфирования показана на рис. 7.22а, а при различных значениях безразмерной концентрации дефектов – на рис. 7.22б. Анализ полученных данных показывает, что сила торможения  $F$  имеет максимум и минимум при коэффициенте демпфирования  $B_0 < B_d/8 \approx 10^{-5} \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с})$ , причём для расстояния между *дислокациями*  $a \approx \chi b$  максимум силы торможения наблюдается при скорости  $v_0 \approx Rc/a \approx c/\chi$ . Это значение скорости соответствует переходу от коллективного взаимодействия дислокаций с точечными дефектами к индивидуальным столкновениям с дефектами.



**Рис. 7.22.** Зависимость силы торможения  $F$  дислокации от скорости скольжения  $v$  при различных значениях коэффициента демпфирования (**а**:  $B_5 > B_4 > B_3 > B_2 > B_1 = 0$ ) и безразмерной концентрации дефектов (**б**:  $n_{04} > n_{03} > n_{02} > n_{01} = 0$ ).

Минимум силы торможения наблюдается при скорости перемещения

$$v_1 = v_0 \sqrt{\frac{B_d}{B}}, \quad (7.20)$$

которая определяет равенство силы торможения дислокации дефектами квазивязкой силе торможения, которая обусловлена иными подсистемами кристалла (электронной, фононной, маглонной и др.).

При возрастании численного значения коэффициента демпфирования  $B$  ( $B \rightarrow \infty$ ) происходит слияние точек максимума и минимума, а зависимость силы торможения от скорости движения становится практически линейной в соответствии с законом вязкого сопротивления (рис. 7.22а). При постоянном значении коэффициента  $B$  и изменении концентрации дефектов максимум силы торможения не меняет своё положение, а минимум – смещается в сторону больших скоростей скольжения (рис. 7.22б). При расстояниях между дислокациями

$$a < a_0 = \frac{Rc}{v} \sqrt{\frac{2}{\ln(D/L)}} \quad (7.21)$$

сила торможения пропорциональна квадрату скорости движения дислокации (закон *А. Шези* (1718-1798)). При скорости скольжения дислокации  $v \approx c/10$  величина  $a_0 \approx 1 \text{ нм}$ . В области скоростей, расположенных между максимумом  $v_0$  и минимумом  $v_1$ , движение дислокации динамически неустойчивое: возрастание скорости перемещения дислокации вызывает уменьшение силы торможения дислокации точечными дефектами.

Исследования процессов зарождения и движения дислокаций в квантовых точках и нанопроволоках показали, что напряжения несоот-

ветствия, которые создаются квантовыми точками и нанопроволоками на подложках, аккомодируются образованием в них различных дефектов (например, дисклинационного типа), которые вытесняются на границы; энергетически выгодным процессом является формирование в таких нанобъектах полных, частичных, расщепленных и делокализованных *дислокаций* в виде петель и диполей; образование дефектов происходит в *гномонах* с размером, превышающим пороговое значение, и существенно зависит от геометрии нанобъекта; действие периодического внешнего потенциала сводится к пространственно-периодическому упорядочению квантовых точек, их размеров и формы с возможным образованием *3D*-мерных решёток из наночастиц.

### 7.5. Перекрёстные термические эффекты

Материалы с эффектом “*памяти*” (например, сплавы титана с никелем  $Ti-Ni$  – нитинол) характеризуются запоминанием геометрической формы изделия. Они широко используются в авиакосмической технике, приборо- и машиностроении, а также в медицине. Запоминание геометрии формы позволяет реализовать служебные характеристики устройств и конструкций, которые оказываются недостижимыми при использовании других материалов.

Эффект “*памяти*” – это свойство материала деформироваться и полностью (или частично) восстанавливаться по структурным механизмам, отличающимся от механизма упругой деформации. Такими механизмами являются термоупругое мартенситное превращение и обратимые структурные переходы в термоупругом мартенсите (*мартенсит* – продукт бездиффузионного механического распада *аустенита* (переохлаждённого твёрдого раствора внедрения), например, углерода  $C$  в  $\gamma$ -железе  $Fe$  ( $Fe_3C$ ), рис. 7.23). Эффектом “*памяти*” обычно называют однократное восстановление первоначальной формы при нагреве после деформации (рис. 7.24). Если происходит возврат к исходной форме после охлаждения, то материал при деформации испытал обратное мартенситное превращение, т.е. был деформирован в аустенитном состоянии. Восстановление исходной геометрии формы в ходе разгрузки при температуре деформации называется *сверхупругостью* (рис. 7.25).

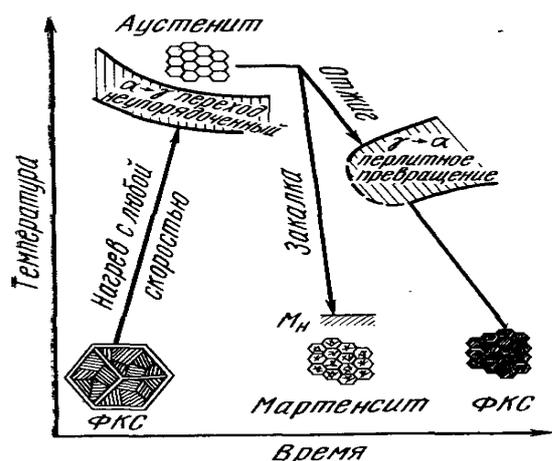


Рис. 7.23. Структурные превращения в углеродистой стали (ФКС – ферритокарбидная смесь).

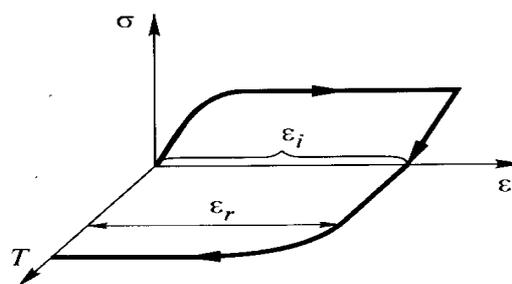


Рис. 7.24. Восстановление первоначальной геометрии формы при нагреве ( $\sigma$  – внешнее напряжение;  $\epsilon$  – деформация;  $T$  – температура;  $\epsilon_i$  – наведенная деформация;  $\epsilon_r$  – обратимая деформация).

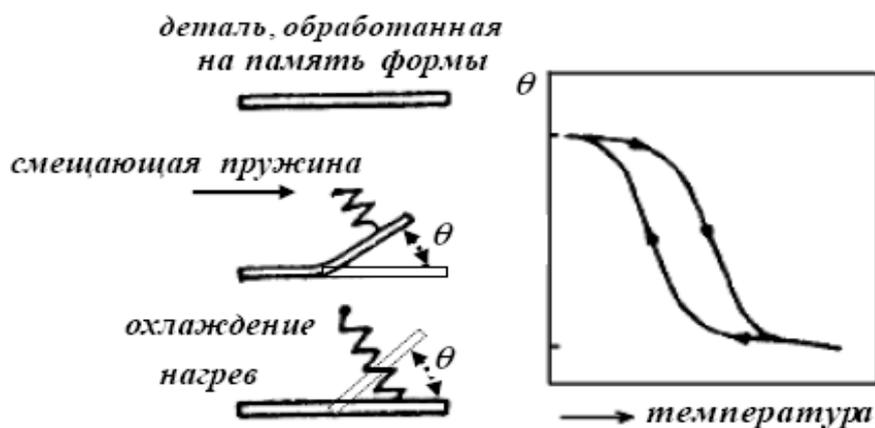


Рис. 7.25. Изменение формы при нагреве-охлаждении.

В основе эффекта “памяти” лежит циклический бездиффузионный распад твёрдого раствора внедрения, вызывающий изменение размеров зёрен, при повышении температуры (мартенсит-аустенит) или её понижении (аустенит-мартенсит). Обратимое термоупругое мартенситное превращение было открыто в 1949 году *Г.В. Курдюмовым* (1902-1996) и *Л.Г. Хандросом* на сплавах  $\text{Cu-Al-Ni}$  и  $\text{Cu-Sn}$ . К факторам, обеспечивающим обратимость деформации, относятся: относительно малые сдвиговая и объёмная деформации мартенситного превращения, а также модули упругости аустенита и мартенсита; более низкая симметрия решётки мартенсита по сравнению с симметрией решётки аустенита; энергетическая предпочтительность упорядоченной структуры аустенита (ограничение количества возможных ориентационных вариантов обратного мартенситного превращения); наличие в аустените *неподви-*

жских дислокаций и дислокационных субграниц, обеспечивающих ориентационный переход “точно назад”; когерентная связь между решётками аустенита и мартенсита, а также между кристаллами мартенсита (свободное перемещение границ под действием приложенных напряжений обеспечивает “память” о первоначальном геометрическом образе); сочетание малой величины термодинамической движущей силы мартенситного перехода с предмартенситным размягчением решётки аустенита.

Эффекты “памяти” формы разделяют на две группы: термомеханические (восстановление формы происходит под действием температуры, напряжения играют второстепенную роль) и механотермические (форма материала восстанавливается под действием напряжения, а температура – вторична). К эффектам “памяти” формы, обусловленным *термомеханическим* возвратом, относятся:

а) необратимый эффект “памяти”, который приводит к восстановлению формы при нагреве после деформации. Он осуществляется путём образования мартенсита напряжения или/и деформационной переориентацией мартенсита охлаждения или напряжений.

б) обратимый эффект “памяти” наблюдается при самопроизвольном обратимом изменении формы в результате термоциклирования через интервал мартенситных превращений.

*Механотермический* возврат к первоначальной форме материала проявляется при *сверхупругости*, когда деформации, накопленные в изотермических условиях, исчезают в процессе разгрузки или/и при изменении знака деформирующего напряжения. Управление функциональными свойствами материалов с “памятью” формы осуществляется применением термической или термомеханической обработок, а также при интенсивной пластической деформацией при равноканальном угловом (*РКУ*-) прессовании. Последний из указанных способов позволяет получать материал с нано- и субмикроскопическим размером кристаллитов (зёрен).

Легирование железа Fe разными количествами никеля Ni позволяет получать сплавы с отличающимися коэффициентами линейного расширения. Сплав железа Fe с 36 % никеля Ni (сплав 36N) практически не расширяется при нагревании и называется *инваром* (от лат. *invariabilis* – *неизменный*). Замена небольшого количества никеля Ni на кобальт Co приводит к образованию сплава (*суперинвара*, например, сплав 32НКД) с ещё меньшим тепловым коэффициентом линейного расширения  $\alpha$ .

Другой сплав железа Fe с никелем Ni (48 %) имеет такой же коэффициент линейного расширения, как у стекла и платины, поэтому он называется *платинитом*. В табл. 7.4 показаны химический состав и тепловые свойства *инваров*.

Таблица 7.4.

*Химический состав и тепловые свойства инваров.*

Сплав	Марка сплава	Массовая доля элементов, %			Тепловые свойства	
		Ni	Co	Cu	Интервал рабочих температур, °C	ТКЛР $\alpha$ , $10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Инвар	36Н	35...37	—	—	20... 80	1,5
Суперинвар	32НКД	31,5...33	3,3...4,2	0,6...0,8	20... 100	1,0
Ковар	29НК	28,5...29,5	17... 18	—	20... 400	4,5...5,2
Платинит	47НД	46...48	—	4,5...5,5	20... 400	9,2... 10,0

Механические свойства и технологичность *инваров* позволяют использовать их в качестве конструкционного материала для изготовления деталей, которые при эксплуатации не изменяют своих размеров под воздействием переменной температуры.

*Инвары* используются при изготовлении различных вакуумных камер. Минимально возможное значение теплового коэффициента линейного расширения и максимальная стабильность размеров готового изделия достигаются путём снижения углерода С в сплаве до концентрации не более 0,05 %. При превышении этого значения пайка *инвара* со стеклом приводит к выделению диоксида углерода в процессе впаивания и образованию нежелательных газовых пузырей в стекле. Для обеспечения герметичности и вакуумной плотности спаев коэффициенты  $\alpha$  *инвара* и диэлектрика должны иметь близкие значения в эксплуатационном диапазоне температур. *Ковар* (табл. 7.4) используют для соединения с *термостойкими* стёклами, а *платинит* – с *легкоплавкими* стёклами, которые используют в электровакуумной промышленности.

Значение теплового коэффициента линейного расширения также зависит от термической обработки *инвара*. Он достигает минимальной величины после закалки при температуре  $T = 830 \text{ }^\circ\text{C}$  и отпуске при температуре  $T = 315 \text{ }^\circ\text{C}$ , а также при холодной деформации. Сочетание термообработки с холодной пластической деформацией *инвара* снижает

значение  $\alpha$  практически до нуля. Соединение пластины *инвара* за счёт её прокатки с такой же пластиной из другого сплава приводит к образованию *биметаллической пары*, которая при повышении температуры изгибается и способна замкнуть электрическую цепь.

Сплавы, для которых *модули упругости слабо зависят от температуры*, называются *элинварами*. Кроме железа *элинвары* содержат никель Ni (36%) и хром Cr (8%). Наличие хрома Cr в составе *элинвара* способствует тепловой стабильности модулей упругости. *Элинвары* применяются для изготовления различных деталей точных приборов. Они обладают высоким сопротивлением малым пластическим деформациям и релаксационной стойкостью в условиях статического и циклического нагружения. Однако *температура П. Кюри элинваров* близка к  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , что ограничивает температурный диапазон их применения. Повышению *температуры П. Кюри* благоприятствует увеличение содержания никеля Ni, улучшение механических свойств *элинваров* наблюдается при их легировании титаном Ti, алюминием Al или бериллием Be. В табл. 7.5 приведены химический состав и свойства некоторых типичных *элинваров*.

Таблица 7.5.

*Химический состав*

Марка сплава	Массовая доля элементов, %, остальное — железо			
	Ni	Cr	Ti	Al
42НХТЮ	41,5 ... 43,5	5,3 ... 5,9	2,4 ... 3,0	0,5 ... 1,0
44НХТЮ	43,5 ... 45,5	5,0 ... 5,6	2,2 ... 2,7	0,4 ... 0,8
30Н25КТЮ*	29,5 ... 30,5	—	2,7 ... 3,0	0,5 ... 1,0

*и свойства элинваров.*

Марка сплава	Механические свойства после термической обработки			ТКЛР $\alpha$ , $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Температура эксплуатации, $^\circ\text{C}$
	Условный предел текучести $\sigma_{0,005}$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %	Модуль упругости $E$ , ГПа		
42НХТЮ	590 ... 690	10 ... 15	177 ... 186	9,5	-269 ... +100
44НХТЮ	590 ... 640	10 ... 15	177 ... 181	8,0	-269 ... +200
30Н25КТЮ*	—	—	—	—	-269 ... +400

\* - сплав содержит 25,5...26,5% Co

Сплавы подвергают двойной закалке при  $T = 900...950 \text{ }^\circ\text{C}$  в воду и старению при  $T = 600...700 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. После первой закалки *элинвары* сохраняют высокую пластичность: относительное удлинение **42НХТЮ** составляет более **30 %**, а сплава **44НХТЮ** – не менее **20 %**. Это позволяет подвергать сплавы штамповке и механической обработке. Сплавы **42НХТЮ** и **44НХТЮ** применяют для изготовления упругих чувствительных *прецизионных (точных)* приборов: волосковых спиралей часовых механизмов, регуляторов скорости, датчиков линейных ускорений, динамометров электронных весов, расходомеров и т.п. Из всех *элинваров* сплав **30Н25КТЮ** имеет самую высокую температуру *точки П. Кюри* ( $470^\circ\text{C}$ ), благодаря чему он сохраняет температурную стабильность упругих свойств и релаксационную стойкость вплоть до температуры  $T = 400^\circ\text{C}$ . Этот *элинвар* обладает высоким запасом пластичности в холодном и горячем состояниях, что позволяет изготавливать из него изделия самой сложной формы.

## 7.6. Усталостное разрушение

Под воздействием циклических нагрузок происходит разрушение конструкционных, функциональных и других материалов. Процесс постепенного накопления материалом повреждений под действием переменных напряжений, приводящий к изменению структуры и свойств, образованию пор и трещин, их эволюции и, как следствие, к разрушению материала, называется *усталостью*. Способность материала сохранять стабильность структуры и свойств при циклических нагрузках называется *сопротивлением усталости* или *циклической прочностью*. Наиболее опасным феноменом является зарождение и развитие *трещин*, угрожающих целостности изделия и работоспособности технического устройства.

Зарождение трещин проходит несколько стадий:

- 1) стадия *микротекучести*: происходит микропластическая деформация металла в кристаллитах; окончание этой стадии определяется началом неомогенной *деформации Л. Людερса-Д.К. Чернова* (1839-1921);
- 2) стадия *текучести*: происходит зарождение субмикротрещин длиной порядка **80..100 нм**, шириной **1..10 нм** и радиусом острия порядка **0,1 нм**. Субмикротрещина возникает при встрече полосы скольжения (рис. 7.26) с препятствием и предстают собой *сверхдислокацию*, находящуюся в упругом равновесии с полем напряжений её клина.

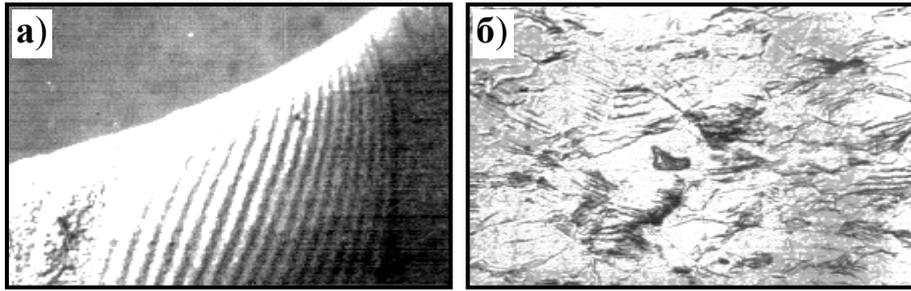


Рис. 7.26. Профиль циклической полосы деформации (а) и устойчивые полосы скольжения (б).

При низкотемпературном отжиге материала субмикротрещины схлопываются в результате диффузионного перераспределения вакансий (эффект Я.И. Френкеля II рода). Стадия текучести отсутствует, если не протекает деформация Л. Людерса-Д.К. Чернова;

3) стадия деформационного упрочнения: повышается плотность дислокаций и формируется их ячеистая структура. При критическом напряжении И.А. Одинг-Ю.П. Либерова на поверхности металла появляются мезотрещины размером  $1...2 \text{ мкм}$ . Во внутренней части металла также формируется дефектная структура в областях с критической плотностью дислокаций ( $\rho_c = 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ). Эта стадия завершается достижением максимально допустимой нагрузки. На этой стадии интенсивно протекают фазовые превращения (мартенситные превращения в аустенитных сталях или процессы возврата в алюминиевых сплавах) и структурные изменения (например, динамическое деформационное старение в углеродистых сталях), оказывающих существенное влияние на долговечность сталей и других материалов. На рис. 7.27 показаны дислокационные структуры, формирующиеся при комнатной температуре на стадиях усталостного разрушения железа.

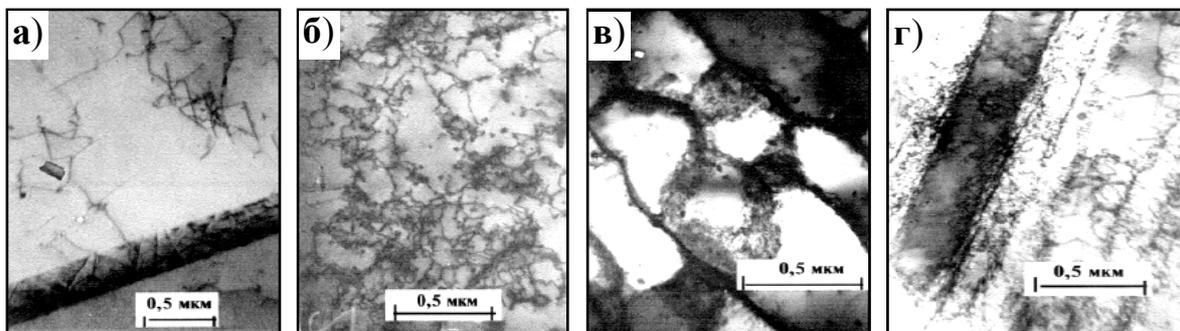


Рис. 7.27. Дислокационные структуры на стадии циклической микротекучести (а), текучести (б) и деформационного упрочнения (в, г).

На первых двух стадиях зарождения трещин наблюдаются изменения структурного состояния материала, но его механические характеристики остаются практически неизменными. На третьей стадии происходит интенсивное изменение механических свойств материала, зависящее от амплитуды приложенной нагрузки, что отображается петлями механического гистерезиса (суммарной и пластической деформаций, циклического напряжения). По изменениям параметров петли механического гистерезиса строят *кривые циклического упрочнения (разупрочнения)*.

К специфическим механизмам зарождения трещин относятся процессы, связанные с образованием экструзий и интрузий за счёт локализованного скольжения в условиях знакопеременных нагрузок (рис. 7.28), учёта повторяемости нагрузки и преимущественного течения приповерхностных слоёв в период зарождения трещин.



Рис. 7.28. Экструзии (выступы) и интрузии (впадины) в устойчивых полосах скольжения (УПС) при циклическом деформировании.

Чаще всего субмикротрещины зарождаются в приповерхностных слоях материала (рис. 7.29), толщина которых совпадает с размером кристаллита. Например, критической длиной микротрещины в конструкционных сталях при напряжении, равном пределу выносливости, является размер *100..120 мкм*, при котором трещина может увеличивать или не увеличивать свою длину. Таким образом, измельчение кристаллитов материала способствует повышению его усталостной прочности.

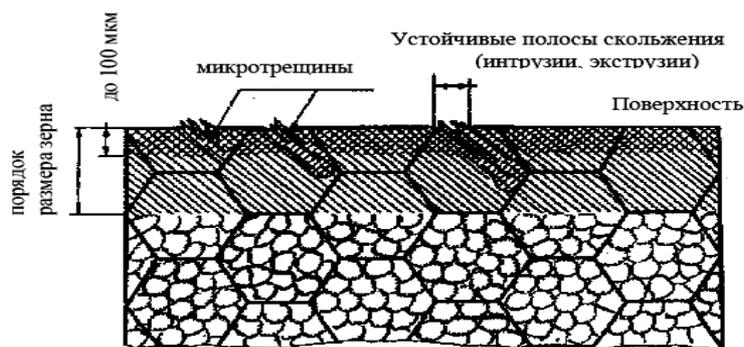


Рис. 7.29. Изменение структурного состояния приповерхностного слоя материала.

распределение), а также механическими свойствами. Отметим, что зависимость предела выносливости материала от размера зерна имеет такой же вид, как и соотношение *Е. Холла-Н. Петча* (см. формулу (7.4)); б) состоянием поверхностного слоя (химический состав, структура и механические свойства, остаточные напряжения после обработки); в) температурой и свойствами рабочей среды; г) масштабным фактором (фрактальность протекающих процессов); д) видом и частотами нагружения, а также асимметриями его циклов; е) величиной контактного трения.

Выдержка материала при определённой температуре способствует повышению статической и циклической прочности материала за счёт протекания деформационного старения. В результате происходит блокирование дислокаций *атмосферами А. Котрелла* (образуется дальний порядок атомов внедрения у дислокаций) и *Сноэка* (упорядочение атомов внедрения вокруг дислокаций); возрастание сопротивления трения движению дислокаций ввиду окружения их атомами внедрения, создающих «вязкое» сопротивление; торможение подвижных дислокаций мелкодисперсными частицами, которые выделяются в процессе деформирования.

## 7.7. Нанокompозиты

*Нанокompозитом* называется композиционный материал, одна из фаз которого содержит структурный элемент с линейным размером менее *100 нм*. Одним из структурных элементов нанокompозита является стабильный *нанокластер*, состоящий из определённого количества атомов. Эти кластеры могут образовывать наноструктуры в процессе прес-

сования и дальнейшего спекания. Самые плотные наноструктуры получают при использовании ультрадисперсных порошков. Например, наноматериал нитрид титана  $TiN$  содержит кластеры размером  $8...25$  нм. Для сохранения малых размеров кристаллитов необходимы низкая температура спекания и легирующие добавки для стабилизации размера зерна. Так в нанокристаллический твёрдый сплав  $WC-Co$  для торможения роста кристаллитов добавляется карбид вольфрама  $WC$  с размером зёрен до  $50$  нм в количестве  $1$  масс. %.

Компактирование ультрадисперсных порошков осуществляется магнито-импульсным методом. Прессование порошка происходит под действием импульсных волн сжатия (амплитуда до  $5$  ГПа и длительность несколько микросекунд) и сопровождается локальным разогревом, вызываемого диссипацией энергии при трении частиц между собой.

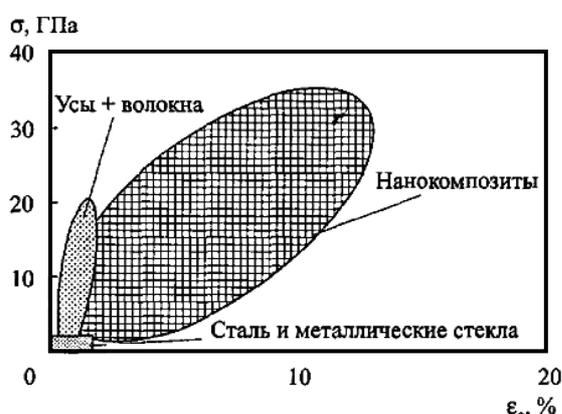


Рис. 7.30. Схематичные области возможных деформаций различных материалов.

Применение высоких давлений, создаваемых волнами сжатия, позволяет достигнуть более высокой плотности ультрадисперсного материала по сравнению с традиционными методами компактирования. На рис. 7.30 показаны области деформаций технических материалов, при этом видно, что наноконпозиты являются самыми перспективными материалами ближайшего будущего.

Классификация наноконпозитов строится на том, что матрица состоит из ультрадисперсного зерна, а упрочнение осуществляется материалом с кристаллитами различной формы и размеров. Некоторые типы наноструктур, которые фиксируются в наноконпозитах, продемонстрированы на рис. 7.31. В частности, на рис. 7.32 показаны наночастицы кобальта  $Co$  в полиэтиленовой матрице и углеродная нанотрубка в полиакрилонитриле. Для изготовления полимерной матрицы применяют полибутадиен, полистирол, полиакрилонитрил и другие полимерообразующие материалы. В качестве наполнителей, армирующих матрицу, используют наночастицы металлов, углеродные нанотрубки, кластерные и агломератные образования. Наноконпозиты на полимерной основе с *керамическими* наполнителями обладают гибкостью, устойчивостью по отношению к износу, твёрдостью стёкол,

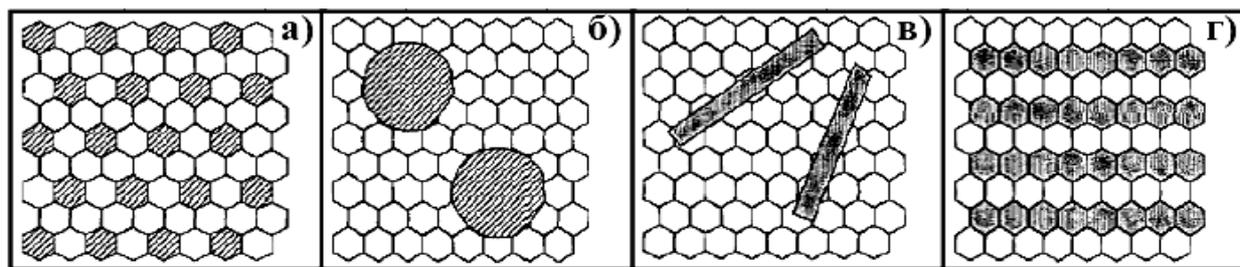


Рис. 7.31. Композиты с наноматрицей и наполнителем: нанокластеры (а); микровключения (б); наноленты (в); нанослои (г).

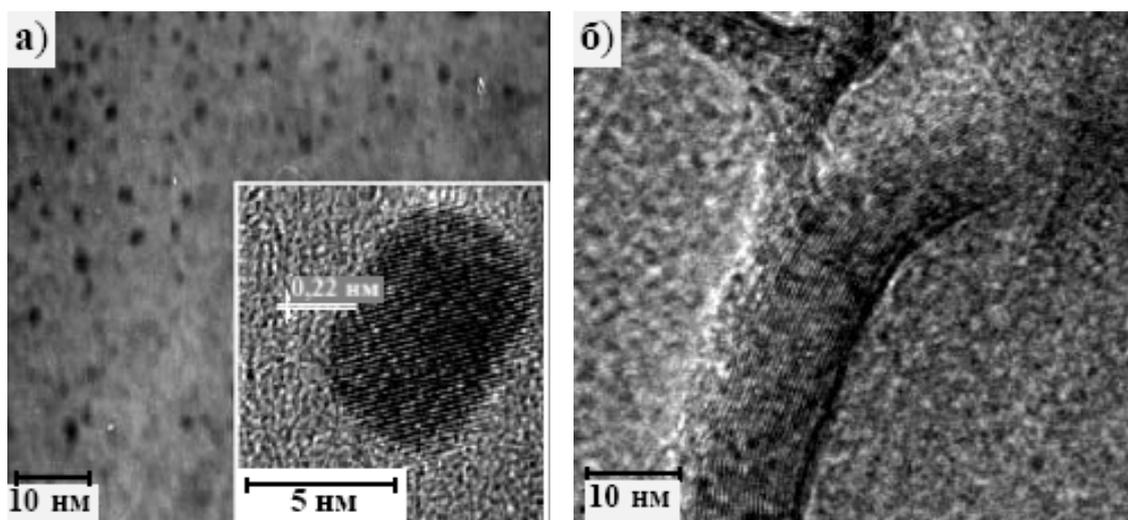
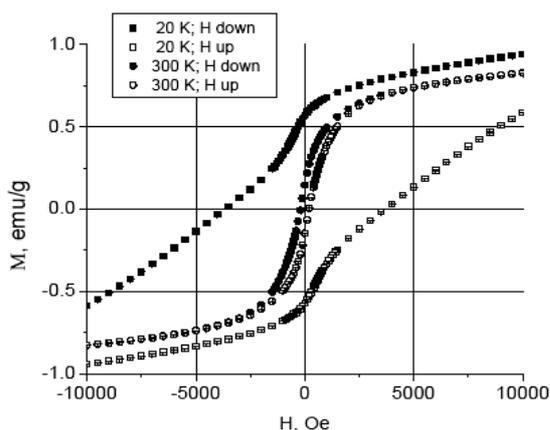


Рис. 7.32. Наночастицы кобальта  $\text{Co}$  в полиэтиленовой матрице ((а), на вставке показана отдельная частица) и углеродная нанотрубка в полиакрилонитриле (б).

упругостью, технологичностью и высоким показателем светопреломления.

Слоистые полимер-керамические нанокомпозиты создают с применением неорганических структур, обнаруженных в природных глинах (монтмориллонит, вермикулит). Наночастицы металлов и полупроводников внедряют в полимерную матрицу (полистирол, полиметилметакрилат) различными способами: испарением или распылением металлов, восстановлением солей металлов и т.д. Например, кластеры золота  $\text{Au}$ , серебра  $\text{Ag}$  или палладия  $\text{Pd}$  размером  $1\text{--}15\text{ нм}$  диспергируют в полистирол в процессе полимеризации мономера, в который предварительно осаждают металл из пара. Процесс полимеризации сопровождается объединением металлических кластеров в агломераты, размеры которых достигают нескольких десятков нанометров.

Армирование полимерной матрицы  $d$ -элементами (железом  $\text{Fe}$ ,



**Рис. 7.33.** Кривые намагниченности полистирола, армированного наночастицами кобальта  $\text{Co}$ , при различных температурах.

взаимодействие (в частности, *ван-дер-ваальсовское*, электростатическое, возникновение водородных связей и т. п.) полимера с наночастицами по порядку величины составляет  $10^{-4}$  Дж / м<sup>2</sup>, т.е. является довольно слабым. При хемосорбции оно определяется количеством полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности материала вне зависимости от формы макромолекулы.

Металлополимерные нанокомпозиты получают разложением прекурсоров (в основном карбонилы металлов) в расплаве полимера и восстановлением ионов металла в порах матрицы. В расплаве полимера всегда присутствуют пустоты, которые заполняются ионами восстанавливаемого металла. Ионы внедряются в межсферолитные области полимерной матрицы, в пространство между *ламелями* и в центры сферолитов. В этом случае наблюдается сильное взаимодействие между наночастицами и полимерными цепями. Наличие в полимерной матрице нанопор создаёт транспортные артерии для проникновения наноразмерных частиц или их прекурсоров в приповерхностный слой полимера.

В полимерных нанокомпозитах с наночастицами из *d*-элементов кластеры являются ферромагнитными монодоменами, разделёнными немагнитным полимерным материалом. Изготовление плёнок из такого материала открывает новые возможности для создания магнитных систем записи и хранения информации. В настоящее время проводится интенсивный поиск “умных” полимерных нанокомпозитов, способных распознать и упорядочить компоненты. Процесс упорядочения сопровож-

кобальтом  $\text{Co}$  и др.) способствует возникновению у таких нанокомпозитов магнитных свойств. На рис. 7.33 отображены типичные кривые намагниченности полимерного нанокомпозита с внедрёнными наночастицами кобальта  $\text{Co}$ . Полимер герметизирует атомы металла, способствует возникновению анизотропии и оказывает влияние на магнитное взаимодействие наночастиц. Взаимодействие полимера с наночастицами происходит на физическом или химическом уровне организации материи. Нековалентное

дается самосборкой функциональных надмолекулярных структур за счёт слабых нековалентных взаимодействий.

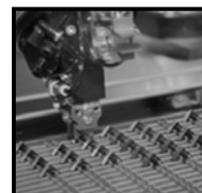
Помимо полимерных нанокомпозитов при создании газочувствительных сенсоров применяют полупроводниковые оксидные нанокомпозиты, которые характеризуются изменением электропроводности поверхностного слоя при вариации химического состава. Управление селективностью датчиков осуществляется путём модифицирования сенсорной поверхности наночастицами оксида олова  $\text{SnO}_2$ . Модифицирование не только меняет состав и размер нанокристаллитов полупроводниковых оксидов, но открывает ряд дополнительных преимуществ: изменяет каталитическую способность поверхности, её реакционные возможности и активность компонентов в поверхностном слое.

### *Контрольные вопросы*

1. Какие материалы называются *ультрадисперсными* или *наноматериалами*?
2. Какие *методы* применяют для *получения наноматериалов*?
3. В чём проявляется *необычность* и *уникальность свойств ультрадисперсных материалов*?
4. Какими *типами структур* обладают наноматериалы?
5. В каких областях техники *применяют* наноматериалы?
6. Какие *модели* описывают *зарождение и развитие трещин*?
7. Как *дефекты* влияют на *механические свойства* наноматериала?
8. Что происходит с наноматериалом под действием *больших внешних нагрузок*?
9. Какие *динамические эффекты* наблюдаются при перемещении *дислокаций*?
10. Какие свойства позволяют выделить *материалы с “памятью”, инвары и элинвары*?
11. Какие процессы протекают при *усталостном разрушении* материалов?
12. Какие материалы называются *нанокомпозитами*?



*Глава 8.  
Технологии  
наноструктурирования*



Ультрадисперсные материалы получают при помощи следующих технологических способов и приёмов (рис. 8.1): порошковая металлургия; аморфизация; интенсивная пластическая деформация; поверхностные технологии (создание покрытий и модифицированных слоёв с наноструктурой); комплексные методы наноструктурирования, использующие последовательно или параллельно несколько разных технологий.

Технология	Способы	Материалы	Особенности структуры
Порошковая металлургия.	Газофазное осаждение и компактирование. Прессование и спекание. Горячее прессование, ковка, экструзия.	Металлические материалы, керамика, композиционные материалы, полимеры.	Пористость. Неравновесные границы.
Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния.	Кристаллизация аморфных сплавов. Консолидация аморфных порошков с последующей кристаллизацией.	Аморфизирующиеся металлические сплавы.	Субнанопористость. Призматические дислокационные петли.
Интенсивная пластическая деформация.	Равноканальное угловое прессование. Деформация кручением при высоких давлениях. Всесторонняя ковка. Фазовый наклёп и измельчение зерна.	Металлы, сплавы.	Внутренние напряжения. Неравновесные границы и стыки зёрен.
Тонкоплёночная технология.	Электролитическое осаждение. Химическое осаждение из газовой фазы. Физическое осаждение из газовой фазы. Зольгель технология.	Металлические материалы, керамика, композиционные материалы.	2D-размерность. Столбчатые зёрна. Пористость.

Рис. 8.1. Технологические приёмы получения наноматериалов.

## 8.1. Порошковая металлургия

Технологии порошковой металлургии используют для получения *нанопорошков* и изготовления из них различных изделий. Методы формирования *нанопорошков* отличаются от способов получения обычных порошков: высокая скорость образования центров зарождения частиц; небольшая скорость роста частиц; наибольший размер кристаллита не более **100 нм**; большая стабильность получения частиц заданного раз-

мера; малый разброс частиц по размерам; постоянство химического и фазового составов зёрен; жёсткие технологические требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

Наночастицы порошков имеют склонность к объединению в агрегаты и агломераты, поэтому надо учитывать не только размеры отдельных наночастиц, но и размеры их объединений. Следует отметить, что в агрегатах связь между кристаллитами прочнее из-за насыщенности связей поверхностных атомов, а межкристаллитная пористость меньше. Достижение заданной пористости при компактировании материала в случае порошков с агрегатами требует бóльших температуры и/или давления по сравнению с материалами без агрегатов. Методы получения *нанопорошков* можно условно разделить на две группы (рис. 8.2). К первой группе относятся технологии, которые основаны на химических, а ко второй группе – на физических процессах. Рассмотрим основные методы получения *нанопорошков*:

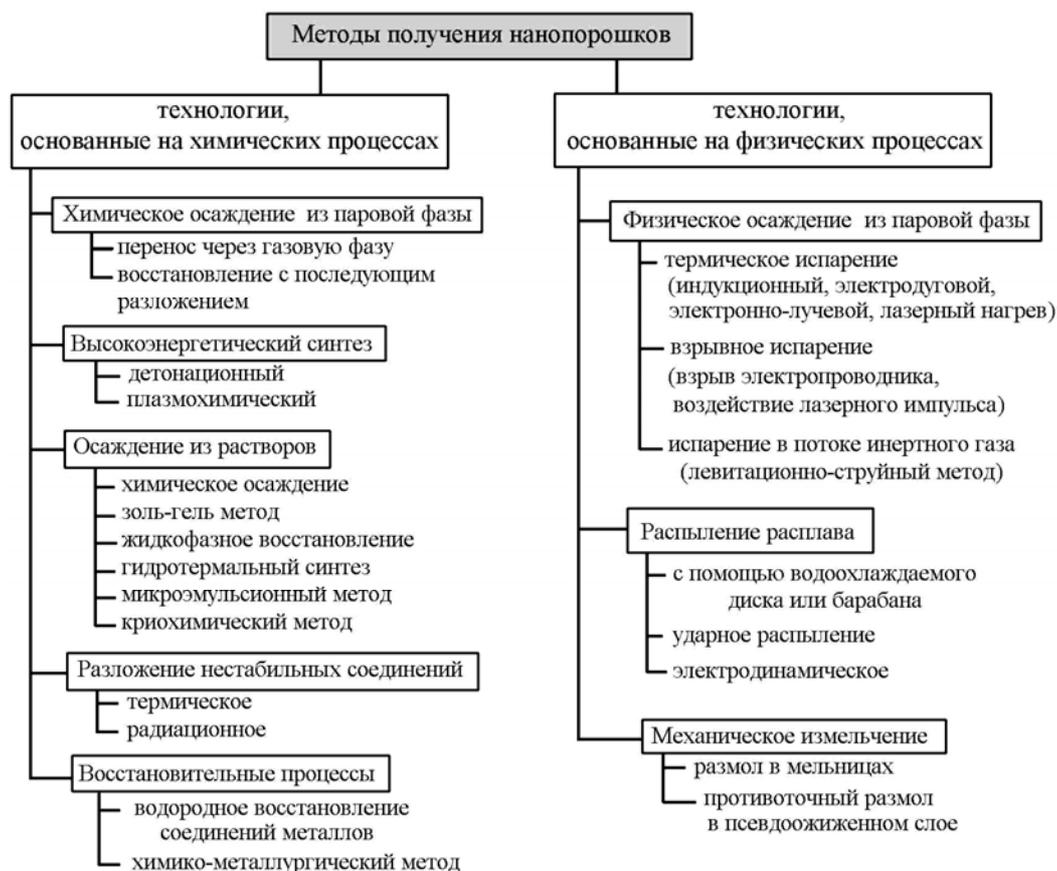
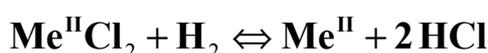
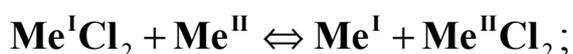
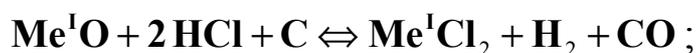
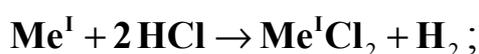


Рис. 8.2. Основные способы получения нанопорошков.

1. Химическое осаждение из паровой фазы. Технологии химического осаждения металлов используют химические и физические воздействия

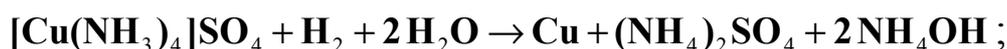
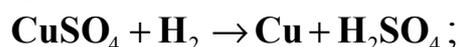
на соединения металлов в газовой фазе с целью формирования *нанопорошков* на инертной подложке. В реакционной камере соединения подвергаются термической или химической обработке для ускорения процесса осаждения. Под действием температуры или химического вещества соединения металлов разлагаются. В результате образуется твёрдый осадок (в виде *нанопорошка*) и газообразные вещества. В качестве исходного сырья используют летучие соединения металлов (галогениды, алкильные соединения, карбонилы, оксихлориды). Регулирование размера частиц металлического порошка производится с помощью изменений температуры и скорости осаждения. Технология позволяет получать *нанопорошки* кремния, бора, алюминия, циркония, нитриды, карбонитриды кремния и карбиды, а также диборид титана с размером частиц от **20** до **600 нм**. Она использует следующие методы:

**А.** Химическое восстановление из газовой фазы (а), водного раствора (б) или твёрдых соединений (в), восстановление с последующим разложением, высокотемпературный гидролиз. Приведём примеры приёмов: повторяющиеся химические реакции с участием хлоридов металлов:



( $\rightarrow$  – такая стрелка указывает на необратимую химическую реакцию, которая идёт только слева направо;  $\Leftrightarrow$  – такая стрелка показывает обратимость химического процесса).

Получение *нанопорошка* меди **Cu**, которая восстанавливается водородом из кислых (щелочных) растворов сульфата меди (медно-аммиачной комплексной соли). Реакции восстановления имеют вид



в) взаимодействие соединений (в основном хлоридов) с водородно-кислородным пламенем



**Б.** Электролиз водных или расплавленных соединений металлов. На катоде под действием электрического тока осаждают из водных растворов или расплавов солей чистые порошки практически любых металлов.

Стоимость порошков высока из-за больших затрат электроэнергии и сравнительно низкой производительности электролизёров. Таким путём получают из водных растворов – порошки меди **Cu**, никеля **Ni**, железа **Fe**, серебра **Ag**, а из расплавленных сред – порошки тантала **Ta**, титана **Ti**, циркония **Zr**, железа **Fe**.

**В. Диссоциация карбониллов:**  $Me_\nu(CO)_\mu \rightarrow \nu Me + \mu CO$ . Карбонилы являются легколетучими соединениями, образуются при сравнительно небольших температурах и при нагревании легко разлагаются. Частицы порошка формируются в результате кристаллизации парообразного металла в два этапа: сначала образуются зародыши, а затем из них вырастают кристаллиты различной формы, что является результатом адсорбции паров металла на поверхности каждого из зародышей.

**Г. Термодиффузионное насыщение.** Чередующиеся слои разнородных металлов или смесь их порошков нагревают до температуры, которая обеспечивает активное взаимодействие компонентов. Получают порошки сплавов на основе хрома **Cr**, высоколегированных сталей, латуни.

**Д. Испарение и конденсация.** Металл испаряют и затем конденсируют его пары на холодной поверхности, получают порошки цинка **Zn**, кадмия **Cd** и других металлов с малой температурой испарения.

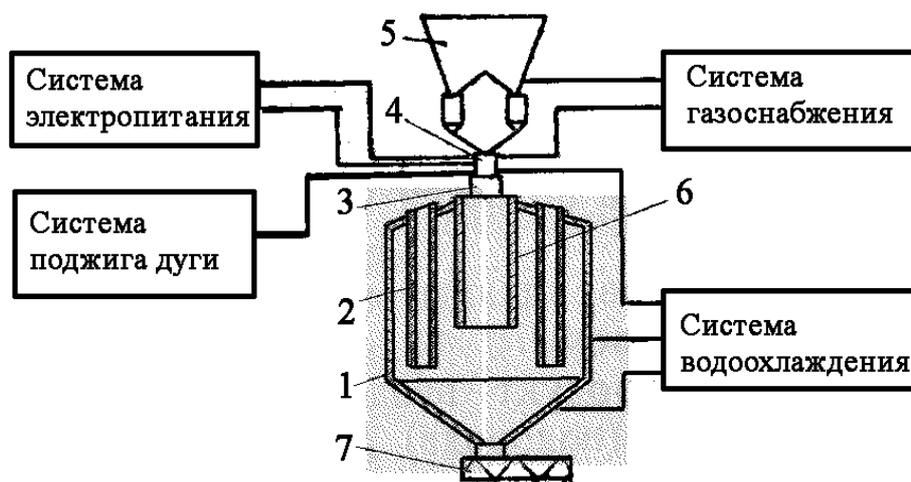
**Е. Межкристаллитная коррозия.** Литой металл или сплав подвергают химическому травлению с целью разрушения межкристаллитных поверхностей (получают порошки коррозионностойких, хромоникелевых и других сталей).

**2. Высокоэнергетический синтез.** Целый ряд технологий основан на применении высокоскоростных химических реакций, которые протекают в неравновесных условиях при внешнем высокоэнергетическом воздействии (детонационный и плазмохимический синтез вещества, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (**СВС**)):

**А. Детонационный синтез** нанопорошков происходит при воздействии на смесь исходных реагентов ударной волны с давлением порядка нескольких десятков **ГПа**. Этим способом получают алмазный *нанопорошок* со средним размером частиц **4 нм** из смеси графита с металлами, *нанопорошки* различных морфологических форм углерода и оксидов алюминия **Al**, магния **Mg**, циркония **Zr** и цинка **Zn**;

**Б.** При *плазмохимическом синтезе* используют плазму тлеющего или дугового разрядов, которая имеет низкую температуру. В качестве исходного сырья используются металлы, сплавы, галогениды и другие соединения. При высокой температуре плазмы (**~10000 K**) обеспечивается

переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние. В газовой фазе происходит взаимодействие веществ, которое сопровождается конденсацией продуктов в виде *нанопорошка* с частицами правильной формы размером от **10** до **200 нм**. Чистые и однородные *нанопорошки* получают при использовании **СВЧ**-плазмотронов. При использовании активных сред, имеющих в своём составе углерод **С**, азот **Н**, бор **В** или кислород **О**, *плазмохимическим синтезом* получают *нанопорошки* карбидов, нитридов, боридов и оксидов. *Плазмохимический синтез*, проводимый в восстановительной атмосфере, позволяет получать порошки тугоплавких металлов из их оксидов (рис. 8.3). *Нанопорошки* фуллеренов получают при использовании в качестве источника плазмы лазер.



**Рис. 8.3.** Схема установки для получения порошков тугоплавких металлов методом плазмохимического синтеза: 1 – корпус установки; 2 – рукавные фильтры; 3 – реакционная камера; 4 – плазмотрон; 5 – устройство ввода продукта в плазменную струю; 6 – труба отжига порошка; 7 – разгрузочное устройство.

**В. СВС тугоплавких соединений.** Локально инициируется экзотермическая реакция синтеза тугоплавкого соединения в смеси порошков химических элементов. Тепло, выделившееся в ходе реакции, передаётся более холодным соседним слоям вещества и возбуждает в них реакцию. Она протекает в узкой зоне, самопроизвольно перемещаясь по веществу с определённой линейной скоростью. Методом **СВС** получают соединения хрома **Cr**, молибдена **Mo**, вольфрама **W** и ванадия **V** с углеродом **С**, бором **В** и кремнием **Si**, которые применяются как наплавочные материалы, катализаторы и соединения для создания абразивной техники.

**З. Осаждение из растворов и расплавов.** Эти технологии основаны на проведении химических реакций в водных растворах солей.

**А.** При химическом осаждении в раствор солей металлов добавляют химический реагент, который вызывает осаждение порошка оксида металла при отделении осадка гидроксида. Условия осаждения регулируют путём изменения кислотности, температуры и добавления буферных растворов. Растворимые азотнокислые соли металлов подвергают воздействию растворов аммиака, углекислого аммония, щавелевой кислоты или оксалата аммония с целью осаждения *нанопорошков* оксидов. Термическая обработка оксидных *нанопорошков* в восстановительной среде приводит к их превращению в металлические *нанопорошки*. Недостатками химического осаждения являются большие производственные объёмы, значительное содержание примесей в порошках и большой разброс зёрен по размерам.

**Б. Золь-гель процесс** применяют для получения керамики. Он состоит из приготовления растворов алкоксидов, их каталитического взаимодействия, конденсационной полимеризации с последующим гидролизом. Получаемый оксидный полимер (гель) подвергают принудительному старению, промывке, сушке и термообработке. Проведение физико-химических процессов требует сложной технической аппаратуры, однако высокие чистота, однородность синтезированных соединений и возможность получения разнообразных *нанопорошков* нивелируют указанный недостаток.

**В. Жидкофазное восстановление** металлов с невысокими значениями восстановительного потенциала (например, серебро **Ag**) используют для получения их *нанопорошков*. Этот способ характеризуется малым разбросом зёрен по размерам (**20...40 нм**). Например, для получения *нанопорошка* меди **Cu** используют водный раствор гидразингидрата с сульфатом лития и раствора нитрата меди в 4-метилпентаноле. После расслоения эмульсии *нанопорошок* меди **Cu** находится в органической фазе, после чего эмульсию отделяют, фильтруют и сушат.

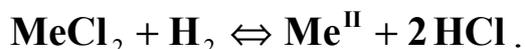
**Г. Гидротермальный синтез** использует химические реакции гидротермального разложения и окисления, которые протекают в водных растворах при температурах  $\sim 100...370^\circ\text{C}$  и давлениях не более **100 МПа**. Высокая стоимость оборудования, его сложное техническое исполнение и цикличность процесса синтеза затрудняют его широкое применение, несмотря на получение *нанопорошков* оксидов с узким разбросом частиц по размерам.

Д. При микроэмульсионном методе приготавливают эмульсию из 2 не смешивающихся жидкостей (например, воды и масла) и гидрооксида металла, металл осаждают в пределах капель водной фазы путём добавления органического вещества, разделяют компоненты и осушают продукт осаждения. Этим способом получают частицы сферической формы размером  $\sim 800 \dots 1000$  нм и нанопорошок с размером частиц  $\sim 2 \dots 2,5$  нм.

Е. Криохимический способ получения нанопорошков оксидов металлов состоит из следующих стадий: растворения солей, высокоскоростного замораживания раствора, испарения растворителя и термического разложения остатка. Криохимический способ позволяет получать однородные (гомогенные) нанопорошки со сложным химическим составом.

4. Разложение нестабильных соединений. Многие технологи признают этот способ получения нанопорошков с размером частиц  $20 \dots 300$  нм как наиболее перспективный. Он основан на термическом (радиационном) разложении оксалатов, азидов, перхлоратов, стифнатов, гидрооксидов, карбонатов, перманганатов, гидратов, цитратов, ацетатов и алкоголятов. Термическое разложение нестабильных соединений базируется на трёх реакциях: термолиз, окисление и гидролиз. Физико-химические реакции протекают при достаточно низкой температуре и требуют малых реакционных объёмов. Этим способом получают нанопорошки оксида железа Fe, магния Mg, кобальта Co, никеля Ni и меди Cu с размерами частиц  $100 \dots 300$  нм.

5. Восстановительные процессы. Ярким представителем данной группы технологий является метод водородного восстановления соединений металлов. Гидрооксиды, хлориды, нитраты, карбонаты металлов восстанавливаются в токе нагретого до  $500$  K водорода. Например, реакция восстановления хлорида металла имеет вид:



Достоинствами водородного восстановления являются относительно недорогое технологическое оборудование, лёгкий переход с выпуска одного на производство другого порошка, малый разброс частиц нанопорошка по размерам, низкое содержание примесей.

6. Осаждение из паровой фазы с использованием физических процессов. Широкое распространение получила группа технологий, использующих осаждение из паровой фазы. Они легко поддаются контролю, обеспечивают высокие требования по чистоте получаемого нанопорошка, так как могут реализовываться в вакуумных или заполненных инертными газами (гелием He, аргоном Ar или ксеноном Xe) камерах. В газовой фазе

атомы стремятся к объединению (*агломерации*) в частицы с размером  $1...5\text{ нм}$ , осаждаемые на охлаждаемую подложку. Технология позволяет получать сложнелегированные *нанопорошки* металлических сплавов с заданным химическим составом и размером частиц от  $5$  до  $100\text{ нм}$ .

**А.** При *термическом испарении* вещество нагревают в тигле. Способы нагрева зависят от типа высокоэнергетического источника: высокочастотный индукционный, плазменный, лазерный, электродуговой, электронно-лучевой. Типичная схема технического оборудования для получения нанопорошка методом испарения показана на рис. 8.4.

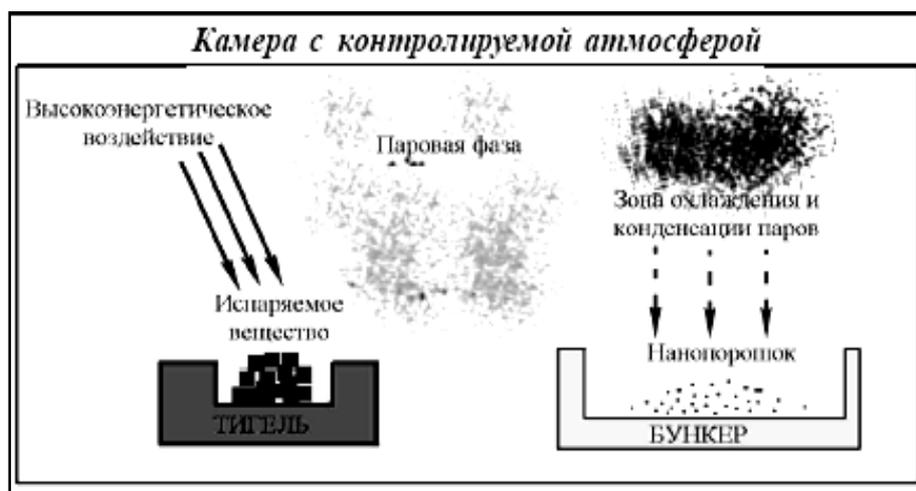
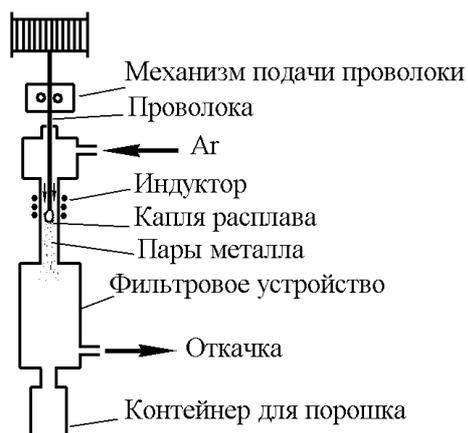


Рис. 8.4. Типичная схема термического испарения.

Металлические или интерметаллидные *нанопорошки* состоят из частиц со сферической или оgranённой формой. *Термическое распыление* электронным пучком массивных оксидов в инертной атмосфере позволяет производить *порошки* аморфных ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) и кристаллических ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) оксидов. Преимуществом метода является получение чистых порошков с малым разбросом частиц по размерам, а недостатком метода – низкая производительность процесса, которая обусловлена отсутствием крупных установок для производства *нанопорошков* в промышленных масштабах.

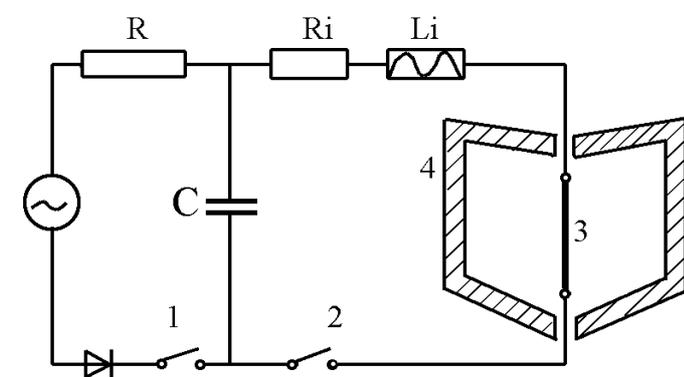
**Б.** *Левитационно-струйное испарение* металла проводят в потоке инертного газа, например, из капли расплава на конце проволоки, которая разогревается высокочастотным магнитным полем (рис. 8.5). Скорость потока газа влияет на диаметр частиц, с увеличением скорости их размер уменьшается с  $500\text{ нм}$  до  $10\text{ нм}$ , при этом диапазон разброса частиц по размерам значительно сужается.



**Рис. 8.5.** Схема установки для испарения вещества в потоке инертного газа.

Левитационно-струйное испарение металлов позволяет получать аморфные (например, **Pb**) и кристаллические (например, **Mn**) нанопорошки. Разновидностью левитационно-струйного испарения является криогенное плавление, при котором металл разделяется на капли при плавлении проволоки в сжиженном газе, например, в жидком азоте.

**В. Взрывное испарение** основано на выделении очень большого количества энергии за достаточно малый интервал времени. Взрыв осуществляется путём подвода необходимого количества энергии в виде



**Рис. 8.6.** Схема взрывного испарения: 1 – зарядный контур; 2 – разрядный контур; 3 – взрывающаяся проволока; 4 – камера с инертным газом.

мощного импульса электрического тока, дугового разряда или импульса лазерного излучения. Для распыления используют проволоку с диаметром  $0,1 \dots 1$  мм под действием импульса электрического тока с длительностью  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  секунд и плотностью  $10^4 \dots 10^6$  А/мм<sup>2</sup>, напряжением  $10 \dots 15$  кВ (рис. 8.6). Управление структурой и размером частиц происходит за счёт изменения плотности и скорости подвода энергии. Быстрое увеличение объёма распыляемого вещества вызывает его охлаждение, при этом пары конденсируются в наночастицы малого размера. Ряд веществ не успевают испариться, расплавляются и взрывной волной разделяются на жидкие капли. Капли измельчаются за счёт выделения из них растворённых газов.

Нанопорошки имеют высокую чистоту и состоят из сферических частиц размером до  $5 \dots 10$  нм. Реализация взрывного испарения связана со значительными расходами электроэнергии, что порождает относительную дороговизну нанопорошков. Рассеяние по размерам при взрыве жидких капель приводит к необходимости удаления частиц микронных

необходимого количества энергии в виде мощного импульса электрического тока, дугового разряда или импульса лазерного излучения. Для распыления используют проволоку с диаметром  $0,1 \dots 1$  мм под действием импульса электрического тока с длительностью  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  секунд и плотностью  $10^4 \dots 10^6$  А/мм<sup>2</sup>, напряжением  $10 \dots 15$  кВ (рис. 8.6). Управление структурой и размером частиц происходит за счёт изменения плотности и скорости подвода энергии. Быстрое увеличение объёма распыляемого вещества вызывает его охлаждение, при этом пары конденсируются в наночастицы малого размера. Ряд веществ не успевают испариться, расплавляются и взрывной волной разделяются на жидкие капли. Капли измельчаются за счёт выделения

размеров.

7. Распыление расплава. Технология быстрого распыления и охлаждения расплава позволяет получать порошки, которые состоят из частиц с размером более **100 нм**. Застывшие капли имеют аморфную или кристаллическую структуру. Рассмотрим три варианта технологии:



Рис. 8.7. Распыление расплава на водоохлаждаемом барабане.

А. Контактное охлаждение с помощью водоохлаждаемых диска или барабана (рис. 8.7) состоит в подаче расплава на быстро вращающийся диск или барабан, изготовленные из материала с высокой теплопроводностью (например, меди **Cu**). Для получения частиц хлопьевидной формы поверхность диска делают шероховатой, а в случае гладкой поверхности получают проволоку, фольгу или полосу.

Б. При ударном распылении расплава его струя или капли механически разбиваются на мелкие частицы при соударении с интенсивно охлаждаемыми, вращающимися металлическими лопатками (рис. 8.8а). Твёрдые частицы порошка имеют неправильную форму.

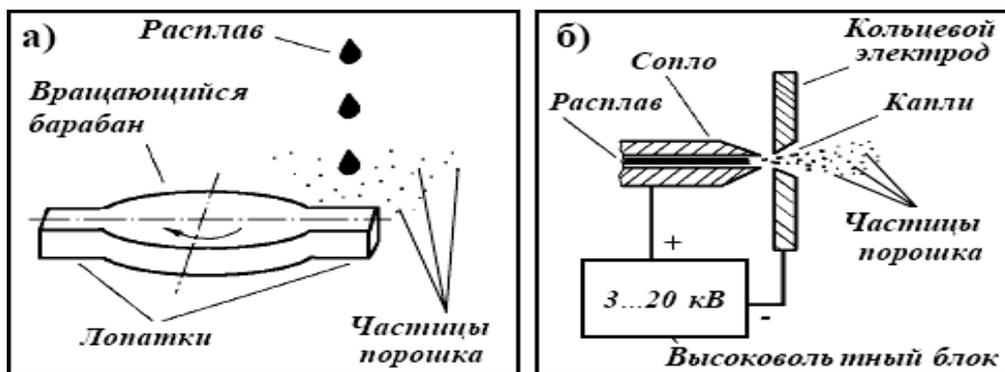


Рис. 8.8. Ударное (а) и электрогидродинамическое (б) распыления расплава.

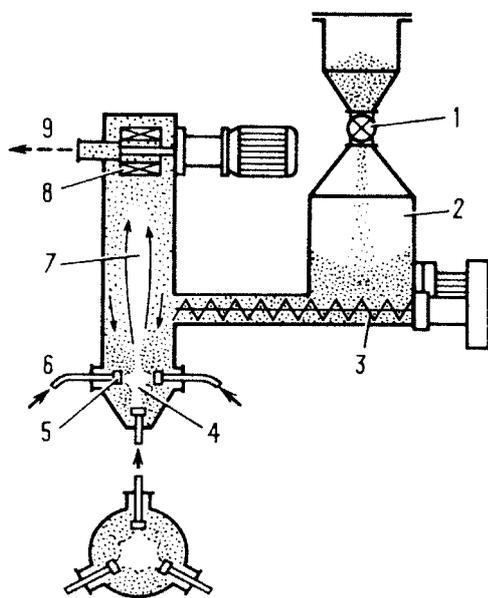
В. При электрогидродинамическом распылении расплава используют электростатические силы (см. рис. 8.8б). Струя расплава проходит через кольцевой электрод, к которому приложено постоянное напряжение **3...20 кВ**, подаётся в сопло распыления, после чего проводится охлаждение капель расплава. Размер частиц колеблется в пределах от **100 нм** до **10 мкм** в зависимости от типа распыляемого расплава и технологических

параметров.

**8. Механическое размельчение** гранулированных материалов, хлопьевидных частиц, кусков размолотых слитков, застывших капель расплавов, является наиболее распространённым способом изготовления *порошков* пластичных, высокопрочных, хрупких и аморфных материалов. Технология основана на применении *механического размельчения с использованием мельниц* или *противоточного размола в псевдоожигженном слое*.

**А.** При механическом размельчении с использованием мельниц измельчение частиц материала происходит в результате их интенсивного раздавливания между рабочими органами (планетарной, шаровой или вибрационной мельницы). Средний размер частиц *нанопорошков* составляет **5...200 нм**. Недостатком *механического размельчения* является загрязнение *нанопорошка* вследствие износа рабочих частей оборудования.

**Б.** При противоточном размоле в псевдоожигженном слое происходит измельчение частиц порошка за счёт их столкновения друг с другом. Столкновения высокоскоростных частиц происходят в середине псевдоожигженного слоя, образованного частицами, при этом только малая доля частиц соприкасается со стенками камеры (рис. 8.9), в которой осуществляется процесс размола. Рабочий газ под высоким давлением по-



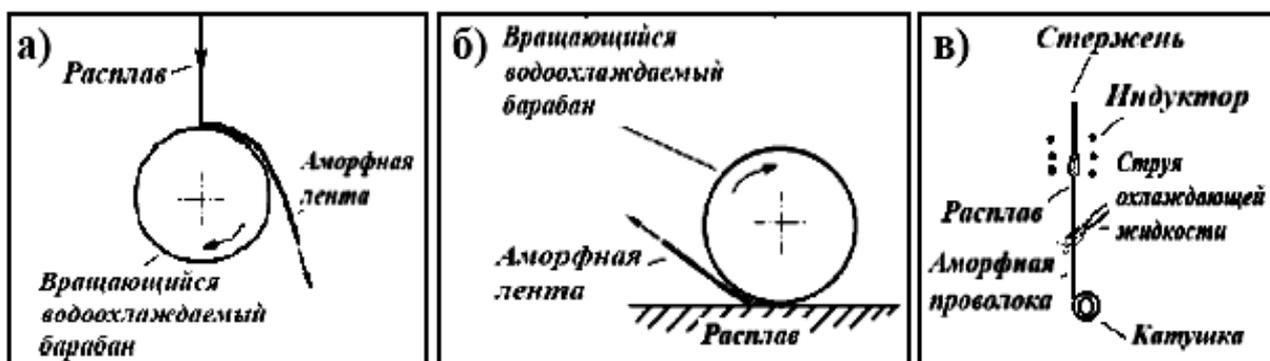
**Рис. 8.9.** Установка для противоточного размола: **1** – питающее устройство; **2** – бункер с исходным материалом; **3** – шнек; **4** – псевдоожигженный слой; **5** – сопла подачи газа; **6** – трубопровод подачи газа высокого давления; **7** – камера для размола; **8** – сепаратор; **9** – выходной коллектор газа с мелкими частицами.

даётся через систему сопел в нижней части рабочей камеры. Газовые потоки встречаются друг с другом в центре нижней части камеры, разрыхляют размалываемое вещество и образуют псевдооживленный слой. В слое размалываемые частицы с большими скоростями перемещаются от краёв к центру камеры. Интенсивный поток газа существенно уменьшает нагрев частиц при размоле. Из области размола поток частиц уносится струями газа в верхнюю часть установки, в которой имеется сепаратор для разделения частиц по размерам. Частицы, меньшие определённого размера, уносятся с потоком газа в систему фильтров, где отделяются от газового потока и попадают в накопительный бункер. Крупные частицы сепаратор направляет обратно в зону размола. Порошки отвечают высоким требованиям по чистоте, они обладают высокой однородностью и содержат частицы примерно одного размера.

## 8.2. Аморфизация

Сверхбыстрое охлаждение вещества (из ионизированной, газообразной или жидкой фазы) приводит к *аморфному* состоянию, которое характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов упаковки. При получении *аморфных* металлов и сплавов используют следующие технологические методы: *закалку из жидкого состояния*; высокоскоростное *термическое* и *ионно-плазменное напыление* материала на подложку (получают слои толщиной до **5 мм**); *химическое* или *электролитическое осаждение* ионов металлов на подложку; *оплавление лазерным лучом* тонких поверхностных слоёв изделий; *лазерную обработку* смеси порошков при быстром отводе тепла от расплава.

Закалка из жидкого состояния применяется при производстве ленты (толщиной до **100 мкм** и шириной до **200 мм**), фольги и проволоки. Их получают путём подачи жидкой струи металла или его извлечения из расплава на вращающийся, водоохлаждаемый, медный барабан с гладкой поверхностью (рис. 8.10). Проволоку получают путём расплавления металла или сплава токами высокой частоты, вытягивания из расплава и быстрого охлаждения *аморфной* нити толщиной до **200 мкм**. Структура *аморфного* состояния определяется химическим составом жидкого вещества и скоростью охлаждения (порядка  $10^5 \dots 10^{10} \text{ }^\circ\text{C/сек}$ ). Для получения *аморфной* структуры осуществляют изменение химического состава сплава путём введения в сплавы специальных легирующих элементов-



**Рис. 8.10.** Получение аморфных лент и проволок: закалка на вращающемся барабане (а); экстракция расплава вращающимся барабаном (б); охлаждение тонкой струи расплава жидкостью (в).

аморфизаторов (бор В, углерод С, кремний Si, азот N и др., ~ 30 %).

Аморфное состояние сплавов метастабильно, поэтому проводят отжиг для частичного перехода сплава в более стабильное состояние. Отжиг порошков применяют с целью повышения их прессуемости и пластичности за счёт восстановления остаточных оксидов и снятия наклёпа. Полностью метастабильность исчезает при нагреве сплава в защитной среде (восстановительной, инертной, вакууме) до температуры из диапазона  $0,4...0,65 T_{пл}$ , а сам сплав переходит в кристаллическое состояние.

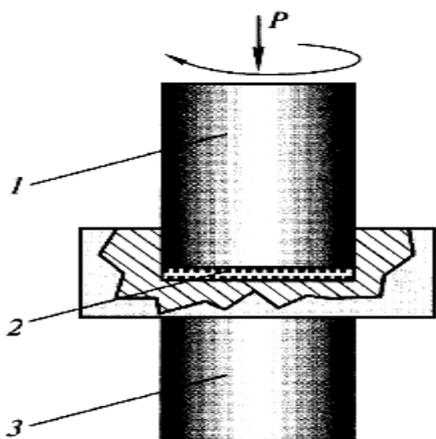
При закалке расплава со скоростью охлаждения немного ниже критической скорости образования *аморфного* состояния формируют аморфно-нанокристаллическую структуру у сплавов (сплавы на основе железа), которые склонны к объёмной *аморфизации*. Следует отметить, что для других сплавов такой приём приводит к неоднородной и нестабильной структуре. По этой причине наноразмерные структуры получают путём контролируемой кристаллизации сплавов из *аморфного* состояния при термической обработке или в процессе *деформирования аморфного* материала.

### 8.3. Интенсивная пластическая деформация

Получение *нанопорошков* проведением пластической деформации материалов характеризуется большими степенями деформации и высокими прилагаемыми давлениями при достаточно низких температурах. Указанные параметры деформирования приводят к сильному измельчению микроструктуры металлов и сплавов до размеров нанодиапазона.

Технология удовлетворяет целому ряду требований: преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами кристаллитов (определяет изменение характеристик материала после деформации); однородное формирование наноструктур по всему объёму материала (обеспечивает стабильность механических и других свойств); отсутствие механических повреждений и трещин (долгосрочность службы изделия).

Например, после *интенсивной пластической деформации* аморфных металлов и сплавов получают объёмные безпористые металлические наноматериалы с размером зерна более **100 нм**. Структура материала отличается сильной неравновесностью из-за малой плотности свободных дислокаций и преимущественно большеуглового характера границ зёрен. Для снятия механических напряжений и неоднородностей химического состава готовых изделий их дополнительно термообработывают или деформируют с бóльшей степенью деформации при повышенных температурах.



**Рис. 8.11.** Кручение под высоким давлением: **1** – пуансон; **2** – образец; **3** – суппорт.

**А. Кручение под высоким давлением** (рис. 8.11) выполняют на *наковальнях П. Бриджмена* (1882-1961): образец помещается между бойками и сжимается под давлением в **1...5 ГПа** с последующим увеличением давления до значений, превышающих **10 ГПа**. Вращение нижнего бойка и поверхностное трение приводят к сдвиговому деформированию образца. Образец изготавливают в виде диска диаметром **10...20 мм** и толщиной **0,2... 0,5 мм**. Геометрические размеры диска обеспечивают условия гидростатического сжатия для

основного объёма материала и не позволяют образцу разрушиться до окончания сжатия. Измельчение зёрен материала начинается уже после деформации образца на пол-оборота, при этом образование структуры с ультрамелким зерном достигается после деформации в несколько оборотов образца. Средний размер кристаллитов определяется условиями деформирования (температурой, материалом диска, скоростью деформации, давлением) и лежит в пределах **100...200 нм**.

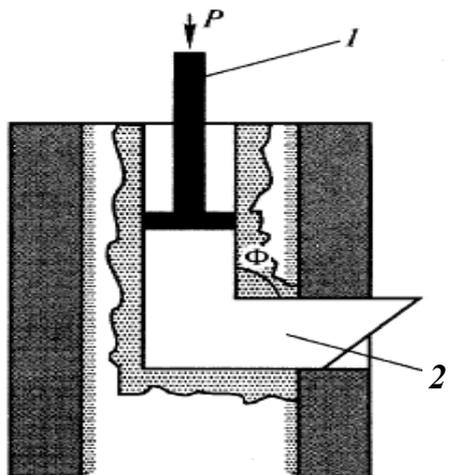


Рис. 8.12. Равноканальное угловое прессование: 1 – пуансон; 2 – заготовка.

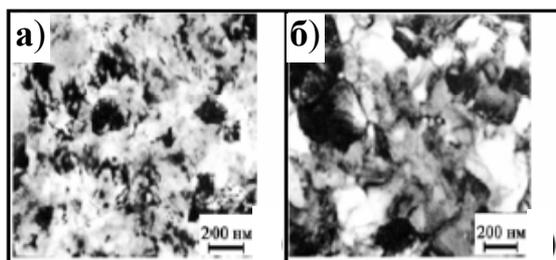


Рис. 8.13. Наноструктуры меди.

улучшаются методы *интенсивной пластической деформации* (например, всесторонняя ковка, специальная прокатка и др.).

**В.** В универсальной дезинтеграторно-активаторной технологии измельчаемый материал подвергается обработке ударными роторами, которые

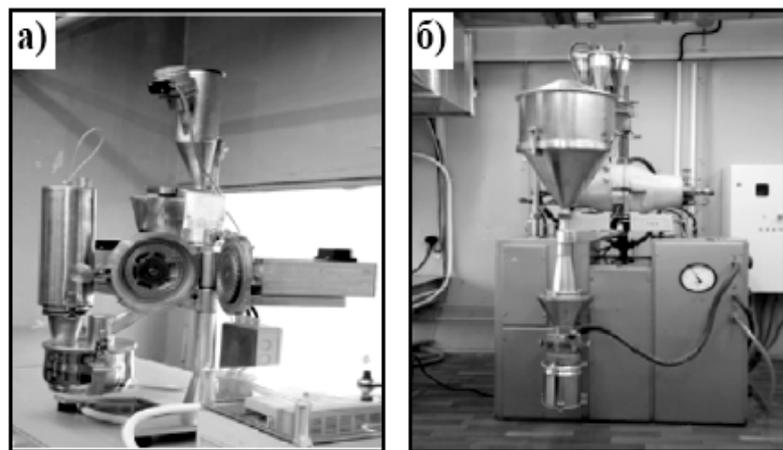


Рис. 8.14. Высокоскоростные дезинтеграторы Д18 (а) и 1А5 (б).

**Б.** Равноканальное угловое прессование материала (рис. 8.12) используют для получения крупных деталей с диаметром до **60 мм** и длиной до **200 мм**. Заготовка многократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся, взаимно перпендикулярных канала с одинаковыми поперечными сечениями. Применение *равноканального углового (РКУ)-прессования* позволяет сформировать нанокристаллические зёрна со средним размером в диапазоне от **200** до **500 нм**. На рис. 8.13 показаны наноструктуры меди полученные методами *кручения под высоким давлением* (рис. 8.13а) и *РКУ-прессования* (рис. 8.13б).

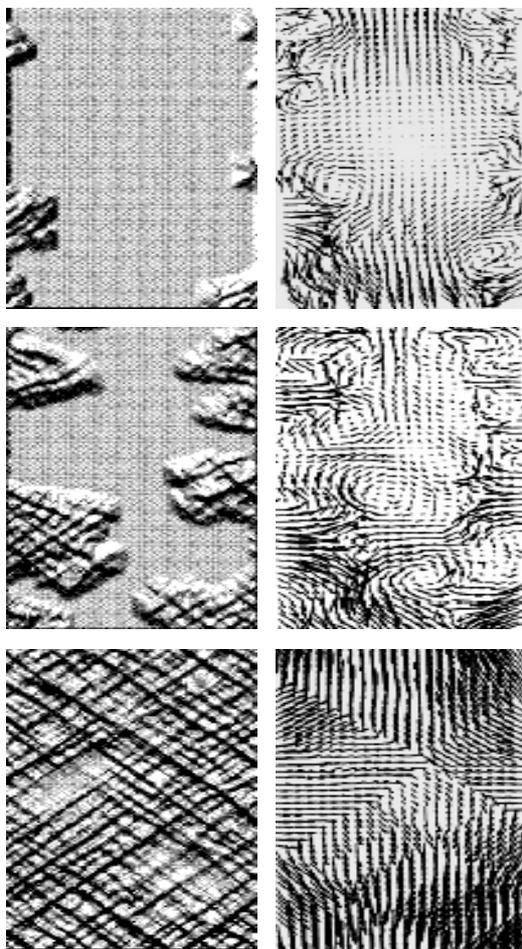
Данные технологии испытывают значительные трудности при изменении формы малопластичных и труднодеформируемых материалов в связи с проблемой сохранения целостности изделий. Поэтому разрабатываются и

улучшаются методы *интенсивной пластической деформации* (например, всесторонняя ковка, специальная прокатка и др.).  
**В.** В универсальной дезинтеграторно-активаторной технологии измельчаемый материал подвергается обработке ударными роторами, которые вращаются навстречу друг другу (скорость вращения  $\sim 24000$  об/мин., что составляет почти **10** скоростей звука, рис. 8.14). Высокая скорость вращения роторов позволяет измельчать практически любые материалы до наноразмеров, получать композитные порошки и достигать объёмно-поверх-

ностного армирования различных металлических порошков фракции *10 ... 60 мкм*.

#### 8.4. Масштабные уровни деформаций

Механическое поведение материала под нагрузкой определяется механизмами деформации и упрочнения, которые связаны с развитием процессов на всех масштабных уровнях. Картина релаксационных явлений довольно разнообразна и включает в себя на макроуровне линии и пачки скольжения, сдвига и поворота (деформационные волны и вихревые структуры). Возникновение того или иного структурного элемента зависит от степени деформации материала.



**Рис. 8.15.** Численное моделирование деформационного рельефа (слева) и соответствующие им поля скоростей (справа).

туры (например, типа “шахматная доска”).

При умеренных степенях деформации на поверхности образца образуются линии и пачки скольжения. Зародившиеся пачки скольжения взаимодействуют между собой в ходе нагружения, что приводит к “вымиранию” одних и “выживанию” других структур в соответствии с синергетическими закономерностями для эволюционирующих систем. Иерархическое моделирование динамического поведения нагружаемого материала с нелинейными характеристиками позволяет получить реальные картины возникновения и движения деформационных фронтов, а также перераспределение пачек скольжения и сдвига (рис. 8.15). Линии и пачки сдвига появляются при бóльшей степени деформации, когда плотность дислокаций увеличивается на два порядка. В данном случае начинают появляться разориентированные микрополосовые и очень фрагментированные субструктуры

Более высокая плотность дислокаций способствует появлению *изгибной* и *ротационной мод деформации* на мезоуровне. Появление этих мод сопровождается зарождением и развитием *линий* (диспланация и дисклинация) и *пачек сдвига*, а также формированием вихревых решёток. *Пачка сдвига* – это объёмное образование, возникающее тогда, когда разориентация происходит вокруг направления, которое лежит в плоскости скольжения и перпендикулярного направлению скольжения. При пересечении пачки скольжения разориентация сначала увеличивается до максимума, а затем уменьшается до нуля. Этот эффект лежит в основе объяснения явления пластинкования и иррационального двойникования.

Неоднородность деформации проявляется также в виде областей *интенсивного пластического течения* (области локализованного сдвига). *Пачки локализованного сдвига* возникают из-за потери механической устойчивости и снижения сопротивления образца деформированию. Области локализованного сдвига зарождаются вблизи наиболее активной системы скольжения и образуют грубый рельеф как на стороне с плотноупакованным направлением, так и на перпендикулярной стороне. В поликристалле *пачки локализованного сдвига* возникают на границах зёрен и распространяются через весь образец. Их формирование связывают с рождением на уровне дислокационного ансамбля областей с пониженной плотностью дислокаций и разориентированных субструктур, а на поверхности образца – волнистых, переплетающихся и расщеплённых следов скольжения. В областях интенсивного пластического течения образуются *экструзии* и *интрузии* (рис. 7.28).

Деформация монокристаллов связана с процессом *фрагментации*, который определяет разбиение кристалла на домены сдвиговой деформации. С ростом степени деформации формируются вторичные деформационные домены: они образованы системами пересекающихся плоскостей сдвига; системами с интенсивным поперечным скольжением; системами *макро-* и *мезополос* деформации.

Если симметричная часть  $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$  тензора дисторсии  $\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$  описывает деформацию структурного элемента, то его антисимметричная часть  $\tilde{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$  отображает вращение элемента

как целого (*ротационная мода* деформации). Поэтому доля поворотных моментов на каждом из указанных масштабных уровней оказывается значительной. Появлению моментных структур способствуют концентраторы напряжений, малая доля подвижных дислокаций, захват движущихся дислокаций примесями и другими дефектами, превышение внешними напряжениями пороговых значений и т.д.

Каждый из структурных уровней, противодействуя внешним напряжениям, выступает в роли источника моментных и градиентных напряжений, для релаксации которых включаются ротационные моды ниже лежащего масштабного уровня. Зарождению и развитию *ротационных мод* способствуют: повышение плотности дислокаций до критического уровня, образование полос деформации на каждом уровне и увеличение дальнего действия полей напряжений. Отметим, что свой вклад в развитие *ротационных мод* оказывают флуктуации дислокаций (*стохастическая* компонента), которые порождают дислокационные диполи вследствие заторможенного сдвига. Релаксационные процессы, протекающие на различных структурных и масштабных уровнях, представлены в табл. 8.1.

**Таблица 8.1.**

*Релаксационные процессы на масштабных уровнях пластической деформации.*

<b>Масштабный уровень</b>			
<b>Микро-</b>	<b>Мезо-</b>		<b>Макро-</b>
	Дислокационное скольжение	Превращения в дислокационной субструктуре	
Поперечное скольжение	Коррелированное поперечное скольжение	Неразориентированная ячеистая ↓ Фрагментированная	Массовое поперечное скольжение
Поперечное скольжение	Массовое поперечное скольжение внутри макрополос деформации	Неразориентированная ячеистая ↓ Разориентированная ячеистая ↓ Микрополосовая ↓ Фрагментированная	Макрополосы деформации
Переползание, диффузия точечных дефектов	Волнистое скольжение внутри полосы суперлокализации деформации	Сетчатая ↓ Микрополосовая ↓ Субзеренная	Полоса суперлокализации деформации

В процессе пластической деформации возрастает плотность дислокаций в местах их интенсивного торможения, в которых возникают мощные локальные напряжения. Они достигают значений теоретической прочности материала и способны породить микротрещину в голове дислокационных нагромождений. Появлению микротрещины предшествует подготовительная стадия, на которой развивается неупругая деформация. Возникновение в результате перенапряжения в локальных областях критических структур приводит к вскрытию интрузии и развитию микротрещин отрыва, среза и сдвига (рис. 7.7). Вместо эволюционного преобразования интрузии могут возникнуть повреждения, инициированные тепловыми и квантовыми флуктуациями в дислокационной подсистеме.

Процесс разрушения образца существенно зависит от предыстории деформируемого тела, его напряжённого состояния и термомеханической обработки. Появление микротрещин не означает исчерпания материалом несущей способности, так как появление нового качества (*несплошности*) не приводит автоматически к распространению трещин. Для распространения трещин внешние нагрузки должны достичь критического уровня.

Ослабление межатомных связей в приповерхностном слое материала способствует его низкой сдвиговой устойчивости, поэтому на начальной стадии нагружения наиболее интенсивные деформации развиваются в этом слое. Они вызывают гофрирование поверхностного слоя с образованием складчатого рельефа. Значительная кривизна складки является источником концентраторов напряжения, которые генерируют в поверхностном слое деформационные дефекты. Их перераспределение вглубь образца вызывает пластическое течение материала в поверхностном слое.

Торможение движущихся дефектов кристаллической решёткой порождает микроконцентраторы напряжений, которые начинают генерировать дислокации, перемещающиеся в градиентном поле микроконцентраторов. Распространение фронта сдвигов в объём образца сопровождается образованием новых микроконцентраторов напряжений и генерацией новых дислокаций. Движение упругой волны связано с эстафетным перестроением атомных конфигураций, т.е. является коллективным откликом системы на внешнее воздействие.

При малых степенях нагружения микроконцентратор напряжений определяется повышенным поверхностным натяжением в зоне ярко выраженной локальной кривизны поверхности образца. При возрастании

степени деформации происходит увеличение плотности дислокаций в подповерхностном слое, что приводит к его упрочнению и формированию интерфейса между этим слоем и кристаллом в целом. Профиль интерфейса не является плоским и постоянно изменяется в ходе пластической деформации. Это, в свою очередь, изменяет характер пластического течения в поверхностном слое, его режимы (например, при определённых условиях ламинарный режим течения переходит в турбулентный) и оказывает влияние на деформацию образца в целом.

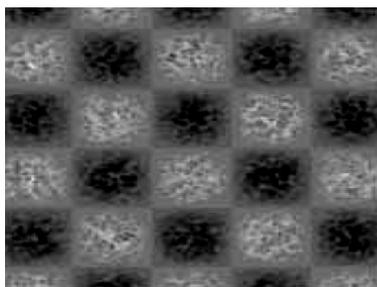


Рис. 8.16. Рельеф типа “шахматная доска”.

Численный эксперимент по моделированию геометрии рельефа “объём кристалла-поверхностный слой” показывает, что интерфейс имеет вид “шахматной доски” (рис. 8.16). Тёмные клетки на рис. 8.16 отображают зоны сжимающих нормальных напряжений, а светлые квадраты – зоны растягивающих нормальных напряжений. Отметим, что стационарное гофрирование поверхности кристалла наблюдается

только в зонах растягивающих напряжений. Обеспечить непрерывную экструзию материала поверхностного слоя в ходе деформации можно только в направлениях максимальных касательных напряжений, в которых ряды светлых клеток находятся между рядами тёмных клеток (эффект “шахматной доски”), находящихся под действием сжимающих нормальных напряжений.

## 8.5. Технологии обработки поверхности

Разработка технологий нанесения покрытий на поверхность металлических и иных изделий является одной из бурно развивающихся областей материаловедения. Они позволяют создавать наноразмерные и/или наноструктурные слои на поверхности различных материалов, в частности, композитные плёнки на микро- и наноизделиях. Применяемые нанориентированные технологии обработки поверхности показаны на рис. 8.17. Они базируются на физических или химических процессах. Наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий (*PVD*, *CVD*-технологии) с минимальным температурным воздействием на подложку. Получаемые нанослои отличаются высокой адгезией, а размер кристаллитов в плёнках достигает  $1 \dots 3$  нм.

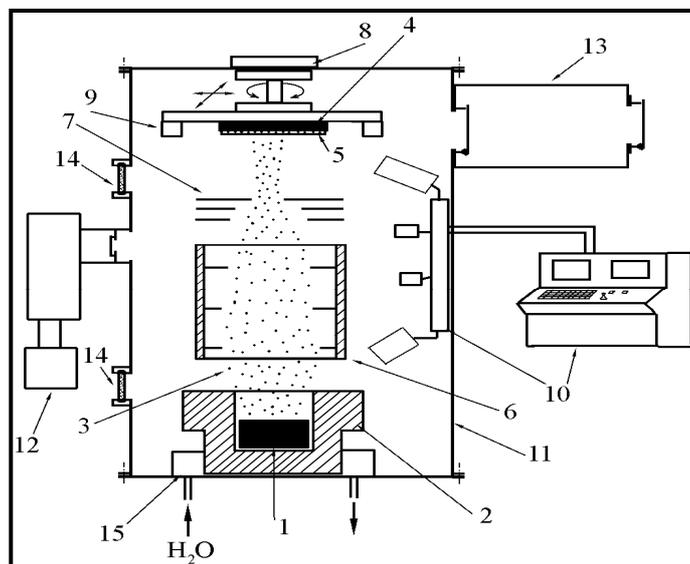


Рис. 8.17. Наноориентированные технологии обработки поверхности.

Рассмотрим основные варианты наноориентированных технологий обработки поверхности, приведенные на рис. 8.17.

### *Физические способы нанесения покрытий*

А. ***PVD*** (*Physical Vapour Deposition*) технологии используют вакуумные камеры и общую схему нанесения покрытия (рис. 8.18).



**Рис. 8.18.** Схема установки для реализации ***PVD***-метода:

*1 – испаряемый материал; 2 – система нагрева материала; 3 – поток испарившегося вещества; 4 – подложка; 5 – покрытие; 6 – система транспортировки материала покрытия к подложке; 7 – система фокусировки потока осаждаемого вещества; 8 – крепление подложки для её контролируемого перемещения; 9 – система регулирования температуры подложки; 10 – система управления и контроля технологическими параметрами; 11 – вакуумная камера; 12 – система создания и поддержания высокого вакуума; 13 – шлюзовая камера и система подачи-смены подложек; 14 – смотровые контрольные окна; 15 – система охлаждения.*

Материал для покрытия переводится в состояние пара, транспортируется к поверхности (подложке), на которую наносится покрытие, осаждается из паровой фазы на подложку и формирует покрытие. Широкое распространение ***PVD***-технологий обусловлено следующими причинами: возможность получения равномерных покрытий с толщиной от менее **1 нм** до **200 мкм**; воспроизводимость различных свойств нанесённых плёнок; геометрические размеры подложек зачастую являются ограниченными (иногда имеют неограниченную длину, например, полосы при *магнетронном напылении*); возможность избирательного нанесения

покрытий на выбранные участки подложки (метод *масок*); практически неограниченный выбор материала подложки; достаточная гибкость по отношению к температуре подложки; широкий выбор материалов для поверхностных слоёв (металлы, сплавы, химические соединения); возможность получения полислоёв различной толщины из разных материалов; изменение состава, структуры и свойств осаждаемых слоёв путём варьирования технологическими параметрами нанесения; довольно высокая чистота материала покрытия; минимальное загрязнение окружающей среды.

**Б.** Впервые *термическое испарение* (*газофазное осаждение, вакуумное* или *термическое напыление*) было использовано для осаждения тонких слоёв металлов ещё в конце XIX века. С появлением совершенного вакуумного оборудования (вторая половина XX века) эта технология была распространена на получение просветляющих покрытий для линз, затемняющих оптических покрытий, зеркал, интерференционных фильтров, декоративных покрытий на пластиках и тканях, плёнок полупроводников и электронно-оптических материалов. Процесс *термического напыления* протекает в вакууме при давлении порядка  $10^{-3} \dots 10^{-5}$  Па, длина свободного пробега атомов (молекул) в вакуумной камере составляет порядка нескольких метров. Распыление материала происходит за счёт прямого пропускания электрического тока через испаряемое вещество, его нагрева в тигле или индукторе электродуговым разрядом (электронным или лазерным лучом). В табл. 8.2 приведены температуры плавления и испарения различных веществ.

Нагрев в тигле используется для испарения материалов с относительно невысокой температурой испарения, которая определяется температурной и химической стойкостью материала тигля. Тигли из графита обеспечивают температуру процесса до  $1400^\circ\text{C}$ , из оксида алюминия – до  $1600^\circ\text{C}$ , из нитрида бора с боридом титана – до  $1750^\circ\text{C}$ , из молибденовой или танталовой фольги с защитным покрытием – до  $1850^\circ\text{C}$ , из оксидов тория и циркония – до  $2100^\circ\text{C}$ . Выбор того или иного тигля при высокой температуре определяется его химической индифферентностью к испаряемому веществу. Это требование несущественно при *электронно-лучевом испарении* вещества. Электропроводящий испаряемый материал помещают в водоохлаждаемый тигель и нагревают электронным лучом при ускоряющем напряжении потока электронов  $2 \dots 10$  кВ и ве-

Таблица 8.2.

Температуры плавления и испарения различных веществ.

<i>Вещество</i>	<i>Температура плавления, С</i>	<i>Температура испарения, С</i>
<i>Алюминий, Al</i>	<i>~ 650</i>	<i>1250...1400</i>
<i>Мышьяк, As</i>	<i>820</i>	<i>&gt; 300</i>
<i>Барий, Ba</i>	<i>710</i>	<i>&gt; 610</i>
<i>Бериллий, Be</i>	<i>1283</i>	<i>&gt;1250</i>
<i>Висмут, Bi</i>	<i>271</i>	<i>650...1000</i>
<i>Углерод, C</i>	<i>~ 3700</i>	<i>&gt; 2600</i>
<i>Хром, Cr</i>	<i>~ 1900</i>	<i>&gt; 1400</i>
<i>Железо, Fe</i>	<i>1536</i>	<i>&gt; 1480</i>
<i>Медь, Cu</i>	<i>1084</i>	<i>&gt; 1300</i>
<i>Золото, Au</i>	<i>1063</i>	<i>&gt; 1400</i>
<i>Серебро, Ag</i>	<i>961</i>	<i>&gt; 1150</i>
<i>Платина, Pt</i>	<i>1770</i>	<i>&gt; 2100</i>
<i>Тантал, Ta</i>	<i>3000</i>	<i>&gt; 3100</i>
<i>Вольфрам, W</i>	<i>3380</i>	<i>&gt; 3250</i>
<i>Цинк, Zn</i>	<i>420</i>	<i>350...1000</i>
<i>Теллурид кадмия, CdTe</i>	<i>1100</i>	<i>750...850</i>
<i>Оксид бериллия, BeO</i>	<i>2530</i>	<i>2100...2700</i>
<i>Оксид алюминия, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>~ 2030</i>	<i>&gt; 1850</i>

личине тока  $\sim 0,1$  А. Фокусировка электронного луча на достаточно малой области (диаметром до 1 мм) поверхности испаряемого материала позволяет избежать контакта зоны расплавления с тиглем.

Разная упругость паров химических элементов и их соединений является основной причиной, порождающей проблемы при получении покрытия с заданным химическим составом при распылении смесей и сплавов. Кроме того, испарение соединений часто сопровождается процессами диссоциации-ассоциации, что также препятствует получению заданного состава покрытия. Непосредственное испарение соединения используется только в случае одинаковой летучести компонентов и перехода вещества в паровую фазу в виде молекул испаряемого материала.

Применение импульсного или непрерывного лазерного излучения снимает эту проблему, а заодно и проблему выбора того или иного тигля. При лазерном облучении наблюдается практически мгновенное ис-

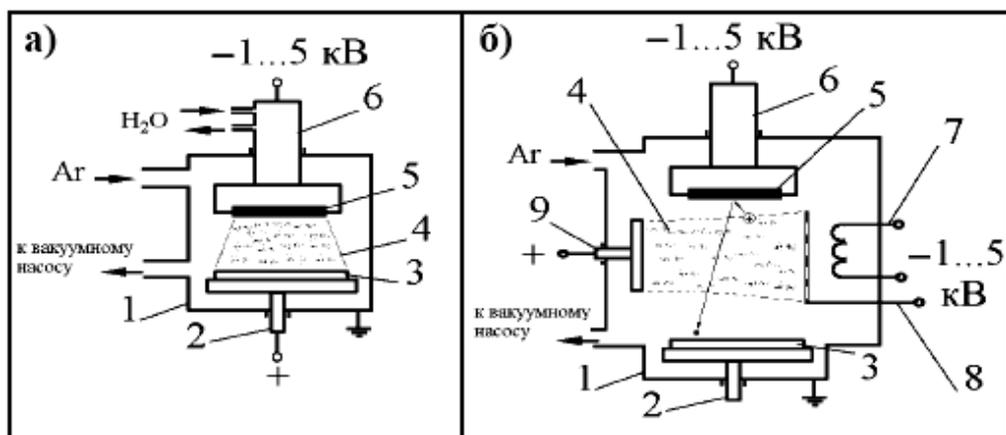
парение вещества, что позволяет сохранить химический состав испаряемого материала в осаждаемой плёнке.

Выбор рабочей температуры нагрева осуществляется таким образом, чтобы давление паров испаряемого материала было не ниже  $1 \text{ Па}$ . Для большинства материалов рабочие температуры испарения вещества находятся в пределах  $1100 \dots 2600 \text{ }^\circ\text{C}$  (см. табл. 8.2.). Для создания необходимой структуры или улучшения адгезии осаждаемого вещества применяют подогрев подложки.

Современной модификацией *термического напыления* является *PLD (Pulsed Laser Deposition)*-технология. Получение тонких покрытий и слоистых композитов на их основе проводится путём испарения материалов под действием излучения импульсного лазера с очень коротким временем импульса. В частности, так получают плёнки  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  на кремнии **Si** для электроники; слоистые композиты, состоящие из покрытия **Sm-Fe** толщиной  $20 \text{ нм}$ , подслоя тантала **Ta** толщиной  $100 \text{ нм}$  и кремниевой подложки; магнитные плёнки никеля **Ni** со средним размером кристаллитов  $40 \text{ нм}$ .

Достоинством метода *термического испарения* является относительная простота оборудования и контроля процесса. К числу его недостатков относятся: низкая адгезия покрытия (малая энергия осаждающихся на подложку атомов (молекул)); высокая чувствительность к наличию на поверхности подложки посторонних плёнок и загрязнений. Для снижения роли этих недостатков используют специальные способы подготовки поверхности подложки такие, как химическая или электрохимическая очистка, химическое или ионное травление, ультразвуковая очистка поверхности и др.

**В.** Простейший двухэлектродный вариант *катодного распыления* показан на рис. рис. 8.19а, более сложный четырёхэлектродный вариант – на рис. 8.19б. В установках используется вакуумная камера с остаточным давлением порядка  $0,1 \dots 1 \text{ Па}$  и плазма тлеющего разряда. Для удаления химически активных газов в вакуумной камере создают низкое давление ( $\sim 10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ Па}$ ), после чего подают в камеру инертный газ (аргон, гелий или др.) и доводят давление до рабочих значений. Между мишенью из распыляемого материала (катод) и держателем подложки (анод) подаётся постоянное напряжение  $1 \dots 5 \text{ кВ}$ . Рабочее напряжение превышает потенциал ионизации и напряжения пробоя, поэтому с катода эмитируется вполне достаточное количество вторичных электронов. Они сталкиваются с атомами газа и ионизируют их, в результате чего возникает



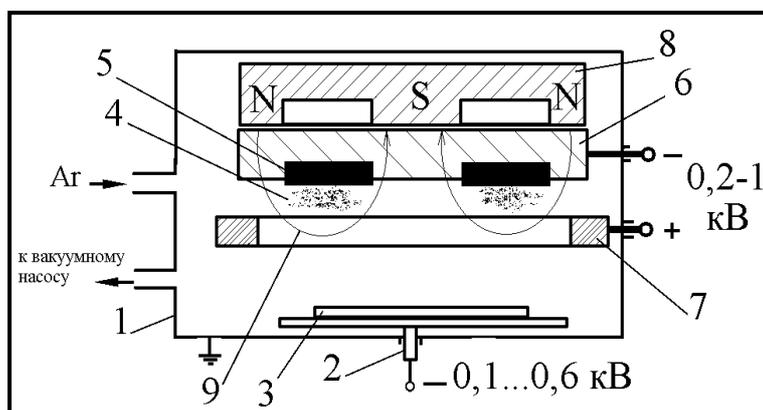
**Рис. 8.19.** Схемы двухэлектродного (а) и четырёхэлектродного (б) катодного распыления: 1 – вакуумная камера; 2 – держатель подложки (в двухэлектродном методе также является анодом); 3 – подложка; 4 – зона плазмы тлеющего разряда; 5 – мишень из распыляемого материала; 6 – основной катод; 7 – тепловой катод; 8 – стабилизирующий электрод; 9 – анод.

тлеющий разряд. Ионы инертного газа бомбардируют катод-мишень и выбивают из него атомы, осаждающиеся на расположенную вблизи подложку. Для достижения мишени ионами с высокими значениями энергии анод и катод располагают на достаточно близком расстоянии друг от друга. Если расстояние между катодом и анодом установки меньше величины свободного пробега электронов, то ионизации газа не происходит. В данной технологии скорость осаждения распылённого вещества достаточно низкая ( $\sim 0,1$  мкм/мин).

При высокочастотном распылении материалов используют переменный ток высокой частоты ( $13...14$  МГц) с напряжением  $0,3...2$  кВ. С целью уменьшения загрязнения осаждаемого материала газовыми примесями на анод-подложку подают дополнительный потенциал смещения с напряжением  $0,1...0,5$  кВ. Производительность процесса значительно повышается при использовании четырёхэлектродной установки (рис. 8.19б) и метода магнетронного распыления. Тлеющий разряд возникает за счёт разности потенциалов между тепловым анодом и катодом. Распыление происходит за счёт соударений ионов газа с катодом, на который подаётся отрицательный потенциал. Тепловой катод нагревается до температуры, при которой возникает тепловая эмиссия электронов. Метод облегчает образование плазмы, а распыление материала происходит при более высоком вакууме ( $0,1$  Па), что обеспечивает высокую чистоту напыляемого вещества. Скорость осаждения возрастает

до величины  $\sim 1$  мкм/мин. Недостатком технологии является заметный нагрев подложки ( $300 \dots 500$  °С). Катодное распыление используют для получения слоёв из металлических материалов.

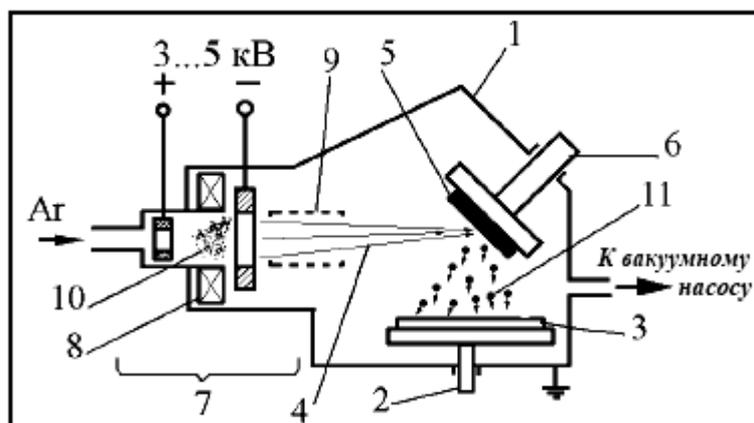
При магнетронном распылении на область разряда накладывают магнитное поле для концентрации плазмы на мишени-катоде и повышения производительности процесса (рис. 8.20).



**Рис. 8.20.** Магнетронное распыление: 1 – вакуумная камера; 2 – держатель подложки; 3 – подложка; 4 – плазма; 5 – распыляемый материал; 6 – катод; 7 – анод в виде кольца или рамки; 8 – магнит; 9 – силовые линии магнитного поля.

Интенсивное образование плазмы происходит в местах выхода и входа силовых линий магнитного поля, в которых и протекают процессы распыления. Локализация плазмы позволяет распылять диэлектрические, полупроводниковые и металлические материалы. Применение магнетронного распыления позволяет снизить нагрев подложки до  $100 \dots 250$  °С и обеспечивает скорость осаждения до  $1 \dots 2$  мкм/мин.

Г. Ионно-лучевое распыление базируется на применении концентрированных потоков ионов и является усовершенствованным вариантом методов катодного и магнетронного распыления (рис. 8.21). Ионы инертного газа подаются к мишени из независимого источника в виде концентрированного потока с энергией  $1 \dots 10$  кэВ, при этом в вакуумной камере поддерживается стационарное давление  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  Па. Образование ионного луча не связано с распыляемым материалом, вследствие чего возникает возможность распыления металлических, диэлектрических (для диэлектриков надо компенсировать накопление положительного потенциала на поверхности мишени) и полупроводниковых материалов. Ионы распыляемого материала можно ускорять, приложив к подложке дополнительный потенциал смещения. Концентрирование плазмы раз-

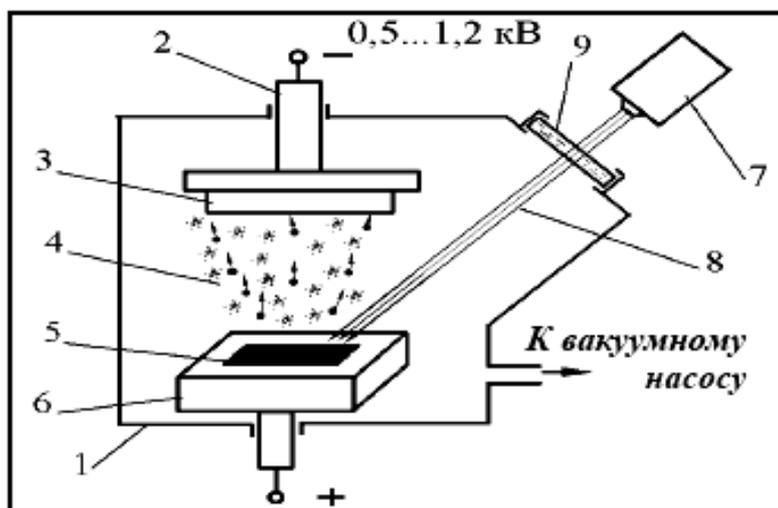


**Рис. 8.21.** Ионно-лучевое распыление: 1 – вакуумная камера; 2 – держатель подложки; 3 – подложка; 4 – поток ионов; 5 – распыляемый материал; 6 – держатель мишени; 7 – ионно-лучевой источник; 8 – магнитная система концентрации плазмы; 9 – устройство фокусировки ионного луча; 10 – зона концентрации плазмы; 11 – поток частиц распылённого материала.

ряда внутри источника ионов позволяет избежать сильного разогрева материала подложки.

Недостатком ионно-лучевого распыления является сложность достижения заранее оговоренного химического состава осаждаемого покрытия. Эта проблема возникает из-за целого ряда физических процессов: преимущественного распыления того или иного химического элемента, перемешивания, диффузии и сегрегации, адсорбции Дж. Гиббса (изменение состава поверхности за счёт уменьшения свободной энергии) и других явлений. С помощью метода ионно-лучевого распыления получают многослойные структуры с толщиной слоёв  $1 \dots 10$  нм для нанoeлектроники.

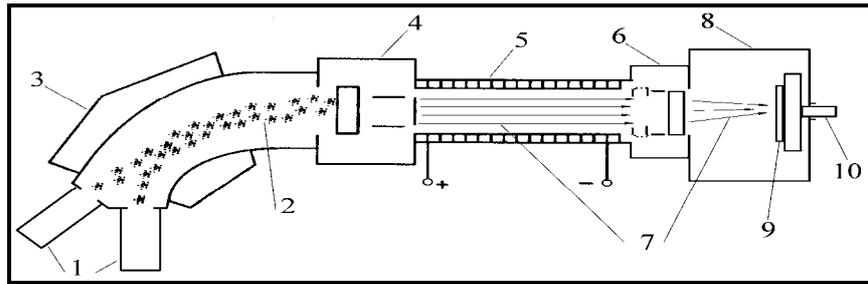
Д. Ионное плакирование (осаждение) является усовершенствованием термического напыления. Часть паровой фазы ионизируют и переводят в состояние плазмы за счёт возбуждения тлеющего разряда между испарителем и подложкой (рис. 8.22). В вакуумной камере (остаточное давление  $0,1 \dots 1$  Па) под действием электромагнитного поля заряженные частицы ускоряются, достигают энергии порядка  $0,5 \dots 1,2$  кэВ и бомбардируют мишень. В результате на поверхности подложки возникает прочное соединение, покрытие обладает хорошей адгезией и высокой плотностью. Для испарения материала применяют лазерное излучение. В этом случае достаточно легко получают покрытие, которое состоит из нескольких нанослоёв различных материалов. Достоинствами ионного



**Рис. 8.22.** Ионное осаждение: 1 – вакуумная камера; 2 – держатель подложки-катода; 3 – подложка; 4 – тлеющий разряд; 5 – испаряемый материал; 6 – анод; 7 – лазер; 8 – лазерное излучение; 9 – прозрачное окно для лазерного луча.

плакирования являются низкая температура нагрева электропроводной подложки и простота реализации. К недостаткам метода ионного плакирования относятся рассеяние и одновременное осаждение ионов и нейтральных частиц распыляемого вещества, нарушающих равномерность и однородность покрытий.

**Е. Ионную имплантацию** проводят в вакууме (остаточное давление  $10^{-4} \dots 10^{-3}$  Па) с помощью ионно-лучевых ускорителей (имплантёров). Её можно разделить на низко- (энергия ионов  $2 \dots 10$  кэВ) и высокоэнергетическую (энергия ионов  $10 \dots 400$  кэВ) имплантацию. В зависимости от конструкции имплантёра диаметр пятна ионного луча на подложке составляет  $10 \dots 200$  мм при значении среднего ионного тока  $1 \dots 20$  мА. Величина дозы ионного облучения обычно составляет  $10^{14} \dots 10^{18}$  см $^{-2}$ . Рабочие установки содержат один или несколько источников для перевода испаряемого материала в состояние плазмы, ионы которой с высокой энергией внедряются в поверхность подложки (рис. 8.23). Наличие системы анализа и сепарации позволяет отделить от основного пучка нежелательные примеси. После отбора требуемых ионов их пучок с помощью фокусирующих линз собирается в луч. Он направляется в ускоритель для разгона ионов в электрическом поле до высоких энергий. Стабилизация ионного потока и его сканирование осуществляется системой электрических линз и отклоняющих пластин. Ионизированные частицы распыляемого вещества внедряются в мишень на глубину  $5 \dots 500$  нм.



**Рис. 8.23.** Ионная имплантация: 1 – источники ионов; 2 – поток ионов; 3 – область анализа и разделения ионов; 4 – система фокусировки; 5 – ускоритель ионов; 6 – система стабилизации и управления ионным лучом; 7 – ионный луч; 8 – вакуумная камера; 9 – мишень; 10 – держатель мишени.

**Ж.** Ионно-лучевое перемешивание применяют при облучении поверхностных покрытий в вакуумной камере с остаточным давлением порядка  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  Па. Ионный поток инертного газа (аргона Ar или ксенона Xe) выбивает из покрытия атомы легирующего элемента и подложки, что вызывает каскад атомных столкновений. Они приводят к размытию границы между покрытием и изделием за счёт перемешивания. В методе используют низкоэнергетичные ионы, что позволяет достичь максимальной концентрации легирующего элемента, а также снизить время и дозу ионного облучения подложки.

**З.** Воздействие лазерными импульсами (плотность энергии  $10^3 \dots 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>, длительность импульса  $10^{-9} \dots 10^{-2}$  секунд) на покрытие приводит к возникновению наноструктурного состояния поверхностного слоя. Иногда используют и непрерывное излучение СО<sub>2</sub>-лазеров с плотностью энергии  $10^5 \dots 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> при его воздействии на поверхность мишени в течение  $10^{-8} \dots 10^{-3}$  секунд. Расплавленный лазерным лучом поверхностный слой толщиной 0,1...100 мкм затвердевает с большой скоростью охлаждения ( $10^4 \dots 10^8$  К/с). Изделие в целом выступает в роли теплоотводящей системы. Высокие скорости охлаждения способствуют возникновению нанокристаллической или аморфной структуры.

*Лазерная имплантация* позволяет проводить модифицирование поверхностного слоя изделия. Изменение химического состава покрытия происходит при предварительном нанесении тонкой плёнки легирующего вещества на поверхность подложки или инжектирования наночастиц в струю газа в зоне воздействия лазерного излучения. Легирование проводится с целью создания модифицированного слоя с заданным химическим составом или формирования наноструктурного (аморфного) состояния покрытия.

## 2. Химические методы формирования покрытий

А. **CVD** (*Chemical Vapour Deposition*) технология (*химическое осаждение из паровой фазы*) базируется на использовании газообразных соединений металлов для осаждения плёнок на поверхность нагретых деталей. Осаждение паров металлов проводят с помощью химических реакций восстановления, пиролиза, диспропорционирования и взаимодействия основного газообразного реагента с дополнительным химическим элементом в специальной камере при пониженном давлении.

При реализации технологии выбирают те соединения металлов, которые легко восстанавливаются, или термически разлагаются (карбонилы, галогениды, металлоорганические соединения). Карбонилы разлагают на металл и окись углерода с помощью реакции пиролиза, предварительно нагревая обрабатываемые изделия до технологической температуры  $500... 1500$  °C. Галогениды металлов восстанавливаются водородом до атомов металла с образованием устойчивого соединения элементов VII группы *периодической таблицы Д.И. Менделеева* с водородом. Температура подложки обеспечивает локализацию химической реакции у поверхности деталей, оптимальное протекание **CVD**-процесса, высокие свойства покрытия и хорошую адгезию. В результате получают покрытия на внутренних поверхностях трубок, в отверстиях и на других изделиях с толщиной поверхностного слоя  $1...20$  мкм и скоростью его формирования  $0,01...0,1$  мкм/мин. Химическим методом наносят металлические плёнки, а также плёнки из бора и боридов, кремния и силицидов, углерода и карбидов, нитридов и оксидов.

Существенным недостатком **CVD**-метода является нагрев деталей до высоких температур, которые оказывают отрицательное влияние на механические свойства и структуру подложки, тормозят получение наноструктурного состояния покрытия.

Б. Осаждение с использованием плазмы тлеющего разряда проводится в вакуумной камере с использованием методов катодного, магнетронного распылений и ионного плакирования. При *реактивном распылении* вещества мишени ионы материала подложки взаимодействуют в плазме тлеющего разряда с ионами активной газовой среды. На поверхность изделия осаждается покрытие в виде соединения, например, нитрида титана, молекулы которого возникают в результате взаимодействия ионов титана и азота в плазме тлеющего разряда.

При “ионноактивированном химическом осаждении из паровой фазы” применяют химические реакции аналогичные тем, которые используются в *CVD*-технологии. Из-за активации химических реакций плазмой тлеющего разряда температуру процесса необходимо понижать до  $200...300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При низкой температуре подложки недостаточная десорбция примесей реакционных газов приводит к их проникновению в формирующееся покрытие. Следовательно, практически невозможно получить покрытие с очень высокой стабильностью химического состава.

### *Контрольные вопросы*

1. Какие *методы наноструктурирования* материалов существуют?
2. Какие *процессы* применяют для *получения нанопорошков*?
3. Что происходит при *сверхбыстром охлаждении расплавов*?
4. Какие *способы деформирования* применяют при *интенсивной пластической деформации*?
5. Что такое *равноканальное угловое прессование*?
6. Какие *эффекты* наблюдаются на *различных масштабных уровнях деформирования* материалов?
7. Что происходит при использовании *PVD-технологий*?
8. Как наносится покрытие при *газофазном осаждении*?
9. Какие процессы наблюдаются при *катодном распылении*?
10. Какой *способ формирования покрытий* является усовершенствованием *термического распыления*?
11. Как применяют *ионно-лучевые ускорители*?
12. Что такое *CVD-метод*?



### Список использованных источников



1. Абрикосов А.А. Основы теории металлов /А.А. Абрикосов // Учеб. изд. – М.: Наука. – 1987. – 520 с.
2. Абрикосов А.А. Сверхпроводники второго рода и вихревая решетка /А.А. Абрикосов // Успехи физических наук. – 2004. – Т.174, № 11. – С. 1234-1239.
3. Авакянц Л.П. Диагностика концентрации свободных носителей эпитаксиальных плёнок  $n\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  методом комбинационного рассеяния света / Л.П. Авакянц, Т.П. Колмакова // Журнал радиоэлектроники. – 2010. – № 2. – С. 1-14.
4. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк и др. // Учебн. изд. – Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина. – 2009. – 209 с.
5. Азаренков Н.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов / Н.А. Азаренков, А.А. Верёвкин, Г.П. Ковтун //Учебн. изд.– Харьков: Изд-во ХНУ. – 2009. – 69 с.
6. Акишин А.И. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы /А.И. Акишин, Г.Г. Бондаренко, Д.В. Быков и др. //Научн. изд. – М.: Изд-во УНЦДО. – 2004. – 418 с.
7. Алекперова Ш.М. Взаимодействие плазмонов и длинноволновых оптических фононов в тонких пленках  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  /Ш.М. Алекперова, Х.Д. Джалилова, Г.С. Гаджиева, И.А. Ахмедова // AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI-NİN XƏBƏRLƏRİ. Fizikariyaziyyat və texnika elmləri seriyası. – 2003. – № 5 (I). – С. 157-160.
8. Алексеев Н.И. Получение углеродных нанотрубок в реакциях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза /Н.И. Алексеев, С.Г. Изотова, Ю.Г. Осипов и др. //Журнал технической физики.– 2006.– Т.76, № 2. – С. 84-89.
9. Алексеев Н.И. О механизме образования углеродных нанотрубок в электрохимических процессах / Н.И. Алексеев, С.В. Половцев, Н.А. Чарыков // Журнал технической физики. – 2006. – Т.76, № 3. – С. 57-63.
10. Aleiner I.L. Role of divergence of classical trajectories in quantum chaos / I.L. Aleiner, A.I. Larkin // Phys. Rev. E. – 1997. – V.55, № 2. – P. 1243-1246.
11. Алфёров Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж.И. Алфёров //Физика и техника полупроводников.– 1998. – Т.32, № 1. – С. 3-17.
12. Алфёров Ж.И. Наноматериалы и нанотехнологии /Ж.И. Алфёров, А.Л. Асеев, С.В. Гапонов, П.С. Копьев, Р.А. Сурис // Микросистемная техника. – 2003. – № 8. – С. 3-13.
13. Алфимов М.В. Имитационное моделирование процессов самоорганизации наночастиц / М.В. Алфимов, Р.М. Кадушников, Н.А. Штуркин, В.М. Алиевский, П.В. Лебедев-Степанов // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т.1, № 1-2. – С. 127-133.
14. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов

/ М.И. Алымов // Учебн. изд. – М.: МИФИ. – 2004. – 32 с.

**15.** Алымов М.И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, В.А. Зеленский // Учебн. изд. – М.: МИФИ. – 2005. – 52 с.

**16.** Альшиц В.И. Динамическое торможение дислокаций / В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом // Успехи физических наук. – 1975. – Т.115, № 1. – С. 3-39.

**17.** Amoruso S. Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum / S. Amoruso, G. Ausaniob, C. de Lisio et al. // Applied Surface Science. – 2005. – V.247. – P. 71-75.

**18.** Андриевский Р.А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т.88, № 1. – С. 50-73.

**19.** Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение / Р.А. Андриевский // Перспективные материалы. – 2001. – № 6. – С. 5-11.

**20.** Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – Т.XLVI, № 5. – С. 50-56.

**21.** Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля // Учебн. изд. – М.: Издательский центр “Академия”. – 2005. – 117 с.

**22.** Андриевский Р.А. Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 4. – С. 337-358.

**23.** Апресян Л.А. Синтез углеродных нановолокон и нанотрубок в реакторе с активированным водородом / Л.А. Апресян, Д.В. Власов, Т. В. Власова и др. // Журнал технической физики. – 2006. – Т.76, № 12. – С. 92-97.

**24.** Arantes J.T. Theoretical investigation of a **Mn**-doped **Si/Ge** hetero-structure / J.T. Arantes, A.J.R. da Silva, A. Fazzio, A. Antonelli // Phys. Rev. B. – 2007. – V.75, № 7. – P. 075316\_1-075316\_4.

**25.** Арзамасов Б.Н. Материаловедение /Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидоров, Г.Ф. Косолапов и др. // Учебн. изд. – М.: Машиностроение. – 1986. – 384 с.

**26.** Аронзон Б.А. Мезоскопические эффекты в области прыжковой проводимости макроскопических квази-**2D** объектов / Б.А. Аронзон, А.С. Веденеев, В.В. Рыльков // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т.31, № 6. – С. 648-652.

**27.** Аронзон Б.А. Мезоскопические флуктуации проводимости при обеднении встроенного канала полевого транзистора / Б.А. Аронзон, А.С. Веденеев, А.А. Панферов, В.В. Рыльков // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т.40, № 9. – С. 1082-1086.

**28.** Ахиезер А.И. Спиновые волны / А.И. Ахиезер, В.Г. Барьяхтар, С.В. Пелетминский // Научн. изд. – М.: Наука. – 1967. – 368 с.

**29.** Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин // Научн. изд. – М.: Мир. – 1979. – Т.2. – 422 с.

**30.** Бабаев В.Г. Адсорбция паров металла в условиях ионного облучения / В.Г. Ба-

баев, М.Б. Гусева // Известия АН СССР. – 1973. – Т.37, № 1. – С. 2596-2601.

**31.** Баимова Ю.А. Динамика краевых дислокаций в двумерном кристалле при конечных температурах / Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, А.А. Назаров, А.И. Пшеничнюк // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, № 9. – С. 1705-1708.

**32.** Бак П. Самоорганизованная критичность / П. Бак, К. Чен // В мире науки. – 1991. – № 3. – С. 16-24.

**33.** Балоян Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов // Учебн. изд. – М.: Международный университет природы, общества и человека “Дубна”, филиал “Угреша”. – 2007. – 124 с.

**34.** Banerjee S. Functionalization of carbon nanotubes with a metal-containing molecular complex / S. Banerjee, S.S. Wong // Nano Letters. – 2002. – V.2, № 1. – P. 49-53.

**35.** Бараш Ю.С. Силы Ван дер Ваальса / Ю.С. Бараш // Научн. изд. – М.: Наука. – 1988. – 344 с.

**36.** Barnsley M.F. Superfractals / M.F. Barnsley – Cambridge: Cambridge University Press. – 2006. – 464 p.

**37.** Барьяхтар В.Г. Теория релаксации динамических солитонов в ферромагнетиках / В.Г. Барьяхтар // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т.42, № 2. – С. 49-51.

**38.** Барьяхтар В.Г. Цилиндрические магнитные домены и их решётки / В.Г. Барьяхтар, Ю.И. Горобец // Научн. изд. – Киев: Наукова думка. – 1988. – 168 с.

**39.** Бейгельзимер Я.Е. Винтовая экструзия – процесс накопления деформации / Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков // Научн. изд. – Донецк: Фирма ТЕАН. – 2003. – 87 с.

**40.** Бейгельзимер Я.Е. Основы технологии получения пластин для травматологии и ортопедии методом винтовой экструзии с последующей прокаткой / Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, А.В. Решетов // Металл и литье Украины. – 2005. – № 11-12. – С. 57-59.

**41.** Beygelzimer Y. Grain refinement versus voids accumulation during severe plastic deformations of polycrystals: mathematical simulation / Y. Beygelzimer // Mechanics of Materials. – 2005. – № 37. – P. 753-767.

**42.** Beygelzimer Y. Hardening Viscous Failure and Strain Localization during Severe Plastic Deformation / Y. Beygelzimer, O. Prokof'eva, B. Efros, V. Varyukhin // Materials Science Forum Vols. 503-504. – 2006. – P. 551-556.

**43.** Beygelzimer Y. Measures of ductility for UFG materials obtained by SPD / Y. Beygelzimer, O. Prokof'eva, R. Kulagin, V. Varyukhin, S. Synkov // Materials Science Forum Vols. 633-634. – 2010. – P. 223-230.

**44.** Belin T. Characterizing methods of carbon nanotubes: a review / T. Belin, F. Epron // Materials Science and Engineering B. – 2005. – V.119, № 2. – P. 105-118.

**45.** Белослудцев А.В. Симметрия и электронные свойства нанотрубок / А.В. Белослудцев // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Ижевск: УдГУ, E-mail: imi@uni.udm.ru – 2007. – 16 с.

**46.** Беляховский В.И. Физические основы полупроводниковой технологии / В.И. Беляховский // Соровский Образовательный Журнал. – 1998. – Т.4, №10. – С. 92-98.

47. Березин В.А. Переход притяжение-отталкивание между вихрями Абрикосова и вихрями Джозефсона в сильно слоистом сверхпроводнике  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  / В.А. Березин, В.А. Тулин // Физика твердого тела. – 2000. – Т.42, № 3. – С. 407-414.
48. Берестецкий В.Б. Теоретическая физика. Т.IV. Квантовая электродинамика / В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // Учеб. изд. – М.: Наука. – 1989. – 704 с.
49. Берри Р.С. Фазовые переходы в кластерах различных типов / Р.С. Берри, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 2. – С. 147-177.
50. Besley N.A. Theoretical study of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy single-walled carbon nanotubes / N.A. Besley, J.J. Titman, M.D. Wright et al. // J ACS. – 2005. – V.127, № 50. – P. 17948-17953.
51. Биркгоф Дж.Д. Динамические системы / Дж.Д. Биркгоф // Научн. изд. – Ижевск: Издательский дом “Удмуртский университет”. – 1999. – 408 с.
52. Благовещенский Ю.В. Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии / Ю.В. Благовещенский, С.А. Панфилов // Электрометаллургия. – 1999. – № 3. – С. 33-41.
53. Божокин С.В. Фракталы и мультифракталы / С.В. Божокин, Д.А. Паршин // Учеб. изд.– Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”. – 2001. – 128 с.
54. Борухович А.С. Тонкопленочный ферромагнитный композит для спинтроники / А.С. Борухович, Н.И. Игнатьева, А.И. Галяс и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.84, вып. 9. – С. 592-595.
55. Борухович А.С. Исследование спинтронного материала  $\text{EuO}:\text{Fe}$  методом мессбауэровской спектроскопии / А.С. Борухович, Н.И. Игнатьева, К.И. Янушкевич и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т.89, вып. 4. – С. 215-217.
56. Бражкин В.В. Межчастичное взаимодействие в конденсированных средах: элементы “более равные, чем другие” / В.В. Бражкин // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, № 4. – С. 393-401.
57. Брандт Н.Б. Сверхпроводимость / Н.Б. Брандт // Соревновательный журнал. – 1996. – Т.2, № 1. – С. 100-107.
58. Braun O.M. Traffic jams and hysteresis in driven one-dimensional systems / O.M. Braun, B. Hu, A.E. Filippov, A. Zeltser // Phys. Rev. E. – 1998. – V.58, № 2. – P. 1311-1324.
59. Braun O.M. Nanotribology: Microscopic mechanisms of friction / O. M. Braun, A.G. Naumovets // Surface Science Reports. – 2006. – V.60. – P. 79-158.
60. Brown W.F. Thermal fluctuations of a single-domain particle / W.F. Brown // Phys. Rev. – 1963. – V.130, № 5. – P. 1677-1686.
61. Burian A. Structural studies of multiwall carbon nanotubes by neutron diffraction / A. Burian, J.C Dore, H.E. Fischer et al. // Physical Review B. – 1999. – V.59, № 3. – P. 1665-1668.
62. Быковский Ю.А. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов / Ю.А. Быковский, В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский // Научн. изд. – М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 240 с.

- 63.** Вавилов В.С. Полосы излучения связанных экситонов в кристаллах **ZnSe** и смешение плазмонов и фононов / В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, К.Д. Сушкевич и др. // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, вып. 5. – С. 776-778.
- 64.** Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров // Науч. изд. – М.: Логос. – 2000. – 272 с.
- 65.** Wang Z.-Y. Photonic crystal narrow filters with negative refractive index structural defects / Z.-Y. Wang, X.-M. Chen, X.-Q. He, S.-L. Fan // PIER 80. – 2008. – P. 421-430.
- 66.** Вендик И.Б. Изотропный метаматериал на основе сегнетокерамических сферических включений / И.Б. Вендик, О.Г. Вендик, М.А. Одит // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, № 8. – С. 1499-1503.
- 67.** Veprek S. Towards the understanding of the mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites / S. Veprek, A.S. Argon // J. Vac. Sci. and Technol. – 2002. – V.20, № 2. – P. 650-664.
- 68.** Веселаго В.Г. Электродинамика материалов с отрицательным коэффициентом преломления / В.Г. Веселаго // Успехи физических наук. – 2003. – Т.173, № 7. – С. 790-794.
- 69.** Виноградов А.Ю. Усталость ультрамелкозернистых материалов, полученных равноканальным угловым прессованием / А.Ю. Виноградов, С. Хасимото // Металлы. – 2004. – № 1. – С. 51-62.
- 70.** Винокур В.М. Вихревые состояния в мезоскопических сверхпроводниках / В.М. Винокур, Н.Б. Копнин, А.С. Мельников и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – Т.71, № 1. – С. 12-15.
- 71.** Володин В.А. Исследование фонон-плазмонного взаимодействия в туннельных сверхрешетках **GaAs/AlAs** / В.А. Володин, М.Д. Ефремов, В.В. Преображенский и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т.71, вып. 11. – С. 698-704.
- 72.** Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский // Научн. изд. – М.: Наука. – 1971. – 1032 с.
- 73.** Воробьев Л.Е. Оптические свойства наноструктур / Л.Е. Воробьев, Е.Л. Ивченко, Д.А. Фирсов, В.А. Шалыгин // Учебн. изд. – Санкт-Петербург: Наука. – 2001. – 188 с.
- 74.** Встовский Г.В. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин // Научн. изд. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”. – 2001. – 116 с.
- 75.** Галицкий В.М. Задачи по квантовой механике / В.М. Галицкий, Б.М. Карнаков, В.И. Коган // Научн. изд. – М: Наука – 1981. – 648 с.
- 76.** Gaevski M.E. Two-dimensional photonic crystal fabrication using fullerene films / M.E. Gaevski, S.O. Kognovitskii, S.G. Konnikov, A.V. Nashchekin et al. // Nanotechnology. – 2000. – № 11. – P. 270-273.
- 77.** Гантмахер В.Ф. Встречи в мезоскопической области. Мезоскопические и сильнокоррелированные электронные системы: “Черноголовка-97” / В.Ф. Гантмахер, М.В. Фейгельман // Успехи физических наук. – 1998. – Т.168, № 2. – С. 113-116.

78. Гантмахер В.Ф. Квантовые фазовые переходы “локализованные-делокализованные электроны” / В.Ф. Гантмахер, В.Т. Долгополов // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, № 1. – С. 3-24.
79. Гантмахер В.Ф. Квантовый фазовый переход сверхпроводник-изолятор / В.Ф. Гантмахер, В.Т. Долгополов // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, № 1. – С. 3-53.
80. Gao M. Structure determination of individual single-wall carbon nanotubes by nanoarea electron diffraction / M. Gao, J.M. Zuo, Twesten R. D. et al. // Applied Physics Letters. – 2003. – V.82, № 16. – P. 2703-2705.
81. Garaj S. Electronic properties of carbon nanohorns studied by ESR / S. Garaj, L. Thien, R. Gaa et al. // Physical Review B. – 2000. – V.62, № 24. – P. 17115-4.
82. Goze Bac C.  $^{13}\text{C}$  NMR investigation of carbon nanotubes and derivatives / C. Goze Bac, P. Bernier, S. Latil et al. // Current Applied Physics. – 2001. – V.1, № 2-3. – P. 149-155.
83. Geim A.K. Fine structure in magnetization of individual fluxoid states / A.K. Geim, S.V. Dubonos, J.J. Palacios et al. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V.85. – P. 1528-1531.
84. Ген М.Я. Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структур / М.Я. Ген, И.В. Платэ, Н.И. Стоенко и др. // Сб. “Физикохимия ультрадисперсных сред”. – М.: Наука. – 1987. – С. 151-157.
85. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // Российский химический журнал. – 2002. – Т.XLVI, № 5. – С. 57-63.
86. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // Acta mater. – 2000. – V.48. – P. 1-29.
87. Глухова О.Е. Электроника углеродных нанотрубок. Обзор / О.Е. Глухова, А.И. Жбанов, Н.И. Сеницын, Г.В. Торгашев // Вопросы прикладной физики. – 2003. – вып. 9. – С. 13-27.
88. Глухова О.Е. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров / О.Е. Глухова, О.А. Терентьев // Физика твердого тела. – 2006. – Т.48, № 7. – С. 1329-1335.
89. Глухова О.Е. Изучение механических свойств углеродных нанотрубок стручкового типа на молекулярно-механической модели / О.Е. Глухова // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2009. – Т.12, № 1. – С. 69-75.
90. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию / Ю.И. Головин // Научн. изд. – М.: Изд-во “Машиностроение-1”. – 2003. – 112 с.
91. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твёрдых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и плёнках / Ю.И. Головин // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50, № 12. – С. 2113-2140.
92. Гольдштейн М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер // Учебн. изд. – М.: Металлургия. – 1985. – 408 с.

- 93.** Гольдштейн Р.В. Модель формирования структуры разрушения в слое с упрочненными приповерхностными зонами / Р.В. Гольдштейн, В.Е. Панин, Н. М. Осипенко, Л.С. Деревягина // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, № 6. – С. 23-32.
- 94.** Горынин И.В. Основные аспекты создания и применения высокопрочной конструкционной стали / И.В. Горынин, В.В. Рыбин, В.А. Малышевский и др. // Вопросы материаловедения. – 1999. – № 3 (20). – С. 7-21.
- 95.** Гредескул С.А. Локализация и распространение волн в случайно-слоистых средах / С.А. Гредескул, В.Д. Фрейлихер // Успехи физических наук. – 1990. – Т.160, № 2. – С. 239-262.
- 96.** Gregg J.F. Spin electronics – a review / J.F. Gregg, I. Petej, E. Jouguelet, C. Dennis // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – V.35. – P. R121-R155.
- 97.** Datta S. Electronic analog of the electrooptic modulator / S. Datta, B. Das // Appl. Phys. Lett. – 1990. – V.56. – P. 665-667.
- 98.** Григорьянц А.Г. Методы поверхностной лазерной обработки / А. Г. Григорьянц, А.И. Сафонов // Научн. изд. – М.: Высшая школа. – 1987. – 191 с.
- 99.** Гулд Х. Компьютерное моделирование в физике, Т.2 / Х. Гулд, Я. Тобочник // Научн. изд. – М.: Мир. – 1990. – 400 с.
- 100.** Гуляев Ю.В. Спинтроника: обменное переключение ферромагнитных металлических переходов при малой плотности тока. / Ю.В. Гуляев, П.Е. Зильберман, А.И. Панас, Э.М. Эпштейн // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 4. – С. 359-368.
- 101.** Gunter B. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation / B. Gunter, A. Kumpmann // Nanostruct. Mater. – 1992. – V.1, № 1. – P. 27-30.
- 102.** Гусев А.И. Нанокристаллические материалы /А.И. Гусев, А.А. Ремпель // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2001. – 224 с.
- 103.** Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2005. – 416 с.
- 104.** Гуткин М.Ю. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько // Научн. изд. – Санкт-Петербург: Янус. – 2000. – 178 с.
- 105.** Данилов Ю.А. Основы спинтроники / Ю.А. Данилов, Е.С. Демидов, А.А. Ежевский //Учебн. изд.– Нижний Новгород: НГУ им. Н.И. Лобачевского.– 2009.– 173 с.
- 106.** Дворецкий С.И. Компьютерное моделирование и оптимизация технологических процессов и оборудования / С.И. Дворецкий, А.Ф. Егоров // Учебн. изд. – Тамбов: Изд-во ТГТУ. – 2003. – 224 с.
- 107.** Демиховский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки: Что это такое. /В.Я. Демиховский // Соровский Образовательный Журнал. – 1997. – Т.3, № 5. – С. 81-86.
- 108.** Демиховский В.Я. Физика квантовых низкоразмерных структур / В.Я. Демиховский, Г.А. Вугальтер // Научн. изд. – М.: Логос. – 2000. – 248 с.
- 109.** Денисова Н.Е. Триботехническое материаловедение и триботехнология / Н.Е. Денисова, В.А. Шорин, И.Н. Гонтарь и др. // Учебн. изд. – Пенза: ПГУ. – 2006. – 247 с.
- 110.** Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Мул-

лер // Научн. изд. – М.: Наука. – 1985. – 398 с.

**111.** Днепровский В.С. Оптические свойства экситонов в квантовых нитях полупроводник (**InP**)-диэлектрик / В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, Н.Ю. Маркова и др. // Физика твердого тела. – 2000. – Т.42, № 3. – С. 532-536.

**112.** Johnson M. Bipolar spin switch / M. Johnson // Science. – 1993. – V.260. – P. 320-323.

**113.** Jonsson S. New concept for superior quality metal powder production / S. Jonsson, R. Ruthardt // in Modern Developments in Powder Metallurgy – Princeton: Metal Powder Industries Federation. – 1985. – V.15. – P. 119-129.

**114.** Jonson M.R. Neutron diffraction and numerical modeling investigation of methane adsorption on bundles of carbon nanotubes / M.R. Jonson, S. Rols, P. Wass // Chemical Physics. – 2003. – V.293, № 2. – P. 217-230.

**115.** Доценко В.С. Критические явления в спиновых системах с беспорядком / В.С. Доценко // Успехи физических наук. – 1995. – Т.165, № 5. – С. 481-528.

**116.** Djordjevic V. Methods of purification and characterization of carbon nanotubes / V. Djordjevic, J. Djustebek, J. Cveticanin et al. // Journal of Optoelectronics and advanced materials. – 2008. – V.18, № 4. – P. 1631-1634.

**117.** Драгунов В.П. Основы наноэлектроники / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин // Учебн. изд. – Новосибирск: НГТУ. – 2000. – 332 с.

**118.** Dresselhaus M.S. Science of fullerene and carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Elkund // Scien. publ. – New York: Academic Press. – 1996. – 965 p.

**119.** Дуб С.Н. Испытания твердых тел на нанотвердость / С.Н. Дуб, Н.В. Новиков // Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 6. – С. 16-31.

**120.** Dudko O.K. Control of friction by induced phase transitions / O.K. Dudko, A.E. Filippov, J. Klafter, M. Urbakh // Phys. Rev. – 2002. – B 66. – P. 094114(4).

**121.** Dudko O.K. Dynamic force spectroscopy: a Fokker-Planck approach / O.K. Dudko, A.E. Filippov, J. Klafter, M. Urbakh // Chemical Physics Letters. – 2002. – V.352. – P. 499-504.

**122.** Dudko O.K. Beyond the conventional description of dynamic force spectroscopy of adhesion bonds / O.K. Dudko, A.E. Filippov, J. Klafter, M. Urbakh // PNAS. – 2003. – V.100, № 20. – P. 11378-11381.

**123.** Dudko O. Manipulations of individual molecules by scanning probes / O. Dudko, A.E. Filippov, J. Klafter, M. Urbakh // Nanoletters. – 2003. – V.3, №6. – P. 795-798.

**124.** Dudko O.K. Following single molecules by force spectroscopy / O.K. Dudko, A.E. Filippov, J. Klafter, M. Urbakh // Israel Journal of Chemistry. – 2004. – V.44. – P. 363-372.

**125.** Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение / П.Н. Дьячков // Научн. изд. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2006. – 293 с.

**126.** Елесин В.Ф. Физика фазовых переходов / В.Ф. Елесин, В.А. Кашурников // Учебн. изд. – М.: МИФИ. – 1997. – 180 с.

**127.** Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1995. – Т.165, № 9. – С. 977-219.

- 128.** Елецкий А.В. “Экзотические” объекты атомной физики / А.В. Елецкий // Сорровский образовательный журнал. – 1999. – № 4. – С. 86-95.
- 129.** Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191-1231.
- 130.** Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233-274.
- 131.** Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, № 3. – С. 225-242.
- 132.** Elias D.C. Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: evidence for graphene / D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin // Science. – 2009. – V.323, № 5914. – P. 610-613.
- 133.** Еремин В.В. Углеродные наноматериалы / В.В. Еремин // Химия. – 2009. – № 20. – С. 14-27.
- 134.** Ercolessi F. Melting of small gold particles: Mechanism and size effects / F. Ercolessi, V. Andreoni, E. Tossati // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V.66, № 7. – P. 911-914.
- 135.** Ehrenfest P. In what way does it become manifest in the fundamental laws of physics that space has three dimensions? / P. Ehrenfest // Proc. Amsterdam Acad. – 1917. – V.20. – P. 200-209.
- 136.** Жилияев А.П. Сверхпластичность и границы зёрен в ультрамелкозернистых материалах / А.П. Жилияев, А.И. Пшеничнюк // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2008. – 320 с.
- 137.** Жуковский В.Ч. Квантовые эффекты в мезоскопических системах. Ч.1. Квантовое туннелирование с диссипацией / В.Ч. Жуковский В.Д. Кривчик, М.Б. Семенов, Тернов А.И. // Учебн. изд. – М.: МГУ. – 2002. – 108 с.
- 138.** Žutić I. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Žutić, J. Fabian, S. Das. Sarma // Rev. Mod. Phys. – 2004. – V.76, № 2. – P. 323-410.
- 139.** Запрягаев С.А. Нанотехнологии на основе углеродсодержащих материалов / С.А. Запрягаев // ИнВестРегион.– 2006.– № 4.– С. 45-54.
- 140.** Зеленый Л.М. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики / Л.М. Зеленый, А.В. Милованов // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 8. – С. 809-852.
- 141.** Золотухин И.В. Новые направления физического материаловедения / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней // Научн. изд. – Воронеж: Изд-во ВГУ. – 2000. – 360 с.
- 142.** Зосимов В.В. Фракталы в волновых процессах / В.В. Зосимов, Л. М. Лямшев // Успехи физических наук. – 1995. – Т.165, № 4. – С. 361-402.
- 143.** Iwama S. Nanometer-sized beta-**Mn** and amorphous **Sb** particles formed by the flowing gas evaporation technique / S. Iwama, K. Mihama // Nanostruct. Mater. – 1995. – V.6, № 1-4. – P. 305-308.
- 144.** Ivanov V.V. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed powder / V.V. Ivanov, Y.A. Kotov, O.H. Samatov et al. // Nanostruct. Mater. – 1995. – V.6, № 1-4. – P. 287-290.

- 145.** Ivanov S.V. Surface control of cooperative phenomena in nanostructured materials with quantum dots / S.V.Ivanov, A.G. Gladyshev, A.V. Kamanin, A.G. Kolmakov et al. // *Phys. Stat. Sol.(c)*. – 2005. – V.2, № 6. – P. 1912-1916.
- 146.** Иванова В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение / В.С. Иванова // Научн. изд. – М.: Сайнс-Пресс. – 2005. – 208 с.
- 147.** Ивановский В.Л. Новые высокотемпературные сверхпроводники на основе оксиарсенидов редкоземельных и переходных металлов и родственных фаз: синтез, свойства и моделирование / В.Л. Ивановский // *Успехи физических наук*. – 2008. – Т.178, № 12. – С. 1273-1306.
- 148.** Имри Й. Введение в мезоскопическую физику / Й. Имри // Науч. изд. – М.: Физматлит. – 2004. – 304 с.
- 149.** Исламгалиев Р.К. Влияние режимов РКУП на сверхпластичность алюминиевого сплава 1420 / Р.К. Исламгалиев, Н.Ф. Юнусова, Р.З. Валиев // *Физика металлов и металловедение*. – 2002. – Т.94, № 6. – С. 88-98.
- 150.** Йошида С. Оптико-интерферометрические исследования деформации и разрушения на основе физической мезомеханики / С. Йошида // *Физическая мезомеханика*. – 1999. – Т.2, № 4. – С. 5-12.
- 151.** Каплан А.Е. Поведение локальных полей в нанорешётках из сильно взаимодействующих атомов: наностраты, гигантские резонансы, “магические” числа и оптическая бистабильность / А.Е. Каплан, С.Н. Волков // *Успехи физических наук*. – 2009. – Т.179, № 5. – С. 539-547.
- 152.** Cappellia E. Surface characterisation of nano-structured carbon films deposited by Nd :YAG pulsed laser deposition / E. Cappellia, C. Scilletta, S. Orlandob et al. // *Thin Solid Films*. – 2005. – V.482. – P. 305-310.
- 153.** Caricatoa A.P. Excimer pulsed laser deposition and annealing of YSZ nanometric films on Si substrates / A.P. Caricatoa, G. Baruccab, A. Di Cristoforob et al. // *Applied Surface Science*. – 2005. – V.248. – P. 270-275.
- 154.** Карпов С.В. Фононы в наноструктурах / С.В. Карпов // Учебн. изд. – Санкт-Петербург: С.-ПбГУ. – 2006. – 47 с.
- 155.** Катанин А.А. Магнитный порядок и спиновые флуктуации в низкоразмерных системах / А.А. Катанин, В.Ю. Ирхин // *Успехи физических наук*. – 2007. – Т.177, № 6. – С. 639-662.
- 156.** Catrell J.H. Nonlinear dislocation dynamics at ultrasonic frequencies / J.H. Catrell // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V.105, № 3. – P. 043520-043527.
- 157.** Качан С.М. Влияние когерентных резонансных взаимодействий на оптические свойства металл-диэлектрических наноструктур / С.М. Качан // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Минск: Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Белоруссии. – 2007. – 24 с.
- 158.** Celzard A. Modelling of exfoliated graphite / A. Celzard, J.F. Mareche, G. Furdin // *Progress in material science*. – 2005. – V.50. – P. 93-179.
- 159.** Керл Р.Ф. Фуллерены / Р.Ф. Керл, Р.Э. Смолли // *В мире науки*. – 1991. – № 12. – С. 14-24.
- 160.** Qina D.-H. Magnetic domain structure in small diameter magnetic nanowire ar-

- rays / D.-H. Qina, H.-L. Zhang, C.-L. Xua et al. // Applied Surface Science. – 2005. – V.239. – P. 279-284.
- 161.** Кипарисов С.С. Оборудование предприятий порошковой металлургии / С.С. Кипарисов, О.В. Падалко // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1988. – 448 с.
- 162.** Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель // Учебн. изд. – М.: “Наука”. – 1978. – 792 с.
- 163.** Koba S. Nanocrystalline **Sm - Fe** composites fabricated by pulse laser deposition at 157 nm / S. Koba, K. Žužeka, E. Sarantopoulou et al. // Applied Surface Science. – 2005. – V.248. – P. 349-354.
- 164.** Ковалев А.И. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов / А.И. Ковалев, Г.В. Щербединский // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1989. – 192 с.
- 165.** Kolmakov A.G. A new approach to analysis of mosaic structure peculiarities of gallium nitride epilayers / A.G. Kolmakov, V.V. Emtsev, W.V. Lundin et al. // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 2001. – V.308-310. – P. 1141-1144.
- 166.** Колмаков А.Г. Изучение взаимосвязи подвижности носителей заряда в эпитаксиальных слоях **GaN** с мультифрактальными характеристиками поверхности этих слоев / А.Г. Колмаков, Н.М. Шмидт, А.Н. Титков и др. // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2001. – № 2. – С. 21-25.
- 167.** Колмаков А.Г. Оптимизация микроколичеств карбида ниобия в сверхпроводящей керамике **(Bi, Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+x</sub>** с использованием подхода мультифрактального формализма. / А.Г. Колмаков, Б.П. Михайлов, П.Е. Казин, И.В. Апалькина // Неорганические материалы. – 2003. – Т.39, № 4. – С. 495-504.
- 168.** Колмаков А.Г. Использование положений системного подхода при изучении структуры, особенностей пластической деформации и разрушения металлов / А.Г. Колмаков // Металлы. – 2004. – № 4. – С. 98-107.
- 169.** Косевич А.М. Дислокации в теории упругости / А.М. Косевич // Научн. изд. – Киев: Наукова думка. – 1978. – 220 с.
- 170.** Киселев В.Ф. Основы физики поверхности твердого тела / В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев // Научн. изд. – М.: МГУ. – 1999. – 284 с.
- 171.** Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель // Научн. изд. – М.: Наука. – 1978. – 791 с.
- 172.** Климов В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, № 8. – С. 875-880.
- 173.** Ковальчук М.В. Органические наноматериалы, наноструктуры и нанодиагностика / М.В. Ковальчук // Вестник Российской академии наук. – 2003. – Т.73, № 5. – С. 405-414.
- 174.** Ковш А.Р. Мощные одномодовые лазеры диапазона **1,3 мкм** на основе квантовых ям / А.Р. Ковш, Д.А. Лившиц, В.М. Устинов и др. // Светодиоды и лазеры. – 2003. – № 1-2. – С. 20.
- 175.** Козлов В.А. Замкнутые вихри Абрикосова в сверхпроводниках второго рода / В.А. Козлов, А.В. Самохвалов // Письма в ЖЭТФ. – 1991. – Т.53, № 3. – С. 150-153.

- 176.** Coleman J.N. Electron paramagnetic resonance as a quantitative tool for the study of multiwalled carbon nanotubes / J.N. Coleman, D.F. O'Brien, A.B. Dalton // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – V.113, № 21. – P. 9788-9793.
- 177.** Kolesnikov A.I. Neutron spectroscopy study of single-walled carbon nanotubes hydrogenated under high pressure / A.I. Kolesnikov, I.O. Bashkin, V.E. Antonov et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 446-447. – P. 389-392.
- 178.** Kombarakkaran J. Electron spin resonance studies of hydrogen on single-walled carbon nanotubes / J. Kombarakkaran, T. Pietra // *Chemical Physics Letters*. – 2008. – V.452, № 1-3. – P. 152-155.
- 179.** Константинова Т.Е. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. От новации к инновации / Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова // *Наука та інновації*. – 2005. – Т.1, № 3. – С. 76-87.
- 180.** Константинова Т.Е. Эволюция дислокационной структуры металлических систем в условиях высоких давлений / Т.Е. Константинова // *Физика и техника высоких давлений*. – 2009. – Т.19, № 1. – С. 7-30.
- 181.** Kopyin N.B. Single-electron transport through the vortex core levels in clean superconductors / N.B. Kopyin, A.S. Mel'nikov, V.M. Vinokur // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V.68. – P. 054528\_1-054528\_6.
- 182.** Кособукин В.А. Физика твёрдого тела. Введение в теорию неупорядоченных систем. Локализованные состояния / В.А. Кособукин // *Учебн. изд.* – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТУ. – 2000. – 63 с.
- 183.** Костенко С.П. Тенденции в материаловедении как перспектива появления новых электронных компонентов / С.П. Костенко // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 1999. – № 2-3. – С. 37-43.
- 184.** Кресин В.З. “Гигантское” усиление сверхпроводящего спаривания в металлических нанокластерах: сильное увеличение температуры перехода и возможность сверхпроводимости при комнатной температуре / В.З. Кресин, Ю.Н. Овчинников // *Успехи физических наук*. – 2008. – Т.178, № 5. – С. 449-458.
- 185.** Kriechbaum G.W. Superfine oxide powders – Flame hydrolysis and hydrothermal synthesis / G.W. Kriechbaum, P. Kleinschmidt // *Angew. Chem. Adv. Mater.* – 1989. – V.101, № 10. – P. 1446-1453.
- 186.** Krishnamachari B. Gibbs-Thomson formula for small islands sizes: Corrections for high vapor densities / B. Krishnamachari, J. McLean, B. Cooper, J. Setha // *Phys. Rev. B*. – 1966. – V.54, № 12. – P. 8899-8907.
- 187.** Кроновер Р. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории / Р. Кроновер // *Науч. изд.* – М.: Постмаркет. – 2000. – 352 с.
- 188.** Кузнецов А.П. Нелинейные колебания / А.П. Кузнецов, С.П. Кузнецов, Н.М. Рыскин // *Учебн. изд.* – М.: Издательство физико-математической литературы. – 2002. – 292 с.
- 189.** Куксин А.Ю. Кинетическая модель разрушения при высокоскоростном растяжении на примере кристаллического алюминия / А.Ю. Куксин, А.В. Янилкин // *Доклады АН России*. – 2007. – Т.413, № 5. – С. 615-619.
- 190.** Куксин А.Ю. Молекулярно-динамическое моделирование динамики крае-

вой дислокации в алюминии / А.Ю. Куксин, В.В. Стегайлов, А.В. Янилкин // Доклады АН России. – 2008. – Т.420, № 4. – С. 467-471.

**191.** Кульбачинский В.А. Полупроводниковые квантовые точки / В. А. Кульбачинский // Соревский Образовательный Журнал. – 2001. – Т.7, № 4. – С. 98-104.

**192.** Курдюмов В.Г. Роль моментных структур в процессах зарождения пластической деформации / В.Г. Курдюмов / В кн.: Дисклинации. Экспериментальное исследование и теоретическое описание // Научн. изд. – Ленинград: ЛИЯФ. – 1982. – С. 84-91.

**193.** Kuhrt F. Das Tröpfchenmodel realer Gase / F. Kuhrt // Z. Physik. – 1952. – Bd.131, № 2. – S. 185-204.

**194.** Kuhrt F. Das Tröpfchenmodel übersättigter realer Gase / F. Kuhrt // Z. Physik. – 1952. – Bd.131, № 2. – S. 205-214.

**195.** Lambih Ph. Structure of carbon nanotubes probed by local and global probes / Ph. Lambih, A. Loiseau, C. Culota et. al. // Carbon. – 2002. – V.40, № 10. – P. 1635-1648.

**196.** Larkin A.I. Resistance of layered superclean superconductors at low temperatures / A.I. Larkin, Yu.N. Ovchinnikov // Phys. Rev. B. – 1998. – V.57. – P. 5457-5465.

**197.** Ландау Л.Д. Теория поля (Серия: “Теоретическая физика”, Т.II) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Учебн. изд. – М.: Наука – 1988. – 512 с.

**198.** Ландау Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория (Серия: “Теоретическая физика”, Т. III) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Учебн. изд. – М.: Наука – 1974. – 752 с.

**199.** Ландау Л.Д. Статистическая физика, Ч.1 (Серия: “Теоретическая физика”, Т.V) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Учебн. изд. – М.: Наука. – 1976. – 684 с.

**200.** Laube F. Spin-triplet superconductivity in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  probed by Andreev reflection / F. Laube, G. Goll, H.V. Lohneysen et al. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V.84. – P. 1595-1598.

**201.** Леденцов Н.Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры / Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин и др. // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т.32, № 4. – С. 385-410.

**202.** Леонтьева О.Н. Синтез ультрадисперсных порошков железа методом гетерофазного взаимодействия / О.Н. Леонтьева, И.В. Трегубова, М.И. Алымов // Физика и химия обработки материалов. – 1993. – № 5. – С. 156-159.

**203.** Лифшиц Е.М. Статистическая физика, Ч.2 (Серия: “Теоретическая физика”, Т.IX) / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // Учебн. изд. – М.: Наука – 1978. – 448 с.

**204.** Лифшиц И.М. О структуре энергетического спектра и квантовых состояниях неупорядоченных конденсированных систем / И.М. Лифшиц // Успехи физических наук. – 1964. – Т.83, № 4. – С. 617-663.

**205.** Лихачев В.А. Эффект памяти формы / В.А. Лихачев, С.Л. Кузьмин, З.П. Каменцева // Научн. изд. – Ленинград: Наука. – 1987. – 216 с.

**206.** Лихтенберг А. Регулярная и стохастическая динамика / А. Лихтенберг, М. Либман // Научн. изд. – М.: Мир. – 1984. – 528 с.

**207.** Lodder J.C. The spin-valve transistor: technologies and progress / J. C. Lodder,

- D.J. Monsma, R. Vlutters, T.J. Shimatsu // *J. Magn. Mater.* – 1999. – V.198-199. – P. 119.
- 208.** Лозовик Ю.Е. Двумерные мезоскопические кластеры вихрей в сверхпроводящем кольце: оболочечная структура и плавление / Ю.Е. Лозовик, Е.А. Ракоч, С.Ю. Волков // *Физика твердого тела.* – 2002. – Т.44, № 1. – С. 22-28.
- 209.** Лозовик Ю.Е. Классификация двухслойных нанотрубок с соизмеримыми структурами слоев / Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов, А.В. Беликов // *Физика твердого тела.* – 2003. – Т.45, № 7. – С. 1333-1338.
- 210.** Лозовик Ю.Е. Свойства и нанотехнологические применения нанотрубок / Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов // *Успехи физических наук.* – 2007. – Т.177, № 7. – С. 786-799.
- 211.** Ломтев А.И. Инверсионные предвестник и след уединенного осциллирующего вихря Абрикосова в магнитном сверхпроводнике / А. И. Ломтев // *Физика твердого тела.* – 2000. – Т.42, № 9. – С. 1542-1546.
- 212.** Лычагин Д.В. Классификация и масштабная иерархия структурных элементов деформации *ГЦК*-кристаллов / Д.В. Лычагин, В.А. Старенченко, Ю.В. Соловьева // *Физическая мезомеханика.* – 2005. – Т.8, № 6. – С. 67-77.
- 213.** Lu-C. Electron diffraction from carbon nanotubes / C. Lu // *Report of Progress in physics.* – 2006. – V.69, № 10. – P. 2761-2821.
- 214.** Lyubchanskii I.L. Magnetic photonic crystals / I.L. Lyubchanskii, N.N. Dadenkova, M.I. Lyubchanskii et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – V.36. – P. R277-R287.
- 215.** Лякишев Н.П. Объемные наноматериалы конструкционного назначения / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов, С.В. Добаткин // *Металлы.* – 2003. – № 3. – С. 3-16.
- 216.** Лякишев Н.П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов // *Российские нанотехнологии.* – 2006. – № 1-2. – С. 71-81.
- 217.** Макаров П.В. Нагружаемый материал как нелинейная динамическая система. Проблемы моделирования / П.В. Макаров // *Физическая мезомеханика.* – 2005. – Т.8, № 6. – С. 39-56.
- 218.** Макарова Т.П. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.П. Макарова // *Физика и техника полупроводников.* – 2001. – Т.35, вып.3. – С. 257-293.
- 219.** Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур. Обзор / Т.Л. Макарова // *Физика и техника полупроводников.* – 2004. – Т.38, вып. 6. – С. 641-664.
- 220.** Mackenzie A.P. The superconductivity of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  and the physics of spin-triplet pairing / A.P. Mackenzie, Y. Maeno // *Rev. Mod. Phys.* – 2003. – V.75. – P. 657-711.
- 221.** Максимова Г.М. Эволюция волновых пакетов в структуре однослойного графена. / Г.М. Максимова, Е.В. Фролова, В.Я. Демиховский // Тезисы 3-ей Всероссийской школы молодых ученых “Микро-, нанотехнологии и их применение”. – Черноголовка: ИПТМ РАН. – 2008. – С. 41-42.
- 222.** Malashenko V.V. Dynamical deceleration of a dislocation by surface defects / V.V. Malashenko, V.L. Sobolev, B.I. Khudik // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1987. – V.144, № 2. – P. 463-470.

- 223.** Малашенко В.В. Динамическое торможение винтовой дислокации точечными дефектами / В.В. Малашенко // Физика твердого тела. – 1990. – Т.32, № 2. – С. 645-647.
- 224.** Малашенко В.В. Зависимость динамического торможения дислокаций от вида деформационных полей / В.В. Малашенко, Т.И. Малашенко // Физика и техника высоких давлений. – 1999. – Т.9, № 4. – С. 30-31.
- 225.** Малашенко В.В. Влияние реальных размеров точечных дефектов на динамическое взаимодействие с дислокациями / В.В. Малашенко // Физика и техника высоких давлений. – 2004. – Т.14, № 3. – С. 31-36.
- 226.** Малашенко В.В. Динамическое торможение краевых дислокаций точечными дефектами в гидростатически сжатом кристалле / В.В. Малашенко // Журнал технической физики. – 2006. – Т.76, № 6. – С. 127-129.
- 227.** Малашенко В.В. Взаимодействие структурных дефектов различной размерности и их влияние на неупругие свойства кристаллов / В.В. Малашенко // Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук – Донецк: Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины. – 2010. – 31 с.
- 228.** Малыгин Г.А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов / Г.А. Малыгин // Физика твердого тела. – 2007. – Т.49, № 6. – С. 951-982.
- 229.** Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт // Научн. изд. – М.: Институт компьютерных исследований. – 2002. – 656 с.
- 230.** Марончук И.Е. Использование низкоразмерных гетероструктур соединений  $A^3B^5$  в датчиках давления / И.Е. Марончук, А.Д. Кучерук, С.Ю. Ерохин, И.В. Чорный // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2002. – № 6. – С. 38-43.
- 231.** Маслов М. Аномальная термическая устойчивость кубана  $C_8H_8$  / М. Маслов // ПерсТ. – 2009. – Т.16, № 4. – С. 4-5.
- 232.** Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов / В.Ф. Мастеров // Соровский образовательный журнал. – 1997. – № 1. – С. 92-99.
- 233.** Мельничук И.А. Экспериментальное исследование слоистой структуры эпитаксиальных феррит-гранатовых пленок / И.А. Мельничук, С.В. Терехов, Е.И. Филиппов // Журнал технической физики. – 1983. – Т.53, вып. 1. – С.185-189.
- 234.** Mesheryakov Y.I. Multiscale kinetics of microstructure and strain-rate dependence of materials / Y.I. Mesheryakov, A.K. Divakov // DYMAT J. –1994. – № 4. – P. 271-287.
- 235.** Мещеряков Ю.И. Динамическая пластичность и прочность структурно-неоднородных материалов / Ю.И. Мещеряков // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, № 6. – С. 5-21.
- 236.** Минкин А.В. Магнитное поле сверхпроводников II рода в модели вихря с нормальной сердцевиной конечного радиуса / А.В. Минкин, С.Л. Царевский // Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal. – 2004. – V.6, № 1. – С. 133-139.
- 237.** Михайлов Е.Ф. Образование фрактальных структур в газовой фазе / Е.Ф. Михайлов, С.С. Власенко // Успехи физических наук. – 1995. – Т.165, № 3. – С. 263-283.

- 238.** Моисеенко Д.Д. Распределение напряжений и деформаций на интерфейсе “поверхностный слой-подложка”: моделирование на основе стохастического подхода / Д.Д. Моисеенко, П.В. Максимов // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, № 6. – С. 89-96.
- 239.** Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Ченга, К. Плога // Научн. изд. – М.: Мир. – 1989. – 582 с.
- 240.** Морохов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. – М: Атомиздат. – 1977. – 264 с.
- 241.** Морохов И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин. // Успехи физических наук. – 1981. – Т.133, № 4. – С. 653-692.
- 242.** Морохов И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.И. Петин, В.Ф. Петрунин // Успехи физических наук. – 1981. – Т.133, № 4. – С. 653-692.
- 243.** Москалюк В.А. Наноструктуры и нанотехнологии в электронике / В.А. Москалюк, В.И. Тимофеев // Электроника и связь 2'. Тематический выпуск “Электроника и нанотехнологии”. – 2010. – С. 14-27.
- 244.** Мурзин Л.М. Особенности деформации нанообъектов /Л.М. Мурзин, С.А. Чубов, В.В. Огородников // Вісник СевНТУ. Серія: Машиноприладобудування та транспорт. – 2010. – № 111. – С. 113-117.
- 245.** Mughrabi H. Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation / H. Mughrabi, H.W. Höppel, M. Kautz // Scripta Materialia. – 2004. – V.51. – P. 807-812.
- 246.** Мухин В.С. Наноструктурированные защитные покрытия и технология их получения / В.С. Мухин, В.В. Будилов, С.Р. Шехтман и др. // Харьковская нанотехнологическая ассамблея “Вакуумные нанотехнологии и оборудование”. – 2006. – Т.1. – С. 205-209.
- 247.** Nair R.R. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene / R.R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov et al. // Science. – 2008. – V.320. – P. 1308.
- 248.** Наймарк О.Б. О термодинамике структурно-скейлинговых переходов при пластической деформации твёрдых тел / О.Б. Наймарк, Ю. В. Баяндин, В.А. Леонтьев, С.Л. Пермяков // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, № 5. – С. 23-29.
- 249.** Нанотехнологии в электронике / Сб. трудов под ред. Ю.А. Чаплыгина // Научн. изд. – М.: Техносфера. – 2005. – 448 с.
- 250.** Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса // Научн. изд. – М.: Мир. – 2002. – 292 с.
- 251.** Nafradi B. Electron spin resonance of single-walled carbon nanotubes and related structures / B. Nafradi, N.M. Nemes, T. Feher et al. // Physica status solidi B. – 2006. – V.243, № 13. – P. 3106-3110.
- 252.** Нацик В.Д. Динамические дислокационные эффекты в низкотемпературной ползучести монокристаллов *b*-олова, стимулированной сверхпроводящим

переходом / В.Д. Нацик, В.П. Солдатов, Г.И. Кириченко, Л.Г. Иванченко // Физика низких температур. – 2009. – Т.35, № 6. – С. 637-654.

**253.** Нащекин А.В. Применение концепции мультифракталов для характеристики структурных свойств композитных пленок фуллерена  $C_{60}$ , легированных  $CdTe$ . / А.В. Нащекин, А.Г. Колмаков, И.П. Сошников и др. // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т.29, вып. 14. – С. 8-14.

**254.** Нащекин А.В. Информационный анализ наноструктурных особенностей композитных фуллереноосновных пленок  $C_{60} - CdTe$  / А.В. Нащекин, А.Г. Колмаков, С.О. Когновицкий и др. // Перспективные материалы. – 2003. – № 1. – С. 36-45.

**255.** Nayak S.K. Giant magnetic moments and magnetic bistability of stoichiometric  $MnO$  clusters / S.K. Nayak, P. Jena. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V.81, № 14. – P. 2970-2973.

**256.** Неволин В.К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии / В.К. Неволин // Учебн. изд. – М.: МГИЭТ. – 1996. – 91 с.

**257.** Нестеренко Д.В. Рассеяние света в диэлектрическом цилиндре, включающем массивы металлических наностержней / Д.В. Нестеренко, В.В. Котляр // Компьютерная оптика. – 2008. – Т.32, № 1. – С. 23-28.

**258.** Niihara K. Nanophase and nanocomposite materials / K. Niihara, A. Nakahira, T. Sekino // Mater. Res. Soc. Symp., Ed. By S. Komareneni, J. C. Parker, G.I. Thomas. – Pittsburgh. – 2002. – V.286. – P. 650-664.

**259.** Новое в технологии получения материалов / Под ред. Ю.А. Осипьяна, А. Хауффа // Научн. изд. – М.: Машиностроение. – 1990. – 448 с.

**260.** Новые материалы. / Под ред. Ю.С. Карабасова // Научн. изд. – М.: МИСИС. – 2002 – 736 с.

**261.** Образцова Е.А. Атомно-силовая микроскопия углеродных наноструктур, биомакромолекул и их комплексов / Е.А. Образцова // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Москва: МГУ. – 2008. – 25 с.

**262.** Обухов И.А. Моделирование переноса заряда в мезоскопических структурах / И.А. Обухов // Научн. изд. – Севастополь: Вебер. – 2005. – 226 с.

**263.** Овидько И.А. Наномеханика квантовых точек и проволок / И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман // Научн. изд. – Санкт-Петербург: Янус. – 2004. – 165 с.

**264.** Огнев А.В. Спинтроника: физические принципы, устройства, перспективы / А.В. Огнев, А.С. Самардак // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 4. – С. 70-80.

**265.** Огородников В.В. Компьютерные модели в материаловедении / В.В. Огородников // Краевые задачи и математическое моделирование. – 2008. – № 2. – С. 82-90.

**266.** Одинг И.А. Накопление дефектов и образование субмикроскопических трещин при статическом деформировании армко-железа / И.А. Одинг, Ю.П. Либеров // Изв. АН СССР ОТН. Металлургия и топливо. – 1964. – № 1. – С. 11-13.

**267.** Олемской А.И. Самосогласованная теория локализации в узельном и волновом представлениях / А.И. Олемской // Успехи физических наук. – 1996. – Т.166, № 7. – С. 697-715.

- 268.** Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *J. Mater. Res.* – 1992. – V.7, № 6. – P. 1564-1583.
- 269.** Olsen L. A multifractal formalism / L. Olsen // *Advances in mathematics.* – 1995. – V.116. – P. 82-195.
- 270.** Осадько И.С. Микроскоп ближнего поля как инструмент для исследования наночастиц / И.С. Осадько // *Успехи физических наук.* – 2010. – Т.180, № 1. – С. 83-87.
- 271.** Осипьян Ю.А. Фуллерены – новые вещества для современной техники / Ю.А. Осипьян, В.В. Кведер // *Металловедение.* – 1997. – № 1. – С. 2-6.
- 272.** Ojeda-May P. Determination of chiralities of single-walled carbon nanotubes by powder neutron diffraction technique / P. Ojeda-May, M. Terrones, H. Terrones et al. // *Diamond and Related Materials.* – 2007. – V.16, № 3. – P. 473-476.
- 273.** Ohno Y. Electrical spin injection in ferromagnetic semiconductor heterostructure / Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten et al. // *Nature (London).* – 1999. – V.402. – P. 790-792.
- 274.** Otah G.A., Bucsi L. Chemical reactivity and functional of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes / G.A. Otah, L. Bucsi // *Carbon.* – 1992. – V.30. – P. 1203-1211.
- 275.** Панин В.Е. Поверхностные слои нагруженных твердых тел как мезоскопический структурный уровень деформации / В.Е. Панин // *Физическая мезомеханика.* – 2001. – Т.4, № 3. – С. 5-22.
- 276.** Панин В.Е. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле / В.Е. Панин, А.В. Панин // *Физическая мезомеханика.* – 2005. – Т.8, № 5. – С. 7-15.
- 277.** Панин В.Е. Эффект “шахматной доски” в распределении напряжений и деформаций на интерфейсах в нагруженном твердом теле: экспериментальная верификация и механизмы мезоскопического каналирования / В.Е. Панин, А.В. Панин, Т.Ф. Елсукова, О.Ю. Кузина // *Физическая мезомеханика.* – 2005. – Т.8, № 6. – С. 97-105.
- 278.** Перлин Е.Ю. Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов / Е.Ю. Перлин, Т.А. Вартамян, А.В. Федоров // *Учебн. изд.* – Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО. – 2008. – 216 с.
- 279.** Perlin P. The effect of pressure on the luminescence from **GaAs/ AlGaAs** quantum wells / P. Perlin, W. Trzeciakowski, E. Litwin-Staszewska // *Semi-cond. Sci. Technol.* – 1994. – V.9. – P. 2239-2246.
- 280.** Петрашов В.Т. Новые явления в металлических мезоструктурах / В.Т. Петрашов // *Успехи физических наук.* – 1995. – Т.165, № 2. – С. 232-236.
- 281.** Петров Ю.И. Физика малых частиц / Ю.И. Петров // *Науч. изд.* – М: Наука. – 1982. – 360 с.
- 282.** Pietra T. NMR spectroscopy of hydrogen adsorption on single-walled carbon nanotubes after exposure to pressure / T. Pietra, K. Shen // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance.* – 2006. – V.29, № 1-3. – P. 125-131.
- 283.** Погосов В.В. Одноэлектронные эффекты в точечных структурах / В.В. По-

госов, Е.В. Васютин, В.П. Курбацкий и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2007. – Т.5, № 1. – С. 39-74.

**284.** Поплаво Ю.М. Основы физики магнитных явлений в кристаллах / Ю.М. Поплаво // Учебн. изд. – Киев: НТТУ “КПИ”. – 2004. – 227 с.

**285.** Popov V.L. Reconstruction of potential from dynamic experiments / V.L. Popov, J. Starcevic, A.E. Filippov // Phys. Rev. – 2007. – E 75. – P. 066104(6).

**286.** Popov V.L. Experimental determination of the spatial scale governing dry friction force of a steel specimen / V.L. Popov, J. Starcevic, A.E. Filippov // Physical Mesomechanics. – 2008. – V.11, № 3-4. – P. 153-156.

**287.** Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения / Под ред. И.М. Федорченко // Научн. изд. – Киев: Наукова думка. – 1985. – 624 с.

**288.** Poate J.M. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams / J.M. Poate, G. Foti, D.C. Jacobson – New York: Plenum Press. – 1983. – 243 p.

**289.** Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов / И.Р. Пригожин // Научн. изд. – М.: Металлургия. – 1990. – 360 с.

**290.** Preece C.M. Ion implantation metallurgy / C.M. Preece, J.K. Hirvonen – New York: TMS-AIME. – 1980. – 283 p.

**291.** Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс // Научн. изд. – М.: Техносфера. – 2005. – 336 с.

**292.** Рагуля А.В. Консолидированные наноструктурные материалы / А.В. Рагуля, В.В. Скороход // Научн. изд. – К.: Наукова думка. – 2007. – 374 с.

**293.** Райзер Ю.П. Физические основы теории трещин хрупкого разрушения / Ю.П. Райзер // Успехи физических наук. – 1970. – Т.100, № 2. – С. 329-347.

**294.** Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2001. – Т.70, № 10. – С. 935-973.

**295.** Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков // Научн. изд. – М.: “Университетская книга”. – 2006. – 259 с.

**296.** Раутин С.Г. Об отражении и преломлении на границе среды с отрицательной групповой скоростью / С.Г. Раутин // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, № 10. – С. 1017-1024.

**297.** Реди Дж. Промышленные применения лазеров / Дж. Реди // Научн. изд. – М.: Мир. – 1981. – 638 с.

**298.** Рогов В.А. Современные машиностроительные материалы и заготовки / В.А. Рогов, Г.Г. Позняк // Учебн. изд. – М.: Издательский центр “Академия”. – 2008. – 336 с.

**299.** Rols S. Structure of single wall carbon nanotubes: neutron powder diffraction technique / S. Rols, R. Almairac, L. Henrard et al. // Synthetic Metals. – 1999. – V.103, № 1-3. – P. 2517-2518.

**300.** Romanenko K.V.  $^{129}\text{Xe}$  NMR study of  $\text{Xe}$  adsorption on multiwall carbon nanotubes / K.V. Romanenko, A. Fonseca, S. Dumonteil et al. // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2005. – V.28, № 2-4. – P. 135-141.

- 301.** Рузбехани А. Неустойчивость на ранних стадиях вязкого разрушения / А. Рузбехани, М.П. Внук // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, № 5. – С. 91-102.
- 302.** Rummeli M.H. Isotope-engineered single-wall carbon nanotubes; a key material for magnetic studies / M.H. Rummeli, M. Loffler, C. Kramberger // The Journal of physical chemistry. – 2007. – V.111, № 11. – P. 4094-4098.
- 303.** Румянцев В.В. Эффекты когерентности при движении электронов в неупорядоченных средах / В.В. Румянцев // Сорровский образовательный журнал. – 1999. – № 2. – С. 98-103.
- 304.** Садовский М.В. Высокотемпературная сверхпроводимость в слоистых соединениях на основе железа / М.В. Садовский // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178, № 12. – С. 1243-1271.
- 305.** Самарский А.А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры / А.А. Самарский, А.П. Михайлов // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2001. – 320 с.
- 306.** Симон Г. Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов / Г. Симон, М. Тома // Научн. изд. – Челябинск: Металлургия. – 1991. – 368 с.
- 307.** Скороход В.В. Наноструктурная керамика и нанокompозиты: достижения и перспективы / В.В. Скороход, А.В. Рагуля // Прогресивні матеріали і технології. – 2003. – Т.2, № 1. – С. 7-34.
- 308.** Слюсар В. Метаматериалы в антенной технике: история и основные принципы / В. Слюсар // Электроника: Наука, Техника, Бизнес. – 2009. – № 7. – С. 70-79.
- 309.** Слюсар В. Метаматериалы в конструкциях антенн / В. Слюсар // Электроника: Наука. Техника. Бизнес. – 2009. – № 8. – С. 66-70.
- 310.** Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1985. – Т.149, № 2. – С. 177-219.
- 311.** Смирнов Б.М. Кластеры и фазовые переходы / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2007. – Т.177, № 4. – С. 369-373.
- 312.** Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии / Н.А. Смирнова // Научн. изд. – М.: Высшая школа. – 1982. – 455 с.
- 313.** Сойфер В.А. Нанофотоника и дифракционная оптика / В.А. Сойфер // Компьютерная оптика. – 2008. – Т.32, № 2. – С. 110-118.
- 314.** Сорокина Н.Е. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на его основе / Н.Е. Сорокина, И.В. Никольская, С.Г. Ионов, В.В. Авдеев // Известия академии наук. Серия химическая. – 2005. – Т.8. – С. 1-18.
- 315.** Старостин Е.Е. Мультифрактальное описание топографической структуры покрытий, полученных термическим напылением в вакууме / Е.Е. Старостин, А.Г. Колмаков // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 5. – С. 38-47.
- 316.** Stepanyuk V.S. Magnetic bistability of supported **Mn** clusters / V.S. Stepanyuk, W. Hergert, K. Wildberger et al. // Surf. Sci. – 1997. – V.384, № 1-3. – P. L892-L895.
- 317.** Стишов С.М. Квантовые фазовые переходы / С.М. Стишов // Успехи физических наук. – 2004. – Т.174, № 8. – С. 853-860.
- 318.** Строшио М. Фононы в наноструктурах / М. Строшио, М. Дутта // Научн. изд. – М.: Физматлит. – 2006. – 320 с.

- 319.** Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (Синергетика: от прошлого к будущему) / И.П. Суздаев // Научн. изд. – М: КомКнига. – 2006. – 592 с.
- 320.** Сухно И.В. Углеродные нанотрубки. Ч.1. Высокотехнологичные приложения / И.В. Сухно, В.Ю. Бузько // Учебн. изд. – Краснодар. – 2008. – 55 с.
- 321.** Слюсар В. Наноантенны: подходы и перспективы / В. Слюсар // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2009. – № 2. – С. 58-65.
- 322.** Сычугов В.А. Резонансное преобразование плазмонов в гофрированной структуре металл-диэлектрик / В.А. Сычуганов, А.В. Тищенко, Б.А. Усиевич, И.Ф. Салахутдинов // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т.24, № 18. – С. 22-29.
- 323.** Теплякова Л.А. Формирование масштабных структурных уровней локализации пластической деформации в металлических нанокристаллах / Л.А. Теплякова, Э.В. Козлов // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т.8, № 6. – С. 57-66.
- 324.** Терентьев В.Ф. Циклическая прочность металлических материалов / В.Ф. Терентьев, А.А. Оксогоев // Учебн. изд. – Новосибирск: НГТУ. – 2001. – 61 с.
- 325.** Терентьев В.Ф. Усталость металлических материалов / В.Ф. Терентьев // Научн. изд. – М: Наука. – 2003. – 248 с.
- 326.** Терехов С.В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем / С.В. Терехов // Научн. изд. – Донецк: “Вебер” (Донецкое отделение). – 2007. – 306 с.
- 327.** Терехов С.В. Введение в синергетику / С.В. Терехов // Учебн. изд. – Донецк: “Цифровая типография”. – 2009. – 187 с.
- 328.** Терехов С.В. Фракталы и физика подобия / С.В. Терехов // Учебн. изд. – Донецк: “Цифровая типография”. – 2011. – 255 с.
- 329.** Технология тонких пленок. / Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга // Научн. изд. – Т.1. – М.: Сов. радио. – 1970. – 664 с.
- 330.** Технология тонких пленок. / Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга // Научн. изд. – Т.2. – М.: Сов. радио. – 1970. – 768 с.
- 331.** Тилли Д.Р. Сверхтекучесть и сверхпроводимость / Д.Р. Тилли, Дж. Тилли // Научн. изд. – М.: Мир. – 1977. – 304 с.
- 332.** Тихомиров И.В. Динамика замкнутых вихрей Абрикосова в сверхпроводниках второго рода / И.В. Тихомиров, К.Н. Югай // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2008. – Т.3, № 1. – С. 105-108.
- 333.** Тихомирова Г.В. Электропроводность галогенидов аммония и фуллерена при высоких давлениях / Г.В. Тихомирова // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Екатеринбург: Уральский ГУ. – 2005. – 19 с.
- 334.** Toth A. Nanomechanical properties of silicon-, oxygen- and nitrogencontaining a-S:H films prepared by RF plasma beam CVD / A. Toth, M. Mohai, T. Ujvari, I. Bertoti // Thin Solid Films. – 2005. – V. 482. – P. 188-191.
- 335.** Toyooka S. Dynamic observation of localized strain pulsation generated in the plastic deformation process by electronic speckle pattern interferometry / S. Toyooka, R. Widiastuti, Q. Zhang, H. Kato // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – V.40. – P. 873-876.
- 336.** Тойоока С. Исследование элементарных процессов пластической деформации

с помощью динамической электронной спекл-интерферометрии / С. Тойоока, В. Маджарова, К. Жанг, Супрапеди // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т.4, № 3. – С. 23-27.

**337.** Трошин П.А. Пасьянс фуллеренового паука / П.А. Трошин // Химия и жизнь. – 2005. – № 11. – С. 34-37.

**338.** Убеллоде А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Убеллоде, Ф.А. Льюис // Научн. изд. – М.: Мир. – 1965. – 257 с.

**339.** Учайкин В.В. Метод дробных производных / В.В. Учайкин // Научн. изд. – Ульяновск: “Артишок”. – 2008. – 512 с.

**340.** Fang T.-H. Nanomechanical properties of **TiC**, **TiN** and **TiCN** thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation / T.-H. Fang, S.-R. Jian, D.-S. Chuu // Applied Surface Science. – 2004. – V.228, № 1-4. – P. 365-372.

**341.** Федер Е. Фракталы / Е. Федер // Научн. изд. – М.: Мир. – 1991. – 248 с.

**342.** Fedorov A.V. Two-photon transitions in systems with semiconductor quantum dots / A.V. Fedorov, A.V. Baranov, K. Inoue // Phys. Rev. B. – 1996. – V.54. – P. 8627-8632.

**343.** Федоров А.В. Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур / А.В. Федоров // Учебн. изд. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТУ ИТМО. – 2009. – 195 с.

**344.** Fennimore A.M. Rotational actuators based on carbon nanotubes / A. M. Fennimore, T.D. Yuzvinsky, Wei-Qiang Han et al. // Nature. – 2003. – V.424. – P. 408-410.

**345.** Физические величины / Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. // Справ. изд. – М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 1232 с.

**346.** Filippov A.E. Confined molecules under shear: from a microscopic description to phenomenology / A.E. Filippov, J. Klafter, M. Urbakh // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V.87, № 27. – P. 275506(4).

**347.** Filippov A.E. Friction through dynamical formation and rupture of molecular bonds / A.E. Filippov, J. Klafter, M. Urbakh // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V.92, № 13. – P. 135503(4).

**348.** Filippov A.E. To optimal elasticity of adhesives mimicking gecko foot-hairs / A.E. Filippov, V.L. Popov // Phys. Lett. A. – 2006. – V.358. – P. 309-312.

**349.** Filippov A.E. Flexible tissue with fibres interacting with an adhesive surface / A.E. Filippov, V.L. Popov // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – V.19. – P. 1-10.

**350.** Filippov A.E. Fractal Tomlinson model for mesoscopic friction: from microscopic velocity-dependent damping to macroscopic Coulomb friction / A.E. Filippov, V.L. Popov // Phys. Rev. E. – 2007. – V.75, № 1. – P. 1-4.

**351.** Filippov A.E. Torque and twist against superlubricity / A.E. Filippov, M. Dienwiebel, J.W.M. Frenken et al. // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V.100. – P. 046102(4).

**352.** Filippov A.E. Rotary motors sliding along surfaces / A.E. Filippov, A. Vanossi, M. Urbakh // Phys. Rev. E. – 2009. – V.79. – P. 021108(4).

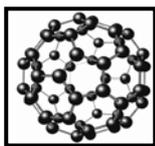
**353.** Filippov A.E. Origin of friction anisotropy on a quasicrystal surface / A.E. Filippov, A. Vanossi, M. Urbakh // Phys. Rev. Lett. – 2010. – V.104. – P. 074302(4).

- 354.** Filippov A.E. Modified Burridge-Knopoff model with state dependent friction / A.E. Filippov, V.L. Popov // *Tribology International*. – 2010. – V.43. – P. 1392-1399.
- 355.** Филиппов А.Э. Опыт численного моделирования смешанного состояния сверхпроводников, примененный к исследованию нестационарного уравнения Шредингера / А.Э. Филиппов // *Физика низких температур*. – 2010. – Т.36, № 1. – С. 125-130.
- 356.** Фирсов С.А. Теоретическая (предельная) твердость / С.А. Фирсов, Т.Г. Роголь // *Доклады НАН Украины*. – 2007. – № 1. – С. 110-114.
- 357.** Fleishman D. Molecular pumping and separation in a symmetric channel / D. Fleishman, A.E. Filippov, M. Urbakh // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2004. – V.790. – P. 209-214.
- 358.** Fleishman D. Directed molecular transport in an oscillating symmetric channel / D. Fleishman, A.E. Filippov, M. Urbakh // *Phys. Rev. E*. – 2004. – V.69. – P. 011908(6).
- 359.** Фридман А. Мезоскопические явления в неупорядоченных сверхпроводниках / А. Фридман, Э.П. Прайс, Р.К. Дайнс // *Успехи физических наук*. – 1998. – Т.168, № 2. – С. 237-241.
- 360.** Fuller R.B. Synergetics: explanation in the geometry of thinking / R.B. Fuller – New York: Mac-Millan Publ. – 1982. – 876 p.
- 361.** Хакен Г. Синергетика: иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах / Г. Хакен // *Научн. изд.* – М.: Мир. – 1985. – 420 с.
- 362.** Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис // *Научн. изд.* – М: Техносфера. – 2003. – 336 с.
- 363.** Хартманн У. Очарование нанотехнологии / У. Хартманн // *Научн. изд.* – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2008. – 173 с.
- 364.** Харьков Е.И. Термодинамика металлов / Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров // *Научн. изд.* – Киев: Вища школа. – 1982. – 248 с.
- 365.** Хашин В.А. Исследование структурных и термодинамических характеристик наночастиц на основе метода среднего поля и компьютерного моделирования / В.А. Хашин // *Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.* – Тверь: <http://university.tversu.ru/aspirants/abstracts/> – 2009. – 19 с.
- 366.** Hirvonen J.K. Ion implantation / J.K. Hirvonen – New York: Academic Press. – 1980. – 345 p.
- 367.** Хирт Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте // *Научн. изд.* – М.: Атомиздат. – 1972. – 600 с.
- 368.** Хмельницкий Д.Е. О квантовании холловской проводимости / Д.Е. Хмельницкий // *Письма в ЖЭТФ*. – 1983. – Т.38, № 9. – С. 454-458.
- 369.** Hoare M.R. Statistics and stability of small assemblies of atoms / M.R. Hoare, P. Pal // *J. Cryst. Growth*. – 1972. – V.17, №1. – P. 77-96.
- 370.** Hoare M.R. Statistical mechanics and morphology of very small atomic clusters / M.R. Hoare, J. McInnes // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1976. – V.61. – Precipitation. – P. 12-24.

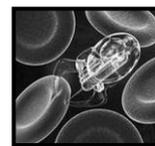
- 371.** Хомицкий Д.В. Немагнитная спинтроника: моделирование спиновых текстур в наноструктурах со спин-орбитальным взаимодействием / Д.В. Хомицкий // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. – 2009. – Т.1, № 1. – С. 83-113.
- 372.** Hortamani M. Density-functional study of **Mn** monosilicide on the **Si(111)** surface: Film formation versus island nucleation / M. Hortamani, P. Kratzer, M. Scheffler // Phys. Rev. B. – 2007. – V.76, № 23. – P. 235426\_1-235426\_9.
- 373.** Hsieh C-T. Influence roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles / C-T. Hsieh, J-M. Chen, R-R. Kuo et al. // Applied Surface Science. – 2005, V.240. – P. 318-326.
- 374.** Цебро В.И. Незатухающие токи и захват магнитного потока в многосвязной углеродной нанотрубной структуре /В.И. Цебро, О.Е. Омеляновский // Успехи физических наук. – 2000. – Т.170, № 8. – С. 906-912.
- 375.** Zhang S. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du // Surf. Coat. Tech. – 2003. – V.167. – P. 113-119.
- 376.** Tshiprut Z. Effect of tip flexibility on stick-slip motion in friction force microscopy experiments / Z. Tshiprut, A.E. Filippov, M. Urbakh // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V.20. – P. 354002(7).
- 377.** Цзян Ю.Н. Магниторезистивные осцилляции в двусвязном SFS-интерферометре с ферромагнитным сегментом длиной, превышающей тепловую длину когерентности /Ю.Н. Цзян, О.Г. Шевченко //Физика низких температур. – 2007. – Т.33, № 12. – С. 1359-1364.
- 378.** Чабаненко В.В. Масса вихря Абрикосова: теоретические и экспериментальные оценки / В.В. Чабаненко, В.Ф. Русаков, С. Васильев, Н. Szymczak // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. – 2010. – № 1. – С. 156-168.
- 379.** Champion Y. Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders / Y. Champion, J. Bigot // Scr. Met. – 1996. – V.35, № 4. – P. 517-522.
- 380.** Charitidis C. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon based films / C. Charitidis, S. Logothetidis //Thin Solid Films. – 2005. – V.482. – P. 120-125.
- 381.** Чепок А.О. Затухание электромагнитного сигнала, проходящего по линейному массиву из наночастиц золота / А.О. Чепок // Вісник ЧДТУ. Приладобудування і радіотехніка. – 2008. – № 3. – С. 24-27.
- 382.** Shalaev V.M. Negative index of refraction in optical metamaterials /V.M. Shalaev, W. Cai, U.K. Chettiar // Opt. Lett. – 2005. – V.30. – P. 3356-3358.
- 383.** Шангина Е.Л. Квантовые фазовые переходы в двумерных системах / Е.Л. Шангина, В.Т. Долгополов // Успехи физических наук. – 2003. – Т.173, № 8. – С. 801-812.
- 384.** Швец В.А. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением / В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, Н.Н. Михайлов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, № 3-4. – С. 72-84.

- 385.** Шик А.Я. Квантовые нити /А.Я. Шик // Соровский образовательный журнал. – 1997. – Т.3, № 5. – С. 87-92.
- 386.** Shworth V.A. Ion implantation into metals / V.A. Shworth, W.A. Grant, R.P.M. Procter. – New York: Pergamon Press. – 1982. – 257 p.
- 387.** Шевченко В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, С.М. Баринов // Научн. изд. – М.: Наука. – 1993. – 165 с.
- 388.** Шевченко С.В. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства / С.В. Шевченко, Н.Н. Стеценко // Успехи физики металлов. – 2004. – Т.5. – С. 219-255.
- 389.** Shmidt N.M. Correlation of mosaic structure peculiarities with electric characteristics and surface multifractal parameters for **GaN** epitaxial layers / N.M. Shmidt, V.V. Emtsev, A.G. Kolmakov et al. // Nanotechnology. – 2001. – V.12, № 4. – P. 471-474.
- 390.** Shmidt N.M. EBIC characterization of III-nitride structures using multifractal parametrization / N.M. Shmidt, A.N. Besyul'kin, A.G. Kolmakov et al. // Phys. Stat. Sol. (c). – 2002. – № 1. – P. 457-460.
- 391.** Shpak A.P. Nanostructured  $\text{Al}_{86}\text{Cd}_6\text{Ni}_6\text{Co}_2$  bulk alloy produced by twist extrusion of amorphous melt-spun ribbons / A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch et al. // Materials Science and Engineering A. – 2006. – № 425. – P. 172-177.
- 392.** Шредер М. Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая / М. Шредер // Научн. изд. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”. – 2001. – 528 с.
- 393.** Штайнер Ф. Квантовый хаос /Ф. Штайнер //Нелинейная динамика. – 2006. – Т.2, № 2. – С. 214-235.
- 394.** Штанский Д.В. Многокомпонентные наноструктурные тонкие пленки: проблемы и решения / Д.В. Штанский, Е.А. Левашов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2001. – № 3. – С. 52-62.
- 395.** Шубина Т.В. Плазмонные эффекты в наноструктурах на основе **In(Ga)N** / Т.В. Шубина, С.В. Иванов, А.А. Торопов, П.С. Копьев // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, № 9. – С. 1007-1012.
- 396.** Шулепов Ю.В. Решеточный газ / Ю.В. Шулепов, Е.В. Аксененко // Научн. изд. – Киев: Наукова думка. – 1981. – 268 с.
- 397.** Шустер Г. Детерминированный хаос / Г. Шустер // Научн. изд. – М.: Мир. – 1998. – 240 с.
- 398.** Щука А. На пути перехода от микро- к наноэлектронике /А. Щука // Chip News. – 2005. – # 7(100). – С. 20-24.
- 399.** Этуотер Г. Плазмоника: [новое о волнах электронной плотности] / Г. Этуотер // В мире науки. – 2007. – № 8. – С. 24-31.
- 400.** Юнович А.Э. Светодиоды на основе нитрида галлия и проблемы освещения будущего /А.Э. Юнович // Светодиоды и лазеры. – 2002. – № 1-2. – С. 4-8.
- 401.** Yokoyama T. Chirality sensitive effect on surface in chiral *p*-wave superconductors /T. Yokoyama, C. Iniotakis, Y. Tanaka, M. Sirgist// Phys. Rev. Lett. – 2008. – V.100. – P. 177002\_1-177002\_4.

402. Yu I. NMR of hydrogen adsorbed on carbon nanotubes. Part 1 / I. Yu, J. Lee, S. Lee // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – V.329-333. – P. 421-422.
403. Юрков Г.Ю. Научные основы получения новых композиционных функциональных материалов на основе металлсодержащих наночастиц d-элементов и полимерных матриц (полиэтилена и политетрафторэтилена) и исследование их физических и химических свойств / Г. Ю. Юрков // Автореф. дис. ... док. техн. наук. – Саратов: ГОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет”. – 2009. – 50 с.
404. Ясников И.С. Получение наноструктурных объектов с пентагональной симметрией методом электроосаждения / И.С. Ясников, А.А. Викарчук, Д.А. Денисова, Н.Н. Грызунова, И.И. Цыбускина // *Журнал технической физики*. – 2007. – Т.77, вып. 10. – С. 81-84.
405. <http://www.anchem.ru/equipment/device/024.asp>
406. <http://offline.computerra.ru/1997/218/827/>
407. <http://www.rusnanoprize.ru/Dictionary.aspx/Show/15073?Page=2>
408. <http://www.analit-spb.ru/item.php?id=53>
409. <http://www.ntmdt.ru/device/solver-next>
410. <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article449>
411. <http://www.csm-instruments.com/>
412. <http://www.mtu-net.ru/nanoscan/>
413. <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/www.keyence.de>
414. [images.yandex.ua](http://images.yandex.ua) гетероструктуры
415. <http://popular.rusnano.com/Picture.aspx/Download/28193>
416. <http://www.fnm.msu.ru>
417. <https://docs.google.com/viewer>
418. <http://ru.wikipedia.org/wiki/>
419. <http://oko-planet.su/science/sciencenews/>
420. <http://kraevedenie.net/forum/viewtopic.php?f=23&t=2049>
421. <http://www.photogeek.ru/groups/novinki/posts/?page=23>
422. <http://www.ru-tech.ru/pub/nano/>
423. <http://blogs.bournemouth.ac.uk/research/tag/eu/page/4/>
424. <http://www.liveinternet.ru/users/kakula/post144284309/>
425. [http://lordzcrusher.com/ru/Ultrafine\\_Mill.html](http://lordzcrusher.com/ru/Ultrafine_Mill.html)
426. <http://neurokoptics.com/vozvedenie-sooruzhenij>
427. <http://gubkin.info/nauka/>
428. <http://www.motor-lutsk.com.ua/tehnology.html>
429. <http://www.misis.ru/language/ru-RU/ru/2017/ctl/Details/mid/5114/>
430. [http://www.inep-acad.ru/page\\_pid\\_453.aspx](http://www.inep-acad.ru/page_pid_453.aspx)
431. <http://www.innovaterussia.ru/project/gallery/7599>



## Терминология



**Агломерат** (*agglomerate*) – обособленная группа частиц, которые достаточно слабо взаимодействуют между собой.

**Агрегат** (*aggregate*) – обособленная группа частиц, которые более сильно связаны между собой, чем в агломерате.

**Адсорбция** (*adsorption*) – осаждение атомов из газовой фазы на поверхность твёрдого тела.

**Аморфизация** (*amorphousion*) – разрушение дальнего порядка в кристаллах путём быстрого охлаждения жидкой фазы.

**Аморфное состояние** (*amorphous state*) – состояние конденсированного вещества, в котором присутствует ближний и отсутствует дальний порядок (трансляционная симметрия и пространственная периодичность в размещении частиц вещества), получаемое, например, высокоскоростным охлаждением жидкости.

**Анизотропия свойств** (*anisotropy of properties*) – изменение механических, оптических, акустических, электромагнитных и других физических характеристик образца по различным направлениям.

**Атом** (*atom*) – квант химического элемента, существующий самостоятельно и отражающий типичные свойства элемента.

**Атомно-силовой микроскоп** или **АСМ** (*atomic force microscope* или **AFM**) – сканирующий зондовый микроскоп, который формирует в процессе сканирования изображение образца с помощью регистрации силы взаимодействия зондового датчика (*кантилевера*) с поверхностью объекта.

**Вакансия** (*vacancy*) – свободный от атомов узел кристаллической решётки.

**Включения** (*inclusions*) – нестехиометрические соединения (нитриды, оксиды, бориды и т.п.) с присутствием в них структурных вакансий.

**Вискер** (*whisker*) – “ковровообразная” наноструктура с упорядоченным расположением нановорсинок одинаковой толщины и высоты.

**Гетеропереход** (*heterojunction*) – контакт двух различных по химическому составу полупроводников с близкими параметрами решёток.

**Гетеротранзистор** (*heterotransistor*) – транзистор с одним или несколькими гетеропереходами.

**Гигантское магнитное сопротивление** или **гигантское магнетосопротивление** (*giant magnetoresistance, GMS*) – квантовый эффект, наблюдаемый в слоистых наноматериалах с чередующимися ферромагнитными и немагнитными фазами.

**Гистерезис** (*hysteresis*) – сохранение “памяти” о приложенном внешнем напряжении после его снятия.

**Гномон** (*gnomon*) – не общепринятое название нанобъектов или наноматериалов (один из линейных размеров объекта или зерна материала должен быть из диапазона *1...100 нм*), которое используется только в данном учебном пособии.

**Гомопереход** (*homojunction*) – контакт двух областей одного и того же полупроводника, различающихся типом проводимости (электронный тип проводимости – *n-tun*, а дырочный – *p-tun*).

**Графан** (*graphane*) – графен с внедрёнными атомами водорода.

**Графен** (*graphene*) – плоскость, составленная из шестиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода.

**Деформация** (*deformation*) – изменение первоначального положения атомов при воздействии внешних напряжений (если после снятия напряжений атомы возвращаются в исходные положения, то деформация называется *упругой*, в противном случае – *пластической*).

**Дислокация** (*dislocation*) – нарушение кристаллической решётки вещества; линия, вблизи которой наблюдается поле упругих деформаций; основной носитель пластической деформации.

**Дифракция медленных электронов** или **ДМЭ** (*low-energy electron diffraction, LEED*) – метод исследования структуры поверхности, основанный на дифракции медленных электронов с энергией **10...300 эВ** на поверхностных слоях конденсированного вещества.

**Дифракция отражённых быстрых электронов** или **ДОБЭ** (*reflected fast electron diffraction, RFED*) – метод исследования поверхностных слоёв и наноплёнок (в том числе и в процессе роста), основанный на дифракции быстрых электронов с энергией **1...100 кэВ** на поверхностных слоях конденсированного вещества в геометрии падения и рассеяния электронов под малыми углами.

**Длина волны Ферми** (*Fermi wave length*) – нижняя граница длин электронных волн.

**Длина фазовой когерентности** (*phase coherence length*) – расстояние, на котором электронная волна сохраняет свою фазу (имеет “фазовую память”).

**Единица величины** (*unit of quantity, unit of magnitude*) – фиксированное значение величины, которое принимается за её единицу для количественной характеристики однородных с ней величин.

**Зародышеобразование** (*nucleation*) – возникновение дисперсных центров новой фазы, способных к дальнейшему росту.

**Зерно** (*grain*) – структурная единица гранулярного строения твёрдого образца.

**Золь-гель технология** (*sol-gel technology*) – процесс, основанный на свойстве золя или коллоидного раствора коагулировать (собираться в агломераты и агрегаты) и превращаться в гели, которые представляют собой структурированные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой.

**Зондовый датчик** или **измерительный зонд** (*probe*) – регистрирующее устройство, предназначенное для фиксирования информативного сигнала в сканирующих зондовых микроскопах.

**Инвар** (*invar*) – сплав **36 N**: сплав железа **Fe** с никелем **Ni** (**36 %**).

**Индентор** (*indenter*) – наконечник устройства для измерения твёрдости и модуля упругости материала.

**Интерфейс** (*interface*) – поверхность раздела двух систем.

**Интрузия** (*intrusion*) – вдавленный участок на поверхности материала после деформации образца.

**Ион** (*ion*) – атом (кластер) с числом электронов больше (*катион* – электрический заряд отрицательный) или меньше (*анион* – электрический заряд положительный) числа протонов в ядре (суммарного заряда ядер в кластере).

**Ионная имплантация** (*ion implantation*) – внедрение в образец ионов другого химического элемента с использованием вакуумной техники и ионно-лучевых ускорителей.

**Ионно-лучевая технология** (*ion beam technology*) – совокупность технологических процессов, основанных на взаимодействии потока ионов с конденсированным веществом.

**Кантилевер** (*cantilever*) – зондовый датчик, представляющий собой тонкую балку микронных размеров, на свободном конце которой размещена острая игла для детектирования поверхности.

**Карбин** (*carbine*) – линейная цепочка из атомов углерода.

**Квантовая точка** (*quantum dot*) – нанобъект, у которого во всех трёх направлениях (пространственный конфаймент) размеры составляют несколько меж-атомных расстояний (*0D*- или *3D*-мерная структура в зависимости от масштаба её рассмотрения или масштаба физических процессов).

**Квантовая яма** (*quantum well*) – квантовая структура между потенциальными барьерами.

**Квантово-размерный эффект** (*quantum dimensional effect*) – общее название группы эффектов, возникающих как следствие сопоставимости волновой функции системы с её геометрическими размерами.

**Квантовый эффект** (*quantum effect*) – физическое явление, возникающее вследствие квантового характера взаимодействия частиц в образце и исчезающее при классическом предельном переходе.

**Кластер** (*cluster*) – группа тесно связанных между собой ( $10^3 \dots 10^5$ ) атомов, молекул или ультрадисперсных частиц.

**Комбинационное рассеяние** (*combination (al) scattering, Raman scattering*) – рассеяние электромагнитного излучения газами и конденсированными средами, которое сопровождается заметным изменением частоты падающего излучения.

**Композит** (*composite*) – материал, который состоит из двух или более фаз с чёткими межфазными границами.

**Кор** (*core*) – сердцевина вихревой нити из нормального металла.

**Коэффициент линейного расширения** (*coefficient of linear expansion*) – изменение длины материала, происходящее при увеличении температуры на один градус

( $\alpha = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T}$ ,  $L$  – длина,  $T$  – температура).

**Крип** (*creep*) – флуктуационное движение вихревых нитей до достижения внешним током критического значения.

**Критический размер** (*critical dimension, CD*) – минимальный линейный размер сформировавшейся структуры.

**Литография** (*lithography*) – многоступенчатый процесс формирования структур с элементами любого размера путём переноса изображения с шаблона-маски на формируемый рабочий слой; процесс может осуществляться ионными пучками (*ионная* литография), рентгеновским излучением (*рентгеновская* литография) и остросфокусированным электронным лучом (*электронная* литография).

**Локальность** (*locality*) – характерный размер области исследуемого образца, из которой с требуемой вероятностью получают определённую долю аналитического сигнала (метрологическая характеристика, применяемая в методах локального химического анализа и исследования поверхности объекта).

**Люминесценция** (*luminescence*) – процесс поглощения энергии веществом с последующим её излучением в видимом (почти видимом) диапазоне волн.

**Магнитно-силовой микроскоп (сканирующий)** (*(scanning) magnetic force microscope, MFM*) – сканирующий зондовый микроскоп, который использует магнитное взаимодействие острия зонда с магнитными кластерами поверхности конденсированного образца.

**Макромасштаб** (*macroscale*) – диапазон линейных размеров свыше **1 мм**.

**Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей** (*small angle X-ray scattering*) – метод исследования вещества (например, размеров наночастиц), базирующийся на получении дифрактограмм излучения, рассеиваемого исследуемым образцом под углами от нескольких угловых секунд до долей градуса.

**Маска** (*mask* или *projection mask*) – твердотельная плоская пластина с прозрачным изображением топологического рисунка, имеющая прозрачные для облучения области вне (позитивный процесс) или внутри (негативный процесс) рисунка.

**Масс-спектрометрия вторичных ионов с времяпролётной масс-сепарацией** (**TOF SIMS**) – метод локального анализа, регистрирующий спектр масс ионов, возникающих в результате ионного травления исследуемого образца.

**Материал** (*material*) – физическая основа деталей и изделий, имеющая определённые физико-химические характеристики.

**Мезодиапазон** (*mesoscale*) – пограничный диапазон, в котором явления и процессы обладают характерными чертами верхнего и нижнего уровней организации материи (например, мезообластью между макро- и микромирами является диапазон линейных размеров от **0,1 до 1 мм**, который соответствует пределу возможностей невооружённого глаза человека).

**Мера величины** (*material measure of a quantity*) – средство измерений, предназначенное для воспроизведения и/или хранения величины одного или нескольких заданных значений величины, которые выражены в установленных единицах и известны с требуемой точностью.

**Метод закалки из расплава** (*melt quenching*) – высокоскоростное охлаждение расплава металла или сплава.

**Методика (метод) измерений** (*measurement (method of measurement) procedure*) – совокупность конкретных описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с заданной точностью.

**Механохимический синтез** (*mechanic-chemical synthesis*) – способ получения нанокластеров и наноструктур путём механического воздействия на вещество.

**Микродиапазон** (*microscale*) – диапазон линейных размеров от **1** до **1000 мкм**.

**Микроскопия** – совокупность методов увеличения изображения исследуемого объекта способами ионной (*ионная микроскопия (probe microscopy)*), световой (*оптическая микроскопия (optical (light) microscopy)*) или электронной (*электронная микроскопия (electron microscopy)*) оптики.

**Микроскоп электронный просвечивающий** или **ПЭМ** (*transmission electron microscope* или **ТЕМ**) – электронный микроскоп, формирующий изображение исследуемого объекта с помощью электронных пучков, проходящих сквозь образец.

**Микроскоп электронный растровый (сканирующий)** или **РЭМ** (*scanning electron microscope* или **SEM**) – электронный микроскоп, формирующий изображение исследуемого объекта при сканировании его поверхности электронным зондом.

**Модель** (*módel*) – копия оригинала, в которой отражены его самые существенные качества (идеализированные представления об устройстве, структуре и свойствах).

**Модуль упругости** (*modulus of elasticity*) – отношение напряжения или создаваемой нагрузки к натяжению или деформации при обратимом деформировании.

**Молекулярно-лучевая эпитаксия** (*molecular beam epitaxy*) – технологический процесс наращивания монокристаллических слоёв химических элементов на подложку, в результате которого кристаллографическая ориентация каждого последующего слоя повторяет кристаллографическую ориентацию подложки.

**Мультифрактал** (*multifractal*) – совокупность фракталов с разными размерностями.

**Нано-** (*nano-*) – приставка к словам для обозначения дольных единиц (**1 нм** =  $10^{-9}$  м), для указания на принадлежность объекта исследования к определённому классу (например, объект хотя бы с одним с характерным линейным размером из диапазона **1...100 нм**) или процесса и явления к определённой области технологии или науки.

**Нановолокно** (*nanofibre*) – одномерный нанобъект.

**Нанодиапазон** (*nanoscale*) – диапазон линейных размеров от **1** до **100 нм**.

**Нанодисперсный материал** (*nanodispersed material*) – дисперсный материал, основная гранулометрическая фракция которого имеет размер не более **10 нм**.

**Наноиндустрия** (*nanoindustry*) – отрасль промышленности, производящая наноматериалы, наноструктуры и наноустройства с применением нанотехнологий.

**Наноинженерия** или **нанотехника** (*nanoengineering* или *nanotechnics*) – отрасль техники, которая занимается конструированием и изготовлением наноизделий.

**Нанокристаллический материал** (*nanocrystalline material*) – достаточно компактный материал, состоящий из нанокристаллитов (нанозёрен).

**Нанолитография** (*nanolithography*) – применение процессов литографии для создания наноструктурных устройств.

**Наноманипулятор** (*nanomanipulator*) – техническое устройство, позволяющее контролируемым образом перемещать в пространстве нанобъекты и отдельные атомы.

**Нанометр** (*nanometer*) – дольная единица длины в Международной системе единиц *СИ*:  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ .

**Нанонаука** (*nanoscience*) – область научных исследований, предметом которых являются способы получения, свойства и области применения гномонов и наноматериалов.

**Нанобъект** (*nanoobject*) – естественный или искусственно созданный объект, для которого хотя бы один из линейных размеров лежит в интервале  $1 \dots 100 \text{ нм}$ .

**Наноразмер** (*nanosize*) – линейный размер из диапазона  $1 \dots 100 \text{ нм}$ .

**Наносистема** (*nanosystem*) – совокупность конечного количества нанобъектов, взаимодействующих как между собой, так и с внешней средой посредством обмена веществом, энергией и энтропией (информацией).

**Наносистемная техника** (*nanosystem engineering*) – полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально-законченные системы и устройства с кардинальным отличием их характеристик от традиционных аналогов.

**Нанотехнология** (*nanotechnology*) – совокупность определённых методов и приёмов для создания, модифицирования, диагностирования, контролирования и исследования нанобъектов с целью их интегрирования в полноценно функционирующие системы с масштабами вне нанодиапазона.

**Нанотрубка** (*nanotube*) – нанобъект цилиндрической формы с диаметром из нанодиапазона и макроскопическим размером её длины.

**Нанофотоника** (*nanophotonics*) – научное и технологическое направление, которое связано с исследованием и техническим применением процессов рассеяния, поглощения и испускания света в области размеров, меньших длины волны света.

**Наночастица** (*nanoparticle*) – частица с линейным размером  $1 \dots 100 \text{ нм}$  хотя бы по одной из пространственных осей.

**Напряжение** (*stress*) – мера внутренних сил, возникающих в материале после приложения внешнего воздействия (например, механическое напряжение  $\sigma = \frac{F}{S}$ ,

$F$  – приложенная нагрузка,  $S$  – площадь поперечного сечения образца).

**Оже-микроскоп** (*Auger microscope*) – электронный микроскоп, использующий для формирования изображения оже-электроны, возникающие при взаимодействии электронного пучка с исследуемым образцом.

**Оже-микроскопия** (*Auger spectroscopy*) – электронная спектроскопия, в основе которой лежат измерения энергии и интенсивностей токов оже-электронов, эмитированных атомами, молекулами или конденсированными средами в результате эффекта Оже.

**Пиннинг** (*pinning*) – закрепление вихревых нитей в определённых местах сверхпроводника второго рода.

**Пентакристаллит** (*pentacrystallite*) – кристаллит с осью симметрии пятого порядка.

**Перколяция** (*percolation*) – миграционное прохождение частицей по возможному пути кристаллической решётки (протекание).

**Плавление** (*melting*) – процесс перехода твёрдого тела в жидкое состояние.

**Плазмон** (*plasmon*) – квант поля колебаний зарядовой плотности носителей электрического заряда.

**Покрывание** (*covering*) – толстая плёнка, наносимая на поверхность изделия с декоративной, предохраняющей или функциональной целью.

**Полевой транзистор** (*field effect transistor (FET), unipolar transistor*) – трёхэлектродный (исток, затвор, сток) полупроводниковый прибор, который способен усиливать электрические сигналы.

**Полимер** (*polymer*) – химическое соединение природного или синтетического происхождения с большой молекулярной массой, состоящее из периодически повторяющихся звеньев, называемых мономерами (полиэтилен, каучук, целлюлоза, и др.).

**Пора** (*pore*) – проход, канал, область пространства, не занятая частицами вещества.

**Пористость** (*porosity*) – отношение объёма пор и пустот к общему объёму материала, выраженное в процентах.

**Поток** (*stream, current*) – направленное перемещение частиц вещества.

**Прекурсор** (*precursor*) – заготовка материала для дальнейшей обработки (например, высокоскоростная закалка аморфного сплава).

**Прочность** (*strength*) – способность материала противостоять разрушению под действием внешних механических напряжений.

**Размерность нанобъекта** (*dimension nanoobject, number of dimensions, dimensionality*) – число степеней свободы электронного газа в твёрдом нанобъекте (**размерность делокализации**) или число отсутствующих степеней свободы по сравнению с объёмным образцом (**размерность локализации**).

**Размерный эффект** (*dimensional effect, size effect*) – общее название группы физических и химических явлений, обусловленных размером нанобъекта.

**Растровый оптический микроскоп ближнего поля** (*(scanning) near-field light microscope*) – сканирующий зондовый микроскоп, в котором в качестве измерительного зонда используется оптический световод, диаметр которого существенно меньше длины волны используемого света.

**Резистивный слой** или **резист** (*resist*) – вспомогательный слой из чувствительного к оптическому (**фоторезист**), рентгеновскому (рентгеновский резист), электронному (**электронный резист**) или ионному (**ионный резист**) облучению материала.

**Релаксация** (*relaxation*) – снятие действия напряжений за счёт протекания внутренних процессов.

**Рентгенофотоэлектронная спектроскопия, РФЭС** (*electron spectroscopy for chemical analyses* или **ESCA, X-ray photoelectron spectroscopy**) – метод анализа по-

верхности образца, базирующийся на регистрации спектров электронов, которые возникают вследствие внешнего фотоэффекта при облучении исследуемого объекта электромагнитным излучением рентгеновского диапазона спектра.

**Самоорганизация** (*self-organization*) – процесс перехода от беспорядочного движения и хаотического состояния к новой упорядоченной структуре через нарастание флуктуаций и поддержание возникающей тенденции (*персистентность* системы) в изменении некоторых физических величин.

**Самосборка** (*self-assembly*) – процесс самоорганизации нанобъектов путём объединения взаимодействующих между собой атомов.

**Сверхрешётка** (*super lattice*) – твердотельная структура, в которой на носители заряда помимо кристаллического потенциала действует дополнительный встроенный потенциал.

**Сканирующий зондовый микроскоп, СЗМ** (*scanning probe microscopy, SPM*) – прибор для формирования изображения исследуемого объекта путём регистрации информативного сигнала, возникающего в процессе сканирования поверхности образца зондовым датчиком, в контактном или бесконтактном режиме.

**Сканирующий туннельный микроскоп** или **СТМ** (*scanning tunnel microscopy, STM*) – сканирующий зондовый микроскоп, регистрирующий электронные (туннельные) и ионные составляющие тока, которые возникают в процессе сканирования поверхности образца проводящим зондовым датчиком.

**Спинволновая электроника** или **спинтроника** (*spin wave electronics, spintronics*) – направление в нанoeлектронике, изучающее эффекты и явления в магнитоупорядоченных конденсированных средах, а также принципы создания приборов и устройств обработки и хранения информации.

**Сплав** (*alloy*) – твёрдый раствор химических элементов.

**Средняя длина свободного пробега** (*mean free path*) – среднее расстояние, пробегаемое частицей между последовательными актами рассеяния на других частицах системы.

**Степени свободы** (*degrees of freedom*) – количество ограничений, накладываемых на параметры или возможные перемещения системы.

**Супрамолекулярные структуры** (*supramolecular structures*) – надмолекулярные образования, возникающие в результате межмолекулярного взаимодействия между двумя и более молекулами.

**Технология CVD** (*CVD-technology*) – технология химического осаждения из паровой фазы базируется на использовании летучих соединений материала для осаждения плёнок на поверхность нагретых деталей.

**Технология LIGA** (*LIGA-technology*) – последовательность технологических процессов литографии, гальваники и формовки, технологий получения и формирования нанопорошков и т.п.

**Технология PLD** (*PLD-technology*) – технология нанесения покрытий с использованием лазерного испарения наносимого материала.

**Технология PVD** (*PVD-technology*) – технология физического осаждения материала из паровой фазы в вакуумной камере.

**Трещина** (*crack; fracture*) – нарушение плотности сформированного материала; разлом поверхности, распространяющийся на всю толщину изделия.

**Трибология** (*tribology*) – наука об износе, истирании и смазке материалов.

**Туннелирование** (*tunneling*) – процесс проникновения квантовой частицы через потенциальный барьер, высота которого превышает полную энергию частицы.

**Углеродная нанотрубка** (*carbon nanotube*) – углеродная каркасная структура цилиндрической формы с закрытыми концами, диаметром от **0,2** до **2 нм** и длиной несколько микрометров.

**Ультрадисперсный материал** (*ultradispersed material*) – см. **Нанодисперсный материал**.

**Универсальная баллистическая проводимость** (*universal ballistic conductance*) – проводимость, которая не зависит от типа материала и определяется фундаментальными постоянными.

**Фонон** (*phonon*) – квант колебаний кристаллической решётки.

**Фотон** (*photon*) – квант электромагнитного излучения.

**Фотонный кристалл** (*photon crystal*) – полупрозрачный диэлектрик с определённой периодической структурой и уникальными оптическими свойствами.

**Фотонный нанокристалл** (*photon nanocrystal*) – кристалл, который образован из нанокристаллитов с размерами, сопоставимыми с длиной световой волны.

**Фрактал** (*fractional*) – структура, состоящая из частей, которые подобны исходному объекту в целом.

**Фуллерен** (*fullerene*) – аллотропная молекулярная форма углерода с расположением атомов в вершинах правильных пяти-, шести- и семиугольников, плотно упакованных на сферической или сфероидальной поверхности.

**Фуллерит** (*fullerene crystal*) – кристалл, образованный фуллеренами.

**Фуллероид** (*fulleroid*) – соединение фуллерена с другим химическим элементом, располагающимся *внутри* или *вне* фуллереновой сферы (сфероида).

**Частица** (*particle*) – объект с размером, не превышающим верхний предел мезодиапазона, обладающий определёнными физико-химическими свойствами и способный перемещаться как единое целое.

**Шаблон** (*template, pattern*) – см. “**Маска**”.

**Эвтектика** (*eutectic*) – механическая смесь компонентов в твёрдом растворе.

**Экструзия** (*extrusion*) – выступ из материала, выдавленного на поверхность образца при деформации.

**Эредитарность** (*hereditariness*) – наличие у системы “памяти”, последствий, запаздывания, наследственности.

**Эталон** (*etalon, measurement standard*) – техническое средство, предназначенное для воспроизведения, хранения и передачи единицы измеряемой величины.



## Справочный материал



### 1. ГРЕЧЕСКИЙ АЛФАВИТ

<i>Обозначение буквы</i>	<i>Название буквы</i>	<i>Обозначение буквы</i>	<i>Название буквы</i>
Α, α	альфа	Ν, ν	ню
Β, β	бета	Ξ, ξ	кси
Γ, γ	гамма	Ο, ο	омикрон
Δ, δ	дельта	Π, π	пи
Ε, ε	эпсилон	Ρ, ρ	ро
Ζ, ζ	дзета	Σ, σ	сигма
Η, η	эта	Τ, τ	тау
Θ, θ, ϑ	тета	Υ, υ	ипсилон
Ι, ι	йота	Φ, φ	фи
Κ, κ	каппа	Χ, χ	хи
Λ, λ	ламбда	Ψ, ψ	пси
Μ, μ	мю	Ω, ω	омега

### 2. ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

<i>Обозначение единицы измерения</i>	<i>Название единицы измерения</i>	<i>Обозначение единицы измерения</i>	<i>Название единицы измерения</i>
А	ампер	мин	минута
Бк	беккерель	лк	люкс
Вт	ватт	лм	люмен
Вб	вебер	Н	ньютон
В	вольт	Ом	ом
Гн	генри	Па	паскаль
Гц	герц	рад	радиан
Дж	джоуль	с	секунда
кал	калория	См	сименс
К	кельвин	Тл	тесла
кг	килограмм	Ф	фарада
Кл	кулон	ч	час
м	метр	Эв	электрон- вольт

## 3. ДЕСЯТИЧНЫЕ ПРИСТАВКИ К НАЗВАНИЯМ ЕДИНИЦ

Множитель	Приставка	Обозначение		Пример
		русское	мировое	
$10^{-18}$	атто	а	a	1 ас = $10^{-18}$ с
$10^{-15}$	фемто	ф	f	1 фА = $10^{-15}$ А
$10^{-12}$	пико	п	p	1 пФ = $10^{-12}$ Ф
$10^{-9}$	нано	н	n	1 нм = $10^{-9}$ м
$10^{-6}$	микро	мк	μ	1 мкВ = $10^{-6}$ В
$10^{-3}$	милли	м	m	1 мВт = $10^{-3}$ Вт
$10^{-2}$	санτι	с	c	1 сН = $10^{-2}$ Н
$10^{-1}$	деци	д	d	1 дПа = $10^{-1}$ Па
10	дека	да	da	1 даСм = 10 См
$10^2$	гекто	г	h	1 глк = $10^2$ лк
$10^3$	кило	к	k	1 кОм = $10^3$ Ом
$10^6$	мега	М	M	1 Мкал = $10^6$ кал
$10^9$	гига	Г	G	1 ГТл = $10^9$ Тл
$10^{12}$	тера	Т	T	1 ТЭв = $10^{12}$ Эв
$10^{15}$	пета	П	P	1 ПК = $10^{15}$ К
$10^{18}$	экса	Э	E	1 ЭДж = $10^{18}$ Дж

## 4. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Название постоянной	Числовое значение постоянной
Магнетон Бора, $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$	$9,2740 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл
Ядерный магнетон, $\mu_N$	$5,0508 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл
Постоянная Фарадея, $F = e \cdot N_A$	96485 Кл/моль
Квант магнитного поля, $\Phi_0 = h/(2e)$	$2,0678 \cdot 10^{-15}$ Вб
g-фактор электрона, $g_e$	2,0023
Постоянная Холла, $R_H = h/e^2$	25,813 Ом

## 5. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ

<i>Название константы</i>	<i>Числовое значение константы</i>
Гравитационная постоянная, $G$	$6,6726 \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м} / \text{кг}^2$
Постоянная Планка, $h$	$6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Приведенная постоянная Планка, $\hbar = h / (2\pi)$	$1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Электрическая постоянная, $\epsilon_0$	$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$
Магнитная постоянная, $\mu_0$	$1,2566 \cdot 10^{-6} \text{ Н} / \text{м}$
Скорость света в вакууме, $c$	$2,9979 \cdot 10^8 \text{ м} / \text{с}$
Заряд электрона, $e$	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса покоя электрона, $m_e$	$9,1096 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Постоянная тонкой структуры, $\alpha = e^2 / (2h\epsilon_0 c)$	$7,2974 \cdot 10^{-3} \approx 1 / 137$
Квант вращения, $h / m_e$	$7,2739 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 / \text{с}$
Постоянная Больцмана, $k_B$	$1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К}$
Постоянная Авогадро, $N_A$	$6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная, $R = k_B N_A$	$8,3145 \text{ Дж} / (\text{К} \cdot \text{моль})$

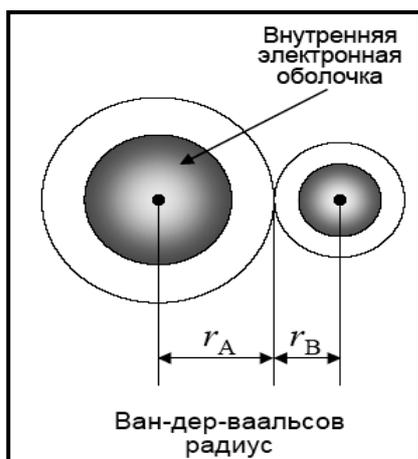
## 6. ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛИНЫ И ВРЕМЕНА

<i>Название длины или времени</i>	<i>Числовое значение длины или времени</i>
Планковская длина, $l_p = \sqrt{\hbar G / c^3}$	$1,6161 \cdot 10^{-35} \text{ м}$
Классический радиус электрона, $r_e = e^2 / (4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$	$2,8179 \cdot 10^{-15} \text{ м}$
Сечение томсоновского рассеяния, $\sigma = 8\pi r_e^2 / 3$	$6,6525 \cdot 10^{-29} \text{ м}^2$
Комптоновская длина электронной волны, $\lambda_c = h / (m_e c)$	$2,4263 \cdot 10^{-12} \text{ м}$
Боровский радиус, $a_B = r_e / \alpha^2$	$5,2918 \cdot 10^{-11} \text{ м}$
Планковское время, $t_p = \sqrt{\hbar G / c^5}$	$5,3906 \cdot 10^{-44} \text{ с}$
Характерное время электромагнитных взаимодействий	$\approx 10^{-19} \text{ с}$

7. СИЛЫ

Название силы	Формула
Закон всемирного тяготения	$F = Gm_1m_2 / r^2$
Сила тяжести	$F = mg$
Закон Кулона	$F = q_1q_2 / (4\pi \epsilon_0 r^2)$
Сила упругости	$F = -kx$
Сила трения скольжения	$F = -\mu N$
Сила жидкого трения:	$F = -k \mathbf{v} ^n$ $n = 1$ - закон Стокса (ламинарное течение) $n = 2$ - турбулентное течение
Сила Лоренца	$F = q\mathbf{E} + q[\mathbf{v} \times \mathbf{B}] / c$

8. СИЛЫ ВАН ДЕР ВААЛЬСА



- 1) **Ориентационное** – между полярными молекулами (диполь-дипольное)
- 2) **Индукционное** – между полярной и неполярной молекулами (постоянный диполь – наведенный диполь)
- 3) **Дисперсионное** – между неполярными молекулами (наведенный диполь – наведенный диполь)

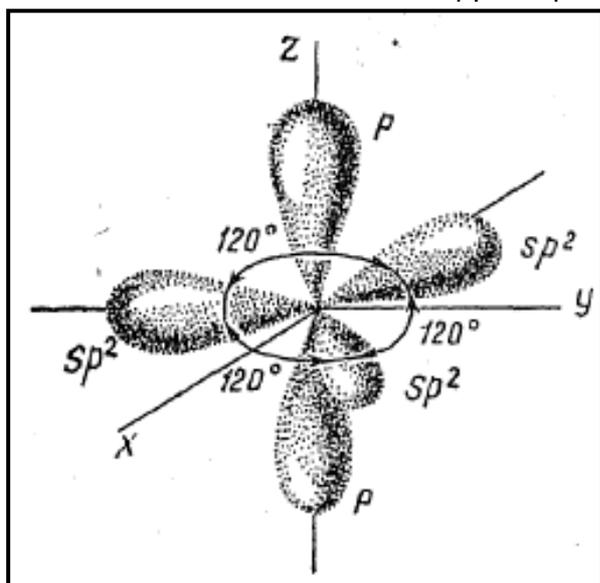
9. ТИПЫ СТАТИСТИК ( $\theta = k_B T$ )

Название статистики	Формула
Статистика Максвелла-Больцмана	$f(E) = ge^{-E/\theta}$
Статистика Ферми-Дирака	$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/\theta} + 1}$
Статистика Бозе-Эйнштейна	$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/\theta} - 1}$

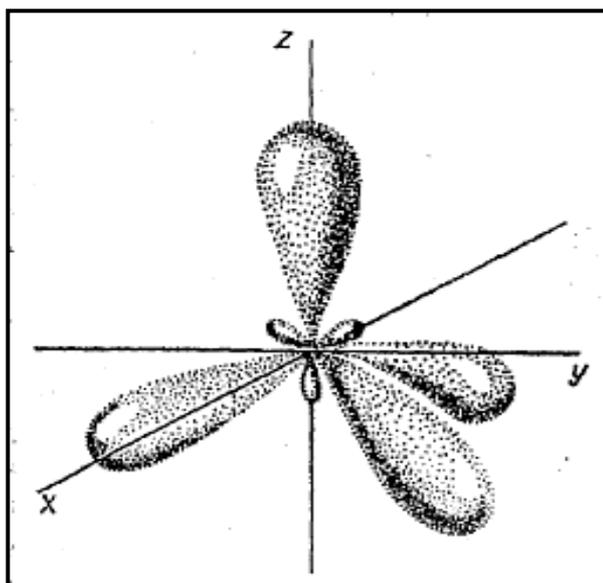
10. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕХОДА ОТ СГС К СИ

Величина	Единица СИ	Обозначение единицы СИ	Коэффициенты перехода от СГС к СИ
Сила	ньютон	Н	$1 \text{ кгс} = 9,80665 \text{ Н} \approx 10 \text{ Н}$
Давление, механическое напряжение	паскаль	Па	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 10^5 \text{ Н/м}^2$
Энергия, количество теплоты	джоуль	Дж	$1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ Па}$ $1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж}$
Мощность	ватт	Вт	$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$ $1 \text{ эрг/с} = 10^{-7} \text{ Вт}$
Теплоемкость	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг·К)	$1 \text{ кал/с} = 4,1868 \text{ Вт}$ $1 \text{ эрг/(г} \cdot \text{°C)} = 10^{-4} \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$
Теплопроводность	ватт на метр-кельвин	Вт/(м·К)	$1 \text{ кал/(г} \cdot \text{°C)} = 4,1868 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$ $1 \text{ эрг/(см} \cdot \text{с} \cdot \text{°C)} = 10^{-5} \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ $1 \text{ ккал/(с} \cdot \text{м} \cdot \text{°C)} = 4,1868 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$
Магнитный поток	вебер	Вб	$1 \text{ Мкс} = 10^{-2} \text{ Вб}$
Магнитная индукция	тесла	Тл	$1 \text{ Гс} = 10^{-4} \text{ Тл} = 1 \text{ Вб/м}^2$
Напряженность магнитного поля	ампер на метр	А/м	$1 \text{ Э} = 79,58 \text{ А/м}$
Индуктивность	генри	Г	$1 \text{ м}^2 \cdot \text{кг/(с}^2 \cdot \text{А}^2) = 1 \text{ Г} = 1 \text{ Вб/А}$

11. ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

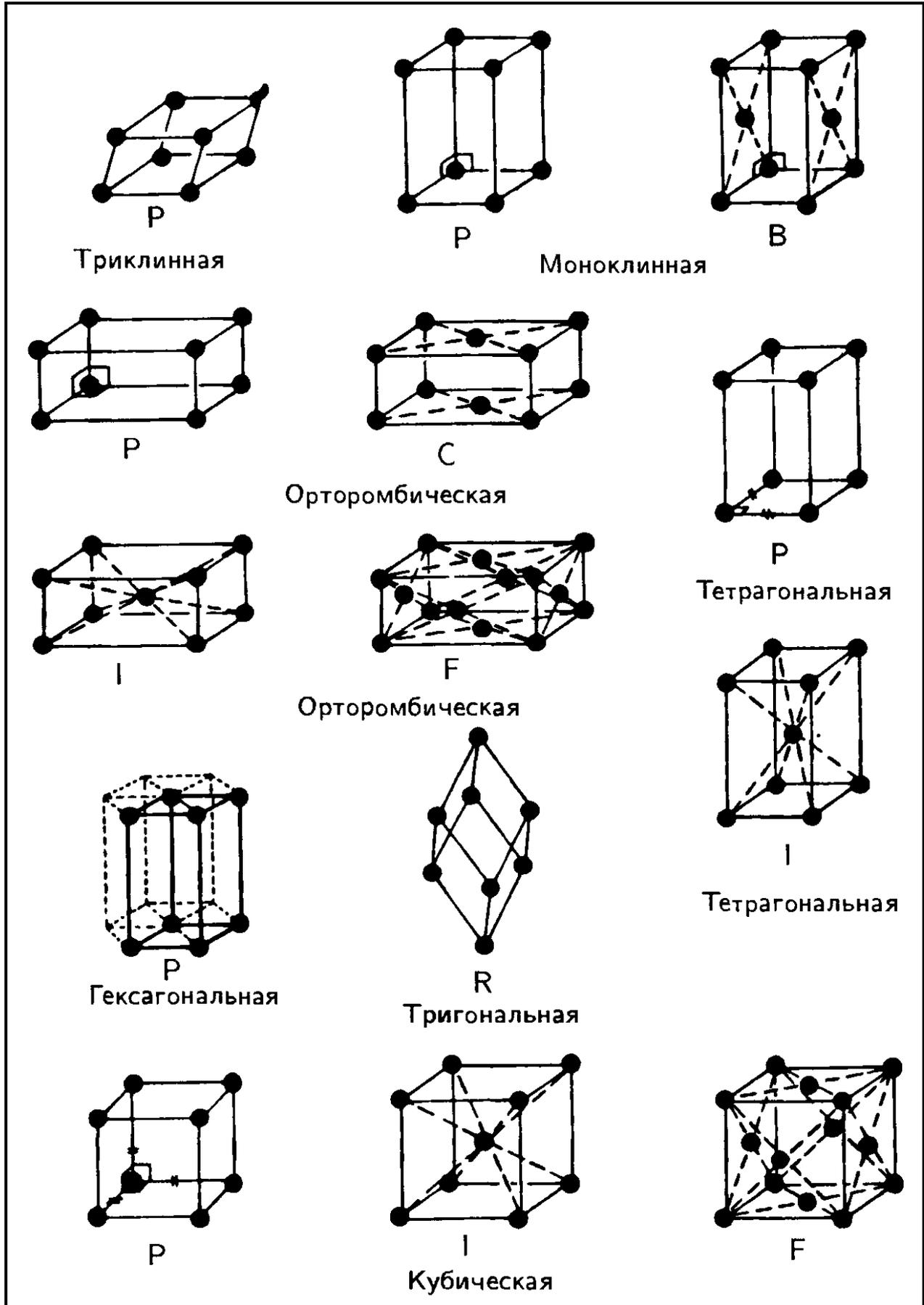


$sp^2$ -гибридизация



$sp^3$ -гибридизация

12. РЕШЁТКИ БРАВЕ

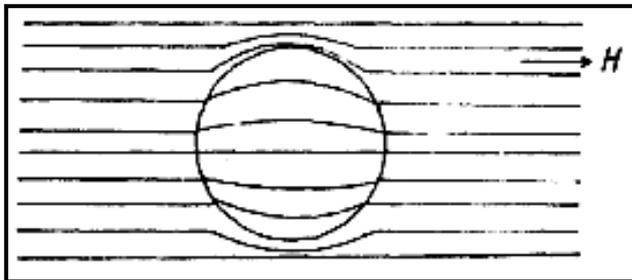




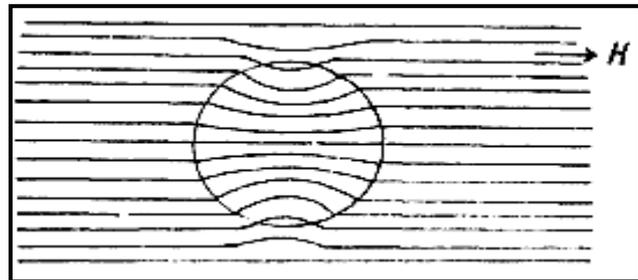
14. ШИРИНА ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения A <sup>I</sup> B <sup>VII</sup>		Соединения A <sup>II</sup> B <sup>VI</sup>		Соединения A <sup>III</sup> B <sup>V</sup>	
LiF	11	ZnO	3,4	AlP	3,0
LiCl	9,5	ZnS	3,8	AlAs	2,3
NaF	11,5	ZnSe	2,8	AlSb	1,5
NaCl	8,5	ZnTe	2,4	GaP	2,3
NaBr	7,5	CdO	2,3	GaAs	1,4
KF	11	CdS	2,45	GaSb	0,7
KCl	8,5	CdSe	1,8	InP	1,3
KBr	7,5	CdTe	1,45	InAs	0,3
KI	5,8	PbS	0,37	InSb	0,2
		PbSe	0,27	$\beta$ -SiC	2,2
		PbTe	0,33	$\alpha$ -SiC	3,1

15. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЕЩЕСТВА С МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ  $H$



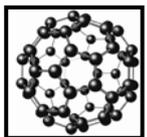
*Диамагнетик*



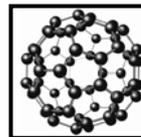
*Парамагнетик*

16. ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ  $T_g$

<i>Стекло</i>	$T_g, ^\circ\text{C}$
$\text{B}_2\text{O}_3$	250
Пирекс	550
Оконное стекло ( $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{CaO}$ , $\text{SiO}_2$ )	550
Хрусталь ( $\text{PbO}$ , $\text{SiO}_2$ )	440
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-50



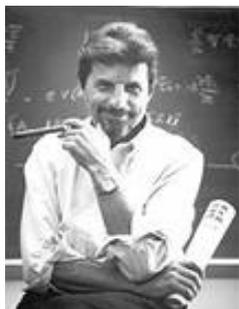
*Фотогалерея  
выдающихся учёных*



– *Лауреат Нобелевской премии по физике*



– *Лауреат Нобелевской премии по химии*



**Якир  
Ааронов  
(1932)**



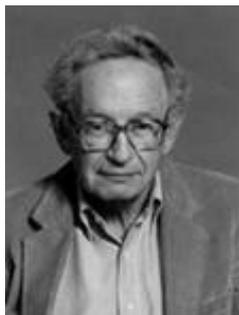
**Алексей  
Алексеевич  
Абрикосов  
(1928)**



**Лоренцо Романо  
Амедео Карло  
Авогадро  
(1776-1856)**



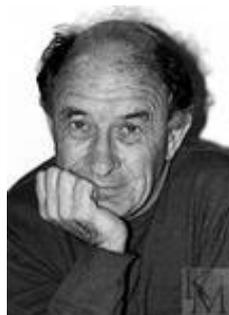
**Жорес  
Иванович  
Алфёров  
(1930)**



**Филип  
Уоррен  
Андерсон  
(1923)**



**Александр  
Фёдорович  
Андреев  
(1939)**



**Владимир  
Игоревич  
Арнольд  
(1937-2010)**



**Сванте  
Август  
Аррениус  
(1859-1927)**



**Йоханес  
Георг  
Беднорц  
(1950)**



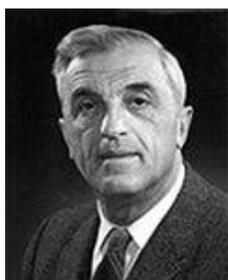
**Абрам  
Самойлович  
Безикович  
(1891-1970)**



**Фридрих  
Вильгельм  
Бессель  
(1784-1846)**



**Герд  
Карл  
Бинниг  
(1947)**



★ **Феликс  
Блох**  
(1905-1983)



**Шатъендранат  
Бозе**  
(1894-1974)



**Людвиг Эдвард  
Больцман**  
(1844-1906)



**Дэвид Джозеф  
Бом**  
(1917-1992)



★ **Нильс Хенрик  
Давид  
Бор**  
(1885-1962)



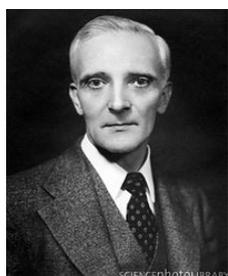
★ **Макс  
Борн**  
(1882-1970)



**Огюст  
Браве**  
(1811-1863)



★ **Перси  
Уильям  
Бриджмен**  
(1882-1961)



**Леон  
Николя  
Бриллюэн**  
(1889-1969)



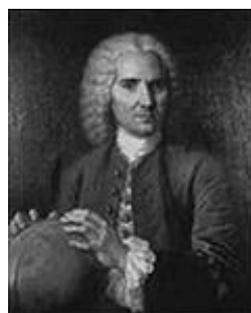
★ **Луи Виктор  
Пьер Раймон  
де Бройль**  
(1892-1987)



**Роберт  
Броун**  
(1773-1858)



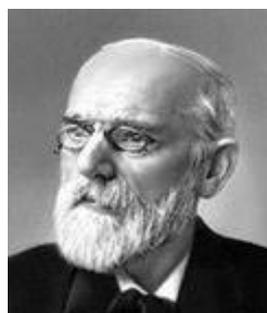
**Дэвид  
Брюстер**  
(1781-1868)



**Пьер  
Бугер**  
(1698-1758)



**Сергей  
Иванович  
Вавилов**  
(1891-1951)



★ **Ян  
Дидерик  
Ван дер Ваальс**  
(1837-1923)



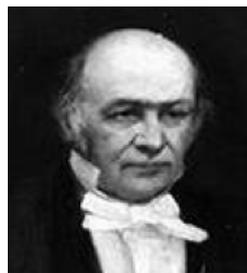
**Виктор  
Георгиевич  
Веселаго**  
(1929)



★ **Кеннет Гедес  
Вильсон**  
(1936)



**Вандер Йоханесс  
де Гааз**  
(1878-1960)



**Уильям Роуэн  
Гамильтон**  
(1805-1865)



**Карл Фридрих  
Гаусс**  
(1777-1855)



★ **Вернер  
Карл  
Гейзенберг**  
(1901-1976)



★ **Мюррей  
Гелл-Ман**  
(1929)



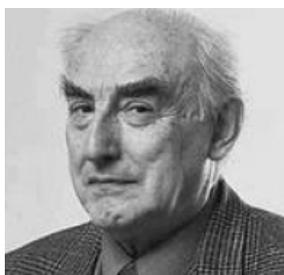
**Герман Людвиг  
Фердинанд  
Гельмгольц**  
(1821-1894)



**Отто  
Людвиг  
Гельдер**  
(1859-1937)



**Джозайя  
Уиллард  
Гиббс**  
(1839-1903)

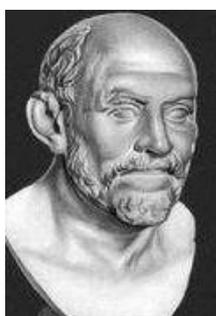


★ **Виталий  
Лазаревич  
Гинзбург**  
(1916-2009)



**Роберт  
Гук**  
(1635-1703)

★ **Петер Йозеф  
Вильгельм  
Дебай**  
(1884-1966)



**Демокрит  
(Абдерский)**  
(460-370 г.г.  
до н. э.)



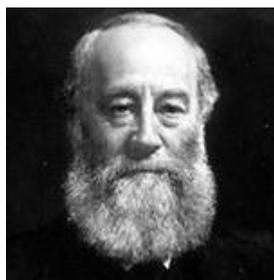
★ **Айвар  
Джайевер**  
(1929)



★ **Брайан  
Дэвид  
Джозефсон**  
(1940)



**Джон  
Бертран  
Джонсон**  
(1887-1970)



**Джеймс  
Прескотт  
Джоуль  
(1818-1889)**



**Поль Адриен  
★ Морис  
Дирак  
(1902-1984)**



**Кристиан  
Допплер  
(1803-1853)**



**Пауль  
Друде  
(1863-1906)**



**★ Клинтон  
Джозеф  
Дэвиссон  
(1881-1958)**



**★ Питер  
Зеeman  
(1865-1943)**



**Эрнст  
Изинг  
(1900-1998)**



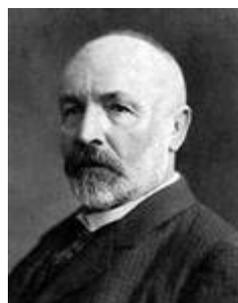
**Джордж  
Ипмен  
(1854-1932)**



**Хендрик Бругт  
Герхард  
Казимир  
(1909-2000)**



**★ Хейке  
Камерлинг-  
Оннес  
(1853-1926)**



**Георг Фердинанд  
Людвиг Филипп  
Кантор  
(1845-1918)**



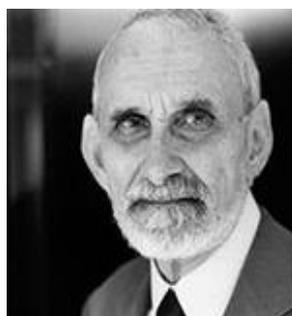
**Теодор  
фон Карман  
(1881-1963)**



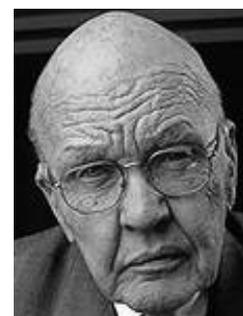
**Иоган  
Кеплер  
(1571-1630)**



**Джон  
Керр  
(1824-1907)**



**★ Роберт Флорид  
Кёрл (мл.)  
(1933)**



**★ Джек Сен-Клер  
Килби  
(1923)**



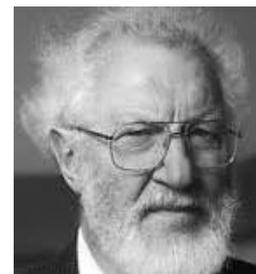
**Бенуа Поль  
Эмиль  
Клапейрон  
(1799-1864)**



★ **Клаус фон  
Клитцинг  
(1943)**



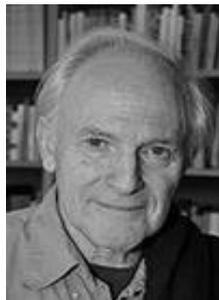
**Огюстен Луи  
Коши  
(1789-1857)**



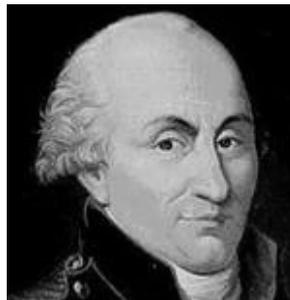
★ **Герберт  
Крёмер  
(1928)**



**Ральф  
Крониг  
(1904-1995)**



★ **Харольд Уолтер  
Крото  
(1939)**



**Шарль Огюстен  
де Кулон  
(1736-1806)**



★ **Леон Нил  
Купер  
(1930)**



**Георгий  
Вячеславович  
Курдюмов  
(1902-1996)**



★ **Пьер  
Кюри  
(1859-1906)**



**Жозеф Луи  
Лагранж  
(1736-1813)**



**Иоганн Генрих  
Ламберт  
(1728-1777)**



★ **Лев Давыдович  
Ландау  
(1908-1968)**



**Альфред  
Ланде  
(1888-1976)**



**Поль  
Ланжевен  
(1872-1946)**



**Пьер-Симон  
Лаплас  
(1749-1827)**



**Джозеф  
Лармор  
(1857-1942)**



**Роберт Беттс  
Лафлин  
(1950)**



**Адриен Мари  
Лежандр  
(1752-1833)**



**Ирвинг  
Ленгмюр  
(1881-1957)**



**Джон Эдвард  
Леннард-Джонс  
(1894-1954)**



**Эмилий  
Христианович  
Ленц  
(1804-1865)**



**Жозеф  
Лиувиль  
(1809-1882)**



**Рудольф Отто  
Сигизмунд  
Липшиц  
(1832-1903)**



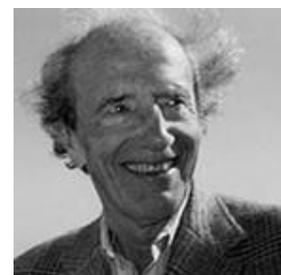
**Илья  
Михайлович  
Лифшиц  
(1917-1982)**



**Фриц  
Лондон  
(1900-1954)**



**Людвиг  
Валентин  
Лоренц  
(1829-1891)**



**Фрэнсис Эйген  
Лоу  
(1921)**



**Генрих Густав  
Магнус  
(1802-1870)**



**Колин  
Маклорен  
(1698-1746)**



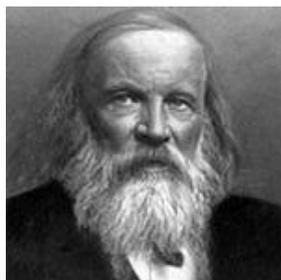
**Джеймс Клерк  
Максвелл  
(1831-1879)**



**Леонид  
Исаакович  
Мандельштам  
(1879-1944)**



**Вальтер Фриц  
Мейснер  
(1882-1974)**



**Дмитрий  
Иванович  
Менделеев  
(1834-1907)**



**Карл Александр  
★ Мюллер  
(1927)**



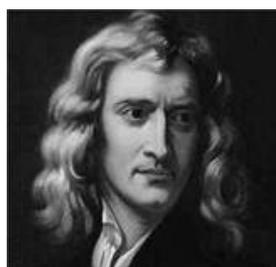
**Клод Луи  
Мари Анри  
Навеь  
(1785-1836)**



**Гарри  
Найквист  
(1889-1976)**



**Луи Эжен  
Феликс  
Неель  
(1904-2000)**



**Исаак  
Ньютон  
(1643-1727)**



**Лотар Вольфганг  
Нордгейм  
(1899-1985)**



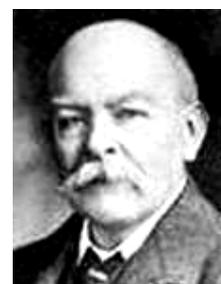
**Георг Симон  
Ом  
(1787-1854)**



**★ Вольфганг  
Эрнст  
Паули  
(1900-1958)**



**★ Макс Карл  
Эрнст Людвиг  
Планк  
(1858-1947)**



**Джон Генри  
Пойтинг  
(1852-1914)**



**Луи  
Пуансо  
(1777-1859)**



**Симеон Дени  
Пуассон  
(1781-1840)**



**Пётр  
Александрович  
Ревиндер  
(1898-1972)**



**★ Эрнст  
Резерфорд  
(1871-1937)**



**Альфред  
Реньи**  
(1921-1970)



★ **Эрнст Август  
Фридрих  
Руска**  
(1906-1988)



★ **Генрих  
Рорер**  
(1933)



★ **Ричард Эррет  
Смелли**  
(1943-2005)



**Марриан  
Смолуховский**  
(1872-1917)



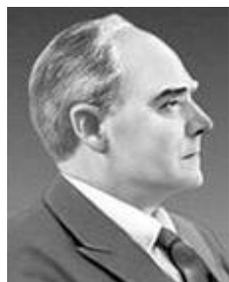
**Виллеброрд  
Снелл**  
(Снеллиус)  
(1580-1626)



**Джордж  
Габриель  
Стокс**  
(1819-1903)



**Джон Уильям  
Стретт**  
(лорд Рэлей)  
(1842-1919)



**Джеффри Инграм  
Тейлор**  
(1886-1975)



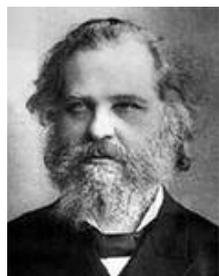
**Эдвард  
Теллер**  
(1908-2003)



★ **Джозеф Джон  
Томсон**  
(1856-1940)



**Уильям  
Томсон**  
(лорд Кельвин)  
(1824-1907)



**Николай  
Алексеевич  
Умов**  
(1846-1915)



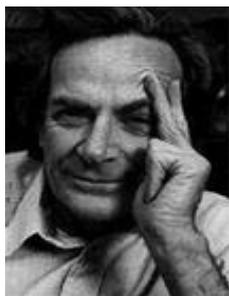
**Майкл  
Фарадей**  
(1791-1867)



**Ральф Говард  
Фаулер**  
(1889-1944)



**Митчелл Джей  
Фейгенбаум**  
(1944)



Ричард Филлипс  
★ Фейнман  
(1918-1988)



Пьер  
де Ферма  
(1601-1665)



★ Энрико  
Ферми  
(1901-1954)



★ Джон Хазбрук  
ван Флек  
(1899-1980)



Владимир  
Александрович  
Фок  
(1898-1974)



Огюстен Жан  
Френель  
(1788-1827)



Яков Ильич  
Френкель  
(1894-1952)



Ричард  
Бакминстер  
Фуллер  
(1895-1983)



Жан Батист  
Жозеф  
Фурье  
(1768-1830)



Дуглас Рейнер  
Хартри  
(1897-1958)



Феликс  
Хаусдорф  
(1868-1942)



Оливер  
Хевисайд  
(1850-1925)



Эдвин Герберт  
Холл  
(1855-1938)



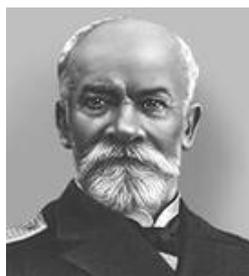
Фридрих  
Хунд  
(1896-1997)



★ Дэниел Че  
Цуи  
(1939)



★ Павел  
Алексеевич  
Черенков  
(1904-1990)



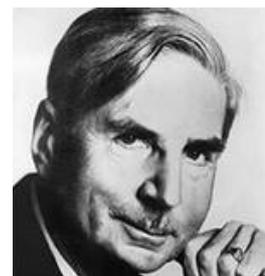
**Дмитрий  
Константинович  
Чернов  
(1839-1921)**



**Клод Эвуд  
Шеннон  
(1916-2001)**



★ **Уильям  
Брэдфорд  
Шокли  
(1910-1989)**



**Вальтер Герман  
Шоттки  
(1886-1976)**



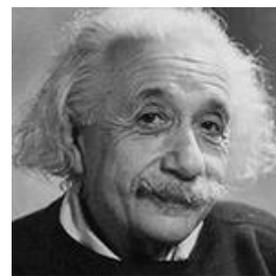
★ **Эдвин Рудольф  
Йозеф Александр  
Шрёдингер  
(1887-1961)**



★ **Хорст Людвиг  
Штёрмер  
(1895-1983)**



**Лев Васильевич  
Шубников  
(1901-1937)**



★ **Альберт  
Эйнштейн  
(1879-1955)**



**Пауль  
Эренфест  
(1880-1933)**



★ **Лео  
Эсаки  
(1925)**



**Томас  
Юнг  
(1773-1829)**

**Авторы:** *Терехов Сергей Владимирович*, д.ф.-м.н., доц., с.н.с., ДонФТИ им. А.А. Галкина НАНУ, проф. каф. “Нанофизика”, ДонНУ;  
*Варюхин Виктор Николаевич*, д.ф.-м.н., проф., чл.-корр. НАН Украины, директор, ДонФТИ им. А.А. Галкина НАНУ, зав. каф. “Нанофизика”, ДонНУ.

**Учебное пособие:** **ФИЗИКА НАНООБЪЕКТОВ.** – Донецк: Донецкий национальный университет, 2013. – 418 с. (на русском языке)