ОСНОВИ МАНИПУЛИСАЊА

ГА

МАНО

ТЕХНОЛОГИЈИ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Зависляк І.В., Попов М.О., Чумак Г.Л.

Основи нанофізики та нанотехнологій

Навчально-методичний посібник до лекційного курсу для студентів факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем

Київ 2022

УДК 533.95, 537.31, 537.6, 537.9.

Основи нанофізики та нанотехнологій: Навчально-методичний посібник до лекційного курсу для студентів факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем / Зависляк І.В., Попов М.О., Чумак Г.Л. – Київ: Навчально-науковий інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, 2022. – 54 с.

Рецензенти: головний науковий співробітник Інституту кібернетики ім. В.М. Глушкова НАНУ, доктор технічних наук, професор Будник М.М.

Навчально-методичний посібник до лекційного курсу складений у відповідності до навчальної програми дисципліни "Основи нанофізики", що викладається студентам факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем.

У посібнику викладені основи деяких напрямів нанофізики, присвячених дослідженню електричних та магнітних властивостей нанооб'єктів. Зокрема, розглядається вплив зменшення розмірності провідників на властивості електронного газу, дається огляд балістичного механізму провідності, наводяться базові поняття та принципи наноплазмоніки та наномагнетизму.

Посібник покликаний допомогти студентам більш глибоко опанувати лекційний матеріал та самостійно підготуватися до іспиту з відповідної дисципліни. Може бути корисним для студентів природничих спеціальностей вищих учбових закладів, які цікавляться нанофізикою та, зокрема, наномагнетизмом.

Ухвалено Вченою радою Навчально-наукового інституту високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 2 від 27 вересня 2022)

© Видавництво Навчально-наукового
інституту високих технологій
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка, 2022
© Зависляк І.В., Попов М.О., Чумак Г.Л., 2022

ПЕРЕДМОВА

Нанофізика як наука вивчає фундаментальні властивості об’єктів нанометрових розмірів та пов’язані з ними явища. До нанооб’єктів відносяться матеріальні об’єкти різної конфігурації та розмірності за умови, що хоча б один із їх лінійних розмірів лежить в діапазоні від 1 до 100 нм.

При зменшенні величини об’єктів до нанорозмірних масштабів неминуче зростає вплив поверхневих атомів та різноманітних поверхневих взаємодій на фізичні характеристики об’єкта, які тепер можуть помітно відрізнятися від своїх об’ємних значень. Іншим суттєвим фактором є необхідність враховувати дискретність атомно-молекулярної будови речовини та квантові розмірні ефекти.

В даному методичному посібнику викладені основи деяких напрямів нанофізики, присвячених дослідженню електричних та магнітних властивостей нанооб’єктів. Розглядається вплив зменшення розмірності провідників на їх електричний опір, дається огляд балістичного механізму провідності, наводиться електродинамічний опис колективних електронних збуджень, локалізованих на поверхні металу (наноплазмоніка). Значна увага присвячена властивостям феромагнітних наночастинок, зокрема явищам суперпарамагнетизму та магнітоопору (наномагнетизм).

Посібник призначено для студентів природничих факультетів, які навчаються за спеціальністю «Прикладна фізика та наноматеріали». Матеріал також можна рекомендувати для студентів старших курсів суміжних фізико-технічних спеціальностей, а також при підготовці магістрів та аспірантів, що спеціалізуються в галузі наномагнетизму.

ЗМІСТ

Глава 1 Вступ до нанофізики. Основні означення……...5

Глава 2 Історична довідка…….……..…8

2.1 Доповідь Феймана.....8

2.2 Закон Мура…….10

2.3 Класична та квантова фізика мезоскопічних об’єктів……...12

2.4 Розмірні ефекти в нанооб’єктах……..13

Глава 3 Електричні властивості наноматеріалів……..16

3.1 Модель Друде для провідного середовища……...16

3.2 Вільний електронний газ Фермі. Довжина вільного пробігу електрона……..18

3.3 Розмірний ефект в тонких металевих нанорозмірних плівках…….....21

3.4 Балістичний механізм провідності. Квантування опору…….…..25

Глава 4 Наноплазмоніка……...30

4.1 Дисперсія електромагнітних хвиль у газі вільних електронів…….….30

4.2 Поверхневі плазмон-поляритони…….……..…….….33

Глава 5 Магнітні властивості наносистем……..38

5.1 Магнітна енергія феромагнетика…….…….…….…..38

5.2 Характеристичні довжини..……..……40

5.3 Однодоменний стан малих феромагнітних частинок……42

5.4 Суперпарамагнетизм……...…..45

5.5 Домені стінки як нанорозмірні об’єкти…….……..…48

5.6 Спінтроніка. Гігантський та тунельний магнітоопір……...51

Глава 1.

Вступ до нанофізики. Основні означення.

Нанонаука вивчає фундаментальні властивості об'єктів нанометрових розмірів (нанооб'єктів) та зв'язані з ними явища. До нанооб'єктів відносяться матеріальні об'єкти різної конфігурації та розмірності: частинки (0-D об'єкти), волокна або дроти (1-D об'єкти), трубки та плівки (2-D об'єкти) та інші, за умови, що хоча б один із їх лінійних розмірів лежить в діапазоні 1-100 нм, тобто 10^{-9}-10^{-7} м.

Зауваження: 1 нм=10^{-9} м відноситься до метра як, наприклад, ширина пальця відноситься до діаметра Землі.

Насправді, для того, щоб об'єкт почав проявляти специфічні властивості, йому достатньо мати нанорозмірність лише в одному вимірі, тому до нанооб'єктів відносяться наноплівки, багатошарові гетероструктури, і навіть тонкі приповерхневі шари однорідного об'ємного матеріалу.

З боку малих значень вказаний вище діапазон безпосередньо стикується з розмірами атомів (≈ 1 ангстрем, або 0.1 нм) і молекул, а його верхня межа, яка відділяє нанооб'єкти від мікрооб'єктів встановлена достатньо умовно. В загальному випадку її неможливо однозначно зв'язати з будь-якими характерними розмірними параметрами, які визначають властивості речовини, наприклад, з розмірами магнітних доменів, довжиною вільного пробігу носіїв заряду або з довжиною хвилі де Бройля, оскільки для різних речовин ці параметри суттєво відрізняються. Цікавою є нижня межа вказаного інтервалу: область 1-10 нм, в якій фізико-хімічні характеристики нанорозмірного кластеру починають сильно залежати від кількості та просторового розташування однакових атомів хімічного елементу, що до нього входять.

Нанотехнологія розв'язує задачі створення самих нанооб'єктів, які в залежності від їх конфігурації називають наноструктурними елементами або наноструктурами, матеріалів на їх основі, які називаються наноструктурованими матеріалами, або просто *наноматеріалами* і закінчених виробів, у складі яких використовуються наноматеріали. Зазвичай терміном «нанотехнологія» підкреслюють різноманітність напрямів в даній області і позначать комплекс певних конкретних технології.

Які принципові зміни відбуваються при зменшенні розмірів тіла ? Однією із основних є зростання впливу поверхневих атомів і різноманітних поверхневих взаємодій на властивості об'єкта. Дійсно, якщо ми уявимо певне тіло у формі кулі, то відношення площі поверхні до його об'єму буде

обернено пропорційно до діаметру кульки, адже площа поверхні частинки $S=4\pi R^2$, а її об'єм $V=4/3\pi R^3$, отже $\alpha=S/V\sim R^2/R^3\sim 1/R$. Таким чином, доля атомів, які знаходяться в приповерхневому шарі (≈1 нм) суттєво збільшується при зменшенні радіусу частинки (Рис. 1.1). В загальному випадку, незалежно від форми тіла, відношення *S/V* також зростає при зменшенні його лінійних розмірів.

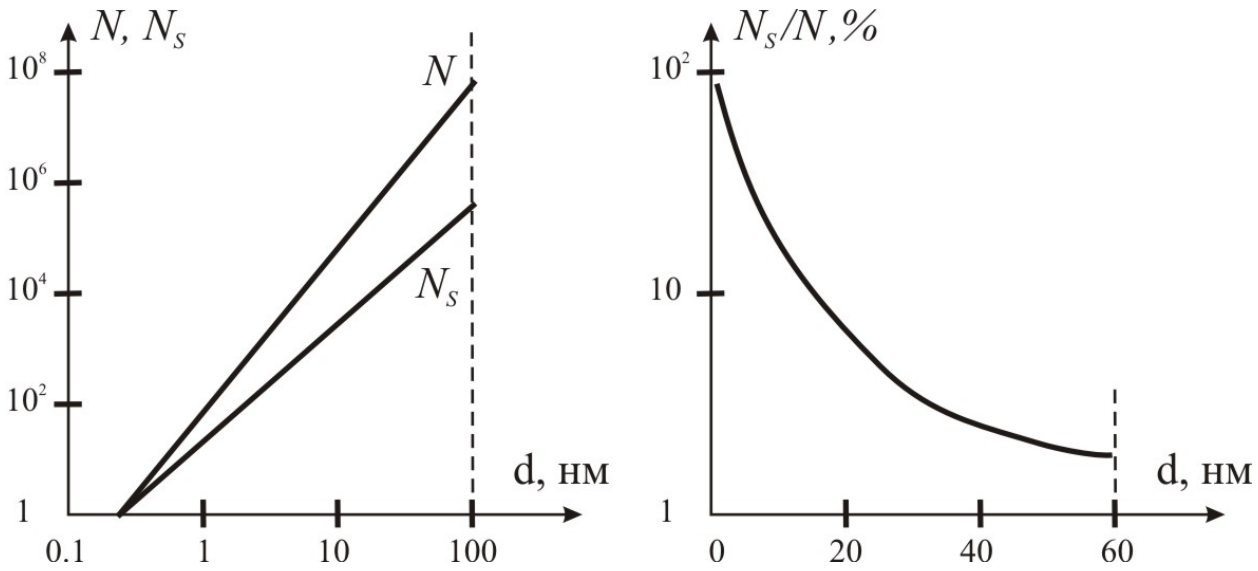


Рис. 1.1 Залежність від розміру наночастинки *d* повної кількості атомів *N*, кількості атомів на поверхні *Ns* та частки поверхневих атомів *Ns/N*.

Далі треба врахувати, що приповерхнева область матеріалу має якісно інакші фізичні властивості, ніж властивості речовини в об'ємі. Дійсно, атоми на поверхні зв'язані з сусідніми атомами іншим чином, ніж це має місце в об'ємі, тому на поверхні відбувається т. з. «атомна реконструкція» і там виникає інший порядок розташування атомів. Також хімічних склад приповерхневого шару може не відповідати стехіометричному складу сполуки. Наприклад, для багатьох наночастинок «чистих» хімічних елементів виготовлених при доступі повітря поверхня являє собою оксид відповідного елемента, який може мати зовсім інші фізико-хімічні властивості (так, чистий кобальт *Co* - це феромагнетик, а оксид кобальту *CoO* – антиферомагнітний). Поверхня може мати специфічний рельєф (моноатомні тераси, уступи, заглиблення). Нарешті, на поверхні збираються більшість структурних (дислокації, вакансії) та хімічних (домішкові атоми) дефектів. Взаємодія електронів з вільною поверхнею породжує специфічні приповерхневі стани (рівні Тамма). Як правило, глибина модуляції властивостей структури на поверхні досягає декількох моноатомних шарів (≤1 нм).

Внаслідок вищезгаданих факторів та зростаючої долі поверхневих атомів, фізичні характеристики нанооб'єктів можуть радикально відрізнятися від своїх об'ємних значень.

Іншою суттєвою зміною є те, що при таких розмірах вже починає проявлятися дискретність атомно-молекулярної будови речовини, а також квантові розмірні ефекти.

Таким чином, в нашому випадку, поняття *нанофізика, нанотехнологія та наноелектроніка* нерозривно зв'язані між собою (це є так звана тріада). Строго кажучи, нанонаука (і нанофізика зокрема), не є самостійним науковим напрямом, а базується на фундаментальних положеннях і методах досліджень фізик, хімії, біології, математики та ряду технічних наук, що свідчить про яскраво виражений міждисциплінарний характер нанотехнологій.

Причини надзвичайних властивостей наноматеріалів.

Якщо спитати, чому наноматеріали мають надзвичайні властивості, то коротка відповідь буде такою: по-перше, при переході від мікрооб'єктів до нанооб'єктів збільшується відношення кількості атомів, які знаходяться на поверхні, до кількості атомів в об'ємі, по-друге, із зменшенням розмірів частинок все в більшій степені проявляються квантові ефекти. Роль першого фактора є визначально для, наприклад, отримання наноматеріалів з унікальними механічними чи хімічними властивостями, а другого – при створенні елементів наноелектроніки.

Однієї з найважливіших відмінностей нанотехнології від існуючих мікро- та мезо-технології є можливість реалізації принципу «знизу-вверх», який передбачає створення необхідних структур матеріалів і виробів шляхом їх збірки з окремих атомів та молекул. При цьому значна роль відводиться процесам самоорганізації і самозбірки наноструктур за рахунок міжатомних та міжмолекулярних взаємодій, подібно до того, як це має місце в живих системах.

Очевидно, що принцип «знизу-вверх» кардинально відрізняється від традиційного технологічного принципу «зверху-вниз», який реалізується через процеси механічної обробки матеріалів, їх хімічного травлення, дроблення і т.д.

Глава 2.

Історична довідка

2.1. Доповідь Феймана.

Основні концепції нанотехнології вперше обговорені Річардом Фейнманом (Richard Feynman) в його доповіді «Унизу повним-повно місця: запрошення у новий світ фізики» (у оригіналі «There`s Plenty of Room at the Bottom»), в 1959 р. Термін нанотехнологія (nanotechnology) вперше був використаний Норіо Танігучі (Noria Taniguchi) у статті «On the Basic Concept of Nano-Technology», 1974 р. Першим класиком нанотехнологій вважається Єрік Дрекслер (K. Eric Drexler), автор монографії «Engines of Creation: The Coming Era of Nano-technology» («Машини творення: прийдешня ера нанотехнологій»), 1986 р. Він дав означення: Нанотехнологія – очікувана технологія виробництва, орієнтована на дешеве отримання пристроїв та речовин із заздалегідь заданою атомарною структурою. Він сформулював наступні основні задачі нанотехнології:

1. Навчитися працювати з окремими атомами
2. Розробити наноскладальники, які працюють без втручання людини
3. Розробити реплікатори – пристрої, які б виготовляли самих реплікаторів.

В своїй лекції Фейнман обговорює проблему контролю та керування будовою речовини в інтервалі дуже малих розмірів.

Ключова думка доповіді Фейнмана

Внизу або всередині простору розташований вражаючий світ малих форм, і коли-небудь (наприклад у 2000 р.) люди будуть дивуватися тому, що до 1960 року ніхто серйозно не відносився до досліджень цього світу.

Основні ідеї з доповіді Фейнмана:

1) Дива біологічних систем: вражаючі приклади мікроскопічного надкомпактного запису інформації в живих системах (наприклад в ДНК), причому ця інформація не тільки записується, але і обробляється та використовується.
2) Мініатюризація комп’ютерів: з’єднуючі провідники-дротинки будуть мати діаметр 10-100 атомів, розмір схеми складатиме кілька десятків тисяч ангстрем, тобто одиниці мікрометрів (на даний момент

досягнення *наноелектроніки* дозволяють виготовляти транзистори для напівпровідникових мікросхем за т. з. 3-нм процесом). Здійснюється порівняння комп'ютера з людським мозком, який досягає значної когнітивної потужності, використовуючи мініатюрні обчислювальні елементи (нейрони).

3) Мініатюризація елементів шляхом виготовлення їх методами напилення (зараз для цього застосовується молекулярно-променева епітаксія). Надалі мініатюрні копії механічних пристроїв (~ 1 мм) мають виготовлятись з точністю 10 атомів (1 нм). Обговорена можливість створення та застосування магнітів, що складаються з одного домену (на даний момент наночастинки магнітних речовин в однодоменному стані широко досліджуються різноманітними методами).
4) Проблема змащування: можливість роботи мікроскопічних механізмів взагалі без змащування, а миттєвий відвід тепла у мікрооб'ємах дозволить уникнути перегрівання.
5) Сотні крихітних маніпуляторів: сфера застосування таких мікророботів від хірургічних операцій до транспортування і переробки радіоактивних матеріалів (зараз елементи мікро- та *наномеханіки* реалізовано в вигляді систем MEMS). В той же час звертається увага на важливість урахування впливу на рух елементів сил міжмолекулярної взаємодії (сил Ван-дер-Ваальса).
6) Атомна архітектура: Можливість розташовувати атоми в потрібному порядку. Навчившись регулювати і конструювати структури на атомному рівні, ми отримаємо матеріали з абсолютно неочікуваними властивостями. Електричні кола розміром 100-1000 нм, «атомарні» антени, які будуть випромінювати світлові хвилі і навіть точно спрямовані промені світла (область сучасної фізики, яка вивчає взаємодію світлових хвиль з нанооб'єктами називається *нанофотонікою*). При цьому можуть виникнути проблеми пов'язані з електричним опором, адже при незмінному питомому опорі пропорційне зменшення розмірів провідника призводить до збільшення опору.

Від керування за допомогою електричних сигналів ми, можливо, навчимося працювати з квантовими рівнями енергій, з взаємодіями квантових спінів (цим зараз займаються такі сучасні галузі магнетизму як *спінтроніка* та *спін-орбітроніка*).

Багато методів традиційного хімічного синтезу можуть бути замінені прийомами «атомної збірки» (зараз маніпуляція окремими

атомами на поверхні можлива з використанням атомно-силових мікроскопів, див. Рис. 2.1.).

Можуть навчитися синтезувати будь-яку речовину, виходячи із записаної хімічної формули. Розвиток техніки маніпуляції на атомарному рівні дозволить вирішити багато проблем в хімії та біології.

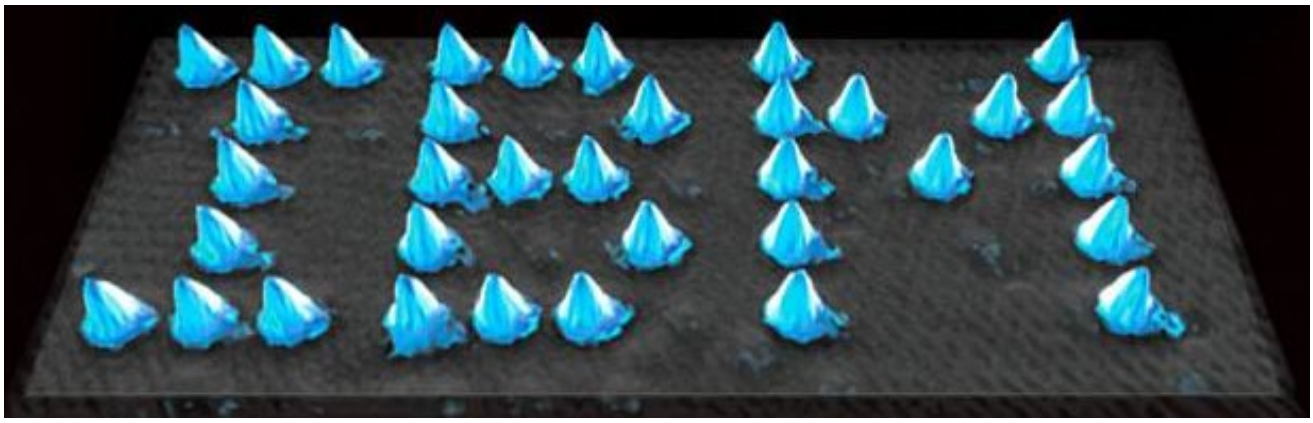


Рис. 2.1. Логотип компанії IBM, викладений із 35 атомів ксенону на металевій поверхні за допомогою скануючого тунельного мікроскопа (1989 рік). Зображення взято з сайту https://www.sciencephoto.com/media/1163114/view. © IBM RESEARCH / SCIENCE PHOTO LIBRARY

2.2. Закон Мура.

В 1965 Гордон Мур (Gordon E. Moore) помітив, що зменшення розмірів електронних компонентів відбувається таким чином, що кількість елементів, розміщених на одній напівпровідниковій схемі збільшується вдвічі кожного року (див. Рис. 2.2). Він висловив припущення, що така тенденція збережеться як мінімум протягом наступних 10 років (до 1975 р.).

У своїй сучасній формі закон Мура стверджує, що кількість транзисторів, які розміщуються на інтегральній платі, збільшується приблизно вдвічі кожні 24 місяці, як це показано на Рис. 2.3.

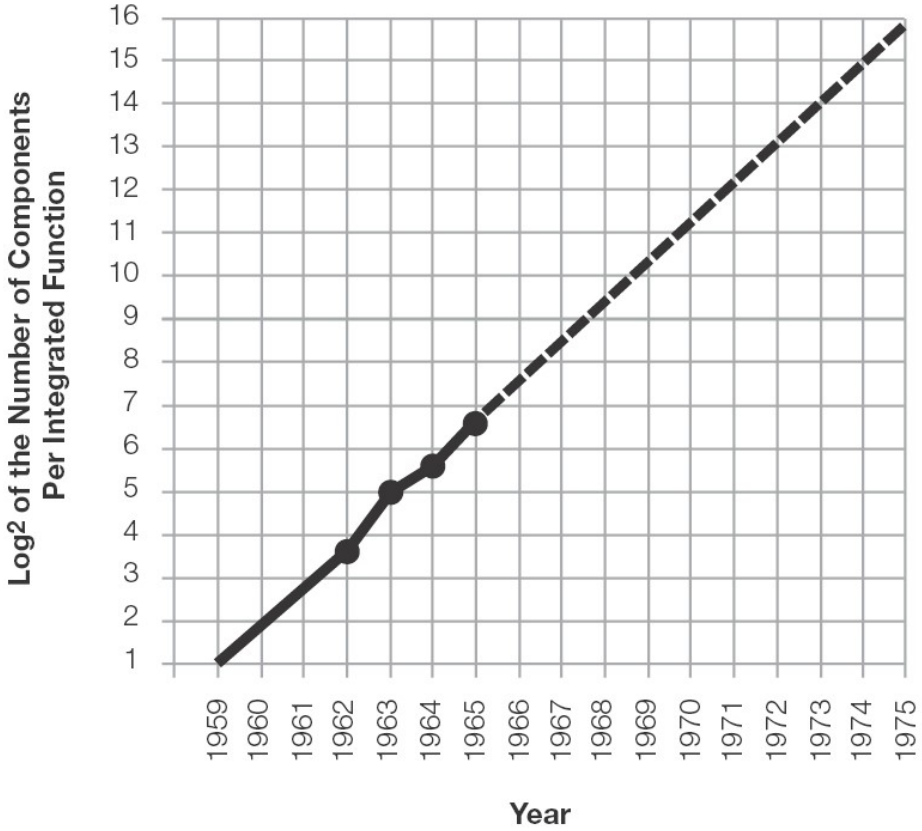


Рис. 2.2. Оригінальний графік зі статті Г. Мура «Cramming more components onto integrated circuits» (Electronics, Volume 38, Number 8, April 19, 1965).

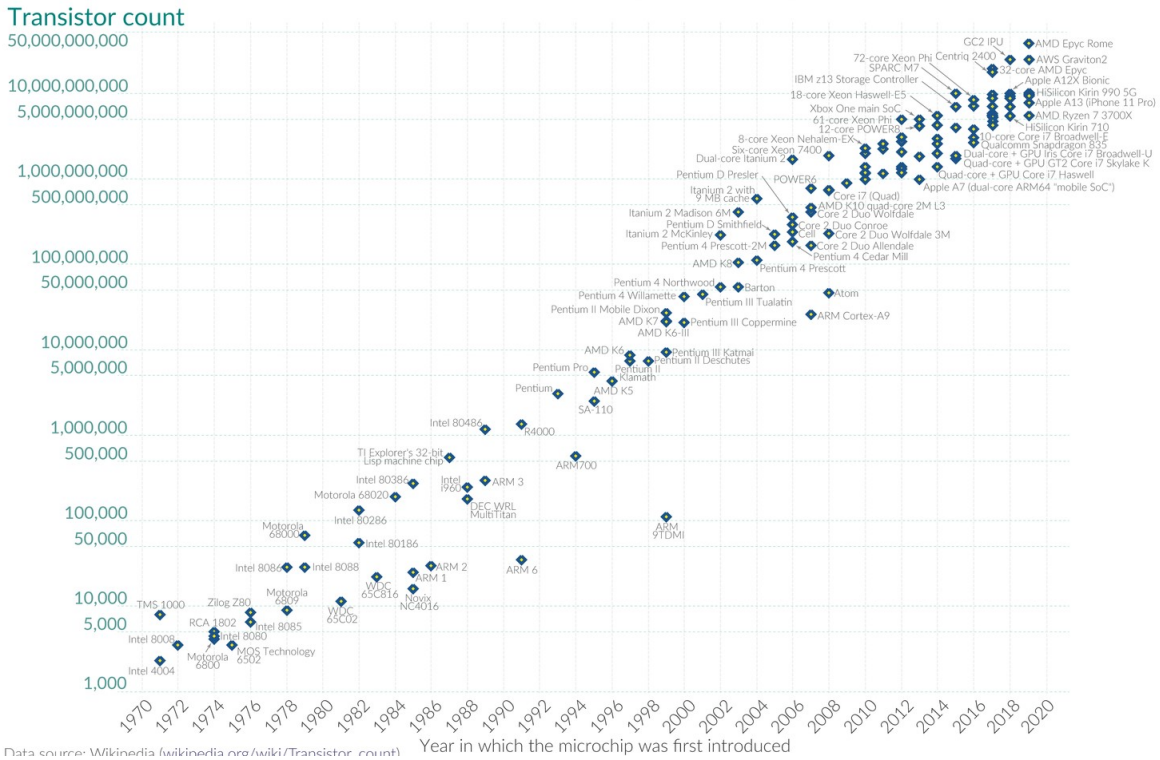


Рис. 2.3. Залежність кількості транзисторів на одному мікрочіпі від року випуску і інтервалі 1970 - 2020 р (графік взято з сайту OurWorldInData.org).

2.3. Класична та квантова фізика мезоскопічних об’єктів.

Сучасні електронні прилади належать до мезоскопічних об’єктів. Це означає, що в таких об’єктах спостерігаються мезоскопічні явища та квазікласичні режими роботи. Мезоскопічні явища, мають місце, для фізичних об’єктів проміжних розмірів між атомними та об’ємними. В свою чергу, атомні розміри мають атоми, невеликі молекули та кластери, а об’ємні матеріали володіють розмірами L>1 мкм.

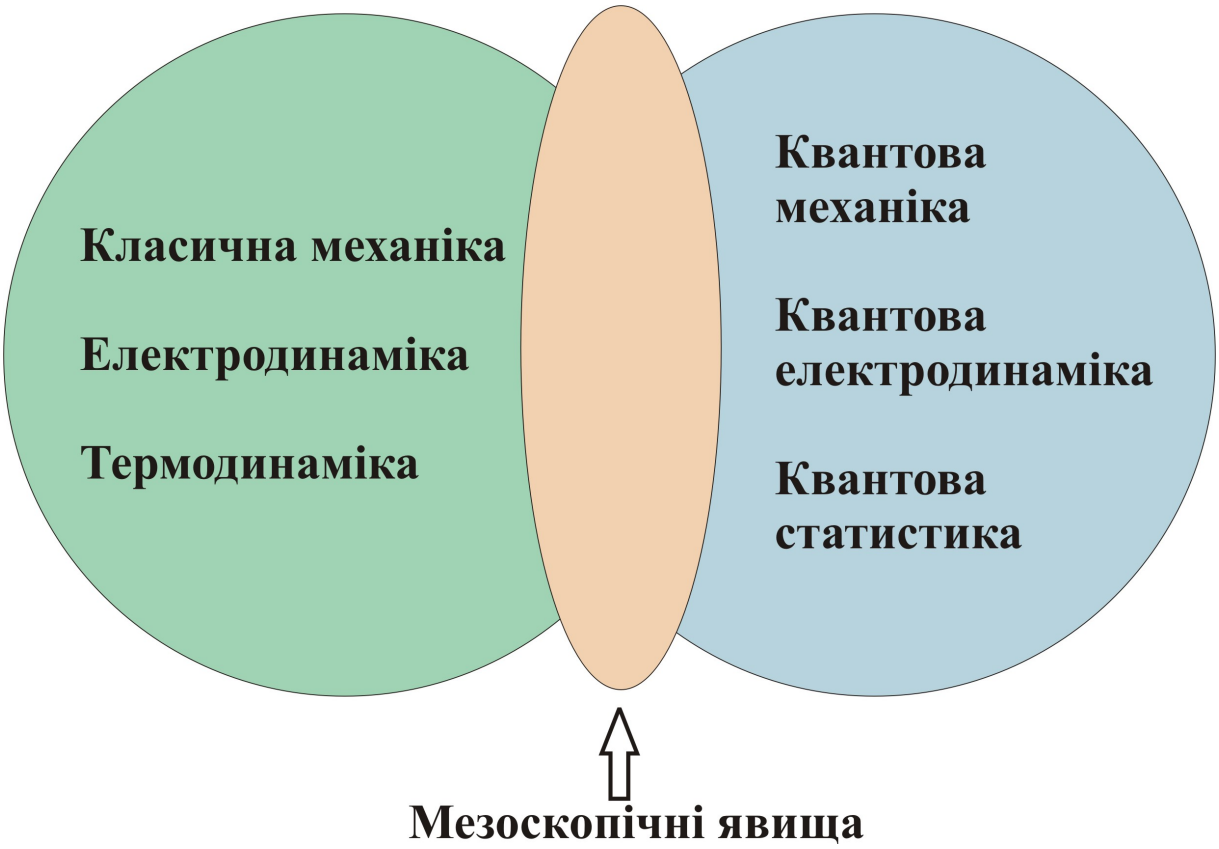


Рис.2.4. Місце мезоскопічних явищ в сучасні фізиці

Основними тенденціями сучасної нанофізики є дослідження мезо- та наноскопічних явищ у галузях електроніки, фотоніки та механіки (порівняйте це з передбаченнями Фейнмана з пункту 2.1.), а також міждисциплінарні напрямки, що виникають на стику вказаних областей (Рис. 2.5.).

В наступних розділах даного курсу ми торкнемося двох розділів нанофізики: наноелектроніки та нанофотоніки.

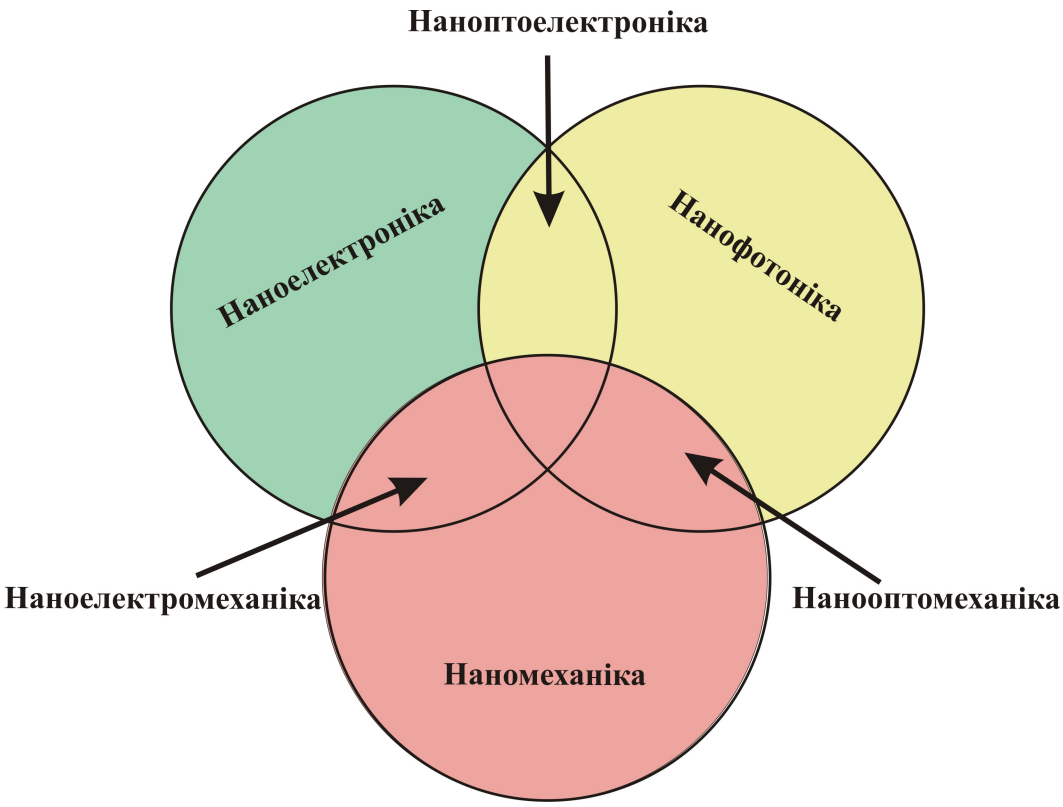


Рис. 2.5. Основні напрямки нанофізики.

2.4. Розмірні ефекти в нанооб'єктах.

В цьому курсі будуть обговорюватися головним чином низьковимірні об'єкти. *Низьковимірними* називають об'єкти, розмірність яких менша за три. Тобто до низько вимірних систем належать дво-, одно- та нуль-вимірні системи.

В реальному житті всі об'єкти є тривимірними, але існують фізичні ефекти, пов'язані з розмірністю, завдяки яким можна вказати на більш низьку вимірність реальних об'єктів.

Розмірний ефект – залежність властивостей тіла від його розміру. Цей ефекти виникає, коли розмір тіла, хоча б в одному вимірі стає співвимірним з деякою характерною величиною l_k.

Класичними розмірними ефектами називають ефекти, для яких параметр l_k – класична величина (довжина вільного пробігу електрона, дифузійна довжина, розмір домена в феромагнетику чи сегнетоелектрику, довжина електромагнітної хвилі тощо).

Довжина вільного пробігу електрона – це середня відстань, яку проходить електрон без зіткнень.

Квантовими розмірними ефектами в електронних структурах називають ефекти, що мають місце, коли роль довжини l_k грає довжина хвилі Дебройля l_B для електронів, тобто коли розмір структури хоча б в одному вимірі має порядок l_B.

Загальні характеристики розмірних залежностей фізичних властивостей матеріалів наведені у наступній таблиці

Властивість	**Відгук на зменшення розміру структурного елемента**
Фазові перетворення	Зниження температури фазових переходів, зокрема температури плавлення.
Кінетичні	Аномально високі значення коефіцієнтів дифузії, збільшення теплоємності, зниження теплопровідності.
Електричні	Збільшення електричного опору, діелектричної проникності.
Магнітні	Збільшення коерцитивної сили, магнітоопору, поява суперпарамагнетизму.
Механічні	Підвищення границі плинності, твердості, в'язкості, руйнування, зносостійкості. Прояв надпластичності при високих температурах.

В якості прикладу розмірного ефекту, розглянемо напівкількісно, квантування електричного опору наноконтакту. Нехай електрон рухається від перерізу А до перерізу В провідника (А і В – площини відліку, див. Рис. 2.6), причому між А та В існує певна різниця потенціалів U.

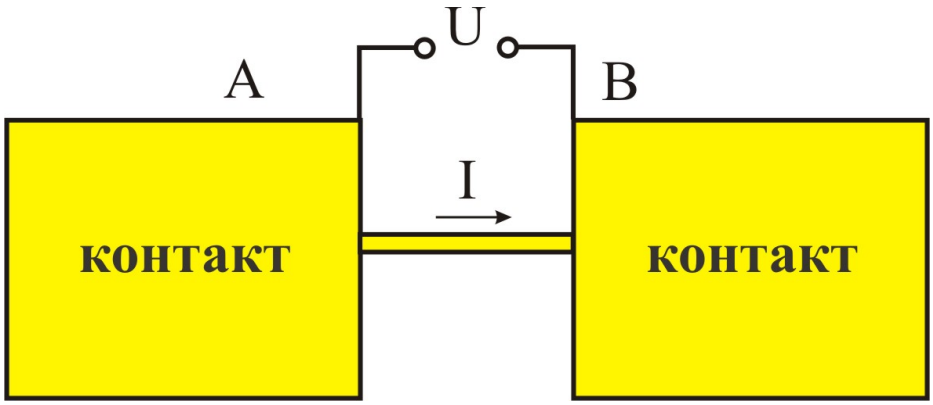


Рис. 2.6. Квантування електричної провідності при наявності одного каналу (яким може бути, наприклад, вуглецева нанотрубка).

Перелітаючи (без зіткнень) з А до В електрон набуває енергію $\Delta E = eU$. Нехай при цьому перескок між контактами відбувається за час Δt. Тоді за співвідношенням невизначеності Гейзенберга існує обмеження на зміну величин ΔE та Δt, а саме $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$, де $h = 6.625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с - стала Планка. З цих співвідношень безпосередньо отримуємо $U \cong \frac{h}{e\Delta t}$.

Якщо в каналі присутні лише два електрони з зарядами $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл, які відрізняються тільки напрямками своїх спінів, то струм через контакт буде $I = \frac{dQ}{dt} = \frac{2e}{\Delta t}$. Відповідно, мінімальний опір такого каналу

$$R_0 = \frac{U}{I} = \frac{h}{2e^2} = 12.9 \text{ кОм}.$$

Це є величина опору одного каналу. Якщо в контакті одночасно присутні декілька каналів, наприклад N, то загальний опір буде визначатися як паралельне з'єднання каналів з вказаним вище квантом опору.

Глава 3.

Електричні властивості наноматеріалів.

3.1. Модель Друде для провідного середовища.

Розглянемо електричні властивості середовищ, які проводять електричний струм. Для отримання матеріальних рівнянь, які є базовими в електродинаміці, потрібно спочатку сформулювати мікроскопічну модель провідника.

Найбільш суттєвим моментом для провідних середовищ є наявність рухових носіїв заряду, яке власне і забезпечують провідність. Якщо розглядати провідники типу класичних металів або іонізованого газу (плазми), то як правило, вважають, що єдиними рухомими носіями заряду є електрони, які рухаються у електричному полі, створеному нерухомими позитивно зарядженими іонами кристалічної гратки або плазми (адіабатичне наближення). Припустимо, в *першому* наближенні, що всі носії заряду рухаються незалежно і рух кожного електрону спочатку описується рівняннями *класичної* механіки.

Як відомо, реальні провідники мають кінцевий опір (виключення – напівпровідники). Це свідчить про те, що заряджені частинки при своєму русі зустрічають перешкоди та розсіюються на них.

Фізичним механізмом, який призводить до розсіювання електронів у провідниках є зіткнення електронів: в газі – з іонами та нейтральними атомами, в кристалах – з домішковими атомами, дефектами і коливаннями кристалічної гратки (фононами) або іншими квазічастинками.

В найпростішому випадку, наявність таких зіткнень можна змоделювати введенням деякої ефективної сили тертя у рівняння руху для електронів. Ця сила має бути пропорційною до швидкості носія заряду і спрямована проти його напрямку руху.

Насамкінець, для того, щоб система була електрично стійкою, окрім електронів необхідні іще й заряди протилежного знаку – реально це будуть додатні іони (у плазмі – рухомі, у металах - нерухомі, у складі кристалічної гратки). Оскільки іони набагато важчі за електрони, то в першому наближенні рухом іонів можна знехтувати, замінивши їх однорідним нерухомими фоном додатного заряду, необхідного для забезпечення електронейтральності системи в цілому.

Тоді рівняння, що описує рух кожного окремого електрона можна записати у вигляді

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = e\vec{E} - \eta\frac{d\vec{r}}{dt} \tag{3.1}$$

Де η - «коефіцієнт тертя», який визначає величину ефективної сили тертя, за допомогою якої моделюється зіткнення електронів з іншими (квазі) частинками, m - маса електрона, $\bar{E}$ - зовнішнє електричне поле.

Перепишемо (3.1) у вигляді

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{1}{\tau}\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{e}{m}\vec{E} \tag{3.2}$$

де $\tau = m/\eta$ - час вільного пробігу електрона (середній час між двома послідовними зіткненнями).

З (3.2) можна знайти дрейфову швидкість V_D руху електронів у напрямку електричного поля $\bar{E}$. Для цього треба врахувати, що при постійній швидкості руху прискорення дорівнює нулю, тобто $\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = 0$, тобто

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{V}_D = \frac{e\tau}{m}\vec{E} = \frac{e\tau}{m}\frac{U}{L}$$

Тут U - прикладена до зразка напруга, L - довжина провідника.

Для визначення дрейфової швидкості можна також скористатися виразом для густини струму, а саме $j = ne\vec{V}_D$, звідки $\vec{V}_D = \frac{j}{ne}$, де n - концентрація носіїв заряду (в даному випадку - електронів).

При густині струму $j=10^7$ А/см^2 отримуємо для міді (n =8.47·10^{22} см$^{-3}$) приблизну дрейфову швидкість V_D≈1000 см/с=10 м/с, а для більш реальних густин струму j≤10^4 А/см^2 виходить V_D≤ 1 см/с= 0.01 м/с. Нарешті при j≈100 А/см^2, V_D≈0.1 мм/с.

Якщо розглядається усталений режим руху електронів внаслідок дії гармонічного поля $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, то частинний розв'язок (3.2) дає

$$\vec{r} = -\frac{e}{m\omega}\frac{\vec{E}_0}{\omega - i/\tau}e^{i\omega t} \tag{3.3}$$

Тоді густина електричного струму $\vec{j}(t) = ne\frac{d\vec{r}}{dt}$ буде

$$\vec{j}(t) = -\frac{ine^2}{m(\omega - i/\tau)}\vec{E}_0 e^{i\omega t} = -\frac{ine^2}{m(\omega - i/\tau)}\vec{E} \tag{3.4}$$

Величина, яка стоїть у виразі (3.4) перед електричним полем має фізичний зміст питомої провідності σ. Отже,

$$\sigma = -\frac{ine^2}{m(\omega - i/\tau)} = \frac{ne^2\tau}{m(1 + i\omega\tau)} \tag{3.5}$$

На постійному струмі питома провідність буде

$$\sigma_0 = \sigma\big|_{\omega=0} = \frac{ne^2}{m}\tau \tag{3.6}$$

відповідно,

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + i\omega\tau} \tag{3.7}$$

Це є *модель Друде*, яка пояснює закон Ома в диференційній формі.

Як випливає з (3.6) та (3.7), ключовим параметром, який визначає величину провідності є саме τ – час вільного пробігу електронів.

Для об'ємних матеріалів легко дати оцінку цього часу, оскільки з експериментів нам добре відомі величини питомої провідності всіх матеріалів при постійному струмі, зокрема такого широковживаного металу, як мідь (*Cu*). Тоді з (3.6) маємо

$$\tau = \frac{\sigma_0 m}{ne^2} \tag{3.8}$$

І поклавши σ_0=5.7·10^7 См/м, m_e=9.1·10^{-31} кг, n=8.47·10^{28} м$^{-3}$, e= –1.6·10^{-19} Кл, отримуємо τ≈24·10^{-15} с (тобто 24 фемтосекунди) для кімнатної температури.

Для того, щоб ввести такий *розмірний* параметр, як *довжина вільного пробігу* електрона l_k, нам додатково потрібно знати швидкість його руху, а для цього потрібні деякі знання з квантової теорії твердого тіла.

3.2. Вільний електронний газ Фермі. Довжина вільного пробігу електрона.

Для того, щоб описати властивості електронного газу в твердому тілі використовуються такі поняття як енергія Фермі E_F, імпульс Фермі p_F,

хвильовий вектор Фермі k_F, швидкість Фермі V_F та функція розподілу по енергії Фермі-Дірака $f(E)$, показана на Рис. 3.1.

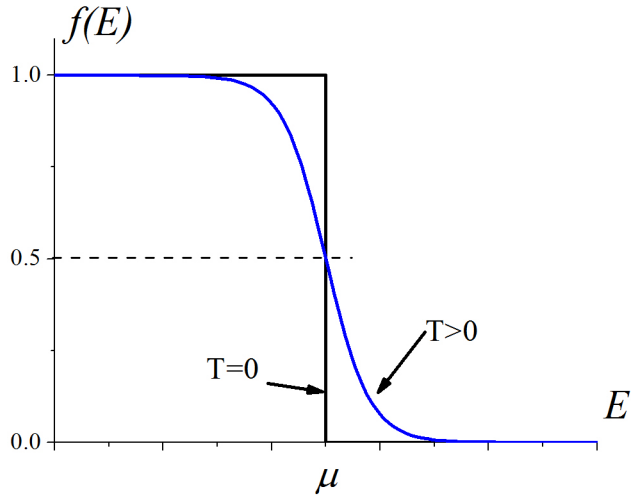


Рис.3.1. Графік функції розподілу Фермі-Дірака $f(E)=\frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}}+1}$, де k_B – стала Больцмана, T – абсолютна температура, $\mu=E_F$ – хімічний потенціал.

Розглянемо тривимірний електронний газ, вважаючи, що він знаходиться в обмеженому об'ємі, що має форму куба зі стороною L. Якщо представити хвильові функції кожного електрона у вигляді біжучих плоских хвиль, то при використання періодичних граничних умов Борна-Кармана на компоненти хвильового вектора накладаються додаткові вимоги квантування, а саме кожна його складова має вигляд $k_i=\frac{2\pi}{L}n,\ n=0,\pm1,\pm2\ldots$.

Тоді елемент об'єму в k-просторі, що припадає на одне дозволене значення хвильового вектора буде

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

В основному стані системи із N вільних електронів зайняті стани можна описувати точками всередині сфери в k-просторі. Ця конфігурація забезпечую найменшу *повну* енергію електронів. Енергія, що відповідає поверхні сфери, називається енергією Фермі E_F. Радіус цієї сфери позначають k_F, він пов'язаний з енергією Фермі співвідношенням $E_F=\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$. Кількість точок, які описують дозволені стани, дорівнює кількості комірок об'ємом

$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$, які лежать в межах цієї сфери, тобто всередині об'єму $4\pi k_F^3/3$ (у *k*-просторі) і становить

$$2\frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3}=\frac{V}{3\pi^2}k_F^3=N \tag{3.9}$$

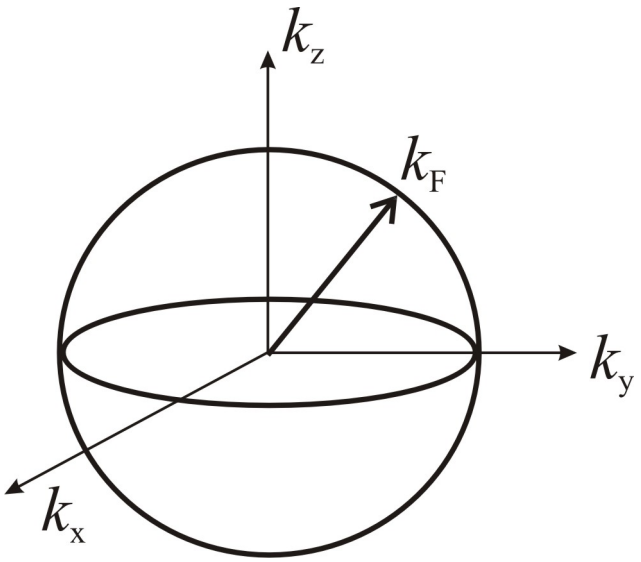


Рис.3.2. Ілюстрація поняття про сферу Фермі та вектор Фермі в просторі хвильових чисел.

Множник 2 в лівій частині (3.9) враховує два допустимих значення квантового спінового числа для кожного із дозволених значень хвильового вектора. Повне число станів ми поклали рівним загальній кількості електронів в об'ємі зразка.

Тоді з (3.9) маємо

$$k_F=\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}=\left(3\pi^2 n\right)^{1/3} \tag{3.10}$$

Цей вираз задає радіус сфери Фермі в *k*-просторі. Як бачимо, він залежить тільки від концентрації електронів $n=N/V$ і не залежить, наприклад, від їх маси.

Відповідно, енергія Фермі визначається формулою

$$E_F=\frac{\hbar^2}{2m}k_F^2=\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3} \tag{3.11}$$

А для швидкості електронів на поверхні Фермі отримуємо наступний вираз

$$V_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m}\left(3\pi^2 n\right)^{1/3} \qquad (3.12)$$

Саме швидкість Фермі (а не швидкість теплового руху) для електронів і є визначальною при оцінці довжини вільного пробігу електронів l_k за відомим часом вільного пробігу. Для прикладу, оцінимо V_F для міді

$$V_F \approx \frac{3\hbar}{m} n^{1/3} = \frac{3 \cdot 1.05 \cdot 10^{-34}}{9.1 \cdot 10^{-31}}\left(8.47 \cdot 10^{28}\right)^{1/3} \approx 1.5 \cdot 10^6 \text{ м/с.}$$

Тобто швидкість руху електрона на поверхні Фермі становить приблизно 1500 км/с. Енергія Фермі E_F для міді становить приблизно 7 еВ.

Тепер ми можемо визначити довжину вільного пробігу.

$$l_k = V_F \cdot \tau \qquad (3.13)$$

Для міді $l_k = 1.5 \cdot 10^6 \cdot 24 \cdot 10^{-15} = 3.6 \cdot 10^{-8}$ м= 36 нм.

3.3. Розмірний ефект в металевих плівках нанометрової товщини.

Розрахуємо провідність тонких металічних плівок з урахуванням розмірних ефектів.

Відомо, що електрони в кристалах розсіюються на коливаннях кристалічної гратки (фононах) та її недосконалостях (дефектах). Ці процеси розсіювання призводять до виникнення явища електричного опору.

Якщо здійснити плавний перехід від об'ємного металевого провідника до плівки, то при товщині плівки d порівняній з довжиною вільного пробігу електрона l_k до процесів розсіювання електронів в об'ємі матеріалу будуть додаватися процесі розсіювання на межах поділу (поверхнях плівки), як це показано на Рис. 3.3.

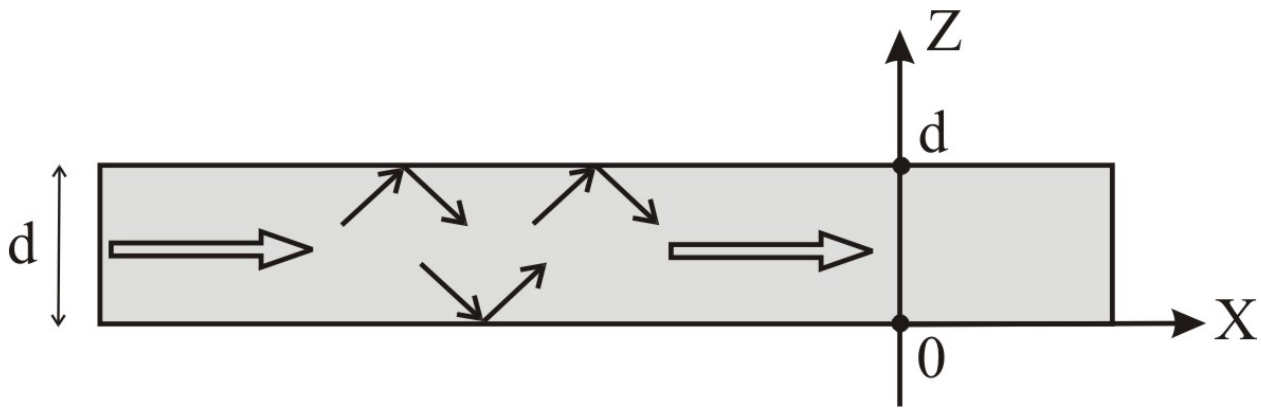


Рис. 3.3 Схема розсіювання електронів на межах розділу при протіканні струму в площині тонкої плівки.

Таким чином, тепер опір формуватиметься за рахунок двох каналів розсіювання – розсіювання на дефектах гратки та розсіювання на межах поділу. Очевидно, що вказані додаткові процеси призведуть до збільшення опору (зменшення провідності).

Загальну ідею зміни величини провідності можна пояснити наступним чином: згадаємо, що провідність напівпровідника або металу визначається співвідношенням (3.6)

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*}$$

Де $\tau = l_k/v$ - час релаксації, l_k - довжина вільного пробігу, v - середня швидкість електрона, m^* - ефективна маса.

Якщо товщина плівки d є набагато більшою за довжину вільного пробігу l_k, то розсіюванням на поверхнях можна знехтувати, і ми отримуємо

$$\sigma_0 = \frac{ne^2}{m}\frac{l_k}{V_F} = const \qquad (3.14)$$

Тобто при сталій температурі провідність є незмінною і не залежить від товщини, а тільки від параметрів матеріалу, таких як l_k та V_F.

Якщо ж навпаки, тобто $d << l_k$, то границі плівки накладатимуть геометричні обмеження на рух електронів провідності і домінуючим буде саме механізм розсіювання на поверхнях. В цьому випадку довжина вільного пробігу визначається вже не l_k, а товщиною плівки d, а зі зміною ефективного значення довжини вільного пробігу, змінюється і час релаксації, що призведе до зміни провідності плівки порівняно з провідністю об’ємного зразка.

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2}{m}\frac{d}{V_F} \qquad (3.15)$$

І, як видно з цього виразу, σ_0 буде зменшуватися (а питомий опір зростатиме) при зменшенні товщини плівки. Наприклад, для міді, цей ефект буде суттєвий при товщинах наноплівок $d \leq 4$ нм.

У випадку, коли ефектами просторового квантування можна знехтувати (тобто $d >> l_B$) використовується теоретична модель Фукса (K. Fuchs, 1938). Це модель спирається на кінетичне рівняння Больцмана

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collision} = -\frac{e}{m}\vec{E}\, grad_{\vec{v}} f + \vec{v}\, grad_{\vec{r}} f \qquad (3.16)$$

де f – функція розподілу електронів (функція розподілу Максвела або Фермі), $\bar{E}$ - напруженість електричного поля.

Якщо f_0 – це функція незбуреного стану (а збурення відбувається внаслідок присутності у зразку відмінного від нуля електричного поля $\bar{E}\neq 0$), то має бути $\frac{\partial f_0}{\partial t}=0$. Тоді у випадку невеликого відхилення f від рівноважного значення для інтеграла зіткнень можна застосувати наближений вираз

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collision}=-\frac{f-f_0}{\tau} \tag{3.17}$$

де τ – згаданий вище час релаксації.

При розгляді плівки скінченої товщини система буде неоднорідною по координаті z (адже плівка присутня лише в певному інтервалі $0\leq f\leq d$), і необмежною по двох інших координатах, тому для функції розподілу електронів можна записати

$$f=f_0+f_1(v,z) \tag{3.18}$$

де $f_1(v,z)$ - нерівноважний доданок функції розподілу.

Припустимо також, не втрачаючи у загальності, що електричне поле величиною $\left|\vec{E}\right|=E$ прикладено у напрямку осі x в площині плівки. Тоді, з урахуванням зроблених припущень рівняння Больцмана матиме вигляд

$$\frac{\partial f_1}{\partial z}+\frac{f_1}{\tau v_z}=-\frac{eE}{mv_z}\frac{\partial f_0}{\partial v_x} \tag{3.19}$$

Далі знаходимо розв’язок (3.19), який має вигляд

$$f_1(v,z)=-\frac{eE\tau}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_x}\left[1+F(v)\exp(-\frac{z}{\tau v_z})\right] \tag{3.20}$$

де $F(v)$ - певна функція, що визначається із граничних умов.

В моделі дифузного розсіювання електронів поверхнею плівки вважається, що траєкторія руху електрона після зіткнення з дефектом гратки закінчується зіткненням із поверхнею. При цьому функція розподілу електронів після розсіяння поверхнею не залежить від напряму, а релаксаційні процеси через розсіяння поверхнею протікають так само, як і в об’ємі.

Математично такі граничні умови записуються наступним чином:

$$f_1(v,0)=0,\ \text{якщо}\ v_z>0$$
$$f_1(v,d)=0,\ \text{якщо}\ v_z<0 \qquad (3.21)$$

Далі, з урахуванням (3.21), обчислюється функція f_1, а потім густина електричного струму *j(z)* та повну густину струму $J=\int_0^d j(z)dz$. Після чого вже можна знайти провідність плівки як $\sigma_{film}= J/E$. Провідність об'ємного матеріалу σ_{bulk} обчислюється аналогічним чином, з використанням у формулі $J=\int_0^d j(z)dz$ граничного переходу $d\to\infty$. Як результат, отримуємо

$$\frac{\sigma_{bulk}}{\sigma_{film}}=\frac{\varphi(\gamma)}{\gamma} \qquad (3.22)$$

У формулі (3.22) $\varphi^{-1}(\gamma)=\frac{1}{\gamma}-\frac{3}{8\gamma^2}+\frac{3}{2\gamma^2}\int_0^\infty\left(\frac{1}{x^3}-\frac{1}{x^5}\right)e^{-\gamma x}dx$, $\gamma=\frac{d}{l_k}$.

Для досить тонкої плівки, для якої виконуються умови $\gamma<<1$, наближено отримуємо

$$\frac{\sigma_{bulk}}{\sigma_{film}}=\frac{4}{3\gamma ln(1/\gamma)} \qquad (3.23)$$

Залежність співвідношення $\frac{\sigma_{bulk}}{\sigma_{film}}$ від величини γ, побудована за формулою (3.23) наведена на Рисунку 3.4. Відзначимо, що, наприклад, при γ=0.2 (тобто d = 0.2 l_k) об'ємна провідність є в чотири рази кращою за провідність плівки σ_{bulk}=4 σ_{film}.

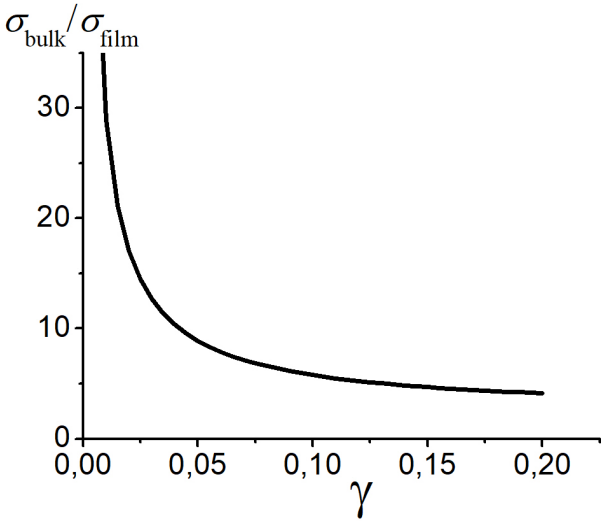


Рис. 3.4. Відношення провідності об'ємного матеріалу до провідності плівки в залежності від нормованої товщини плівки.

3.4. Балістичний механізм провідності. Квантування опору

У макроскопічних матеріалах опір визначається дифузійним механізмом, наслідком чого є загальновідомий закон Ома. При цьому опір деякого циліндричного резистора можна обчислювати за формулою

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

Де ρ – питомий опір матеріалу резистора, L - довжина, S - площа поперечного перерізу.

В нанодротах на перший план замість дифузійного механізму опору виходить балістичний механізм. В результаті опір стає квантованим, його величина не залежить від довжини нанодроту та поперечного перерізу. Крім того, внаслідок відсутності зіткнень електронів з атомами гратки в нанодроті не виділяється джоулево тепло.

Розрахуємо провідність такого нанодроту, який слід розглядати як $1D$ квантовий дріт з розмірами поперечного перерізу $2L_x$ та $2L_y$. Припустимо, що струм також є одновимірним і протікає вздовж вісі z. Тоді дозволений набір значень поперечного хвильового вектора у k-просторі визначається умовами $k_x = \frac{m\pi}{L_x}$, $m = 1, 2...$, $k_y = \frac{n\pi}{L_y}$, $n = 1, 2...$. Тому має місце набір дискретних хвильових мод, аналогічний набору моду у прямокутному мікрохвильовому хвилеводі, з енергіями

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e}\left(\frac{m^2}{L_x^2} + \frac{n^2}{L_y^2}\right) + \frac{\hbar^2}{2m_e}k_z^2 = E_{mn} + \frac{\hbar^2}{2m_e}k_z^2 \qquad (3.24)$$

Тоді в k-просторі слід враховувати тільки залежність від поздовжнього хвильового вектора k_z.

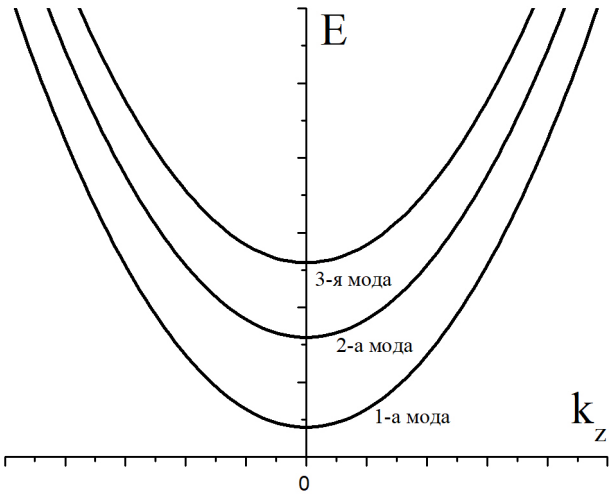


Рис. 3.5 Закон дисперсії для одновимірного нанодроту.

Для подальшого обчислення струму, що протікає через нанодріт та опору нанодроту доцільно порівняти квантові характеристики, що описують одно- та тривімірні системи. Ці дані наведені у наступній таблиці.

3*D*	**1*D***
Об’єм зразка	
L^3	L
Об’єм комірки в *k*-просторі на одне дозволене значення хвильового вектора	
$V_k = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$	$V_k = \Delta k_z = \frac{2\pi}{L}$
Об’єм зайнятих (заповнених) станів системи в *k*-просторі	
$V = \frac{4\pi}{3} k_F^3$	$V=2k_F$
Кількість заповнених станів (без урахування спіну електронів)	
$N = V / V_k = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3$	$N = V / V_k = \frac{k_F L}{\pi}$

Виходячи з наведених в таблиці даних, визначимо потрібні величини для обчислення параметрів нанодроту:

1) зв'язок хвильового числа з енергією електрона:

$$k_z = k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_e E} \tag{3.25}$$

В цих та подальших формулах під E розуміється частина енергії електрона, пов'язана з його рухом вздовж вісі z, тобто, в загальному випадку, $E = E - E_{mn}$.

2) кількість заповнених станів

$$N = \frac{L}{\hbar\pi}\sqrt{2m_e E} \tag{3.26}$$

3) кількість станів на одиничний інтервал енергії

$$\frac{dN}{dE} = \frac{1}{2\sqrt{2m_e E}} 2m_e \frac{L}{\hbar\pi} = \sqrt{\frac{m_e}{2E}}\frac{L}{\hbar\pi} \tag{3.27}$$

4) густина станів (кількість станів в одиничному інтервалі енергії на одиницю об'єму зразка)

$$g_{1D} = \frac{1}{L}\frac{dN}{dE} = \sqrt{\frac{m_e}{2E}}\frac{1}{\hbar\pi} = \frac{2}{h\mathrm{v}_z} \tag{3.28}$$

Тепер ми можемо розрахувати струм через наноконтакти як $I = \int j(E)SdE = \int e\mathrm{v}_z n(E)SdE$ (див. Рис. 3.6)

$$I = \int_{\mu 2}^{\mu 1} e\mathrm{v}_z (2\frac{1}{2}g_{1D})dE = \int_{\mu 2}^{\mu 1} e\mathrm{v}_z \frac{2}{h\mathrm{v}_z}dE = \frac{2e}{h}(\mu_1 - \mu_2) = \frac{2e}{h}eU = \frac{2e^2}{h}U \tag{3.29}$$

Множник 2 перед густиною станів враховує два можливих орієнтації спіну електрона, а ½ - той факт, що ми розглядаємо струм лише в одному напрямку (тільки $k_z > 0$).

Величина $R_0 = \frac{I}{U} = \frac{h}{2e^2}$=12.9 кОм є квантом опору. При зміні напруги, прикладеної до наноконтакту, провідність контакту завжди буде представляти собою ціле число, помножене на $1/R_0$.

Джоулеве тепло (навіть при протіканні струму між двома контактами без розсіювання) насправді буде виділятися, але це відбуваєтиметься саме у контактах, а не в з'єднуючому їх нанодроті (нанодротах).

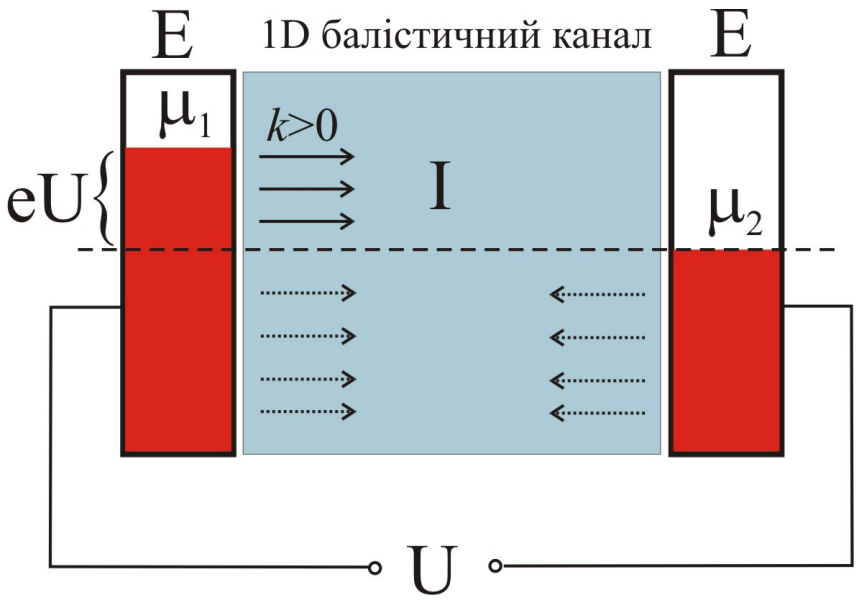


Рис. 3.6. Енергетичні рівня та струми у системі двох контактів, з'єднаних нанодротом з балістичним опором.

Отже бачимо, що опір нанодроту є фіксованою величиною, яка не залежить від його довжини L, та не пов'язана з об'ємною питомою провідністю σ ($\sigma = \frac{I}{U}\frac{L}{S}$). Реальна провідність одного нанодроту буде

$$G = \frac{2e^2}{h} \tag{3.30}$$

Більш загальну формулу для G отримав Рольф Ландауер (Rolf Landauer):

$$G = \frac{2e^2}{h} D \tag{3.31}$$

де D – імовірність проходження електронів через потенціальній бар'єр.

У випадку, якщо мають місце N паралельних $1D$ каналів, сумарна провідність контакту при температурі T, близькій до нуля кельвінів

$$G(E_F) = \frac{2e^2}{h}\sum_n D_n(E_F) \approx \frac{2e^2}{h} N(E < E_F) \tag{3.32}$$

Тут N - кількість каналів, які заповнені електронами, і по яким вони можуть рухатися. Для цього енергія відповідних каналів має бути меншою за енергію Фермі.

Ефект квантування провідності (опору) має яскраво виражений характер при низьких температурах, скажімо, $0 < T < 1.7$ K (див. рис. 3.7).

При більш високих температурах, внаслідок розмиття функції розподілу електронів в околі енергії Фермі (див. рис. 3.1), провідність вже на набуває чітко визначених дискретних значень, а веде себе як певна гладка нелінійна функція напруги. Це пов'язано з тим, що тепер у транспортуванні електронів будуть задіяні всі можливі канали, а не лише ті, у яких $E<E_F$, і кожен з них даватиме свій внесок в повний струм, який зростатиме при збільшенні температури.

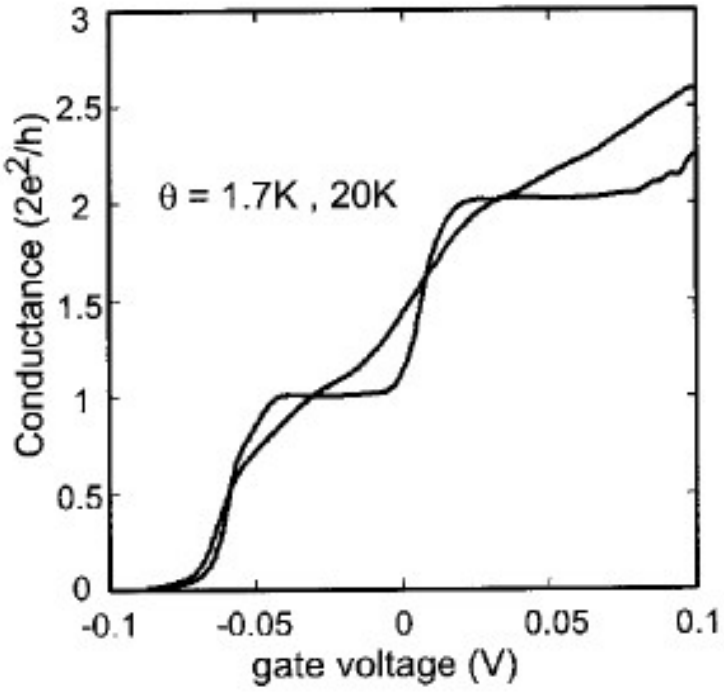


Рис. 3.7 Залежність провідності нанодроту від різниці напруги між контактами.

Глава 4.

Наноплазмоніка

4.1. Дисперсія електромагнітних хвиль у газі вільних електронів.

Взаємодія провідних середовищ (зокрема, металів та напівпровідників) з електромагнітними хвилями може бути повністю описана в рамках використання класичної системи рівнянь Максвела.

Специфічні особливості середовища тут враховуються через матеріальні співвідношення:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E}$$

а саме, через частотно-залежну комплексну діелектричну проникність *ε(ω),* значення якої залежить від матеріальних параметрів середовища. Магнітні властивості металу, як правило, до уваги не беруться.

Електромагнітні властивості провідних середовищ на високих частотах описуються з використанням моделі плазми, тобто тривимірного газу електронів з густиною *n*, що здатні вільно (або майже вільно) рухатися на фоні кристалічної гратки з позитивно заряджених іонів. Взаємодія електронів з сумарним електричним полем іонів враховується через заміну їх маси на <u>*ефективну масу*</u>.

Розглянемо один такий електрон, на який діє електричне поле електромагнітної хвилі $\vec{E}(t) = \vec{E}e^{-i\omega t}$. Його рівняння руху буде

$$m\ddot{r} + m\gamma\dot{r} = -e\vec{E}(t) \tag{4.1}$$

де m – ефективна маса, γ – характерна частота зіткнень електронів з атомами кристалічної гратки (зазвичай, для металів при кімнатній температурі $\gamma \approx 10^{14}$ 1/с).

Розв'язком рівняння (4.1) є

$$r(t) = \frac{e}{m\omega(\omega + i\gamma)} \vec{E}(t) \tag{4.2}$$

Тобто електрони здійснюватимуть коливальний рух навколо положення рівноваги з частотою зміни електричного поля електромагнітної хвилі. При цьому створюватиметься електрична поляризація $P(t) = -ner(t)$, а отже вектор діелектричної індукції матиме вигляд

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{ne^2}{m\varepsilon_0 \omega(\omega + i\gamma)} \right) \vec{E}(t) \tag{4.3}$$

Звідки діелектрична проникність

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \tag{4.4}$$

де позначена <u>*плазмова частота*</u> $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0}$.

Для більшості металів плазмова частота ω_p лежить в ультрафіолетовому діапазоні і відповідає квантам з енергією 5-15 еВ. В той же час для напівпровідників, в залежності від ступеня легування, $\hbar\omega_p$ може становити порядку 0.5 еВ.

На достатньо високих частотах, як правило, оптичного чи інфрачервоного діапазонів, коли виконується співвідношення $\omega >> \gamma$, у виразі (4.4) можна знехтувати релаксаційним доданком, і записати

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{4.5}$$

Розглянемо окремий випадок $\omega = \omega_p$. Можна показати, що тоді мають місце колективні об'ємні коливання електричного заряду електронів провідності відносно позитивно заряджених іонів кристалічної гратки, які отримали назву «плазмонний резонанс». При цьому генерується поздовжнє електричне поле $E_z = const$. Дійсно, умова $\varepsilon(\omega = \omega_p) = 0$ забезпечує строге виконання одного із рівнянь Максвела $div\vec{D} = 0$ навіть якщо $E_z \neq 0$. Будучі поздовжніми коливаннями, плазмони не зв'язуються з поперечними коливаннями електромагнітної хвилі, і не можуть бути безпосередньо збуджені під дією НВЧ чи оптичного випромінювання.

При $\omega > \omega_p$ ці плазмонні коливання частково гібридизуються з електромагнітними хвилями (фотонами) утворюючи т.з. «плазмон-поляритони», які вже тепер мають тільки поперечну поляризацію.

Дисперсійне співвідношення для електромагнітного поля в необмеженому провідному середовищі за формою співпадає з дисперсійним співвідношенням для електромагнітної хвилі у вільному просторі і має вигляд $k^2 = \varepsilon(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}$. Підставивши туди вираз (4.5) для діелектричної проникності, отримаємо закон дисперсії для <u>*об'ємних плазмон-поляритонів*</u>.

$$\omega(k) = \sqrt{\omega_p^2 + k^2 c^2} \tag{4.6}$$

З виразу (4.5) та формули (4.6) випливає, що електромагнітні хвилі (а точніше, гібридні плазмон-поляритони) у плазмі можуть поширюватися лише на частотах $\omega > \omega_p$, а на частотах менших за ω_p їх розповсюдження заборонено. Дисперсія об'ємних плазмон-поляритонів, згідно виразу (4.6), показана на Рис. 4.1 у нормованих координатах ω / ω_p та $\frac{kc}{\omega_p}$.

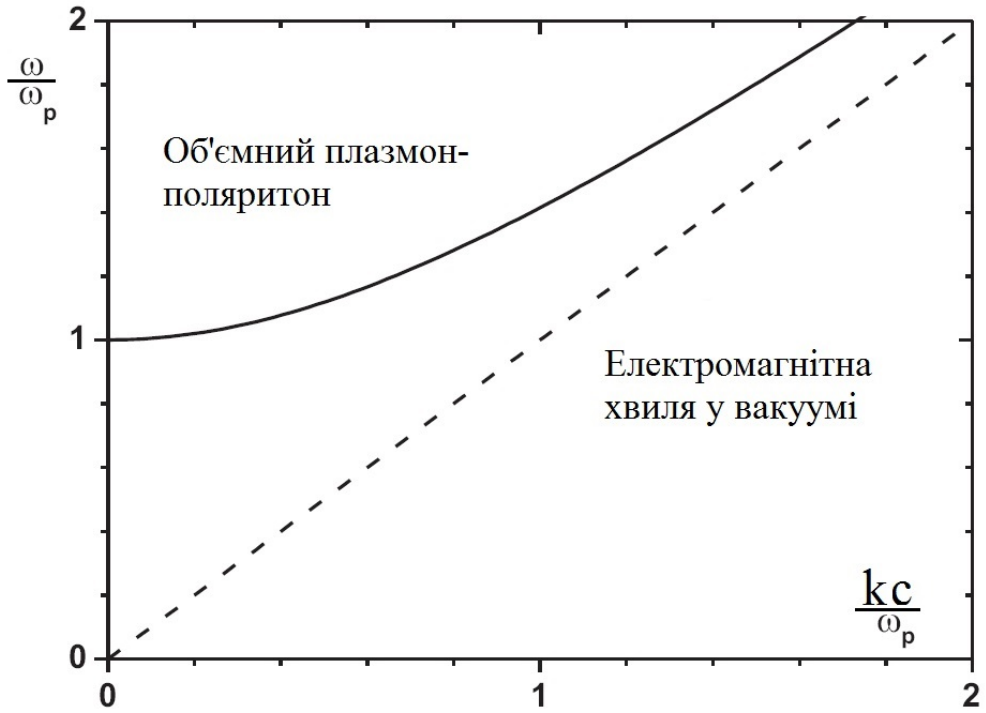


Рис. 4.1 Дисперсійне співвідношення для об'ємних плазмон-поляритонів у електронній плазмі.

В металах, окрім розглянутих вище поперечних об'ємних плазмон-поляритонів, можуть існувати і поздовжні плазмони. Дисперсійне рівняння для цих плазмонів принципово зв'язане з просторовою дисперсією в металі, тобто залежністю ε_a від хвильового вектора: $\varepsilon(\omega, \bar{k}) = 0$.

Закон дисперсії для поздовжніх плазмонів має вигляд

$$\omega^2(k) = \omega_p^2 + \frac{3}{5} V_F^2 k^2 \tag{4.7}$$

де V_F - швидкість Фермі. Для малих хвильових векторів, при $\vec{k} \to 0$ ці плазмони перетворюються в однорідні коливання електронів провідності відносно гратки з частотою ω_p, співпадаючи з розглянутим вище плазмонним резонансом.

4.2. Поверхневі плазмон-поляритони.

Розглянемо структуру, зображену на Рис. 4.2, яка складається з двох півпросторів, один із яких (при x>0) заповнений діелектриком , а інший (при x<0) – металом. Обидва середовища характеризуються своїми значеннями комплексної (в загальному випадку) діелектричної проникності. Будемо досліджувати хвилю, яка рухається вздовж межі розділу середовищ, у додатному напрямку вісі *z*. Тоді її можна описати за допомогою скалярного потенціалу Герця, а саме $\vec{\Gamma}_z^e = \Psi(x)e^{-ik_z z}\vec{e}_z$.

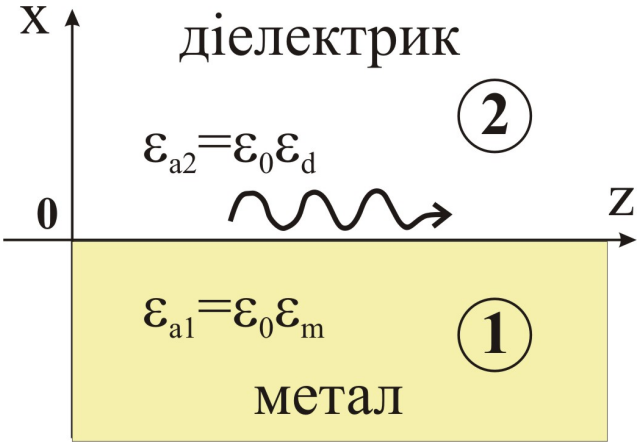


Рис. 4.2. Геометрія задачі для поверхневих плазмонів.

Електричне та магнітне поля хвилі виражаються через потенціал Герця наступним чином

$$\vec{E} = grad\ div\vec{\Gamma}_z^e + k^2\vec{\Gamma}_z^e,\ \vec{H} = i\omega\varepsilon_a rot\vec{\Gamma}_z^e \tag{4.8}$$

Відповідно, в області (1) для функції $\Psi_1(x)$ маємо рівняння

$$\frac{d^2\Psi_1(x)}{dx^2} - \tau_1^2\Psi_1(x) = 0 \text{ та } k_z^2 - \tau_1^2 = k_1^2 \tag{4.9}$$

А в області (2) для функції $\Psi_2(x)$

$$\frac{d^2\Psi_2(x)}{dx^2} - \tau_2^2\Psi_2(x) = 0 \text{ та } k_z^2 - \tau_2^2 = k_2^2 \tag{4.10}$$

де позначено $k_{1,2}^2 = \omega^2\varepsilon_{a1,2}\mu_0$, $\varepsilon_{a1,2}$ - абсолютні значення комплексної діелектричної проникності відповідного середовища.

Комбінуючи (4.9) та (4.10) отримуємо характеристичне рівняння

$$\frac{\omega^2}{c^2}(\varepsilon_d - \varepsilon_m) = \tau_1^2 - \tau_2^2 \tag{4.11}$$

Розв'язки рівнянь Гельмгольца шукаємо такими, що задовольняють умовам обмеженості на нескінченності:

$$\Psi_1(x) = Ae^{\tau_1 x} \tag{4.12}$$

$$\Psi_2(x) = Be^{-\tau_2 x} \tag{4.13}$$

Граничні умови неперервності компонент електромагнітного поля та індукції при x=0 мають вигляд

$$\begin{cases} \tau_1^2 \Psi_1(x=0) = \tau_2^2 \Psi_2(x=0) \\ \varepsilon_m \dfrac{\partial \Psi_1}{\partial x}(x=0) = \varepsilon_d \dfrac{\partial \Psi_2}{\partial x}(x=0) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \tau_1^2 A = \tau_2^2 B \\ \varepsilon_m \tau_1 A = -\varepsilon_d \tau_2 B \end{cases} \tag{4.14}$$

З граничних умов (4.14) отримуємо друге характеристичне рівняння

$$\varepsilon_d \tau_1 + \varepsilon_m \tau_2 = 0 \tag{4.15}$$

Тоді з системи рівнянь (4.11), (4.15) знаходимо вирази для поперечних компонент хвильового вектора в металі та діелектрику:

$$\tau_1 = \frac{\omega}{c}\sqrt{-\frac{\varepsilon_m^2}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \tag{4.16}$$

$$\tau_2 = -\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_m}\frac{\omega}{c}\sqrt{-\frac{\varepsilon_m^2}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \tag{4.17}$$

Нарешті, дисперсійне співвідношення для поверхневих плазмон-поляритонів отримується з виразу (4.9) або (4.10):

$$k_z^2 = k_1^2 + \tau_1^2 = k_2^2 + \tau_2^2$$

Звідки

$$k_z^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d} \tag{4.18}$$

Поверхневі плазмон-поляритони мають місце при одночасному виконанні умов $\varepsilon_m + \varepsilon_d < 0$ *та* $\varepsilon_m \varepsilon_d < 0$. *Очевидно, що якщо обидва середовища є діелектриками, ці умови не виконуються і поверхневі плазмон-поляритони в такій структурі поширюватися не можуть. Для цього одне із середовищ має бути металом, і тоді в інтервалі частот, в якому* $\varepsilon_m < 0$, *плазмон-поляритони можуть існувати.*

Вираз для діелектричної проникності металу, отриманий в рамках моделі Друде має вигляд $\varepsilon_{a1}(\omega)=\varepsilon_0\left(1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)$, див. формулу (4.5). Підстановка цього виразу у (4.18) дає

$$k_z^2=\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\frac{(\omega^2-\omega_p^2)\varepsilon_d}{(\varepsilon_d+1)\omega^2-\omega_p^2} \tag{4.19}$$

З (4.19) видно, що $k_z c\to\infty$ при $\omega^2\to\frac{\omega_p^2}{(\varepsilon_d+1)}$, тому верхня гранична частота поверхневих плазмон-поляритонів визначається умовою

$$\omega_{sp}=\frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_d+1}} \tag{4.20}$$

Зокрема, при $\varepsilon_d=1$ (повітря) маємо $\omega_{sp}=\omega_p/\sqrt{2}$.

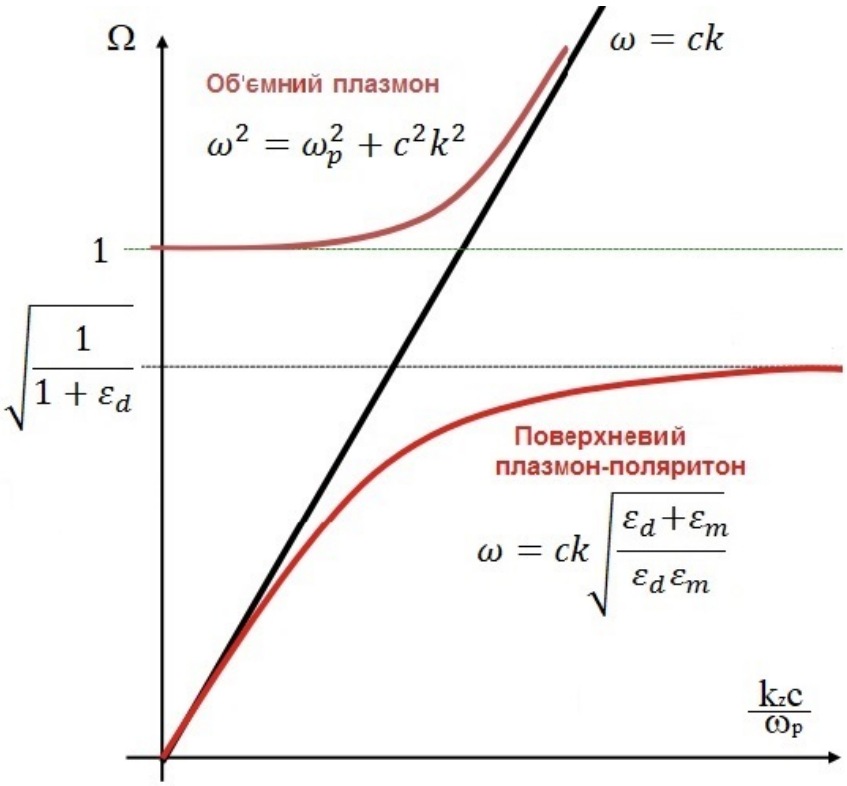


Рис. 4.3 Дисперсійна залежність для поверхневого плазмон-поляритона на межі розділу діелектрик-метал, в нормованих координатах.

Графіки дисперсійних залежностей поверхневих та (для порівняння) об'ємних плазмонів, виражених в вигляді залежності нормованої частоти $\Omega=\omega/\omega_p$ від нормованого хвильового числа $\frac{k_z c}{\omega_p}$:

$$\left(\frac{k_z c}{\omega_p}\right)^2 = \Omega^2 \frac{(\Omega^2 - 1)\varepsilon_d}{(\varepsilon_d + 1)\Omega^2 - 1} \tag{4.21}$$

показано на Рис. 4.3.

Найбільш важливою особливістю поверхневих плазмон-поляритонів є сильна локалізація поля цих хвиль поблизу поверхні розділу двох середовищ (див. рис. 4.4). Дійсно, з формул (4.12), (4.13) випливає, що глибина проникнення поля в метал та діелектрик становить приблизно $\delta_M \approx 1/\tau_1$ та $\delta_d \approx 1/\tau_2$ відповідно. Якщо частота поверхневого плазмон-поляритона лежить в оптичній області, типовий просторовий масштаб локалізації хвилі в матеріалі, і відповідно, область взаємодії електромагнітного поля плазмон-поляритона з металом та/або діелектриком вже потрапляє в характерний для нанофізики інтервал. Так, для плазмон-поляритона з довжиною хвилі λ=450 нм, як показують розрахунки, δ_M=20 нм та δ_d=180 нм.

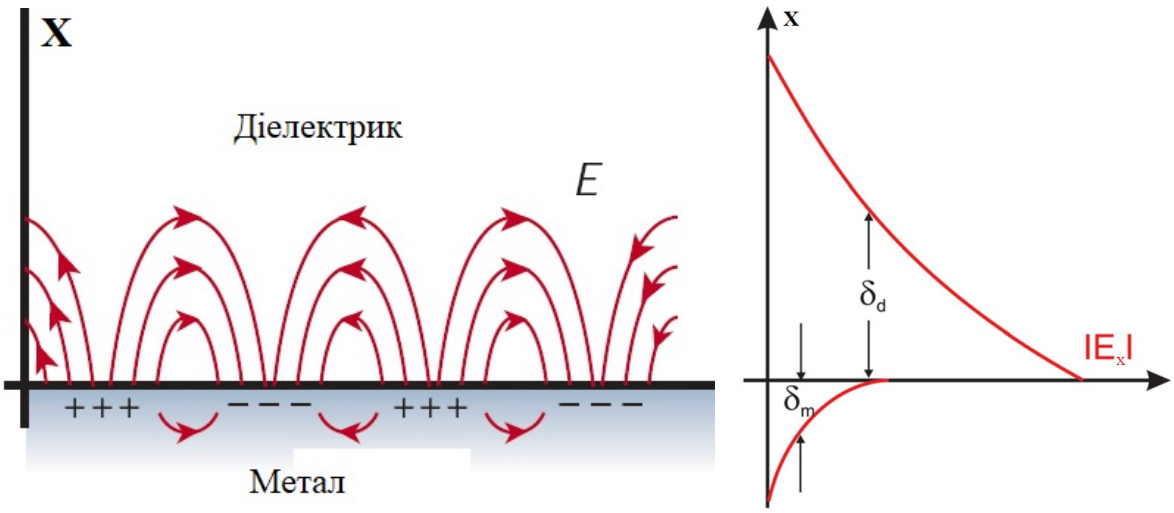


Рис. 4.4. Розподіл електричного поля плазмон-поляритона поблизу межі розділу метал-діелектрик.

Найбільш цікавими з розглянутих гібридних коливань та хвиль є поверхневі плазмони. Вони відрізняються наступними особливостями:

1) При однаковій частоті $\omega_{sp} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_d + 1}}$ довжина хвилі поверхневого плазмона $\lambda_{sp} << \lambda_{світла}$, тобто відноситься до нанометрового діапазону. Одним із наслідків такої значної різниці у довжинах хвиль (а отже і у хвильових векторах), є те, що пряме збудження плазмонів звичайними фотонами неможливо.

2) Поверхневий плазмон може існувати лише в області частот, де діелектрична проникність одного із середовищ від'ємна.
3) Найбільш важлива властивість – локалізація електромагнітного поля поблизу поверхні розділу середовищ.

Наноплазмонікою називається область плазмоніки, в якій довжини хвиль плазмон-поляритонів $1 < \lambda_{sp} < 100$ нм.

При цьому особливі дисперсійні характеристики плазмонів дають можливість збуджувати моди з дуже великими хвильовими числами в вузькому частотному діапазоні. Це дозволяє створювати нанорозмірні резонатори з $D=\lambda_{sp}/2 \approx 20\text{-}40$ нм. Енергія, яка переноситься плазмонами у плазмон них хвилеводах, локалізується в ультрамалих об'ємах, суттєво менших за ті, що визначаються дифракційними границями, тобто довжиною електромагнітної хвилі тієї ж частоти. А локалізація полів у наномаштабах дає великі переваги в сенсорних системах і спектроскопії.

Прикладами застосування поверхневих плазмонів у сучасній фізиці є наноантени різноманітних оптичних зондів у біології та хімії та хвилеводи оптичного діапазону з поперечними розмірами, суттєво меншими за довжину хвилі, на основі металевих наноструктур, виготовлених методами електронно-променевої літографії або іонного травлення.

Глава 5.

Магнітні властивості наносистем.

5.1. Магнітна енергія феромагнетика.

В цьому пункті ми обмежимося розглядом ізольованої магнітної частинки, і будемо аналізувати лише її статичні властивості.

Феромагнітні системи описують з використанням кількох параметрів, які визначають їх властивості. До найважливіших статичних параметрів відносять коерцитивну силу H_c, намагніченість насичення M_S, залишкову намагніченість M_R та форму петлі гістерезису (див. Рис. 5.1).

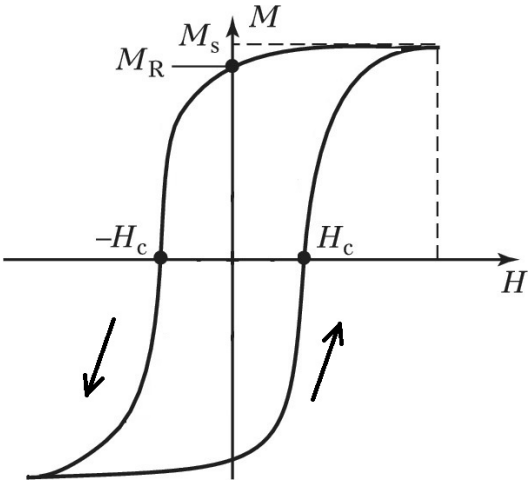


Рис.5.1. Петля гістерезису феромагнітного матеріалу.

Намагніченість насичення фактично не залежить від розмірного фактора. В той же час, як H_c так і форма петлі гістерезису багато в чому визначається саме розміром та формою частинок.

Для того, щоб визначитися з характерними розмірами, притаманними феромагнетикам, розглянемо чотири основних внески у густину вільної магнітної енергії феромагнітного матеріалу.

1) Густина обмінної енергії (неоднорідна частина)

Ця енергія має вигляд

$$W_{ex} = A\left[\left(\nabla\alpha_x\right)^2 + \left(\nabla\alpha_y\right)^2 + \left(\nabla\alpha_z\right)^2\right] \tag{5.1}$$

Де A – обмінна константа, що в системі одиниць Гауса має розмірність [E^2·$см^2$], $\vec{\alpha} = \vec{M} / M_S$ - направляючі косинуси вектора намагніченості.

Наприклад, для такого поширеного магнітного діелектрика як залізо-ітрієвий гранат (ЗІГ) величина обмінної константи становить A=3.6·10^{-7} Е^2·см^2, а намагніченість насичення M_S=140 Гс.

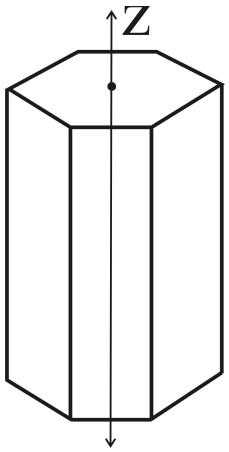
2) Енергія Зеємана.

Густина Зеєманівської енергії визначається виразом

$$W_Z = -\vec{M}\vec{H}_0 \tag{5.2}$$

Де $\vec{H}_0$ – зовнішнє магнітне поле, $\vec{M}$ - намагніченість (що не обов'язково є саме M_S !).

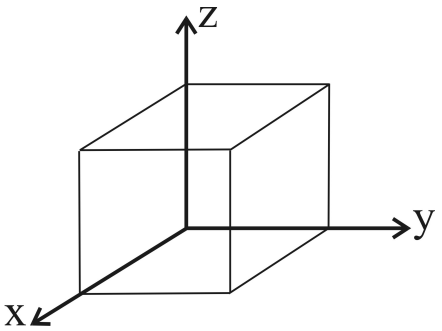
3) Густина енергії магнітної кристалографічної анізотропії (спін-орбітальної взаємодії).



Для кристалів, що володіють одновісною симетрією, ця енергія має вигляд

$$W_a = -K_U \alpha_z^2 = -K_U (M_z / M_S)^2 \tag{5.3}$$

Де K_U - т. з. константа одновісної кристалографічної анізотропії, α_z – косинус кута між віссю симетрії кристалу (яка традиційно позначається як z) та вектором $\vec{M}$.



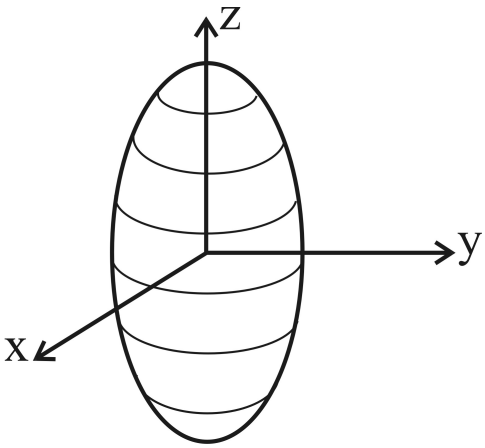
Для кубічних кристалів, натомість

$$W_a = K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2) \tag{5.4}$$

4) Енергія розмагнічування (диполь-дипольна, магнітостатична енергія)

Ця енергія пов'язана з поверхневими та об'ємними магнітними зарядами, яки виникають внаслідок просторової неоднорідності вектора намагніченості, і для однорідно намагніченої частинки становить

$$W_d = -\frac{1}{2}\vec{M}\vec{H}_d \qquad (5.5)$$



Де $\vec{H}_d = -4\pi\hat{N}\vec{M}$ – розмагнічуюче поле. З урахуванням цього (5.5) можна записати як

$$W_d = 2\pi\vec{M}\hat{N}\vec{M} \qquad (5.6)$$

В (5.6) позначено $\hat{N}$ - тензор розмагнічуючи коефіцієнтів (факторів). При виведенні формул (5.5), (5.6) вважалося що магнітна частинка має форму еліпсоїда. Тоді в системі координат, прив'язаній до головних осей (осей симетрії) даного еліпсоїда тензор $\hat{N}$ має найпростіший вигляд

$$\hat{N} = \begin{bmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{bmatrix} \qquad (5.7)$$

З додатковою умовою (інваріантом)

$$N_x + N_y + N_z = 1 \qquad (5.8)$$

З останнього виразу, зокрема випливає, що для сферичної частинки, в силу її симетрії $N_x = N_y = N_z = 1/3$.

5.2. Характеристичні довжини.

Порівнюючи величини трьох останніх видів енергії з обмінною енергією, можна утворити три характерні величини, які показуватимуть, на яких типових масштабах довжини вклади цих видів енергії будуть одного порядку величини.

1) По-перше, вводиться до розгляду *<u>магнітостатична обмінна довжина</u>*

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{2\pi M_S^2}} \qquad (5.9)$$

Для ЗІГ, магнітні параметри якого наводилися вище, можна обчислити, що $l_{ex} = \sqrt{\frac{3.6\cdot 10^{-7}}{2\pi(140)^2}} = 2\cdot 10^{-6}$ см=20 нм.

Для деяких поширених феромагнітних металів розраховані наступні значення l_{ex}:

	Fe	Co	Ni	$Fe_{80}Ni_{20}$ (пермалой)
A ($E^2 \cdot см^2$)	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$0.8 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$
M_S (Гс)	1700	1400	480	800
l_{ex} (нм)	2.3	3.8	8.3	8.7

Бачимо, що всі вони лежать в інтервалі від кількох одиниць до десятка нанометрів.

2) <u>*Магнітокристалічна обмінна довжина*</u>

$$l_K = \sqrt{\frac{A}{K}} \tag{5.10}$$

Для ЗІГ $l_K = \sqrt{\frac{3.6 \cdot 10^{-7}}{45 \cdot 140}} = 7.6 \cdot 10^{-6}$ см=76 нм, а для деяких феромагнітних металів

	Fe	Co (гексагональна структура)	Ni	$Fe_{80}Ni_{20}$ (пермалой)
K (ерг/см^3)	$5.0 \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^6$	$-4.8 \cdot 10^4$	≈ 0
l_k (нм)	17	6.3	46	∞

3) <u>*Обмінна довжина внутрішнього поля*</u>

$$l_H = \sqrt{\frac{A}{H_i \cdot M_S}} \tag{5.11}$$

Для ЗІГ при H_i =3000 Е, можна розрахувати $l_H = \sqrt{\frac{3.6 \cdot 10^{-7}}{3000 \cdot 140}} = 0.9 \cdot 10^{-6}$ см=9 нм, для нікелю при H_i=1000 Е, буде l_H=14.4 нм.

В формулі (5.11) доцільно брати не зовнішнє поле H_0, а внутрішнє поле $H_i = H_0 + H_d$, де H_d – розмагнічуюче поле. Спіни знаходяться саме в

цьому полі, це поле електродинамічне, а не ефективне, і спін з H_d взаємодіє точно так само, як і з H_0.

Зауваження: l_{ex} та l_K визначаються тільки параметрами феромагнетика, а отже є характеристиками матеріалу, натомість l_H залежить від параметрів феромагнетика та сторонньої величини - внутрішнього поля. В свою чергу, внутрішнє поле $H_i = H_0 + H_d$ складається з зовнішнього поля і поля розмагнічування (введеного вище у формулі (5.5)). Таким чином l_H не є константою, а тому часто вважають, що є тільки два характерних розміри l_{ex} та l_K.

5.3. Однодоменний стан малих феромагнітних частинок.

Утворення доменної структури в об'ємних матеріалах пов'язано з наявністю поля розмагнічування та відповідної енергії (5.5). При переході на нанорівень енергія доменних стінок починає суттєво перевищувати енергію розмагнічування і формування доменної структури стає енергетично невигідним.

Розглянемо спочатку вплив розміру феромагнітного зразка (товщини плівки) на розмір домена (Рис. 5.2).

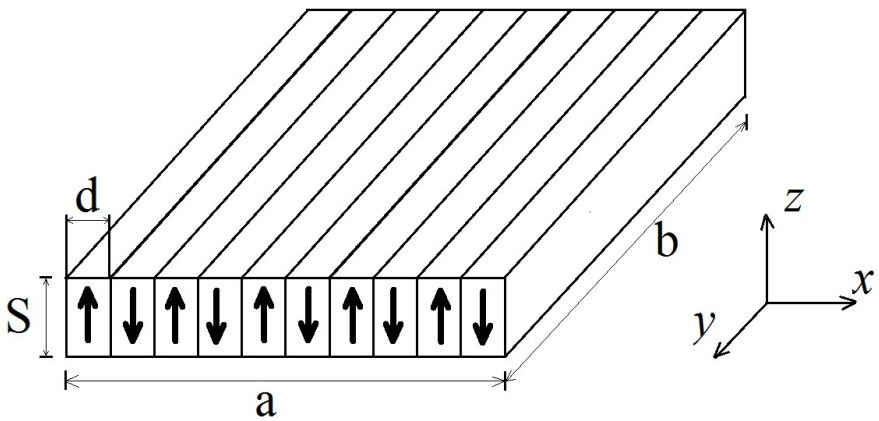


Рис. 5.2 Плоскопаралельна доменна структура з протилежно намагніченими доменами

Можна показати (Barjakhtar, Ivanov, Modern magnetism 1986, p. 141-142) що розмір одного домену буде

$$d = \sqrt{\frac{\sigma}{1.7 \cdot M_S^2} S} \qquad (5.12)$$

де $\sigma = 4\sqrt{AK_U}$ – поверхнева густина енергії доменної границі (ерг/см^2).

Для прикладу, для такого матеріалу, як гексаферит барію (BaM) при S=2·10^{-4} см, σ=2.8 ерг/см^2 та M_S=380 Гс маємо $d \simeq 500$ нм.

З (5.12) випливає, що $d \sim \sqrt{S}$, а кількість доменів, на які розіб'ється зразок, буде $N = \frac{a}{d}$. Якщо покласти $\frac{a}{S} = const$, то отримаємо $N \sim \frac{a}{\sqrt{S}} \sim \sqrt{S}$, тобто кількість доменів та доменних границь буде зменшуватися при зменшенні S і, врешті-решт, можна дійти до стану, коли у зразку залишаться тільки два домени.

Обговоримо більш конкретно частинки сферичної форми. Картина доменної структури в такій частинці може бути представлена так:

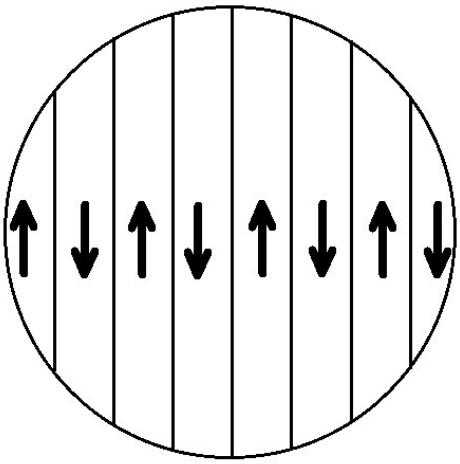
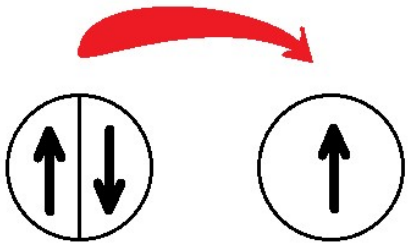


Рис. 5.3. Сферична частинка з плоскопаралельною доменною структурою

Тепер можна розглянути перехід такої частинки радіусом R з дводоменного у однодоменний стан за наступною схемою



Будемо виходити з того, що вільна енергія частинки

$$W = W_{dw} + W_d,$$

складається з W_{dw} – енергії доменної стінки, яку зазвичай виражають через σ - поверхневу густину енергії та площу доменної стінки, тобто W_{dw} =σS_{dw} та магнітостатичної енергії W_d.

Для однорідно намагніченого стану густина магнітостатичної енергії, згідно виразу (5.6) становить $W_d^{(1)} = 2\pi \vec{M}_S \hat{N} \vec{M}_S = \frac{2\pi}{3} M_S^2$, а для стану з двома доменами наближено приймемо $W_d^{(2)} \simeq \frac{1}{2} W_d^{(1)} = \frac{\pi}{3} M_S^2$.

Тоді для <u>однорідного</u> стану маємо W_{dw}=0 бо доменна границя відсутня і повна густина енергії

$$W^{(1)} = W_d^{(1)} = \frac{2\pi}{3} M_S^2 \tag{5.13}$$

Тоді енергія однорідного стану

$$\mathrm{W}^{(1)} = \frac{2\pi}{3} M_S^2 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{8}{9}\pi^2 M_S^2 R^3 \tag{5.14}$$

де R – радіус частинки.

З іншого боку, енергія неоднорідного стану з однією доменною границею матиме вигляд

$$\mathrm{W}^{(2)} = \sigma\pi R^2 + \frac{\pi}{3} M_S^2 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3 = \sigma\pi R^2 + \frac{4}{9}\pi^2 M_S^2 R^3. \tag{5.15}$$

Оцінимо критичний радіус переходу в однодоменний стан з рівняння

$$W^{(1)} = W^{(2)}$$

Використовуючи (5.14) та (5.15), отримуємо

$$\sigma\pi R^2 + \frac{4}{9}\pi^2 M_S^2 R^3 = \frac{8}{9}\pi^2 M_S^2 R^3$$

Звідки знаходимо $\sigma = \frac{4}{9}\pi M_S^2 R$, або

$$R_{cr} = \frac{9}{4\pi}\frac{\sigma}{M_S^2} \simeq \frac{9}{\pi}\frac{\sqrt{AK_U}}{M_S^2} \tag{5.16}$$

Вираз для R_{cr} можна представити так

$$R_{cr} = \frac{9}{\pi}\sqrt{\frac{A}{M_S^2}\frac{K_U}{M_S^2}} = \frac{9}{\pi}\sqrt{\frac{A}{2\pi M_S^2} \cdot 2\pi \cdot \frac{2K_U}{M_S} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi M_S} \cdot 4\pi} = 18 l_{ex}\sqrt{\frac{H_a}{4\pi M_S}}$$

Для прикладу, для гексафериту барію $l_{ex} = 4$ нм, $\frac{H_a}{4\pi M_S} \approx 3.5$, тоді R_{cr}=130 нм.

Якісна залежність енергії сферичної наночастинки від її радіусу у однорідному та багато доменному станах показана на Рис. 5.4. Видно, що при $R < R_{cr}$ однодоменний стан дійсно є більш енергетично вигідним.

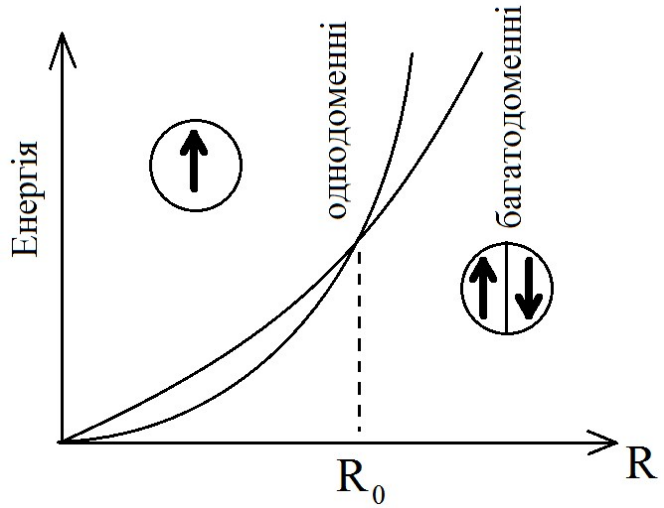


Рис. 5.4. Залежність енергії одно- та дводоменного станів сферичної наночастинки від її радіуса.

5.4. Суперпарамагнетизм.

Суперпарамагнетизм – це явище, яке полягає в тому, що при зменшенні розмірів одно доменної частинки збільшується імовірність того, що тепловий рух атомів в самій частинці призведе до нестійкості орієнтації її намагніченості. При цьому магнітні моменти окремих атомів залишаються паралельними один одному, але напрямок сумарного магнітного моменту частинки $\vec{M}$ починає флуктуювати в просторі (див. Рис. 5.5).

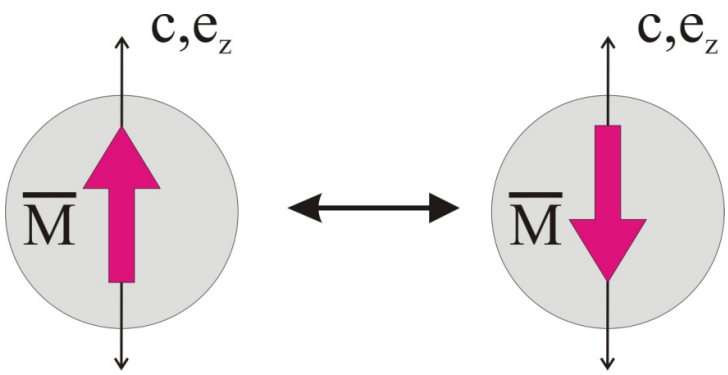


Рис. 5.5. Зміна орієнтації намагніченості феромагнітної однодоменної наночастинки під впливом теплових флуктуацій.

Частинка може перемагнічуватися навіть за відсутності зовнішнього магнітного поля, якщо тільки енергія теплового руху k_BT стає сумірною за величиною з енергією анізотропії, яка утримує вектор $\vec{M}$ в напрямку вздовж певної «легкої» вісі. Такі частинки отримали назву «суперпарамагнітних». Розглянемо для прикладу, частину із матеріалу, що характеризується кристалічною одновісною анізотропією. Тоді густина енергії анізотропії, згідно формули (5.3)

$$W_a = -K_U \cos^2 \theta$$

Де θ - кут між віссю симетрії кристалу (вісь *c*) та вектором $\vec{M}$. Відповідно, максимальна зміна енергії анізотропії при повороті вектора намагніченості становитиме $\Delta W_a = \Delta W_a V = K_U V$ (де V - об'єм частинки). Це є величина потенціального бар'єру, який має бути подоланий при перемагнічуванні.

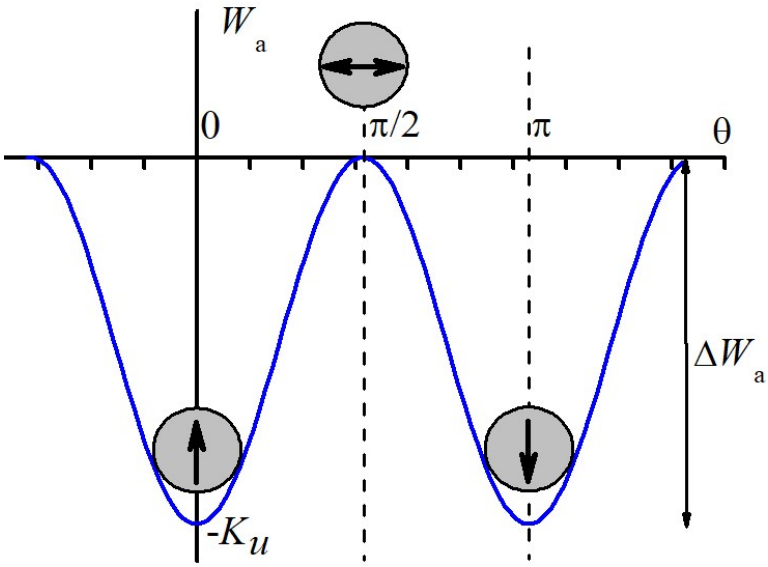


Рис. 5.6. Залежність магнітокристалічної енергії сферичної наночастинки від орієнтації її магнітного моменту.

Якщо ансамбль суперпарамагнітних частинок намагнітити до насичення M_S, вздовж напряму $+z$, а потім виключити зовнішнє поле, то результуюча намагніченість M_R буде зменшуватися в часі внаслідок теплових флуктуацій за законом

$$M_R = M_S \exp(-t/\tau) \tag{5.17}$$

Тут τ – час релаксації, який визначається висотою енергетичного бар'єру ΔW_a. Ця залежність називається законом Арреніуса, і має наступний вигляд:

$$\tau = \frac{1}{f_0}\exp(\Delta W_a / k_B T) \tag{5.18}$$

де f_0 – деяка константа, яка може бути приблизно оцінена через значення коерцитивної сили.

$$f_0 = \gamma H_c^{(0)} \tag{5.19}$$

γ≈2.8 МГц/Е – гіромагнітне відношення.

Якщо взяти за оцінку величини часу релаксації τ=100 с та покласти $f_0 = 10^9$ c^{-1} то із (5.18) отримуємо

$$K_U V_0 = 25 k_B T \tag{5.20}$$

Тут V_0 - критичний об'єм суперпарамагнітної частинки. Якщо вважати цю частинку сферичною ($V_0=4/3\pi R^3$), то, наприклад, для гексагонального кобальту ($K_U=4.4\cdot10^6$ ерг/см^3) при температурі T=300 К отримуємо критичний радіус ≈4 нм. При менших радіусах частинка вже буде демонструвати суперпарамагнітні властивості.

Також, на основі формули (5.20) вводиться поняття про характерну для даної частинки температуру блокування T_B:

$$T_B = \frac{K_U V_0}{25 k_B} \tag{5.21}$$

При температурах вищих за T_B магнітні наночастинки будуть вести себе як парамагнітні атоми з відповідним достатньо великим магнітним моментом, тобто демонструватимуть суперпарамагнітну поведінку. Натомість, при $T<T_B$ орієнтація магнітного моменту частинки залишатиметься стабільною, і направленою вздовж легкої вісі, що визначається кристалографічною анізотропією матеріалу та/або анізотропією форми частинки.

На наступному рисунку показана якісна залежність коерцитивної сили магнітної наночастинки від її діаметра.

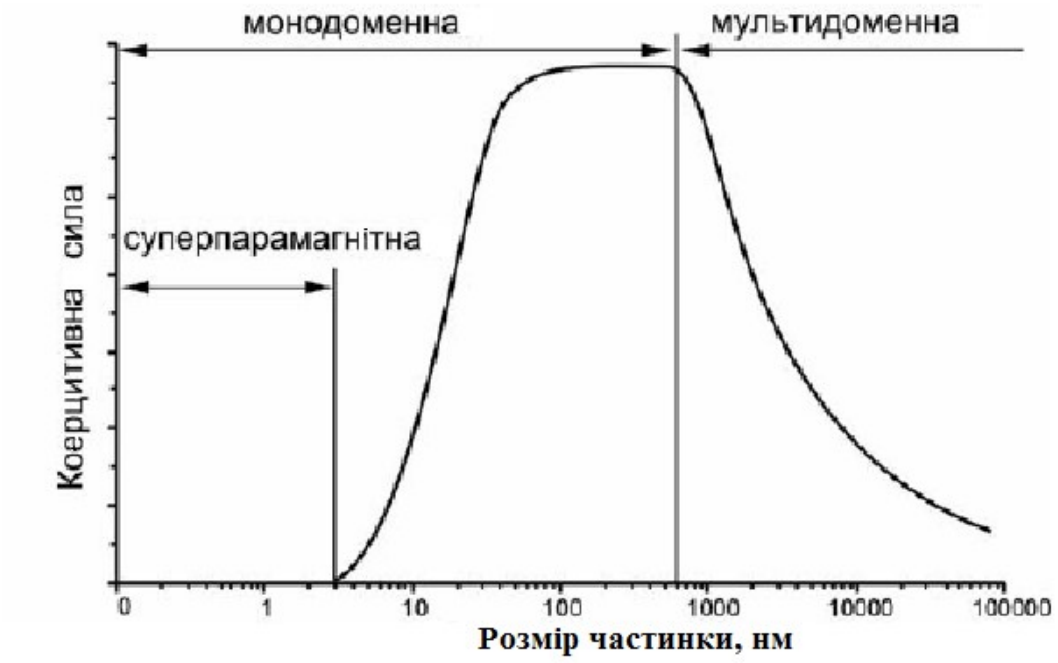


Рис. 5.7. Принципова залежність H_c від розміру частинки.

Спочатку, при зменшенні розмірів феромагнітної частинки від макроскопічних до мезоскопічних роль доменних границь в процесах перемагнічування зменшується і коерцитивна сила зростає. При досягненні розміру однодоменності (формула для критичного радіусу частинки наведена у розділі 5.3) спостерігається максимум коерцитивної сили. Але потім, при зменшенні діаметра до нанорозмірного зростає роль теплових флуктуацій, і H_c починає падати. Нарешті, коли частинка переходить у суперпарамагнітний стан, коерцитивна сила становиться рівною нулю, як і у класичних парамагнетиків.

5.5. Доменні стінки як нанорозмірні об’єкти.

У магнітовпорядкованих матеріалах, зокрема, у феромагнетиках та феримагнетиках в малих підмагнічуючих полях, або взагалі без зовнішнього підмагнічування має місце доменна структура. Відповідно, магнітні властивості багатодоменних матеріалів багато в чому визначаються динамікою доменних стінок, які можуть бути стінками Блоха та стінками Неєля.

Доменні стінки в феромагнетиках розділяють домени, в яких вектор намагніченості орієнтований по-різному. Найбільш простими є 180° доменні границі, які знаходяться між доменами з антипаралельної намагніченістю. Їх внутрішня будова є результатом конкуренції обмінної, спін-орбітальної та диполь-дипольної взаємодій. Найпростішою за структурою є *стінка Блоха*.

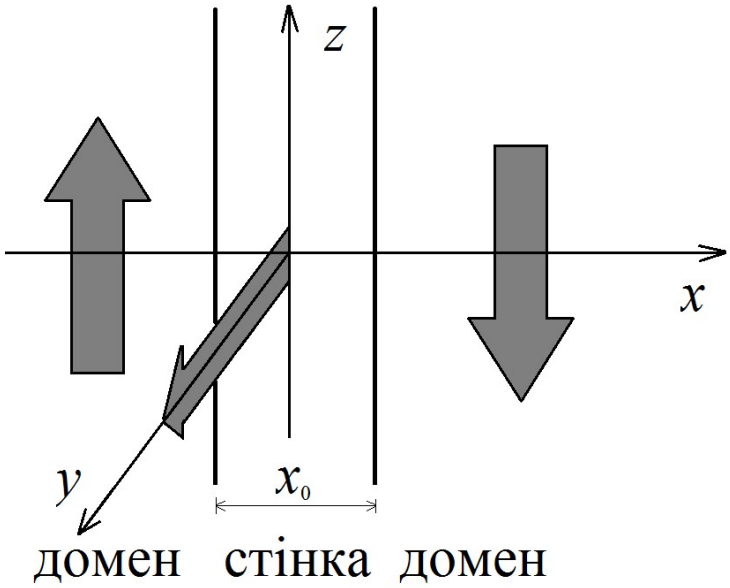


Рис. 5.8. Доменна стінка Блоха між двома протилежно намагніченими доменами.

Задача про поворот вектора намагніченості всередині доменної стінки була розглянута Ландау-Ліфшицем в 1935 р. Вони розрахували, що кут θ між вектором $\vec{M}$ та віссю z має задовольняти наступному рівнянню

$$A\frac{d^2\theta}{dx^2} - K\sin\theta\cos\theta = 0 \qquad (5.22)$$

Розв'язок (5.22), який задовольняє граничним умовам при $x \to \pm\infty$, має вигляд

$$\cos\theta = -th\sqrt{\frac{K}{A}}x = -th\frac{x}{l_K} \qquad (5.23)$$

де $l_K = \sqrt{\frac{A}{K}}$ - магнітокристалічна обмінна довжина. Товщина доменної границі визначається як інтервал, на якому вектор намагніченості здійснює майже повний поворот між двома граничними значеннями, і становить $x_0 = \pi l_K$.

Характер зміни вектора намагніченості у *стінці Неєля* показаний на Рис. 5.9. Як бачимо, в цьому випадку поворот відбувається в площині, в який лежать вектори намагніченості обох сусідніх доменів. Ширина стінки Неєля визначається виразом $x_0 = \pi l_{ex}$.

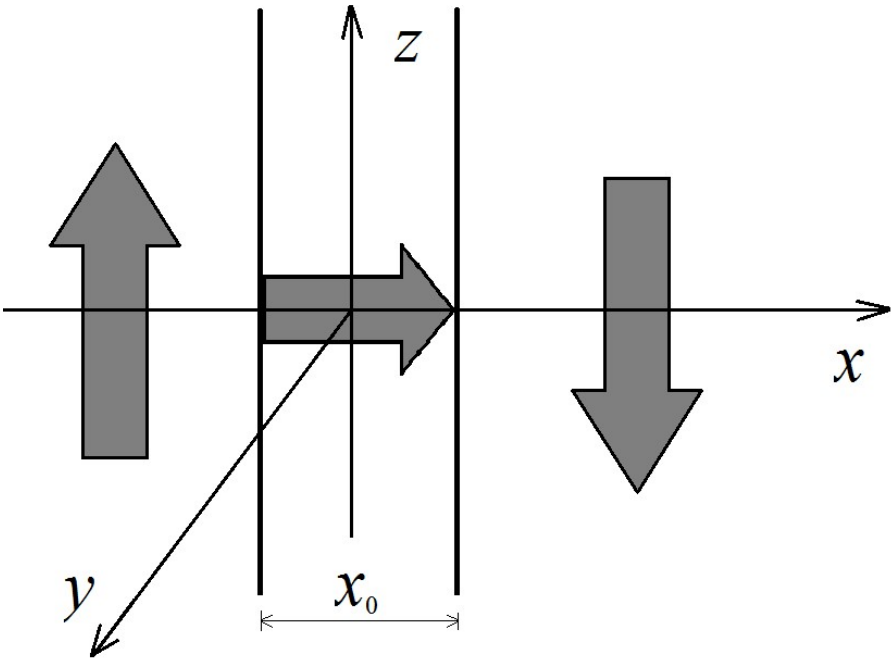
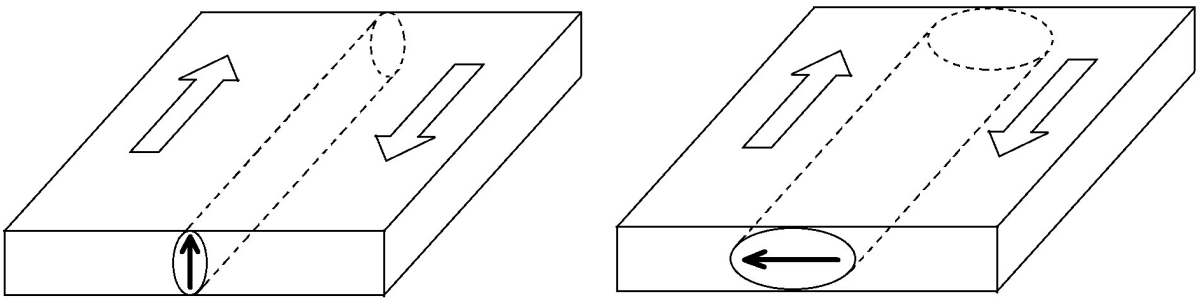


Рис. 5.9. Доменна стінка Неєля між двома протилежно намагніченими доменами.

В тонких плівках, коли кристалографічна «легка» вісь лежить у площині плівки, що може бути на плівках нанометрової товщини, доменні стінки мають наступний вигляд:



Стінка Блоха Стінка Неєля

Рис. 5.10. Доменні стінка Блоха та Неєля у тонких магнітних плівках.

З Рис. 5.10 видно, що для цієї ситуації намагніченість у стінці Блоха направлена перпендикулярно до поверхні плівки, а отже доменна стінка створить поблизу від себе диполь-дипольне магнітне поле (поле розсіювання), що збільшить енергію всієї структури. Натомість, у випадку стінки Неєля поле розсіювання майже відсутнє. Через це при зменшенні товщини плівки стінка Неєля стає більш вигідною енергетично. Тому при нанометрових товщинах плівок в них, як правило, спостерігаються саме доменні стінки типу Неєля.

5.7. Спінтроніка. Гігантський та тунельний магнітоопір.

Спінтроніка – напрям наноелектроніки, в якому для представлення і обробки інформації наряду із зарядом використовується спін електрона. Зауважте, що магноніка, яка вважається частиною спінтроніки, не передбачає використання заряду і базується тільки на переносі відхилення спінів.

В сучасній електроніці вже є компоненти, що працюють на основі явищ спінтроніки. Це головки зчитування для жорстких магнітних дисків та магнітна оперативна пам'ять MRAM (magnetic random access memory), в яких використовується ефект гігантського магнітоопору

Магнітоопір – ефект зміни електропровідності матеріалу при внесенні його в магнітне поле. Це явище давно відоме і пояснюється тим, що електрони провідності в магнітному полі під дією сили Лоренца рухаються по спіральних траєкторіях, що призводить до зменшення рухливості носіїв заряду. Зазвичай магнітоопір в металах спостерігається в сильних магнітних полях при низьких температурах, і величина цього ефекту є досить незначною.

В 1988 році був винайдений аналогічний, але набагато сильніший ефект в гетероструктурах, які складаються з нанорозмірних шарів магнітних і немагнітних металів (Co-Cu), які чергуються. Оскільки його величина була набагато більшою ніж для класичного магнітопору (до 100 % і вище), в назві ефекту з'явилася приставка «гігантський». Сутність ефекту пояснюється на Рис. 5.11 а,б).

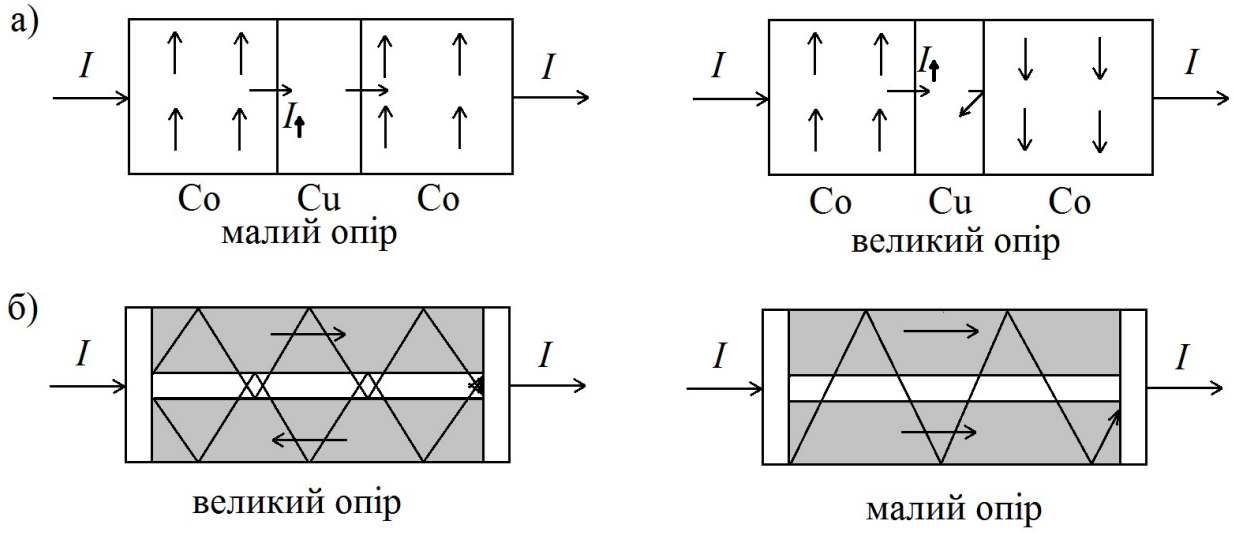


Рис. 5.11. Варіанти реалізації ефекту гігантського магнітоопору: а) перпендикулярний, б) паралельний.

Є два варіанти реалізації цього ефекту. В першому варіанті струм протікає перпендикулярно до шарів структури. При цьому неполяризовані (спочатку) спіни поляризуються в першому шарі у відповідності до напрямку його намагніченості і якщо другий шар (аналізатор) поляризований в тому ж напрямку що й у першого, опір структури малий, якщо ж другий шар поляризований в протилежному напрямку, то спін-поляризовані електрони частково відбиваються від границі розділу і опір буде великий.

У другому варіанті (Рис. 5.11.б) струм проходить вздовж шарів структури. Якщо їх намагніченості антипаралельні, то має місце сильне розсіювання носіїв заряду на поверхнях розділу і звужується канал для проходження струму, тому загальний опір зростає. Якщо намагніченості паралельні, то ці фактори не проявляються і опір буде суттєво меншим. Другий варіант частіше використовується на практиці, бо в першому випадку абсолютне значення опору нанометрових шарів є дуже малим.

Незалежно від того, який варіант реалізовується, при використанні вказаних структур виникає можливість сильно змінювати величину їх опору шляхом переключення намагніченості одного із шарів зовнішнім магнітним полем. Саме на цьому принципі і базуються дія зчитуючих голівок магнітних дисків. Натомість, у оперативній пам’яті MRAM саме значення опору структури (великий чи малий) безпосередньо використовується для запису одного біту інформації. Оскільки стан намагніченості кожної комірки зберігається з часом, така пам’ять (на відміну від напівпровідникової RAM) є енергонезалежною.

Якщо в гетероструктурі (рис 5.11.а) замість міді, яка є провідником, між двома феромагнетиками розташовується нанометровий шар діелектрика (Al_2O_3) чи напівпровідника, то виникає ефект спін-залежного тунелювання електронів – тунельний магнітоопір. Ефект пояснюється тим, що електрони ефективно тунелюють через бар’єр, створюючи струм з лівого феромагнетика в правий, лише якщо їх намагніченості паралельні. Коли ж вони антипаралельні, то ймовірність тунелювання електронів різко зменшується, як наслідок, зменшується струм через структуру, тобто, значно збільшується опір. Зміна опору складає ~ 30% при кімнатній температурі, що дозволяє використовувати даний ефект у структурах в реальних приладах. На відміну від гігантського магнітоопору, тунельний можливий лише у перпендикулярній конфігурації, що накладає певні практичні обмеження.

Список використаної літератури

Feynman R. P., "There's plenty of room at the bottom", Journal of Microelectromechanical Systems, vol. 1, no. 1, pp. 60-66, March 1992.

Moore G. E. "Cramming more components onto integrated circuits", Electronics, vol. 38, no. 8, April 19, 1965, pp.114 -117.

Федорченко А.М. Вступ до курсу статистичної фізики та термодинаміки. – Київ: Вища школа, 1973. – 188 с.

Taniguchi N. On the Basic Concept of «Nano-Technology», Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, Part II., 1974, pp.18-23.

Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Bar'yakhtar V., Ivanov B. Modern magnetism. — Moscow: Nauka, 1986. – 176 p.

Eric Drexler K. Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. – N.Y. : Anchor Press/Doubleday, 1986. – 298 p.

Eigler D. M., Schweizer E. K., “Positioning single atoms with a scanning tunnelingmicroscope”, Nature, vol. 344, pp. 524-526, Apr. 1990.

Weissmüller J., Michels A., Barker J. G., Wiedenmann A., Erb U. and Shull R. D. "Analysis of the small-angle neutron scattering of nanocrystalline ferromagnets using a micromagnetics model", Phys. Rev. B 63, 214414, May 2001.

Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 456 с. ISBN 978-5-9221-1120-1.

Abo G. S., Hong Y., Park J., Lee J., Lee W. and Choi B., "Definition of Magnetic Exchange Length," IEEE Transactions on Magnetics, vol. 49, no. 8, pp. 4937-4939, Aug. 2013.

Поплавко Ю. М., Борисов О. В., Голубєва І. П., Діденко Ю. В. Магнетики в електроніці. Навчальний посібник – К.: НТУУ «КПІ», 2014. – 366 с.

Навчальне видання

Зависляк *Ігор Володимирович*
Попов *Максим Олександрович*
Чумак *Григорій Леонідович*

Основи нанофізики та нанотехнологій

Навчально-методичний посібник до лекційного курсу
для студентів факультету радіофізики, електроніки
та комп'ютерних систем

Підписано до друку _____. Формат 60x80[16].
Гарнітура Times. Папір офсетний. Друк офсетний.
Наклад 30 примірників. Ум. друк. арк. 2.
Видавнича лабораторія Навчально-наукового інституту високих технологій
Київського національного університету імені Тараса Шевченка

2022