

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

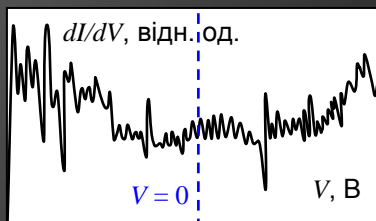
Радіофізичний факультет

А.М. ГОРЯЧКО, С.П. КУЛИК, О.В. ПРОКОПЕНКО

# ОСНОВИ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ ТА СПЕКТРОСКОПІЇ

## ЧАСТИНА 2

Навчальний посібник



Київ – 2012

**Київський національний університет імені Тараса Шевченка**

**Радіофізичний факультет**

**А.М. ГОРЯЧКО, С.П. КУЛИК, О.В. ПРОКОПЕНКО**

# **ОСНОВИ СКАНУЮЧОЇ ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ ТА СПЕКТРОСКОПІЇ**

## **ЧАСТИНА 2**

**за редакцією доцентів С. П. Кулика та О. В. Прокопенка**

**Навчальний посібник**

**Київ – 2012**

УДК 535.33, 539.2  
ББК 22.344:338я73

Рецензенти:  
к-т фіз.-мат. наук, проф. П. В. Мельник  
д-р фіз.-мат. наук, проф. В. А. Скришевський

*Рекомендовано до друку Вченою радою радіофізичного  
факультету Київського національного університету імені  
Тараса Шевченка (протокол № 4 від 12 листопада 2012 року)*

**Горячко А. М., Кулик С. П., Прокопенко О. В.** Основи скануючої зондової мікроскопії та спектроскопії (Частина 2): Навчальний посібник / за ред. С.П. Кулика та О.В. Прокопенка. – К.: Радіофізичний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка, 2012. – 170 с.

Навчальний посібник відповідає університетській програмі курсу «Скануюча тунельна мікроскопія та спектроскопія», а також може бути корисним при вивченні курсів «Мікро- та наноелектроніка», «Фізичні основи нанотехнологій», «Сучасні методи діагностики поверхні», «Діагностика поверхні», «Атомна фізика».

У навчальному посібнику викладено фізичні основи методів скануючої тунельної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії та скануючої тунельної спектроскопії. Теоретичний матеріал проілюстровано результатами експериментальних досліджень та прикладами розв'язання задач. У посібнику також розглянуті питання, пов'язані з особливостями практичної роботи на сучасному експериментальному обладнанні, яке дозволяє використовувати зазначені методики досліджень.

Для студентів, що вивчають курс «Скануюча тунельна мікроскопія та спектроскопія» та інші схожі за тематикою курси з напрямку «нанофізика та наноелектроніка», аспірантів та молодих науковців.

© Горячко А. М., Кулик С. П.,  
Прокопенко О. В., 2012

## ЗМІСТ

Передмова .....	4
Основні позначення .....	7
<b>Розділ 1. Деякі відомості з атомної фізики .....</b>	<b>11</b>
1.1. Молекулярні сили .....	11
1.2. Молекулярні спектри .....	25
1.3. Елементи фізики твердого тіла .....	28
<b>Розділ 2. Атомно-силова мікроскопія .....</b>	<b>48</b>
2.1. Сили, що діють між вістрям АСМ та зразком ....	49
2.2. Основні принципи роботи АСМ .....	58
<b>Розділ 3. Скануюча тунельна спектроскопія .....</b>	<b>88</b>
3.1. Непружне тунелювання електронів .....	88
3.2. Тунельна спектроскопія .....	98
<b>Розділ 4. Типові задачі та запитання .....</b>	<b>109</b>
<b>Завдання для самостійної роботи .....</b>	<b>155</b>
<b>Додатки .....</b>	<b>157</b>
<b>Список літератури .....</b>	<b>166</b>

*Фізик намагається зробити  
складні речі простими*

*Л. Д. Ландау*

## ПЕРЕДМОВА

Сучасна фізика – це фізика квантова. Це фізика, що вивчає об'єкти, властивості, закони руху та взаємоперетворень яких описуються мовою квантової механіки. Однак у макроскопічних системах квантові ефекти, як правило, не спостерігаються. Існує досить невелика кількість виключень з цього правила, наприклад, ефекти Джозефсона [19, 24]. У той же час у світі об'єктів атомного та субатомного масштабів квантові властивості речовини проявляються найбільш яскраво. Це, з одного боку, стимулює фізиків до вивчення цієї, поки що недостатньо дослідженої області природи, а з іншого боку – вимагає від дослідників належної кваліфікації та наявності складного експериментального обладнання.

Книга, яку ви тримаєте у руках, стосується переважно однієї галузі сучасної фізики – *нанofізики* – тобто фізики об'єктів нанометрового розміру ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). У книзі також частково порушуються питання, важливі для створення приладів *нанoeлектроніки* – галузі електроніки, де вивчаються, розробляються та використовуються електронні прилади з характерними розмірами у декілька нанометрів.

Основну увагу у книзі зосереджено на вивченні експериментальних методів дослідження електронних властивостей окремих атомів та їх сукупностей на поверхнях твердих тіл, а саме – на так званій *скануючій зондовій мікроскопії та спектроскопії* таких систем.

Навчальний посібник побудовано за принципом «від простого – до складного». З початку у ньому викладається матеріал, більша частина якого знайома студентам з курсів «Квантова механіка» та «Атомна фізика». Далі цей матері-

ал поступово ускладнюється і викладається на більш високому рівні, враховуючи специфіку тематики навчального посібника. Автори сподіваються, що такий підхід до викладення матеріалу дозволить студентам за необхідності самостійно опанувати навчальний матеріал, полегшити його сприйняття.

На сьогоднішній день у вітчизняній літературі обмаль навчально-методичних посібників та підручників з нанофізики та наноелектроніки. Наприклад, відомий підручник «Фізичні основи мікро- та наноелектроніки» М. Г. Находкіна, Д. І. Шекі [4] охоплює широке коло питань, пов'язаних з наноелектронікою, але практично не торкається питань експериментальної нанофізики, методик експериментальних досліджень поверхонь твердих тіл. Це створює певний «потенціальний бар'єр» на шляху обдарованої молоді, що прагне працювати у галузі нанофізики та наноелектроніки. Автори сподіваються, що даний навчальний посібник зможе хоча б частково компенсувати брак відповідної навчально-методичної літератури.

Посібник складено на основі матеріалів, що викладаються у лекційному курсі «Тунельна мікроскопія та спектроскопія» (С. П. Кулик), розглядаються на семінарських заняттях з курсу «Атомна фізика» (О. В. Прокопенко) та використовуються під час лабораторних робіт з курсів «Лабораторія з мікро- та наноелектроніки», «Прикладна фізика» (А. М. Горячко, С. П. Кулик), які проводяться авторами на радіофізичному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка протягом багатьох років.

Друга частина навчального посібника включає у себе чотири розділи та додатки. У перших трьох розділах викладаються короткі теоретичні відомості, наводяться методичні вказівки та поради до розв'язування типових задач та до проведення реальних експериментальних досліджень. В останньому четвертому розділі навчального посібника приведені розв'язки типових задач, що стосуються тематики посібника, а також характерні актуальні запитан-

ня разом з відповідями. Посібник також містить завдання для самостійної роботи студентів.

Навчальний посібник розраховано на студентів, що вивчають курс «Скануюча тунельна мікроскопія та спектроскопія» та інші, схожі за тематикою, курси з напрямку «нанофізика та наноелектроніка», аспірантів та молодих науковців. Він також може бути корисним при вивченні курсів «Мікро- та наноелектроніка», «Фізичні основи нанотехнологій», «Сучасні методи діагностики поверхні», «Діагностика поверхні» та «Атомна фізика».

Автори щиро вдячні співробітникам кафедри нанофізики та наноелектроніки радіофізичного факультету Прокопенко Людмилі Євгенівні та Ніколайчик Аллі Едуардівні за допомогу в оформленні книги. Автори вважають своїм приємним обов'язком висловити подяку рецензентам навчального посібника – професорам Павлу Вікентійовичу Мельнику та Валерію Антоновичу Скришевському за уважне та об'єктивне рецензування, а також академіку НАН України Миколі Григоровичу Находкіну та завідувачу кафедри нанофізики та наноелектроніки Ігорю Пилиповичу Ковалю за їх підтримку під час роботи над книгою. Автори також вдячні професору Івану Миколайовичу Яковкіну за висловлені ним зауваження та побажання, врахування яких дозволило покращити навчальний посібник. Нарешті, автори були б раді почути критичні зауваження та побажання читачів, врахування яких, без сумніву, дозволить створити новий, кращий варіант книги. У разі виникнення таких побажань просимо надсилати їх на електронну поштову скриньку Прокопенка О.В. [ovp@univ.kiev.ua](mailto:ovp@univ.kiev.ua).

## ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

Усі фізичні величини записані у Міжнародній системі одиниць СІ. Вектори позначаються стрілкою над величиною. Середні значення величин позначаються гострими дужками навколо величини, наприклад,  $\langle n \rangle$ .

Оскільки ввести унікальні та зручні позначення для усіх величин, що зустрічаються у книзі, неможливо, у кожному розділі за необхідності вводяться додаткові специфічні позначення. Нижче наводиться список основних позначень та скорочень, які використовуються в усій книзі.

$a$	– стала кристалічної ґратки
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$	– трансляційні вектори ґратки
$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$	– трансляційні вектори оберненої ґратки
$c$	– швидкість світла у вакуумі
$d$	– відстань між кристалічними площинами, довжина диполя
$D$	– прозорість потенціального бар'єра
$e \approx 2,72$	– основа натуральних логарифмів
$e$	– елементарний електричний заряд
$E$	– енергія
$\vec{E}$	– напруженість електричного поля
$E_C$	– енергія електрона біля дна зони провідності
$E_D$	– енергія дисоціації молекули
$E_F$	– енергія Фермі
$E_G$	– ширина забороненої зони
$E_K$	– кінетична енергія
$E_v$	– енергія коливань молекули
$E_V$	– енергія електрона біля стелі валентної зони
$E_W$	– робота виходу електрона з речовини
$E_\mu$	– хімічний потенціал
$f_{BE}$	– функція розподілу Бозе–Ейнштейна



$f_{FD}$	– функція розподілу Фермі–Дірака
$g_{\partial}$	– густина станів дірок
$g_e$	– густина електронних станів
$h$	– стала Планка
$h_1, h_2, h_3$	– індекси Міллера
$\hbar$	– зведена стала Планка, $\hbar = h / 2\pi$
$\hat{H}$	– оператор Гамільтона
$i = \sqrt{-1}$	– уявна одиниця
$I$	– електричний струм
$\vec{j}$	– густина струму
$J$	– інтенсивність
$\vec{\kappa}$	– хвильовий вектор
$\vec{\kappa}_B$	– хвильовий вектор хвилі де Бройля
$k_B$	– стала Больцмана
$l$	– ширина потенціальної ями, потенціального бар'єра
$L$	– відстань між вістрям скануючого тунельного мікроскопа та зразком
$m$	– маса
$m_0$	– нерелятивістська маса частинки
$m_{\partial}^*$	– ефективна маса дірки
$m_e$	– нерелятивістська маса електрона
$m_e^*$	– ефективна маса електрона
$M$	– матричний елемент
$n_{\partial}$	– концентрація дірок
$n_e$	– концентрація електронів
$\vec{p}$	– імпульс
$P$	– ймовірність
$\vec{P}$	– дипольний момент
$q$	– електричний заряд
$Q$	– добротність коливальної системи, кулонівський інтеграл

$R$	— між'ядерна відстань, відстань між іонами, молекулами
$R_0$	— рівноважна між'ядерна відстань
$\text{Re}\{x\}$	— дійсна частина від $x$
$t$	— час
$T$	— температура
$U$	— потенціальна енергія
$v$	— швидкість, коливальне квантове число
$v_{gp}$	— групова швидкість
$v_{\phi}$	— фазова швидкість
$V$	— електрична напруга
$\mathcal{V}$	— об'єм
$x_a$	— коефіцієнт ангармонічності коливань
$z_g$	— координата вістря СТМ вздовж нормалі до поверхні зразка
$z_n$	— висота точки поверхні зразка
$Z$	— номер хімічного елемента у таблиці Менделєєва
$\alpha$	— поляризованість молекули (атома)
$\alpha_M$	— стала Маделунга
$\delta$	— нормований коефіцієнт дисипації
$\delta(x)$	— дельта-функція
$\varepsilon_0$	— електрична стала
$\eta$	— показник заломлення
$\Phi$	— кут
$\Phi$	— електричний потенціал
$\kappa$	— коефіцієнт квазіпружної сили (силова константа)
$\lambda$	— довжина хвилі
$\lambda_B$	— довжина хвилі де Бройля
$\mu$	— зведена маса
$\vec{\mu}$	— магнітний момент
$\mu_0$	— магнітна стала

$\nu$	– частота
$\xi$	– глибина проникнення частинки у потенціальний бар'єр
$\theta$	– кут
$\sigma$	– переріз розсіювання
$\chi$	– коефіцієнт дисипації
$\Psi$	– хвильова функція
$\omega$	– циклічна частота
$\omega_0$	– власна циклічна частота коливальної системи
$\varpi$	– циклічна частота зовнішньої сили
$\Omega$	– тілесний кут
АСМ	– атомний силовий мікроскоп, атомно-силова мікроскопія
АЧХ	– амплітудно-частотна характеристика
ВАХ	– вольт-амперна характеристика
МСМ	– магнітно-силова мікроскопія
СКМ	– скануюча кельвінівська мікроскопія
СТМ	– скануючий тунельний мікроскоп, скануюча тунельна мікроскопія
СТС	– скануюча тунельна спектроскопія
ТС	– тунельний спектр

# **Розділ 1.**

## **Деякі відомості з атомної фізики**

---

В основі атомно-силової мікроскопії лежить явище взаємодії кантілевера<sup>1</sup> атомно-силового мікроскопа (АСМ) з атомами або молекулами досліджуваного зразка. Вимірюючи силу цієї взаємодії, можна одержати інформацію про властивості поверхні зразка.

Залежно від природи сил, що діють між вістрям АСМ та поверхнею зразка, розрізняють декілька різновидів методики атомно-силової мікроскопії. Необхідною передумовою для опанування цих методик (див. розділ 2) є розуміння читачем основ фізики атомів і молекул, фізики магнітних взаємодій (магнітно-силова мікроскопія) та фізики твердого тіла. Деякі відомості з фізики твердого тіла та фізики молекул також необхідні для опанування методики скануючої тунельної спектроскопії, викладеної у третьому розділі книги.

Враховуючи це, нижче наводяться стислі відомості з усіх зазначених питань в обсязі достатньому для розуміння матеріалу наступних розділів навчального посібника.

### **1.1. МОЛЕКУЛЯРНІ СИЛИ**

Дослідження атомних спектрів переконливо довели, що всі їх характерні риси (дискретність, тонка структура спектрів тощо) можна пояснити виходячи з особливостей будови електронної оболонки та електронних станів атома [10, 13, 15–16, 20, 25–26]. Разом з тим, властивості молекул, тобто утворень з двох або більше атомів, є значно склад-

---

<sup>1</sup> Від англ. cantilever – консоль, пружна балка, кантілевер.

нішими, оскільки обумовлені не тільки властивостями електронних оболонок та електронних станів окремих атомів, але й властивостями сукупності атомів в цілому – особливостями їх взаємодії між собою.

В основі хімічного зв'язку, тобто взаємодії між атомами та молекулами, що призводить до утворення більш складних структур, важливу роль відіграють електрони зовнішніх атомних оболонок, у той час як електрони внутрішніх оболонок практично не впливають на утворення хімічних зв'язків. Електрони зовнішніх атомних оболонок (так звані валентні електрони) достатньо віддалені від ядра атома, а тому їх характерна енергія є достатньо малою. Навіть за слабого зовнішнього впливу, ці електрони можуть змінювати свій стан, що може проявлятися як відрив електрона від атома з утворенням іона, або як деформація зовнішніх електронних оболонок атома. Відповідно, у першому випадку може мати місце так званий *іонний* або *гетерополярний зв'язок*, а при деформації зовнішніх електронних оболонок атомів стає можливим *гомеополярний* або *ковалентний* тип хімічного зв'язку. Насправді така класифікація є досить спрощеною, оскільки у реальних молекулах часто густо спостерігаються обидва цих типи зв'язку одночасно.

Окрім іонних або ковалентних сил, що призводять до утворення молекул, між молекулами існують більш слабші сили, так звані *сили Ван-дер-Ваальса*. Саме ці сили найбільш суттєві при розгляді взаємодії кантілевера АСМ з досліджуванним зразком.

Наприкінці зауважимо, що, теорія молекулярних сил є достатньо складною. Враховуючи це, матеріал даного розділу викладається на напів'якісному рівні, якого має бути достатньо для розуміння матеріалу інших, більш спеціалізованих розділів навчального посібника. За необхідності, зацікавлений читач може звернутись за більш детальною інформацією про молекулярні сили до відомих навчальних видань [10, 13, 15–18, 22] або до наукових монографій [9, 11, 21].

## Іонний зв'язок

У молекулах з іонним зв'язком зовнішні (валентні) електрони одного з атомів при взаємодії переходять до іншого атома<sup>1</sup>, що призводить до утворення системи двох взаємодіючих іонів з електричними зарядами різного знаку.

Енергія такої системи двох іонів у першому наближенні, коли іони розглядаються як точкові електричні заряди з величинами  $+e$  та  $-e$  (будемо розглядати найпростіший випадок, коли від атома відривається лише один електрон), є енергією електростатичної взаємодії:

$$U_E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}, \quad (1.1.1)$$

де  $e$  – елементарний електричний заряд,  $R$  – відстань між іонами,  $\epsilon_0$  – електрична стала. Наведена формула коректно описує взаємодію між іонами тільки тоді, коли відстань між ними  $R$  суттєво (на порядок і більше) перевищує розміри іонів, що очевидно не справджується в іонних молекулах, де іони розташовані на близькій відстані один від одного. На таких малих відстанях іони вже не можна вважати точковими електричними зарядами, що призводить до необхідності введення відповідних поправок до енергії  $U_E$ .

Сумарну енергію взаємодії двох близько розташованих іонів  $U$  можна записати у вигляді:

$$U = U_E + U_D + U_{UD} + U_{DD} + U_B, \quad (1.1.2)$$

де  $U_D$  – енергія дипольного моменту одного іона в електричному полі іншого іона,  $U_{UD}$  – енергія необхідна для утворення електричних диполів,  $U_{DD}$  – енергія диполь-дипольної взаємодії,  $U_B$  – енергія сил відштовхування, що

---

<sup>1</sup> Для спрощення далі будемо розглядати тільки випадок найпростішої двохатомної молекули.

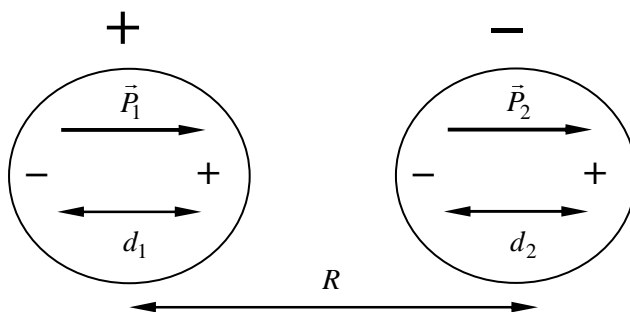
діють на дуже малих відстанях між іонами.

Розглянемо усі ці поправки до енергії більш детально.

На малих відстанях між іонами стає помітною взаємодія між ядром одного іона та електронною оболонкою іншого іона, що призводить до деформації електронних оболонок іонів (рис. 1.1.1). Електронні хмари та ядра іонів зміщуються у просторі<sup>1</sup>, що призводить до появи додаткової взаємної поляризації іонів. У результаті зміщення електричних зарядів у кожного іона виникає індукований іншим іоном середній дипольний момент

$$\vec{P}_{1,2} = e\vec{d}_{1,2} = \epsilon_0\alpha_{1,2}\vec{E}_{2,1}, \quad (1.1.3)$$

де індекси 1 та 2 відповідають першому або другому іону,  $d_{1,2} = |\vec{d}_{1,2}|$  – довжина диполя, тобто відстань на яку змістилась електронна хмара по відношенню до ядра іона (див. рис. 1.1.1),  $\alpha_{1,2}$  – поляризовність, що характеризує деформаційні властивості електронної оболонки іона,  $\vec{E}_{1,2}$  – напруженість електричного поля іона, що призвела до появи дипольного моменту у іншого іона.



**Рис. 1.1.1. Схематичне зображення двох іонів різного знаку, що розташовані на відстані  $R$  один від одного.**

<sup>1</sup> Треба пам'ятати, що ядра іонів набагато важчі за електрони, а отже зміщуються в просторі на значно менші відстані, тому часто цим рухом ядер нехтують.

Взаємодія дипольного моменту одного з іонів із сумарним електричним зарядом іншого іона описується виразом  $-eP_{1,2} / 4\pi\epsilon_0 R^2$ . Отже поправку до енергії  $U_D$  можна записати у вигляді:

$$U_D = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{R^2} (P_1 + P_2), \quad (1.1.4)$$

де  $P_1$  та  $P_2$  – відповідно дипольні моменти першого та другого іонів.

Енергію  $U_{UD}$ , необхідну для утворення диполів, можна розрахувати як роботу, що витрачається на зміщення електричних зарядів у просторі, що дозволяє одержати наступний вираз:

$$U_{UD} = \frac{1}{2\epsilon_0} \left( \frac{P_1^2}{\alpha_1} + \frac{P_2^2}{\alpha_2} \right). \quad (1.1.5)$$

Енергія диполь-дипольної взаємодії  $U_{DD}$  описується класичною формулою для двох паралельно орієнтованих взаємодіючих електричних диполів<sup>1</sup>:

$$U_{DD} = -\frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{P_1 P_2}{R^3}. \quad (1.1.6)$$

Якби між іонами діяли лише сили притягання, система двох іонів була б нестійкою і з часом обидва іони злились би в одне ціле. Цього однак не відбувається, оскільки на дуже малих відстанях між іонами електронні оболонки іонів починають сильно перекриватись, що призводить до появи сил відштовхування з характерною енергією

$$U_B = \frac{B}{R^n}, \quad (1.1.7)$$

де  $B$  та  $n$  – сталі величини для певної молекули, що визначаються емпірично або з експерименту. Зауважимо, що

---

<sup>1</sup> За умови, що напрямки дипольних моментів молекул паралельні, енергія системи буде мінімальною, що впливає з більш загального виразу (1.1.16).



при строгому теоретичному аналізі стала  $B$  виявляється пропорційною до обмінних інтегралів для заповнених електронних оболонок іонів.

Фізичною причиною появи сил відштовхування є наявність принципу Паулі, який забороняє двом електронам знаходитись в одному стані в одній точці простору, що призводить до «виштовхування» електронів, що належать електронній хмарі одного іону, з області простору, яку займає електронна хмара іншого іону<sup>1</sup>.

Враховуючи вищесказане, енергію зв'язку іонної молекули у першому наближенні, коли  $U(r) = U_E(r) + U_B(r)$ , тобто коли враховуються лише сили електростатичної взаємодії та сили відштовхування, можна записати як

$$U_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (1.1.8)$$

де  $R_0$  – рівноважна відстань між іонами у молекулі (див. задачу 4.1). Підставляючи у цю формулу величини  $r_0$  та  $n$ , визначені з експериментальних даних, можна одержати значення енергії зв'язку молекули з точністю 5–15%.

### Ковалентний зв'язок

На відміну від іонних молекул, усі властивості яких можна якісно (хоча й не дуже точно) пояснити у межах напівкласичної теорії, природу ковалентного зв'язку можна з'ясувати лише спираючись на закони квантової механіки.

У ковалентних молекулах, найпростішою з яких є молекула водню  $H_2$ , хімічний зв'язок виникає не за рахунок об-

---

<sup>1</sup> Треба пам'ятати, що формально електронна хмара займає увесь простір, оскільки густина ймовірності знайти електрон в будь-якій точці простору відмінна від нуля. Разом з тим, ця густина ймовірності швидко спадає за експоненціальним законом при віддаленні від ядра атома, а тому електронну хмару можна умовно вважати достатньо локалізованою у просторі.

міну валентними електронами, як це відбувається в іонних молекулах, а за рахунок так званої *обмінної взаємодії*.

При зближенні атомів, що згодом утворюють ковалентну молекулу, хвильові функції їх електронних хмар починають перекриватись і на певних достатньо малих відстанях між атомами стає можливою ситуація, коли електрон, що належав першому атому займає місце електрона у електронній хмарі іншого атома і навпаки<sup>1</sup>. Внаслідок такої взаємодії частина електронів (або всі для молекули  $H_2$ ) стають спільними, колективізованими і нібито належать одночасно обома атомам, за рахунок чого між атомами виникає ефективний зв'язок, що й призводить до утворення ковалентної молекули.

Розглянемо більш детально особливості ковалентного зв'язку на прикладі молекули  $H_2$ . Відразу зазначимо, що для спрощення будемо розглядати тільки рух електронів, нехтуючи рухом ядер атомів (вони значно важчі за електрони, а тому рухаються значно повільніше).

Рівняння Шредінгера для молекули водню має вигляд

$$\sum_{i=1}^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \Psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - U) \Psi = 0, \quad (1.1.9)$$

де  $i = \{1, 2\}$  – індекс, що відповідає першому або другому атому,  $\Psi$  та  $E$  – хвильова функція та повна енергія системи,  $m_e$  – маса електрона, а  $U$  – потенціальна енергія молекули, що є сумою трьох доданків

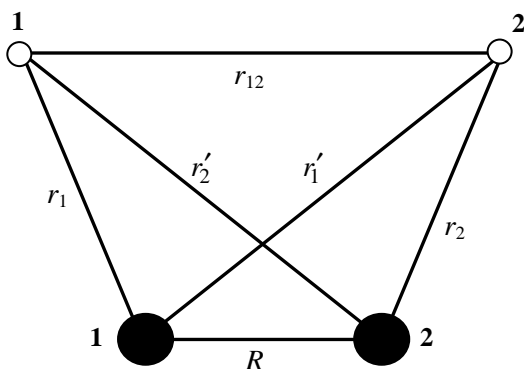
$$U = U_1 + U_2 + U', \quad (1.1.10)$$

де  $U_1 = -e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_1^2$  – енергія першого електрона в електричному полі ядра першого атома,  $U_2 = -e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_2^2$  – енергія другого електрона в електричному полі ядра другого

---

<sup>1</sup> Це є граничним випадком, який можливий за умови достатньо сильної взаємодії. Більш часто спостерігається ситуація, коли за рахунок зближення електронних хмар, рух електронів у цих хмарах стає частково корельованим, що можна уявити собі як слабкий зв'язок між хвильовими функціями електронних хмар взаємодіючих атомів.

атома,  $r_1$  та  $r_2$  – відстань між електронами та відповідними ядрами атомів,  $U' = -(1/4\pi\epsilon_0)e^2(1/r_1' + 1/r_2' - 1/r_{12} - 1/R)$  – енергія «перехресної» взаємодії електрона 2 з ядром атома 1, електрона 1 з ядром атома 2, енергія взаємодії між електронами 1 та 2 та між ядрами атомів (рис. 1.1.2).



**Рис. 1.1.2.** Схематична діаграма просторового розташування електронів (незафарбовані кола) та ядер атомів водню (зафарбовані кола) у молекулі  $H_2$ .

Енергія зв'язку ковалентної молекули, що дорівнює повній енергії молекули  $E$ , може приймати лише дискретні значення, що відповідають стійким станам системи. Знаходження цих станів та енергій, які їм відповідають, є складною квантово-механічною задачею, яка, строго кажучи, може бути розв'язана лише наближено. Приклад розв'язку такої задачі для визначення основного стану молекули  $H_2$ , якому відповідає мінімальна енергія  $E_0$ , наведено нижче – див. задачу 4.2. Далі зосередимось лише на якісному аналізі найбільш важливих властивостей ковалентного зв'язку.

Двом найнижчим станам молекули водню відповідають дві хвильові функції: симетрична  $\Psi_+$  та антисиметрична  $\Psi_-$ . Перша не змінюється при перестановці місцями електронів 1 та 2 (див. рис. 1.1.2), а інша – змінює свій знак.

Функція  $\Psi_+$  відповідає стану з антипаралельно орієнтованими спінами електронів ( $\uparrow\downarrow$ , сумарний spin  $S=0$ , синглетний стан), а функція  $\Psi_-$  відповідає стану з паралельно орієнтованими спінами електронів ( $\uparrow\uparrow$  або  $\downarrow\downarrow$ , сумарний spin  $S=\pm 1$ , триплетний стан). Енергії  $E_+$  та  $E_-$ , що відповідають цим хвильовим функціям виявляються різними. Для симетричної хвильової функції  $\Psi_+$  енергія дорівнює

$$E_+ = 2E_{00} + \frac{Q + \Upsilon}{1 + \Theta^2}, \quad (1.1.11)$$

а для антисиметричної хвильової функції  $\Psi_-$ :

$$E_- = 2E_{00} + \frac{Q - \Upsilon}{1 - \Theta^2}, \quad (1.1.12)$$

де  $E_{00}$  – енергія атома водню в основному 1s-стані,

$$Q = \iint \Psi_1^2(1) U \Psi_2^2(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.1.13)$$

– кулонівський інтеграл, що характеризує кулонівську взаємодію електронів та ядер,

$$\Upsilon = \iint \Psi_1(1) \Psi_2(1) U \Psi_1(2) \Psi_2(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.1.14)$$

– так званий обмінний інтеграл, що характеризує перекриття електронних хмар і не має наочної інтерпретації у класичній фізиці,

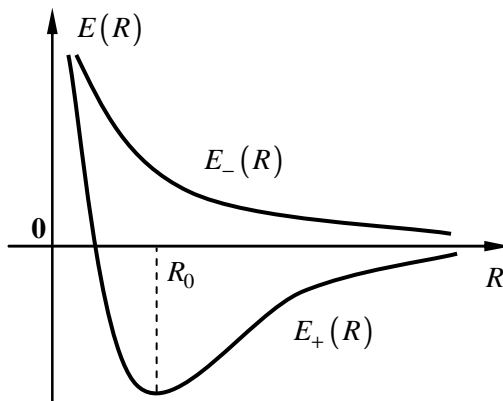
$$\Theta = \int \Psi_1(1) \Psi_2(1) d\mathbf{r}_1 = \int \Psi_2(2) \Psi_2(2) d\mathbf{r}_2 \quad (1.1.15)$$

– інтеграл перекриття. Функції  $\Psi_1(1)$  та  $\Psi_1(2)$ , що входять у вирази (1.1.13)–(1.1.15), – це хвильові функції першого атома, до складу якого входить електрон 1 або електрон 2. Відповідно функції  $\Psi_2(1)$  та  $\Psi_2(2)$  – це хвильові функції другого атома з електроном 1 або 2.

На рівноважній відстані між ядрами атомів – так званий рівноважний між'ядерний відстані  $R_0$  – обидві величини  $Q$  та  $\Upsilon$  є від'ємними, а величина  $\Theta$  є додатною і рівною 0,56 [10]. За абсолютним значенням  $|\Upsilon| > |\Theta|$ .

Залежність енергії зв'язку молекули від між'ядерної від-

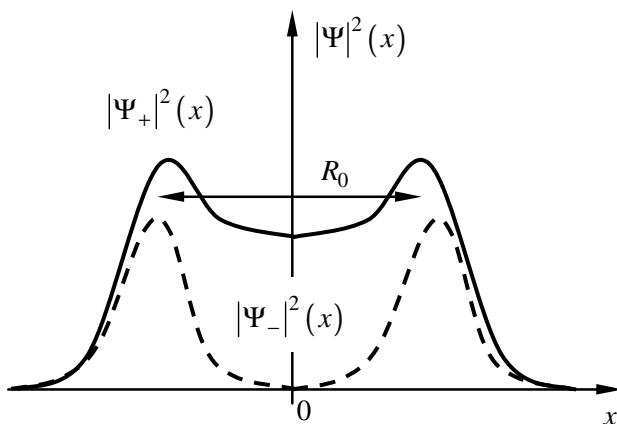
стані  $R$  є різною для симетричного (функція  $\Psi_+$ ) та антисиметричного (функція  $\Psi_-$ ) станів (рис. 1.1.3). Залежність  $E_-(R)$ , яка відповідає антисиметричному, триплетному стану, характеризує відштовхування атомів на довільній відстані  $R$ . У той же час крива  $E_+(R)$  для симетричного стану є немонотонною. Вона має мінімум при  $R = R_0$ . При  $R > R_0$  переважають сили притягання, а при  $R < R_0$  – сили відштовхування.



**Рис. 1.1.3.** Графічне зображення типової залежності енергії молекули  $E(R)$  від між'ядерної відстані  $R$  для антисиметричного ( $E_-(R)$ ) та симетричного ( $E_+(R)$ ) станів.

Наявність мінімуму на кривій  $E_+(R)$  означає, що при наближенні один до одного атомів водню з антипаралельною конфігурацією спінів, можливе утворення стійкої зв'язаної системи цих атомів – молекули водню  $H_2$  з характерною енергією  $E_0 = E_+(R_0) < 0$ , що дорівнює глибині мінімуму на кривій  $E_+(R)$ . Зауважимо, що величина цієї енергії близька до величини обмінного інтегралу  $\Upsilon$ , що ще раз підкреслює квантову природу ковалентного зв'язку.

Взаємодія двох атомів призводить до того, що просторовий розподіл їх електронної густини ймовірності змінюється. Замість густини ймовірності  $|\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2$ , який має місце для двох незваєomodіючих атомів, залежно від стану системи існує або густина ймовірності  $|\Psi_-|^2$  (антисиметричний стан) або  $|\Psi_+|^2$  (симетричний стан). Схематичний розподіл величин  $|\Psi_+|^2$  та  $|\Psi_-|^2$  вздовж осі двоатомної молекули показано на рис. 1.1.4. Видно, що для симетричного стану електронна густина ймовірності зростає в області між ядрами атомів (зв'язуюча орбіталь), у той час як для антисиметричного стану – навпаки ця густина ймовірності у між'ядерній області зменшується (розривлюча орбіталь).



**Рис. 1.1.4.** Схематичне зображення просторового розподілу густини ймовірності  $|\Psi|^2(x)$  вздовж осі двоатомної молекули для антисиметричного ( $|\Psi_-|^2(x)$ ) та симетричного ( $|\Psi_+|^2(x)$ ) станів.

## Сили Ван-дер-Ваальса

Окрім близькодійючих<sup>1</sup> сил притягання та відштовхування, розглянутих раніше, між будь-якими атомами та молекулами діють більш дальнодіючі але слабкіші сили притягання відомі як *сили Ван-дер-Ваальса*. Ці сили можуть мати різну природу залежно від того між якими атомами або молекулами вони діють.

Так у молекулах полярних речовин, які мають ненульовий середній дипольний момент, ці сили мають орієнтаційний механізм дії і тому називаються *орієнтаційними*. Під дією цих сил дипольні моменти  $\vec{P}_1$ ,  $\vec{P}_2$  полярних молекул змінюють свою орієнтацію у просторі (звідки і походить назва – орієнтаційні сили), що призводить до зміни енергії диполь-дипольної взаємодії

$$U_{\text{дд}}(\vec{P}_1, \vec{P}_2) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \vec{P}_1 \left( 3 \frac{\vec{P}_2 \cdot \vec{R}}{R^5} \vec{R} - \frac{\vec{P}_2}{R^3} \right) \quad (1.1.16)$$

і, відповідно, до зміни повної енергії системи. Тут  $\vec{R}$  – радіус-вектор направлений від точки, де знаходиться диполь  $\vec{P}_2$ , до точки, де знаходиться диполь  $\vec{P}_1$ . Зазначимо, що формула (1.1.16) достатньо коректна та точна лише за умови, що відстань  $R$  помітно більша за лінійні розміри диполів. В останньому випадку  $R$  можна вважати відстанню між центрами мас взаємодіючих молекул.

При взаємодії полярної та неполярної молекули має місце інший, *поляризаційний* механізм дії, який полягає у тому, що в електричному полі полярної молекули, неполярна молекула поляризується – у неї з'являється індукований дипольний електричний момент (1.1.3), з яким вже відбувається взаємодія дипольного моменту полярної молекули.

Нарешті у взаємодії неполярних молекул основну роль

---

<sup>1</sup> Оскільки електронна густина спадає за експоненціальним законом при віддаленні від ядра атома, сили, що діють в іонних та ковалентних молекулах також спадають з відстанню за експоненціальним законом.

відіграють так звані *міжмолекулярні дисперсійні сили*, які мають квантову природу, але дію яких можна собі уявити як взаємодію миттєвих електричних диполів, що виникають у молекулах за рахунок безперервного руху їх електронів. Хоча середні значення електричних моментів (дипольних, квадрупольних та ін.) таких молекул дорівнюють нулю, у кожен момент часу такі молекули можна розглядати як сукупність елементарних миттєвих електричних диполів, утворених електронами та ядрами атомів. Середні значення таких електричних моментів, як вже зазначалось, дорівнюють нулю, але у кожний момент часу взаємодія між цими миттєвими диполями, загалом кажучи, відмінна від нуля і може помітно змінити енергію системи за час протягом якого відбувається розгляд властивостей системи і усереднення динамічних величин. Очевидно, що такі дисперсійні сили притаманні будь-яким атомам та молекулам. Їхньою характерною особливістю є те, що дія цих сил не залежить від температури.

Виявляється, що незалежно від механізму взаємодії, потенціальна енергія, що відповідає силам Ван-дер-Ваальса, обернено пропорційна до шостого степеня міжмолекулярної відстані  $R$ :

$$U_{B\partial B} = -\frac{\beta}{R^6}. \quad (1.1.17)$$

Стала  $\beta$  залежно від механізму зв'язку для двох молекул має вигляд [10, 22, 26]:

$$\beta_o = \frac{P_1^2 P_2^2}{24\pi^2 \epsilon_0^2 k_B T} \quad (\text{орієнтаційний механізм}), \quad (1.1.18)$$

$$\beta_n = \frac{\alpha_2 P_1^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2} \quad (\text{поляризаційний механізм}), \quad (1.1.19)$$

$$\beta_\partial = 0,68 \frac{(\alpha_1 \alpha_2)^{3/4} h e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \sqrt{m_e}} \quad (\text{дисперсійний механізм}), \quad (1.1.20)$$

де  $P_1$  та  $P_2$  – електричні дипольні моменти першої та дру-



гої молекул,  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  – поляризовності молекул,  $k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – термодинамічна температура,  $h$  – стала Планка,  $m_e$  – маса електрона,  $\varepsilon_0$  – електрична стала.

Формула (1.1.18) для  $\beta_o$  коректна за умови достатньо високих (кімнатних) температур, коли енергія теплових коливань  $k_B T$  більша за енергію диполь-дипольної взаємодії  $U_{\text{дд}}$ . У формулі (1.1.19)  $P_1$  – це жорсткий дипольний момент полярної молекули, а  $\alpha_2$  – поляризованість неполярної молекули. Формула (1.1.20) для  $\beta_o$  є наближеною (виведення цієї формули для випадку однакових молекул наведено у задачі 4.3). Іноді вираз для  $\beta_o$  записують у вигляді [22]:

$$\beta_o = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 e \frac{\Phi_1 \Phi_1}{\Phi_1 + \Phi_2}, \quad (1.1.21)$$

де  $\Phi_1$  та  $\Phi_2$  – перші потенціали іонізації молекул.

Величину сил Ван-дер-Ваальса можна розрахувати виходячи з (1.1.17) як

$$F_{B\partial B} = -\frac{dU_{B\partial B}}{dR} = -\frac{6\beta}{R^7}. \quad (1.1.22)$$

Сили Ван-дер-Ваальса мають характер сил притягання (на що вказує знак «–» у (1.1.22)) незалежно від того між якими молекулами чи атомами вони діють. Але у випадку «насичених» молекул, які не можуть утворити між собою хімічний зв'язок, на молекули додатково діють сили відштовхування<sup>1</sup> з потенціальною енергією  $U'_B = \beta' / R^n$ , де  $6 < n < 10$ . Відповідно, повна енергія системи у цьому випадку має вигляд  $U = U'_B + U_{B\partial B}$  і, подібно до енергії ковалентного зв'язку, може мати мінімум при певній відстані між молекулами  $R = R_0$ , що свідчить про можливість існування

---

<sup>1</sup> Якби цих сил не було молекули необмежено наближались би одна до одної, «стискуючись у точку».

стійкого утворення з двох чи більше молекул. Експериментальні дослідження показали, що така рівноважна міжмолекулярна відстань  $R_0$  має величину у декілька ангстрем і, відповідно, у кілька разів перевищує рівноважну між'ядерну відстань у молекулі. Енергія зв'язку, що відповідає відстані між молекулами  $R = R_0$  є досить малою – вона у 100–1000 разів менша за енергію дисоціації молекули.

## 1.2. МОЛЕКУЛЯРНІ СПЕКТРИ

На відміну від атомів, де можливі лише енергетичні переходи електронів з одного стану в інший, енергетичні переходи у молекулах відбуваються більш складним чином. У молекул спостерігаються три типи переходів – *електронні*, ідентичні електронним переходам у атомах, *коливальні*, пов'язані з періодичною зміною між'ядерної відстані, та *обертальні*, пов'язані з обертанням молекули у просторі як єдиного цілого. Відповідно розрізняють електронні, коливальні та обертальні стани молекули.

Усі три типи руху у молекулах (рух електронів, коливання ядер та обертальний рух молекули) взаємопов'язані, що сильно ускладнює розгляд властивостей таких систем. Так під час переходу молекули з одного електронного стану до іншого одночасно відбувається зміна її коливального та обертального станів, під час зміни коливального стану молекули також змінюється її обертальний стан.

Аналіз енергетичних переходів у молекулах можна суттєво спростити, якщо припустити, що усі три типи руху є незалежними. У рамках цього наближення, яким будемо користуватись далі, енергію молекули можна представити у вигляді суми енергій обертального, коливального та електронного рухів. Відповідно, спектри молекул поділяються на обертальні, коливальні та електронні. Можливі також спектри більш складної структури – коливально-обертальні, електронно-коливальні та інші. Далі буде коротко розглянуто особливості тільки коливальних спектрів,

найбільш важливих при вивченні властивостей молекул за допомогою методик атомно-силової мікроскопії та скануючої тунельної спектроскопії. Для спрощення розгляд цих спектрів буде проведено лише для випадку двохатомної молекули. За більш детальною інформацією щодо молекулярних спектрів зацікавлений читач може звернутись до робіт [10, 11, 13, 15–16, 20, 25–26].

## Коливальні спектри

Квазіпружна сила взаємодії  $F$  атомів у двохатомній молекулі при малих амплітудах зміщення атомів від положень рівноваги описується рівнянням:

$$F = -\kappa(R - R_0), \quad (1.2.1)$$

де  $\kappa$  [Н/м] – силова константа,  $R_0$  – рівноважна між'ядерна відстань,  $R$  – відстань між атомами у молекулі. Розв'язок рівняння Шредінгера для гармонічного осцилятора, на який діє сила (1.2.1), дозволяє одержати наступну формулу для енергії коливань двохатомної молекули:

$$E_v = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (1.2.2)$$

де  $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$  – власна частота коливань молекули,  $v$  – коливальне квантове число,  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  – зведена маса молекули, що складається з частинок з масами  $m_1$  та  $m_2$ .

При великих амплітудах коливань (коли  $|R - R_0| \approx R_0$ ) коливання двохатомної молекули вже не можна розглядати у рамках моделі гармонічного осцилятора. У цьому випадку для опису коливального руху зручно записати потенціальну енергію взаємодії атомів у молекулі за допомогою так званого потенціалу Морзе:

$$U(R) = E_D \left( 1 - e^{-b(R-R_0)} \right)^2, \quad (1.2.3)$$

де  $E_D = \frac{h\nu_0}{4x_a}$  – енергія дисоціації молекули,  $b = 2\sqrt{\frac{\pi\mu\nu_0x_a}{\hbar}}$  – стала, що залежить від частоти коливань молекули  $\nu_0$  та коефіцієнта ангармонічності коливань  $x_a$ . Коливальна енергія у цьому випадку дорівнює

$$E_v = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - x_a \left( v + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (1.2.4)$$

Енергія переходу між двома коливальними рівнями з квантовими числами  $v_1$  та  $v_2$  дається виразом  $E_{v_1 \rightarrow v_2} = h\nu_{v_1 \rightarrow v_2} = E_{v_2} - E_{v_1}$ , де  $\nu_{v_1 \rightarrow v_2}$  – частота лінії поглинання у коливальному спектрі.

Для ангармонічного осцилятора правила відбору для коливального квантового числа  $v$  є наступними:  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ , у той час як для гармонічного осцилятора  $\Delta v = \pm 1$ . Враховуючи правила відбору для квантового числа  $v$ , з формули (1.2.4) можна одержати значення частот, що відповідають максимумам смуг поглинання:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0 - 2\nu_0 x_a && \text{– основний тон } (v_1 = 0 \rightarrow v_2 = 1), \\ \nu_2 &= 2\nu_0 - 6\nu_0 x_a && \text{– перший обертон } (v_1 = 0 \rightarrow v_2 = 2), \\ \nu_3 &= 3\nu_0 - 12\nu_0 x_a && \text{– другий обертон } (v_1 = 0 \rightarrow v_2 = 3). \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

Максимальне значення квантового числа  $v = v_{\max}$  знаходиться з умови  $\frac{dE_v}{dv} = 0$ , звідки

$$v_{\max} = \frac{1}{2x_a} - \frac{1}{2}. \quad (1.2.6)$$

Відповідно максимальна коливальна енергія молекули дорівнює

$$E_{v,\max} = \frac{h\nu_0}{4x_a}, \quad (1.2.7)$$

а енергія дисоціації  $E_D = E_{v,\max} - E_0$  дорівнює

$$E_D = \frac{h\nu_0}{4x_a}(1 - x_a)^2. \quad (1.2.8)$$

### 1.3. ЕЛЕМЕНТИ ФІЗИКИ ТВЕРДОГО ТІЛА

Як відомо, основною задачею методів скануючої зондової мікроскопії та спектроскопії є вивчення різноманітних властивостей поверхні твердого тіла. При цьому зазвичай намагаються з'ясувати як властивості поверхні твердого тіла відрізняються від аналогічних властивостей в об'ємі досліджуваного зразка. Проведення таких досліджень та вивчення, пов'язаних з ними навчальних та наукових матеріалів, передбачає обізнаність читача з фізикою твердого тіла. Враховуючи це, даний підрозділ навчального посібника створено з метою стисло узагальнити (і, можливо, нагадати читачеві) основні положення фізики твердого тіла, найбільш важливі для вивчення подальшого матеріалу. Зауважимо, що інформацію, викладену у цьому підрозділі, ні в якому разі не можна вважати вичерпною. За необхідності більш детального ознайомлення з фізикою твердого тіла автори рекомендують читачу звернутись до загально відомих робіт [12, 14, 17, 18, 23].

#### Типи хімічного зв'язку у твердих тілах

Сили, що діють між атомами та молекулами у твердих тілах, переважно мають електричну природу, оскільки енергія магнітної взаємодії між зарядженими частинками приблизно у десять тисяч разів менша за енергію їх кулонівської взаємодії. Взаємодія між магнітними моментами атомів та молекул виявляється помітною тільки у твердих тілах, що складаються з електрично нейтральних атомів або молекул.

Залежно від типу хімічного зв'язку всі тверді тіла умовно поділяють на 5 категорій: іонні кристали, валентні кристали, молекулярні кристали, тіла з металевим та з водневим зв'язками. Ця класифікація умовна, оскільки окремому твердому тілу можуть бути притаманні декілька типів хімічного зв'язку і не завжди вдається з'ясувати який тип зв'язку є домінуючим.

*Іонні кристали.* В іонних кристалах хімічний зв'язок обумовлений кулонівською взаємодією між іонами різного знаку. У таких кристалах деякі з атомів (як правило, атоми металів) легко втрачають свої зовнішні електрони, а інші атоми (як правило, неметалічних речовин типу F, Cl та ін.) намагаються приєднати ці електрони до своєї електронної оболонки, що й призводить до появи стабільних протилежно заряджених іонів. Електронні оболонки утворених іонів є замкненими, що призводить до майже сферично симетричного розподілу електричного заряду. Враховуючи це взаємодію між іонами наближено можна вважати електростатичною. Енергію цієї взаємодії можна описати виразом

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( C \frac{e^2}{R_{ij}^n} - \alpha_M \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \right), \quad (1.3.1)$$

де  $q_i$  та  $q_j$  – електричні заряди  $i$ -го та  $j$ -го іонів,  $R_{ij}$  – відстань між іонами,  $C$  – стала, що характеризує сили відштовхування, що діють між іонами на дуже малих відстанях (див. розд. 1.1),  $n$  – показник, що характеризує специфічну залежність енергії сил відштовхування від відстані між іонами,  $\alpha_M$  – стала Маделунга, що характеризує особливості структури кристалічної ґратки іонного кристала,  $\epsilon_0$  – електрична стала. Енергія взаємодії між іонами  $U_{ij}$  суттєво залежить від їх оточення, що підкреслюється наявністю множника  $\alpha_M$  у (1.3.1). Наприклад, для окремої молекули NaCl стала Маделунга  $\alpha_M = 1$ , а для молекули, що входить до складу кристалічної ґратки  $\alpha_M = 1,748$ , тобто енергія молекули у кристалі помітно більша за енергію

окремої молекули при інших рівних умовах.

По аналогії з виразом (1.1.8) енергія взаємодії двох іонів різного знаку, які входять до складу кристалічної ґратки, і знаходяться у стані рівноваги, дається формулою

$$U_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \alpha_M \frac{e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (1.3.2)$$

де  $R_0$  – рівноважна відстань, а показник  $n$  близький до  $9 \div 10$ .

Приклади іонних кристалів: LiF, NaCl, RbCl, CsCl, MgO.

*Валентні кристали.* У валентних кристалах за рахунок квантово-механічної обмінної взаємодії виникає ковалентний хімічний зв'язок (див. розд. 1.1). Цей тип зв'язку пояснюється перекриттям хвильових функцій взаємодіючих частинок і може існувати навіть у кристалах, що складаються з атомів одного сорту (моноатомних кристалах).

Особливістю обмінних сил, що діють між частинками у валентних кристалах, є їх дуже різка залежність від взаємної орієнтації спінів електронів, що утворюють зв'язок. Як відомо, принцип Паулі забороняє електронам з однаковими квантовими числами знаходитись одночасно в одній точці простору–часу. Це означає, що електрони з однаковими напрямками спінів, або не зможуть утворити зв'язок, або цей зв'язок буде досить слабким. У той же час зв'язок між електронами з антипаралельним напрямком спінів буде найбільш міцним. Це призводить до суттєвої просторової анізотропії ковалентного зв'язку.

Приклади валентних кристалів: C, Si, Ge, GaAs, InSb.

*Молекулярні кристали.* До молекулярних кристалів відносяться кристали, що складаються з нейтральних атомів та молекул. Такі кристали найбільш типові серед органічних хімічних з'єднань, таких як бензол  $C_6H_6$ , метан  $CH_4$  тощо та солей деяких металів. Кристали такого типу також можуть утворювати гази  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$  (охолоджені до низьких температур), сірка, селен, деякі кислоти.

Особливістю таких систем є те, що енергія взаємодії між атомами або молекулами у кристалі набагато менша за

енергію зв'язку електрона в атомі або набагато менша за енергію зв'язку атомів у молекулі. Атоми або молекули у кристалі зв'язані так званим *флуктуаційним зв'язком*. Між атомами та молекулами у кристалі діють слабкі сили Ван-дер-Ваальса (див. розд. 1.1). «Слабкість» цих сил підкреслюється тим, що характерна енергія зв'язку частинок у молекулярних кристалах у  $10\div 100$  разів менша за енергію хімічного зв'язку в інших типах кристалів.

Приклади молекулярних кристалів:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HCl}$ .

*Металевий зв'язок.* У кристалах з металевим типом зв'язку електрони зовнішніх оболонок атомів є слабо зв'язаними, вони легко відриваються від атомів і стають квазівільними. Такі електрони можуть майже вільно рухатись від атома до атома, утворюючи рухливу електронну рідину. Відповідно металічне тверде тіло можна уявити собі як кристалічну ґратку, у вузлах якої знаходяться позитивно заряджені іони, занурену у електронну рідину.

Металевий зв'язок утворюється колективізованими електронами, які є спільними для усіх атомів кристала. Цей тип зв'язку дещо схожий на ковалентний тип зв'язку (де зв'язок утворюється колективізованими електронами двох сусідніх атомів або молекул) і також може бути пояснений лише на основі законів квантової механіки.

Доволі часто металевий зв'язок є дуже сильним на що вказують висока міцність та висока температура плавлення більшості металів.

Приклади кристалів з металевим зв'язком:  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{W}$ .

*Водневий зв'язок.* Водневий зв'язок відбувається у наслідок кулонівської взаємодії іона водню – протона – з «додатковими» негативно зарядженими іонами кисню, азоту або фтору. Цей тип зв'язку не може утворюватись між іоном водню  $\text{H}^+$  та іншим іоном  $\text{O}^-$ ,  $\text{N}^-$  або  $\text{F}^-$ , з яким даний іон водню вже утворив ковалентний зв'язок.

Виникнення водневого зв'язку пов'язано з тим, що во-



день як найпростіший хімічний елемент має лише один електрон, а тому може утворити лише один ковалентний або іонний зв'язок. Додаткові зв'язки між воднем та іншими іонами можуть виникнути тільки за рахунок взаємодії ядра атома водню з електронною оболонкою негативно заряджених іонів.

Водневий зв'язок грає важливу роль в утворенні багатьох молекул, в першу чергу органічних. Існування цього типу зв'язку в молекулі води  $\text{H}_2\text{O}$  також обумовлюють різноманітні унікальні властивості рідкої води. Твердим тілом з домінуючим водневим типом зв'язку є лід.

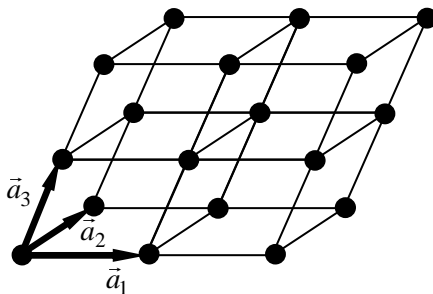
Водневий зв'язок є достатньо сильним, хоча й помітно слабкішим за металевий. Це, зокрема, підтверджується механічною міцністю льоду та його відносно високою температурою плавлення.

Приклади кристалів з водневим зв'язком: лід.

## Кристалічна ґратка

*Кристалічна ґратка* – це впорядковане періодичне розташування атомів, іонів або молекул, притаманне кристалічному стану речовини. Ідеальна кристалічна ґратка характеризується просторовою періодичністю – *трансляційною симетрією*. Це означає, що існує три некомпланарні трансляційні вектори  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$ , такі, що зміщення кристалічної ґратки на вектор  $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ , де  $n_1, n_2, n_3$  – довільні цілі числа, призводить до суміщення кристалічної ґратки самої з собою (рис. 1.3.1). Використовуючи вектори  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$ , можна на цій трійці векторів побудувати паралелепіпед, який називається *елементарною коміркою*. На рис. 1.3.2 зображено приклад елементарної комірки для кубічної ґратки  $\text{NaCl}$ . Транслюючи у просторі цю комірку можна одержати кристалічну ґратку кристала. Слід, однак, відзначити, що оскільки вибір векторів  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  не є однозначним, неоднозначним є і вибір елементарної комірки,

побудованої на цих векторах. Найчастіше за елементарну комірку обирають комірку побудовану на основних, найменших за довжиною основних векторах трансляції. Довжини ребер такої елементарної комірки називають сталими ґратки  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , а ґратку утворену трансляцією таких елементарних комірок називають *ґраткою Браве*. Крім того, часто користуються поняттям примітивної елементарної комірки та елементарної комірки Вігнера–Зейтца.



**Рис. 1.3.1.** Основні вектори трансляції  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  у кристалічній ґратці (атоми, молекули або іони схематично зображені чорними кульками).

*Примітивна елементарна комірка* – це елементарна комірка найменшого об'єму (див. рис. 1.3.2), а *елементарна комірка Вігнера–Зейтца* – це елементарна комірка найменшого об'єму, якій притаманні усі елементи симетрії кристалічної ґратки (площини дзеркального відображення, поворотні осі  $N$ -го порядку, центри інверсії та ін.), тобто притаманна симетрія відповідної ґратки Браве. На рис. 1.3.3 наведено вигляд елементарної комірки Вігнера–Зейтца для двовимірної ґратки.

Для позначення напрямків та площин у кристалі часто застосовують *індекси Міллера*. Ці індекси – це три (рідше чотири) цілих числа. Далі для спрощення розглянемо тільки випадок трьохчислових індексів Міллера, позначених як  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ . Якщо радіус-вектор  $\vec{r}$  проведено з початку

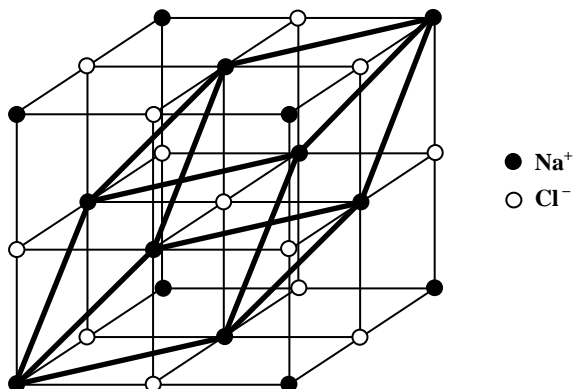


Рис. 1.3.2. Елементарна комірка структури типу NaCl та відповідна примітивна елементарна комірка (виділена жирними лініями).

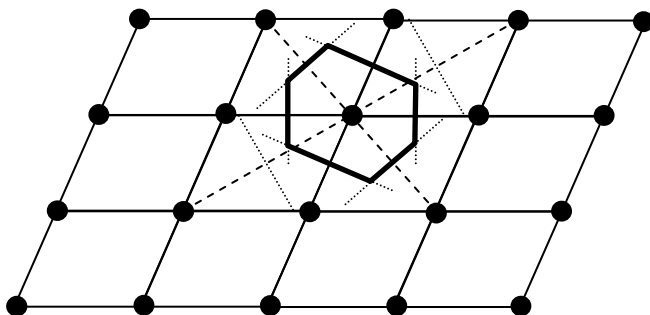


Рис. 1.3.3. Елементарна комірка Вігнера–Зейтца (виділена жирною лінією) для двовимірної кристалічної ґратки.

системи координат  $(\xi, \eta, \zeta)$  до деякого вузла кристалічної ґратки з сталими ґратки  $a_1, a_2, a_3$ , індекси Міллера  $h_1, h_2, h_3$ , що визначають положення цього вузла, можуть бути розраховані як

$$h_1 = \frac{r_\xi}{a_1}, \quad h_2 = \frac{r_\eta}{a_2}, \quad h_3 = \frac{r_\zeta}{a_3}, \quad (1.3.3)$$

де  $r_\xi, r_\eta, r_\zeta$  – проекції вектора  $\vec{r}$  на осі системи координат

$(\xi, \eta, \zeta)$ . Очевидно, що індекси Міллера, які задають положення деякого вузла у кристалічній ґратці визначають зміщення від початку координат до цього вузла в одиницях сталих ґратки. Відповідний напрямок позначається за допомогою квадратних дужок як  $[h_1 h_2 h_3]$ . Запис індексів Міллера у круглих дужках,  $(h_1 h_2 h_3)$ , використовується для позначення кристалічної площини, яка відсікає на координатних осях відрізки  $a_1 / h_1$ ,  $a_2 / h_2$ ,  $a_3 / h_3$ . Виходячи з такого означення індексів Міллера, можна показати, що напрям  $[h_1 h_2 h_3]$  завжди співпадає з нормаллю до площини  $(h_1 h_2 h_3)$ . Зауважимо також, якщо один або більше індексів Міллера формально виявляються від'ємними, при їх записі, знак мінус перед від'ємним числом опускається, але над числом ставиться риска, наприклад,  $[\bar{h}_1 h_2 h_3]$ ,  $[h_1 \bar{h}_2 \bar{h}_3]$ . На рис. 1.3.4 наведено приклади індексів Міллера для деяких напрямків та площин у прямокутній елементарній комірці кристалічної ґратки.

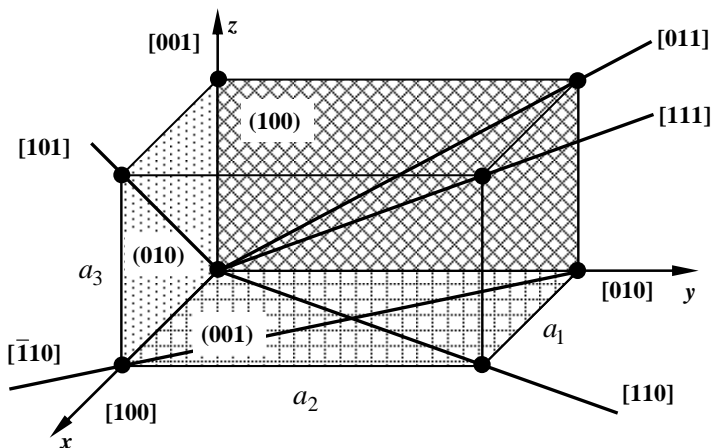


Рис. 1.3.4. Індекси Міллера для різних напрямків та площин у прямокутній елементарній комірці кристалічної ґратки з сталими ґратки  $a_1, a_2, a_3$ .

Важливу роль у фізиці твердого тіла грає так звана *обернена ґратка*. Її можна уявити собі як систему точок, яка по аналогії зі звичайною ґраткою, описується вектором  $\tilde{n}_1\vec{b}_1 + \tilde{n}_2\vec{b}_2 + \tilde{n}_3\vec{b}_3$ , де  $\tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3$  – цілі числа, а  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  – основні трансляційні вектори оберненої ґратки, пов'язані з векторами прямої ґратки  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  співвідношеннями:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v'_a}[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3], \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v'_a}[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1], \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v'_a}[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]. \quad (1.3.4)$$

У цих виразах  $v'_a = \vec{a}_1[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$  – це об'єм елементарної комірки прямої ґратки. Об'єм елементарної комірки оберненої ґратки, побудованої на векторах  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ , розраховується як  $v'_b = \vec{b}_1[\vec{b}_2 \times \vec{b}_3] = (2\pi)^3 / v'_a$ .

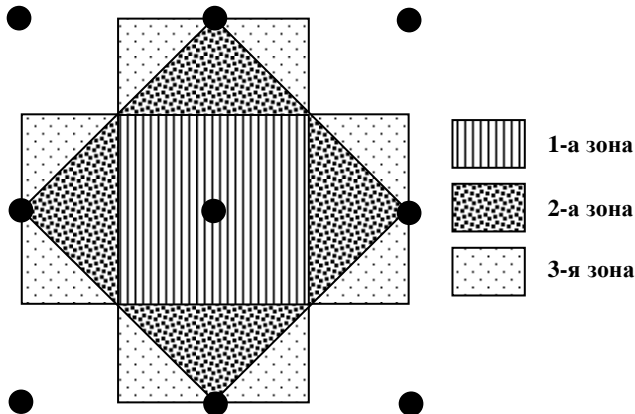


Рис. 1.3.5. Перші три зони Брилюена для простої квадратної ґратки.

Відзначимо, дуже важливу особливість оберненої ґратки. Елементарна комірка Вігнера–Зейтца в оберненому просторі (представлена у вигляді оберненої ґратки) являє собою першу зону Брилюена – першу область у просторі хвильових чисел, всередині якої енергії квазічастинок у кристалі приймають увесь спектр допустимих значень. На-

приклад, для кубічної кристалічної ґратки із сталою ґратки  $a$ , обернена ґратка задається векторами  $\vec{b}_x = (2\pi/a^2)\vec{a}_x$ ,  $\vec{b}_y = (2\pi/a^2)\vec{a}_y$ ,  $\vec{b}_z = (2\pi/a^2)\vec{a}_z$ . Тобто, для такої ґратки зона Брилюєна являє собою куб з довжиною ребра  $2\pi/a$ . На рис. 1.3.5 показано три перші зони Брилюєна для більш простої двовимірної квадратної ґратки. Перша зона Брилюєна для такої ґратки є квадратом зі стороною  $2\pi/a$ .

Важливою властивістю зон Брилюєна є те, що їх об'єми (площі для двовимірних систем) однакові для усіх зон.

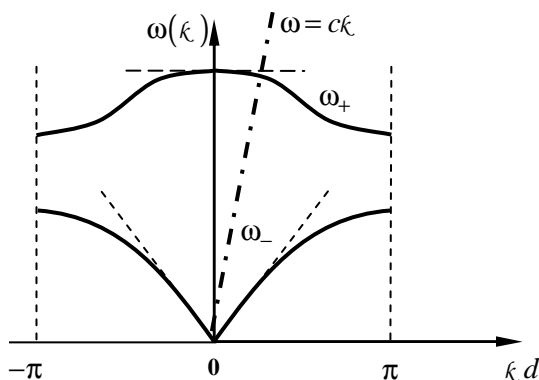
## Динаміка кристалічної ґратки

Кристалічна ґратка не є абсолютно статичним об'єктом. Насправді атоми, іони або молекули, що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки постійно коливаються навколо своїх рівноважних положень. Амплітуди цих коливань зростають із збільшенням температури  $T$ . При температурі, яка дорівнює температурі плавлення, хімічні зв'язки між частинками руйнуються і тверде тіло переходить у рідкий або газоподібний стан.

Окрім теплових коливань атомів, іонів та молекул, які існують за будь яких температур (при  $T=0\text{ K}$  це нульові коливання), у твердих тілах можливі й інші коливальні рухи, пов'язані, зокрема, із впливом на тверде тіло різноманітних зовнішніх чинників (інших тіл, частинок та полів).

Послідовний кількісний фізичний аналіз динамічних процесів, які відбуваються у кристалічній ґратці, можна провести лише спираючись на закони квантової механіки. Зокрема, виявляється зручним ввести поняття кванта пружних коливань ґратки – *фонона*. Рух фонона можна уявити собі як поширення у кристалі хвилі зміщень частинок від положень рівноваги. Подібно іншим квазічастинкам фонон характеризується енергією  $\hbar\omega$  та квазіімпульсом  $\hbar\vec{\kappa}$ , де  $\omega$  та  $\vec{\kappa}$  – циклічна частота та хвильовий вектор фонона.

На рис. 1.3.6 приведена спрощена типова залежність частоти фононів від їх хвильового числа для одновимірного ланцюжка частинок (дисперсійні криві для одновимірного кристала, див. задачу 4.11). Видно, що існують дві криві  $\omega(\kappa)$ . Низькочастотна гілка  $\omega(\kappa) = \omega_-(\kappa)$  називається *акустичною* гілкою, а високочастотну гілку  $\omega(\kappa) = \omega_+(\kappa)$  називають *оптичною* гілкою (див. рис. 1.3.6).



**Рис. 1.3.6.** Типова залежність частоти фононів  $\omega(\kappa)$  від  $\kappa d$  для одновимірного ланцюжка однакових частинок, що знаходяться на відстані  $d$  одна від одної.  $\kappa$  – хвильове число.  $\omega = c\kappa$  – закон дисперсії фотонів.

Акустичній гілці  $\omega_-(\kappa)$  за типової умови  $\kappa d \ll 1$  (випадок близько розташованих атомів або молекул) відповідають майже синфазні, рівні за амплітудою коливання сусідніх атомів. Оптичній гілці  $\omega_+(\kappa)$  – навпаки, відповідають протифазні коливання атомів, причому амплітуди цих коливань виявляються обернено пропорційними до мас атомів.

Окрім характерних частот  $\omega(\kappa)$  сукупність фононів подібно іншим частинкам описується функцією розподілу  $n(\kappa)$ . Фоони мають нульовий спин, а тому є бозонами, які підкоряються статистиці *Бозе–Ейнштейна*. Відповідно до

цієї статистики середня кількість квазічастинок, що знаходяться у рівновазі при температурі  $T$  у стані з  $\omega(\kappa)$ :

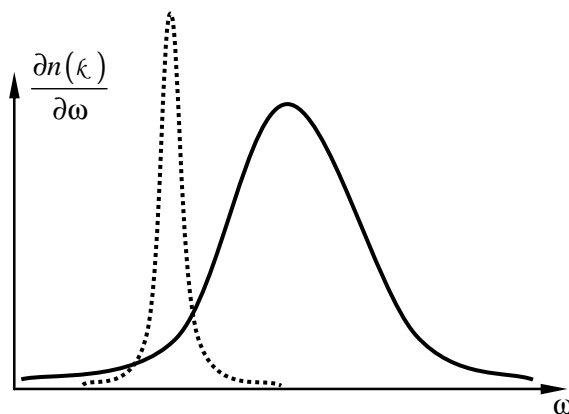
$$\langle n(\kappa) \rangle = f_{BE}(\kappa) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar\omega(\kappa) - E_\mu}{k_B T}\right] - 1}, \quad (1.3.5)$$

де  $E_\mu$  – хімічний потенціал, який може бути знайдений з умови, що повна кількість частинок  $n = \sum_{\kappa} \langle n(\kappa) \rangle$  є відомою

величиною. Типовий розподіл рівноважних фононів по частотам

$\frac{\partial n(\kappa)}{\partial \omega} = f(\omega)$  для акустичної гілки наведено на

рис. 1.3.7. На цьому ж рисунку для порівняння наведено типовий розподіл для нерівноважних фононів, збуджених під дією механічного впливу на тверде тіло або під дією електромагнітних полів.



**Рис. 1.3.7.** Типовий розподіл рівноважних (суцільна лінія) та нерівноважних (штрихова лінія) фононів акустичної гілки  $\omega_-(\kappa)$  за частотою  $\omega$ .

Коливання кристалічної ґратки можна збудити, подіявши



на ґратку електромагнітною хвилею з фазовою швидкістю, що близька до фазової швидкості хвиль зміни стану ґратки. По суті ця умова виконується у точці  $\omega(\kappa) = c\kappa$ , де  $c$  – швидкість світла (див. рис. 1.3.6). Ефективна взаємодія електромагнітних хвиль з твердим тілом можлива лише за умови  $\kappa d \approx 0$  (оптична гілка), а моди акустичної гілки з електромагнітною хвилею майже не взаємодіють.

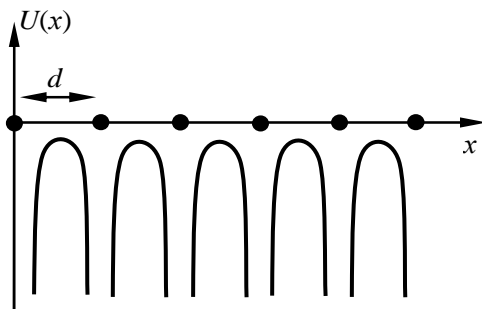
У реальних тривимірних кристалах закон дисперсії  $\omega(\kappa)$  ускладнюється, хоча поділ коливань на оптичні та акустичні залишається коректним. Із збільшенням кількості атомів в елементарній комірці збільшується кількість одночасно існуючих оптичних та акустичних гілок. Так для кристала, що складається з  $nN$  атомів ( $n$  – кількість атомів в елементарній комірці,  $N$  – кількість «сортів» атомів), може існувати  $N$  повздовжніх акустичних коливань,  $2N$  поперечних акустичних коливань,  $(n-1)N$  повздовжніх оптичних коливань та  $2(n-1)N$  поперечних оптичних коливань. Відповідно при  $n > 2$  спектр оптичних коливань атомів чи молекул у кристалі суттєво ускладнюється.

### Зонна структура твердого тіла

В ідеальних кристалах, якщо тимчасово забути про динаміку кристалічної ґратки, рух електронів можна розглядати як рух у полі ідеального періодичного потенціалу  $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$ , де  $\vec{R}$  – трансляційний вектор ґратки Браве (рис. 1.3.8). Хвильова функція електрона в області такого потенціалу є функцією Блоха

$$\Psi_{\vec{\kappa}}^-(\vec{r}) = \psi_{\vec{\kappa}}^-(\vec{r}) e^{i\vec{\kappa}\vec{r}}, \quad (1.3.6)$$

де  $\psi_{\vec{\kappa}}^-(\vec{r})$  – періодична функція координат з просторовим періодом  $\vec{R}$ , а  $\vec{\kappa}$  – квазіімпульс електрона.



**Рис. 1.3.8.** Схематичне зображення самоузгодженого періодичного потенціалу  $U(x)$  для одномірного ланцюжка однакових атомів, розташованих на відстані  $d$  один від одного.

Підстановка (1.3.6) в рівняння Шредінгера

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right) \Psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r}) = E \Psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r}) \quad (1.3.7)$$

дозволяє одержати диференціальне рівняння для функції  $\Psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r})$ . Особливістю отриманого рівняння є те, що воно має нескінченну дискретну множину розв'язків  $\Psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r})$ , кожному з яких відповідає свій квазіімпульс  $\hbar \vec{\kappa}$  та енергія  $E_{\vec{\kappa}}$ . Кожен такий розв'язок відповідає певній енергетичній зоні. Номер зони  $n=1,2,3\dots$  є квантовим числом, яке разом з  $\vec{\kappa}$  визначає властивості електрона у полі періодичного потенціалу. Зоні з номером  $n$  відповідає  $n$ -а зона Брилюена (рис. 1.3.9).

Кожна *енергетична зона* – це сукупність  $N$  енергетичних рівнів, які відповідають дозволеним значенням квазіхвильового вектора  $\vec{\kappa}$ . Енергетичні зони можуть бути розділені інтервалами, в яких відсутні дозволених енергетичних рівнів. Ці інтервали енергій називають *забороненими зонами*. Кількість дозволених енергетичних рівнів в енергетичній зоні залежить від кількості атомів чи молекул у

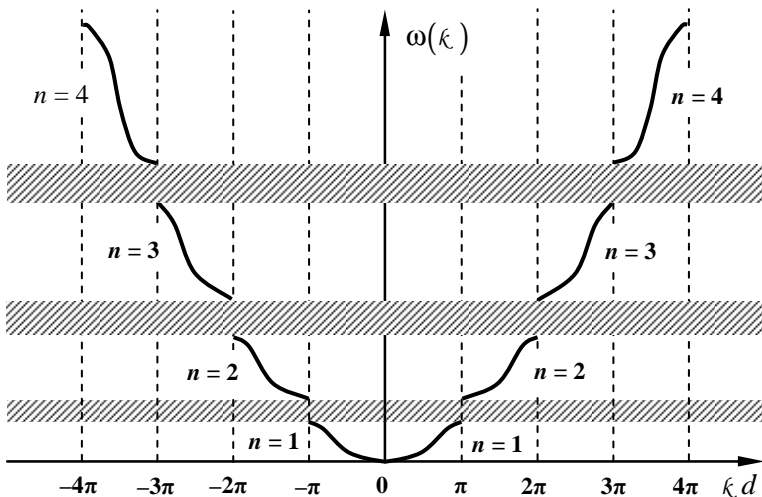


Рис. 1.3.9. Представлення зон Брилюєна та заборонених зон (заштриховані області) для електронів у слабо періодичному потенціалі з просторовим періодом  $d$ .

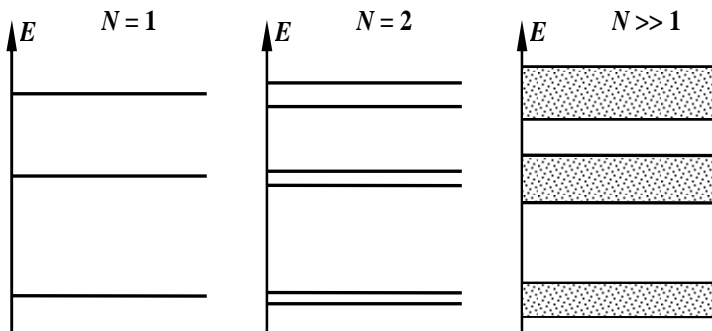


Рис. 1.3.10. Схематична діаграма енергетичних рівнів системи для різної кількості частинок  $N$ . При  $N \gg 1$  енергетичні рівні зливаються в енергетичні смуги (заштриховано).

кристалічній ґратці. Чим їх буде більше – тим на більшу кількість підрівнів розщеплюється енергетичний рівень електрона. У реальних кристалах, де кількість атомів  $N \gg 1$  дозволених енергетичних рівнів настільки багато, а розта-

шовані вони настільки близько один до одного, що зливаються у суцільні дозволені енергетичні смуги (рис. 1.3.10).

## Метали, напівпровідники, діелектрики

Основна відмінність між металами, діелектриками та напівпровідниками з точки зору зонної теорії твердих тіл є відмінність у заповненні електронами вищої із дозволених зон.

Найвища серед зон, що заповнена електронами, має назву *валентної зони*, у той час як найнижча зона, в якій існують вільні стани електронів, має назву *зони провідності*. Якщо якась зона заповнена частково, то вона є одночасно як валентною зоною, так і зоною провідності.

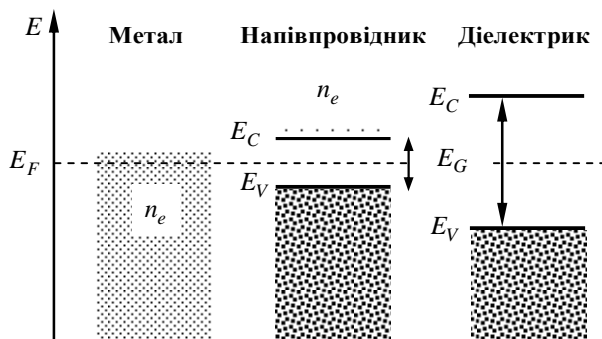


Рис. 1.3.11. Схематична енергетична діаграма розподілу електронів  $n_e$  для метала, власного напівпровідника та діелектрика при температурі  $T > 0$  К.  $E_F$  – енергія Фермі,  $E_C$  – енергія дна зони провідності,  $E_V$  – енергія стелі валентної зони.

У металах зона провідності є частково заповненою (рис. 1.3.11). При прикладанні до металу постійної напруги електрони зони провідності можуть рухатись під дією електричного поля, утворюючи електричний струм. У діелектриків, навпаки, зона провідності є незаповненою і відділена від

валентної зони широкою забороненою зоною ( $E_G \sim 10$  eV) (див. рис. 1.3.11). Відповідно діелектрики майже не проводять електричний струм і є прозорими для оптичного випромінювання, для якого енергія фотонів не перевищує  $3\div 4$  eV. Напівпровідники займають проміжне місце між діелектриками та металами. У їх зоні провідності знаходиться дуже мало електронів, але ширина забороненої зони невелика (не більше 3 eV) (див. рис. 1.3.11). При певних умовах, наприклад, при опроміненні фотонами з енергією більшою за ширину забороненої зони або при суттєвому збільшенні температури напівпровідники можуть проводити електричний струм.

Суттєва відмінність між металами, діелектриками та напівпровідниками проявляється у залежності їх електроопору від температури в області кімнатних температур. Із збільшенням температури кількість електронів у зоні провідності метала зростає досить повільно, у той час як ймовірність розсіяння електронів на фононах кристалічної ґратки зростає помітно швидше. Як результат опір метала збільшується зі збільшенням температури. У напівпровідниках при збільшенні температури суттєво збільшується ймовірність переходу електрона з валентної зони, де залишається дірка, до зони провідності. Відповідно опір напівпровідника різко зменшується з температурою. Температурна залежність опору діелектриків, як правило, виражена слабо. Завдяки великій ширині забороненої зони термічна активація електронів у діелектрику майже не відбувається і опір залишається практично незмінним.

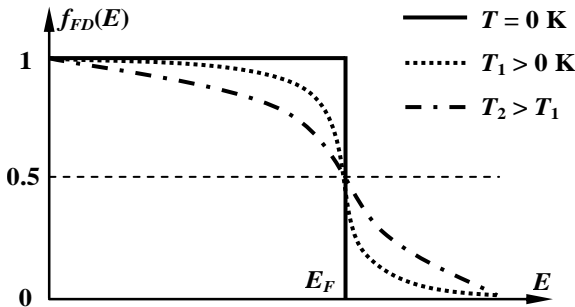
### **Носії заряду в металах та напівпровідниках**

У рамках одноелектронного наближення, яке будемо використовувати далі, кожен з електронів незалежно взаємодіє із деяким середнім самоузгодженим потенціалом (див. рис. 1.3.8). Це наближення відповідає моделі ідеального електронного газу, який у стані термодинамічної рів-

новаги підкоряється *розподілу Фермі–Дірака* з функцією розподілу

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_\mu}{k_B T}\right] + 1}, \quad (1.3.8)$$

де  $E$  – енергія електрона,  $E_\mu$  – хімічний потенціал. Типова залежність  $f_{FD}(E)$  для різних температур  $T$  зображена на рис. 1.3.12. Видно, що при  $T = 0$  К розподіл Фермі–Дірака



**Рис. 1.3.12.** Функція розподілу електронів по енергіям  $f_{FD}(E)$  при різних температурах  $T$ .

являє собою прямокутну сходинку: всі електронні стани з енергіями  $E \leq E_F$  заповнені, а електронні стани з енергіями  $E > E_F$  є вільними. Енергія  $E_F$ , яка є енергетичною границею між заповненими та вільними електронними станами при температурі абсолютного нуля, називається *енергією Фермі*. Значення енергії Фермі при  $T = 0$  К можна розрахувати за формулою

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left( 3\pi^2 n_e \right)^{2/3}, \quad (1.3.9)$$

де  $m_e^*$  – ефективна маса електрона, а  $n_e$  – їх концентрація. За температур  $T > 0$  енергія Фермі є функцією температури:

$$E_F(T) = E_F(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F(0)} \right)^2 \right], \quad (1.3.10)$$

де  $E_F(0)$  задається формулою (1.3.9).

Концентрація вільних електронів  $n_e$  залежить від їх енергії:

$$n_e(E) = \frac{\sqrt{2(m_e^*)^3}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{\sqrt{E}}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{k_B T}\right]}, \quad (1.3.11)$$

де враховано, що хімічний потенціал  $E_\mu = E_F$ . Знаючи розподіл  $n_e(E)$  можна підрахувати середню енергію електрона  $\langle E \rangle$  при  $T = 0$  К. Вона виявляється рівною

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{E_F} E n_e(E) dE}{\int_0^{E_F} n_e(E) dE} = \frac{3}{5} E_F. \quad (1.3.12)$$

Для більшості металів  $\langle n_e \rangle \approx 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , а отже енергія Фермі  $E_F \approx 5$  еВ, а середня енергія електрона  $\langle E \rangle \approx 3$  еВ.

У фізиці твердого тіла також часто користуються поняттям *густини електронних станів*  $g_e(E)$  – кількості електронних станів в одиничному інтервалі енергій на одиницю об'єму зразка. Для ідеального електронного газу густина станів розраховується за формулою:

$$g_e(E) = \frac{n_e(E)}{f_{FD}(E)} = \frac{\sqrt{2(m_e^*)^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}. \quad (1.3.13)$$

Як вже згадувалось раніше у напівпровідниках між зоною провідності та валентною зоною розташована заборона

нена зона з енергетичною шириною  $E_G$  (див. рис. 1.3.11). Для власних напівпровідників рівень Фермі знаходиться приблизно посередині забороненої зони. Для легованих напівпровідників він зміщений до зони провідності (напівпровідники n-типу) або до валентної зони (напівпровідники p-типу). Якщо енергію дна зони провідності позначити як  $E_C$ , а енергію стелі валентної зони позначити як  $E_V$ , густини станів електронів  $g_e(E)$  та дірок  $g_o(E)$  у відповідних зонах будуть описуватись виразами аналогічними до (1.3.13):

$$g_e(E) = \frac{\sqrt{2}(m_e^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_C}, \quad (1.3.14)$$

$$g_o(E) = \frac{\sqrt{2}(m_o^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_V - E}, \quad (1.3.15)$$

де  $m_e^*$  – ефективна маса електрона у зоні провідності,  $m_o^*$  – ефективна маса дірки в валентній зоні.

Концентрація електронів у зоні провідності напівпровідника задається виразом:

$$n_e(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{m_e^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[ \frac{E_\mu - E_C}{k_B T} \right], \quad (1.3.16)$$

а концентрація дірок у валентній зоні – формулою:

$$n_o(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{m_o^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[ \frac{E_V - E_\mu}{k_B T} \right]. \quad (1.3.17)$$

Для власних напівпровідників

$$n_e(T) = n_o(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_o^*)^{3/4} \exp \left( -\frac{E_G}{2k_B T} \right), \quad (1.3.18)$$

де  $E_G = E_C - E_V$ .



## Розділ 2.

# Атомно-силова мікроскопія

---

Дослідження електрично непровідних речовин стає досить проблематичним при використанні скануючого тунельного мікроскопа (СТМ), оскільки у таких системах залишається невирішеним питання транспорту носіїв заряду через досліджуваний зразок. Були зроблені численні спроби реалізувати СТМ експерименти у системах з тонкими діелектричними плівками або, навіть, з об'ємними діелектричними зразками, за умови що транспорт носіїв заряду крізь досліджувані зразки має характер балістичного переносу. Проте, навіть за таких умов, можливості експерименту на СТМ виявились суттєво обмеженими, а рутинне дослідження довільних непровідних зразків – проблематичним. Це спонукало дослідників до створення іншого приладу, який би використовував принципи сканування та локальності зонду, притаманні СТМ, але у той же час не мав би обмежень по провідності досліджуваних зразків. Таким приладом став атомно-силовий мікроскоп (АСМ) (atomic force microscope, AFM, або scanning force microscope, SFM), винайдений Гердом Біннігом (Gerd Binnig), Келвіном Квейтом (Calvin Quate) та Кристофом Гербером (Christoph Gerber) у 1986 році.

Атомно-силовий мікроскоп – близьнюк скануючого тунельного мікроскопу. Єдиною принциповою відмінністю між ними являється те, що в АСМ вимірюється не струм між зондом та зразком, а сила взаємодії між ними. Оскільки ця сила вимірюється дуже локально, вона фактично є силою взаємодії між окремими атомами зразка та вістря – звідси і походить назва приладу «атомний-силовий мікроскоп».

Порівняно з СТМ, АСМ дозволяє рутинне проведення дослідження властивостей непровідних поверхонь, що у свою чергу відкрило шлях до застосування відповідної методики у найрізноманітніших галузях, таких як матеріало-

знавство, хімія, біологія, нанотехнологія та багато інших. Завдяки простоті використання, АСМ широко застосовується не тільки у фундаментальних але й у прикладних сферах, зокрема для проведення досліджень та тестування зразків безпосередньо на виробництві, тоді як СТМ залишається приладом переважно орієнтованим на застосування в академічному середовищі.

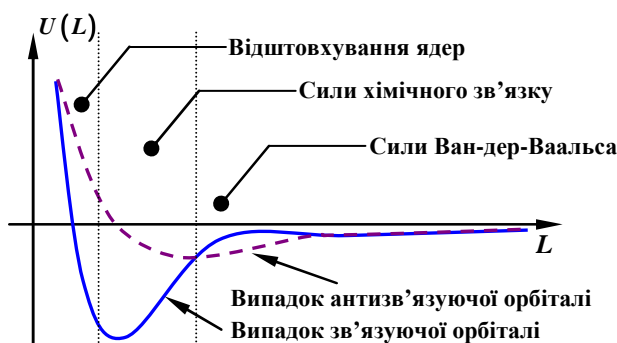
Хоча методика АСМ є більш універсальною та простою, ніж методика СТМ, але за це приходится платити свою ціну – одержати зображення поверхні з атомною роздільною здатністю за допомогою АСМ досить складно – це можливо лише у деяких окремих випадках, тоді як для СТМ це є звичною нормою.

Останнім часом окреслилась надзвичайно важлива тенденція застосування СТМ та АСМ не тільки для спостереження, але й для модифікації поверхні на атомному рівні. Відбувся помітний перехід від застосування СТМ та АСМ як засобів нанодіагностики до застосування їх як засобів нанотехнологій. З цим пов'язані очікування створення принципово нових речовин – штучних атомних або молекулярних структур, які не зустрічаються у природі. На сьогоднішній день є успішні експерименти створення невеликих кластерів таких штучних речовин шляхом маніпуляції розташуванням окремих атомів та молекул «звичайної» речовини. Такі штучні утворення мають низку унікальних властивостей, що зробить їх дуже привабливим для використання у наноелектроніці для побудови електронних схем з характерним розміром елементів сумірним з розмірами окремих атомів або молекул.

## **2.1. СИЛИ, ЩО ДІЮТЬ МІЖ ВІСТРЯМ АСМ ТА ЗРАЗКОМ**

У першій частині навчального посібника було отримано вираз тунельного струму між вістрям та зразком. У той же час, якщо тунельний струм є, умовно кажучи, значним, взаємодія між вістрям та зразком також є помітною. У цьо-

му випадку між вістрям та зразком можуть діяти достатньо значні за величиною сили відштовхування або притягання. При дуже малих відстанях  $L$  між площиною зразка та вершиною вістря (менших за характерні міжатомні відстані у твердому тілі:  $L \ll a$ ), це завжди є сили кулонівського відштовхування неекраниваних зарядів атомних ядер, що безпосередньо знаходяться у зоні контакту. При збільшенні відстані ( $L \sim a$ ) це можуть бути сили притягання, якщо електронні стани вістря та зразка утворюють зв'язуючу орбіталь (фактично це буде утворенням хімічного зв'язку – іонного, ковалентного або металічного типу). Якщо ж між станами зразка та вістря утворюється антизв'язуюча або розрихлююча орбіталь, сили хімічного зв'язку все рівно будуть силами відштовхування. Нарешті, при відстанях значно більших за міжатомні ( $L \gg a$ ), між вістрям та зразком будуть діяти сили Ван-дер-Ваальса, які завжди є силами притягання.



**Рис. 2.1.1.** Типова залежність потенціальної енергії  $U(L)$  взаємодії вістря зі зразком від відстані  $L$  між ними.

На рис. 2.1.1 подано схематичну залежність потенціальної енергії взаємодії вістря та зразка  $U(L)$  як функцію відстані  $L$  між ними. Суцільна лінія відповідає випадку зв'язуючої орбіталі, а штрихова – випадку розрихлюючої

орбіталі. Характерними особливостями поведінки  $U(L)$  є:

- дуже різке зростання потенціальної енергії системи в області  $L \rightarrow 0$  (область, де домінуючим механізмом є відштовхування ядер атомів);
- обов'язкове досягнення мінімуму енергії  $U(L)$  при певній відстані  $L = L_0$  між вістрям та зразком. Це відбувається в області, де домінують сили хімічного зв'язку (для випадку зв'язуючої орбіталі), а величина  $L_0$  визначається специфікою цих сил;
- при  $L \gg L_0$  енергія системи повільно зменшується за абсолютною величиною і досягає нуля при  $L \rightarrow \infty$ . Цей діапазон відстаней  $L$  відповідає області домінування сил Ван-дер-Ваальса.

При розгляді сил, що діють між зразком та вістрям АСМ, мабуть найбільш захоплюючим є те, що на даному етапі розвитку технології, ці сили можна безпосередньо виміряти. Отже, аналіз залежності  $U(L)$  є не абстрактною теоретичною задачею у рамках певної моделі взаємодії двох тіл – навпаки, аналіз поведінки  $U(L)$  є важливий етапом у підготовці до експерименту на АСМ.

Як видно з рис. 2.1.1 потенціальна енергія системи «вістря АСМ – зразок» суттєво змінюється із відстанню  $L$ . Узагальнюючи «одновимірну» залежність  $U(L)$  на випадок тривимірного простору, очевидно, можна припустити, що між вістрям та зразком суттєві за величиною сили будуть діяти лише в області простору з характерним об'ємом  $v \leq L^3$ . Це означає, що сили взаємодії вершини вістря АСМ та поверхні зразка мають високу ступінь локалізації, а значить методика АСМ може бути використана для визначення топографії поверхні зразка.

Хоча технічні способи реалізації АСМ є більш складними, ніж способи реалізації СТМ, силова мікроскопія має суттєву перевагу перед тунельною внаслідок необов'язковості використання зразків з високою електричною провід-

ністю. Врахування міжатомних сил, обов'язкове у методиці АСМ, є важливим і у випадку СТМ, оскільки на малих відстанях між вістрям та зразком, ці сили можуть змінювати атомну конфігурацію взаємодіючих електродів. Такі ефекти часто-густо бувають небажаними, оскільки іноді унеможливають стабільне сканування вістрям поверхні зразка. З іншого боку існування міжатомних сил часто використовують для контрольованої маніпуляції речовиною на атомному рівні, наприклад для створення візерунків з окремих атомів адсорбованих на атомно-гладких кристалічних гранях.

Для того, щоб одержати загальний квантово-механічний вираз для сили взаємодії між вістрям та зразком будемо вважати, що при достатньому віддаленні вершини вістря від зразка (або узагальнено – одного терміналу від іншого), обидва термінали являють собою дві ізольовані не взаємодіючі системи. Таким системам відповідають гамільтоніани:  $\hat{H}_L$  для одного терміналу, який за традицією називають лівим терміналом, та  $\hat{H}_R$  для іншого терміналу, який можна назвати правим терміналом. Ці гамільтоніани мають загальний вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H}_L \left( \dots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{R}_{p-1}, \vec{R}_p, \vec{R}_{p+1}, \dots \right), \\ \hat{H}_R \left( \dots, \vec{r}_{f-1}, \vec{r}_f, \vec{r}_{f+1}, \dots, \vec{R}_{k-1}, \vec{R}_k, \vec{R}_{k+1}, \dots \right), \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

причому кожен з них не залежить від змінних іншого гамільтоніану. У (2.1.1)  $\vec{r}_i$  є радіус-вектором  $i$ -го електрона лівого терміналу, а  $\vec{r}_f$  – відповідно радіус-вектором  $f$ -го електрона правого терміналу. Ці гамільтоніани також залежать від координат ядер  $\vec{R}_p$  лівого терміналу та  $\vec{R}_k$  правого терміналу. Припустимо, для спрощення, що значення параметрів  $\vec{R}_p$  та  $\vec{R}_k$  відповідають рівноважним положенням ядер у найнижчих енергетичних станах відповідних терміналів. За рахунок такого наближення рух ядер можна майже виключити з розгляду динаміки системи, що суттєво

спрощує задачу у цілому.

Рівняння Шредінгера для електронних систем обох терміналів мають вигляд:

$$\begin{aligned}\hat{H}_L \left( \dots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{R}_{p-1}, \vec{R}_p, \vec{R}_{p+1}, \dots \right) \Psi \left( \dots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots \right) = \\ E_L \Psi \left( \dots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots \right), \\ \hat{H}_R \left( \dots, \vec{r}_{f-1}, \vec{r}_f, \vec{r}_{f+1}, \dots, \vec{R}_{k-1}, \vec{R}_k, \vec{R}_{k+1}, \dots \right) \Psi \left( \dots, \vec{r}_{f-1}, \vec{r}_f, \vec{r}_{f+1}, \dots \right) = \\ E_R \Psi \left( \dots, \vec{r}_{f-1}, \vec{r}_f, \vec{r}_{f+1}, \dots \right),\end{aligned}\quad (2.1.2)$$

де  $E_L$  та  $E_R$  – енергії основних станів лівого та правого терміналів. Сумарна енергія такої системи є сумою власних енергій основних станів електронних підсистем обох терміналів:  $E_L + E_R$ .

При наближенні вістря АСМ до зразка, взаємодія між ядрами та електронами атомів, що належать різним терміналам, стає суттєвою. І результатом цієї взаємодії є виникнення відповідних сил між ними. В явному вигляді гамільтоніан взаємодії між вістрям та зразком має вигляд:

$$\hat{H}_B = \sum_{i,f} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_f|} - \sum_{p,f} \frac{q_p e}{|\vec{R}_p - \vec{r}_f|} - \sum_{k,i} \frac{q_k e}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \sum_{p,k} \frac{q_p q_k}{|\vec{R}_p - \vec{R}_k|}. \quad (2.1.3)$$

Тут, перший доданок, який є сумою  $\sum_{i,f} e^2 |\vec{r}_i - \vec{r}_f|^{-1}$ , відобра-

жає електростатичну взаємодію електронів лівого (нумеруються індексом  $i$ ) та правого (нумеруються індексом  $f$ )

терміналів. Другий доданок  $\sum_{p,f} q_p e |\vec{R}_p - \vec{r}_f|^{-1}$  описує взає-

модію між ядрами атомів лівого електроду (нумеруються індексом  $p$ ) та електронами правого електроду (нумеруються індексом  $f$ ). Аналогічно, третій доданок характеризує внесок від взаємодії електронів лівого електроду з ядрами атомів правого електроду (нумеруються індексом  $k$ ). І, нарешті, останній четвертий доданок відповідає електростатичній взаємодії між ядрами атомів лівого та правого терміналів.

Коли обидва термінали наближуються один до одного і відстань  $L$  між ними буде достатньо малою, взаємодія між вістрям та зразком стає суттєвою. Тоді термінали вже не можна розглядати як незалежні системи. Замість цього їх треба розглядати як єдину систему, гамільтоніан якої є суперпозицією власних гамільтоніанів терміналів та гамільтоніану взаємодії  $\hat{H}_B$ . У такій ситуації рівняння Шредінгера слід записати наступним чином:

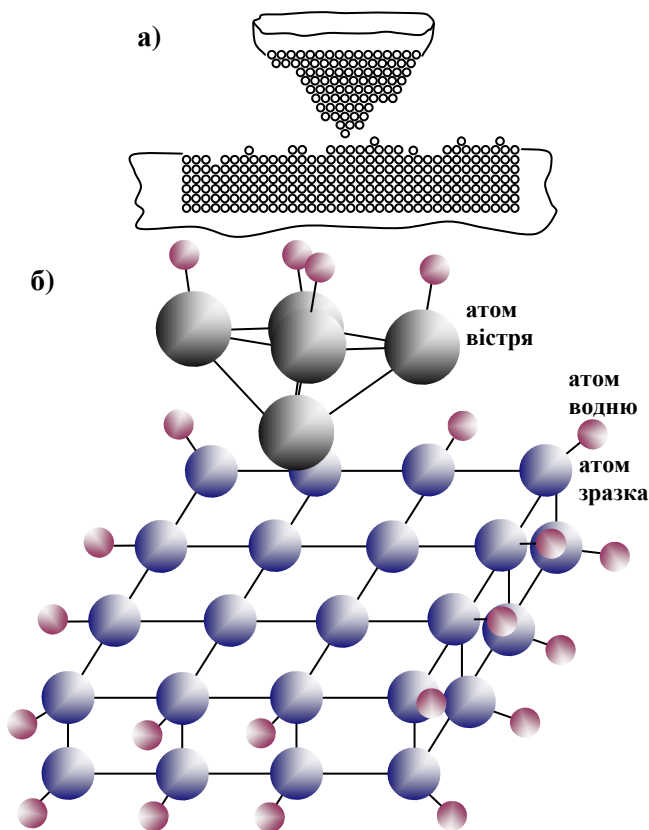
$$\{\hat{H}_L + \hat{H}_I + \hat{H}_B\} \Psi(\dots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_{f-1}, \vec{r}_f, \vec{r}_{f+1}, \dots) = E_{ЛПВ} \Psi(\dots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_{f-1}, \vec{r}_f, \vec{r}_{f+1}, \dots), \quad (2.1.4)$$

де енергія  $E_{ЛПВ}$  є енергією системи лівого та правого терміналів з урахуванням їх взаємодії.

Строгий розв'язок рівняння (2.1.4), як задачі багатьох тіл, на даному етапі розвитку математики неможливий. Натомість існують наближені числові методи, що дозволяють з достатньою точністю розрахувати енергію системи двох терміналів  $E_{ЛПВ}$  залежно від відстані  $L$  між ними.

Інтуїтивно зрозуміло, що враховувати усі перехресні взаємодії (2.1.3) між усіма ядрами та електронами атомів обох терміналів нераціонально. Виявляється, що з точки зору мінімізації складності обчислень, цілком достатньо розглянути задачу про дві специфічні «молекули», які складаються із щонайбільше кількох десятків атомів (рис. 2.1.2). Ці атоми можуть бути атомами вістря, що безпосередньо утворюють його вершину (перша специфічна «молекула»), та атомами зразка, що знаходяться у безпосередній близькості від вершини вістря (друга гіпотетична «молекула»). Таке наближення є на перший погляд досить грубим, але насправді – достатньо реалістичним. Воно виправдовується тим фактом, що саме атоми цих специфічних «молекул» дають основний внесок у короткодійчі сили хімічного зв'язку між терміналами. При цьому взаємне розташування атомів у таких «молекулах» є ідентичним атомній структурі обох терміналів, яка у рамках задачі, що розглядається, повинна вважатись заданою. Єдиною характе-

рною відстанню, що може змінюватись (тобто є змінним параметром задачі), слід вважати відстань між системами ядер обох молекул, які необхідно розглядати як цілісні достатньо жорсткі об'єкти. По суті мова тут іде про відстань між центрами мас згаданих специфічних «молекул».



**Рис. 2.1.2. а) Взаємодіючі між собою вістря АСМ та поверхня зразка являють собою надзвичайно складну систему величезної кількості атомів (позначені колами); б) спрощена система двох взаємодіючих специфічних «молекул», яка відображає основні закономірності взаємодії вістря та зразка, і може бути досліджена за допомогою сучасних методів числового моделювання.**



Зауважимо, що саме така постановка задачі відповідає опису атомно-силової мікроскопії у строгому розумінні цього терміну. Це означає, що досліджуваний об'єкт не модифікується у процесі одержання інформації про нього, або точніше, цією модифікацією, яка завжди присутня у реальних експериментах, можна знехтувати. Під модифікацією тут слід розуміти деформацію кристалічної структури зразка (а одночасно і вістря), яка має місце при достатньо близькому наближенні один до одного на відстані  $L$  порядку довжини хімічного зв'язку  $L_{xz}$  або менші. При  $L \cong L_{xz}$  по суті реалізується режим наномодифікації поверхні зразка. У цьому випадку, очевидно, слід розв'язувати більш складну задачу, в якій слід враховувати зміщення окремих атомних ядер вже у межах самих терміналів.

Цікаво зазначити, що перші спроби реалізації АСМ здійснювалися саме у режимі деформації матеріалу зразка і вістря (так званий контактний режим роботи АСМ – Г. Бінніг, К. Гербер, К. Кует, 1986). Під час таких експериментів, вістря та зразок перебували у безпосередньому механічному контакті, причому в області контакту вістря та поверхні зразка знаходилось до декількох сотень атомів. Сили відштовхування зразка та вістря мали порядок  $10^{-9}$  Н і неминуче призводили до пластичних деформацій у зоні контакту. Саме у такому режимі було одержано перші зображення на яких були наявні особливості, розташовані з періодичністю кристалічної ґратки зразка. У подальшому з'ясувалось, що подібні зображення є виключно проявом латеральної періодичності сили відштовхування між терміналами у процесі сканування. Детальне обговорення контактного режиму роботи АСМ буде проведене пізніше у контексті розгляду можливостей модифікації поверхонь твердих тіл на атомному рівні. Зараз же розглянемо основні атомно-силової мікроскопії, припускаючи, що деформації матеріалу терміналів відсутні (ними можна нехтувати).

Принцип роботи АСМ, строго кажучи, заснований на дослідженні сил притягання між терміналами, які на декілька порядків менші за сили відштовхування описані вище. У

такому випадку кажуть про безконтактний режим роботи АСМ. Розглянемо особливості роботи АСМ у цьому режимі більш детально.

Розв'язання задачі про дві «молекули», сформульованої вище, полягає у визначенні енергій електронних підсистем обох терміналів як функції відстані  $L$  між двома «молекулами» із жорстко закріпленим внутрішньомолекулярним розташуванням атомних ядер. Це означає, що характерним параметром задачі (2.1.4) має бути лише один вектор, який характеризує взаємне розташування обох терміналів. Представимо радіус-вектори атомних ядер обох терміналів наступним чином:

$$\vec{R}_p = \vec{R}_L + \vec{r}_p, \quad \vec{R}_k = \vec{R}_R + \vec{r}_k, \quad (2.1.5)$$

де  $\vec{R}_L$  та  $\vec{R}_R$  є радіус-векторами певних точок (наприклад, центрів мас «молекул»), жорстко пов'язаних відповідно з лівим та правим терміналами. Радіус-вектори  $\vec{r}_p$  та  $\vec{r}_k$  визначають положення атомних ядер лівого та правого терміналів відносно точок з заданими радіус-векторами  $\vec{R}_L$  та  $\vec{R}_R$ . Якщо розглядати атомно-силову мікроскопію у строгому розумінні цього поняття, величини  $\vec{r}_p$  та  $\vec{r}_k$  слід вважати незмінними, причому такими, щоб параметри  $\vec{R}_p$  та  $\vec{R}_k$  у рівняннях (2.1.2) відповідали рівноважним положенням атомів в основному стані. Такий підхід дозволяє розглядати гамільтоніан  $\hat{H}_B$ , а також сумарний гамільтоніан  $\{\hat{H}_L + \hat{H}_R + \hat{H}_B\}$  як такий, що залежить лише від двох векторних параметрів  $\vec{R}_L$  та  $\vec{R}_R$ , а також усіх електронних змінних (координат усіх електронів системи).

В АСМ один з терміналів, а саме зразок є нерухомим, а вістря переміщується по всім трьом координатам. Це означає, що наприклад  $\vec{R}_L$  також можна вважати сталою величиною, отже сумарний гамільтоніан  $\{\hat{H}_L + \hat{H}_R + \hat{H}_B\}$ , а та-

кож і вся задача (2.1.4) стають залежними лише від одного параметру –  $\vec{R}_\Pi$ :

$$\left\{ \hat{H}_\Pi + \hat{H}_\Pi + \hat{H}_B \right\} \Psi \left( \dots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_{f-1}, \vec{r}_f, \vec{r}_{f+1}, \dots \right) = E_{\text{ЛПВ}} \left( \vec{R}_\Pi \right) \Psi \left( \dots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_{f-1}, \vec{r}_f, \vec{r}_{f+1}, \dots \right), \quad (2.1.6)$$

Різниця  $E_{\text{ЛПВ}} \left( \vec{R}_\Pi \right) - (E_\Pi + E_\Pi)$  є енергією взаємодії між вістрям та зразком  $U_B \left( \vec{R}_\Pi \right)$ . Відповідно, сила, що діє між вістрям та зразком визначається простим класичним співвідношенням:

$$\vec{F} = - \frac{dU_B \left( \vec{R}_\Pi \right)}{d\vec{R}_\Pi} = - \frac{d \left( E_{\text{ЛПВ}} \left( \vec{R}_\Pi \right) - E_\Pi - E_\Pi \right)}{d\vec{R}_\Pi} = - \frac{dE_{\text{ЛПВ}} \left( \vec{R}_\Pi \right)}{d\vec{R}_\Pi}, \quad (2.1.7)$$

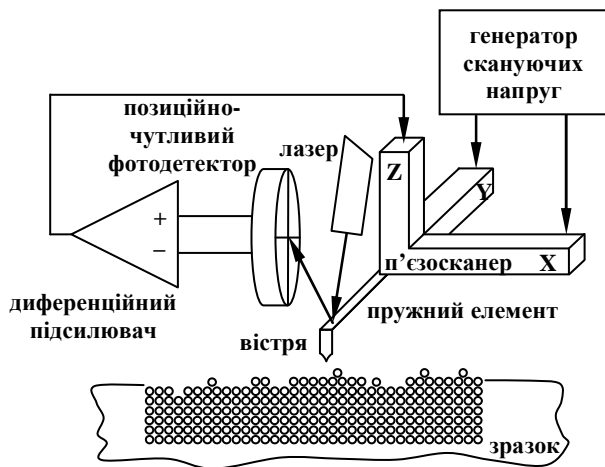
де враховано, що енергія  $E_\Pi + E_\Pi$  є сталою величиною, яка не залежить від  $\vec{R}_\Pi$ .

## 2.2. ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ РОБОТИ АСМ

Основним елементом будь-якого АСМ є сенсор надмалих сил, що діють між терміналами. В якості сенсора зазвичай використовується певний пружний елемент, як правило виконаний у формі мініатюрної балки (в англійській літературі cantilever), на одному кінці якої закріплюється вістря. Інший кінець балки закріплюється на сканері, який принципово не відрізняється від п'єзосканера СТМ.

Залежно від відстані, зразок – вершина вістря  $L$ , між зразком та вістрям діє певна сила, що призводить до деформації балки. У перших спробах контактного сканування здійснювалось пряме вимірювання міжатомних сил за вигином мікробалки. Для цього лазерний промінь фокусувався на її дзеркально відполірованій поверхні (зворотній від тої, де закріплено вістря) і після відбиття потрапляв на позиційно чутливий фотодетектор (рис. 2.2.1). Останній, як

правило, утворений декількома фоточутливими секціями, різниця сигналів від яких дозволяє визначити місце падіння на фотодетектор лазерного променя із гаусовим розподілом інтенсивності у поперечному перерізі променя. Відповідно, сигнали від двох суміжних секцій фотодетектора подаються на диференційний підсилювач, який відіграє роль системи зворотного зв'язку – напруга з виходу цього підсилювача подається на п'єзосканер і призводить до переміщення балки з вістрям по осі  $z$ . Диференційний підсилювач налаштовано таким чином, що він працює у режимі негативного зворотного зв'язку і коректує положення вістря по осі  $z$ , доки не буде досягнуто певного попередньо заданого значення вигину сенсорної балки. В іншому ж процес сканування та збору даних тут є подібним до цього процесу в СТМ.



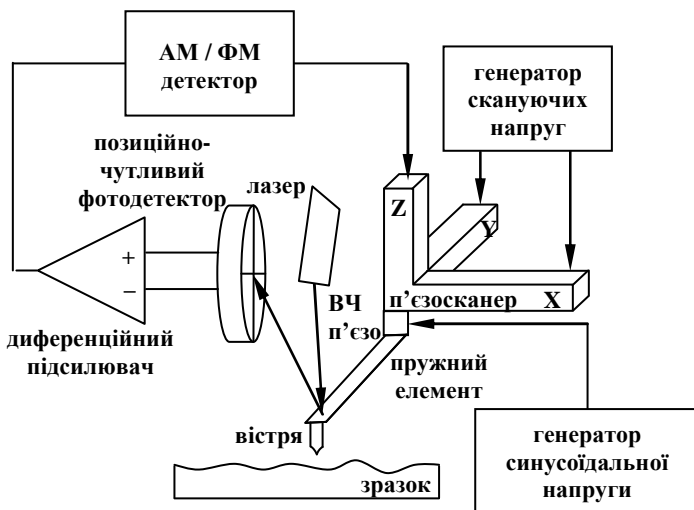
**Рис. 2.2.1.** Принципова блок-схема АСМ, що працює у контактному режимі.

Як уже зазначалося, прилад побудований за блок-схемою, представленою на рис. 2.2.1, строго кажучи, не є мікроскопом. На сучасному етапі розвитку нанотехнології такий прилад використовується здебільшого для наномо-

дифікації зразка. Іншим важливим його застосуванням є дослідження процесів тертя на атомному рівні.

Розташування секцій фотодетектору (як правило у вигляді чотирьох суміжних квадрантів) дозволяє відслідковувати вигин пружного елемента не тільки у вертикальній до поверхні зразка площині (різниця сигналів між «верхніми» та «нижніми» квадрантами), а також і його кручення навколо власної осі (різниця сигналів між «правими» та «лівими» квадрантами). Таке кручення виникає внаслідок сили, що діє на вершину вістря у напрямку протилежному до напрямку його латерального руху. Ця сила є силою тертя ковзання кластера нанометрових розмірів (яким наближено є вершина вістря) по поверхні зразка. Знаючи коефіцієнти пружності сенсору для вигину та кручення, можна одночасно вимірювати силу реакції поверхні  $F_p$  на тиск вістря та силу тертя  $F_T$  між ними під час сканування. Відношення цих сил  $F_T / F_p$  дає безрозмірний коефіцієнт тертя для даної пари матеріалів вістря–зразок, причому очевидною є можливість досліджувати його залежність від швидкості ковзання, сили тиску вістря, шорсткості поверхні тощо. Одержана таким чином інформація є надзвичайно цінною для розуміння та моделювання тертя у реальних макроскопічних системах.

У реальному атомно-силовому мікроскопі, який працює у безконтактному режимі, сили притягання між зразком та вістряма настільки малі (тобто відстань  $L$  достатньо велика), що надійно виміряти їх безпосередньо через вигин пружного елемента дуже складно або неможливо. Для вимірювання цих сил в АСМ застосовуються методи, що ґрунтуються на вивченні змін коливальних властивостей сенсора атомних сил при взаємодії вістря із зразком. Такий метод вимірювання вимагає застосування у АСМ додаткових функціональних блоків: керованого генератора синусоїдальної напруги та АМ/ФМ детекторів (детекторів амплітудно- або фазово-модульованих сигналів). Блок-схему відповідної установки зображено на рис. 2.2.2.

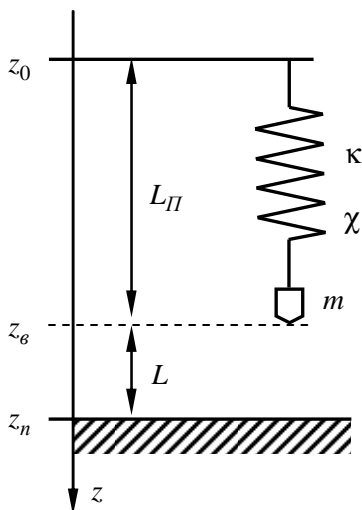


**Рис. 2.2.2. Принципова блок-схема АСМ, що працює у безконтактному режимі.**

Змінна напруга від генератора подається на спеціальний п'єзоелемент («ВЧ п'єзо»), який розміщується на п'єзосканері і слугує точкою закріплення пружного сенсору атомних сил. Зауважимо, що іноді елемент «ВЧ п'єзо» може бути відсутнім, а сигнал від генератора, через схему сумування із сигналом від детектора, безпосередньо подається на Z-секцію п'єзосканера. У будь-якому з цих двох випадків точка закріплення вістря має можливість здійснювати не тільки поступальний рух по усім трьом осям ( $x, y, z$ ) відповідно до топографії поверхні, але також може брати участь у коливальному русі вздовж осі  $z$ . Внаслідок такого руху, пружний елемент із приєднаним до нього вістря (разом вони утворюють єдину коливальну систему), увійде в режим вимушених коливань. Вивчаючи властивості цих коливань можна зробити висновок про властивості поверхні зразка.

Пружний елемент у вигляді кантілевера разом з інтегро-

ваним у нього вістря є коливальною системою із розподіленими параметрами. Проте основні закономірності коливань такої системи можна прослідкувати у рамках більш простої моделі одновимірного осцилятора із зосередженими параметрами. Конкретно розглянемо цей осцилятор як систему, що складається з ідеальної пружини нескінченно малої маси та підвішеного до неї точкового масивного вантажу масою  $m$  (рис. 2.2.3).



**Рис. 2.2.3. Еквівалентна механічна схема пружного сенсору атомних сил із вістря.**

Запишемо рівняння руху вершини вістря, що визначається координатою  $z_0(t)$ , у рамках обраної моделі. Припустимо, що точка підвісу пружини здійснює синусоїдальні коливання  $z_0(t) = A \cos(\varpi t)$  з циклічною частотою зовнішньої сили  $\varpi$ . Будемо вважати відстань від вістря до поверхні зразка  $L = z_n - z_{\text{г}}$  достатньо великою, тобто припустимо, що між вістря та зразком не діють ніякі сили. Нехай пружина у нашій задачі характеризується коефіцієнтом пружності  $k$  та довжиною  $L_{\Pi} = z_{\text{г}} - z_0$  у стані рівноваги, а втра-

ти у системі внаслідок дисипативних процесів – коефіцієнтом дисипації  $\chi$ . Тоді рівняння руху вершини вістря вздовж осі  $z$  матиме вигляд:

$$m \frac{d^2 z_{\epsilon}(t)}{dt^2} + \chi \frac{dz_{\epsilon}(t)}{dt} + \kappa \Delta z_{\epsilon}(t) = 0, \quad (2.2.1)$$

де  $\Delta z_{\epsilon}(t)$  відповідає зміщенню вершини вістря від положення рівноваги. Зазначимо, що при записі рівняння (2.2.1), для спрощення, нехтувалось силою земного тяжіння, що діє на точковий вантаж масою  $m$ . Ненульові зміщення  $\Delta z_{\epsilon}(t)$  відповідають розтягуванню або стисненню пружини. Враховуючи, що у стані рівноваги довжина пружини дорівнює  $L_{II} = z_{\epsilon} - z_0$ , зміну довжини пружини можна представити як  $(z_{\epsilon}(t) - z_0(t)) - L_{II}$ . Отже рівняння (2.2.1) прийме вигляд:

$$m \frac{d^2 z_{\epsilon}(t)}{dt^2} + \chi \frac{dz_{\epsilon}(t)}{dt} + \kappa (z_{\epsilon}(t) - A \cos(\varpi t) - L_{II}) = 0. \quad (2.2.2)$$

Шляхом введення нової змінної  $z(t) = z_{\epsilon}(t) - L_{II}$  та врахування співвідношень  $\frac{dz_{\epsilon}(t)}{dt} = \frac{dz(t)}{dt}$ ,  $\frac{d^2 z_{\epsilon}(t)}{dt^2} = \frac{d^2 z(t)}{dt^2}$ , рівняння руху (2.2.2) зводиться до стандартного вигляду (рівняння вимушених коливань дисипативного гармонічного осцилятора):

$$m \frac{d^2 z(t)}{dt^2} + \chi \frac{dz(t)}{dt} + \kappa z(t) = \kappa A \cos(\varpi t) \quad (2.2.3)$$

або

$$\frac{d^2 z(t)}{dt^2} + 2\delta \frac{dz(t)}{dt} + \omega_0^2 z(t) = \omega_0^2 A \cos(\varpi t), \quad (2.2.4)$$

де  $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m}$  – власна частота коливальної системи,  $\delta = \chi/2m$  – її нормований коефіцієнт дисипації.

Як відомо з теорії диференціальних рівнянь, розв'язок (2.2.4) зручно шукати у вигляді:



$$z(t) = \operatorname{Re}\{B e^{i\varpi t}\}, \quad (2.2.5)$$

де позначення  $\operatorname{Re}\{x\}$  позначає дійсну частину від величини  $x$ . Підставляючи (2.2.5) у (2.2.4), можна отримати рівняння

$$\operatorname{Re}\left\{\frac{d^2}{dt^2}(B e^{i\varpi t}) + 2\delta \frac{d}{dt}(B e^{i\varpi t}) + \omega_0^2(B e^{i\varpi t})\right\} = \operatorname{Re}\{\omega_0^2 A e^{i\varpi t}\}, \quad (2.2.6)$$

яке буде задовольнятися автоматично, якщо амплітуди коливань  $A$  та  $B$  будуть пов'язані співвідношенням<sup>1</sup>:

$$(-\varpi^2 + i2\delta\varpi + \omega_0^2)B = \omega_0^2 A. \quad (2.2.7)$$

З (2.2.7) випливає, що

$$B = \frac{\omega_0^2}{-\varpi^2 + i2\delta\varpi + \omega_0^2} A = \frac{\omega_0^2(\omega_0^2 - \varpi^2 - i2\delta\varpi)}{(\omega_0^2 - \varpi^2)^2 + 4\delta^2\varpi^2} A, \quad (2.2.8)$$

причому при  $\varpi = \omega_0$

$$|B| = \left| -i \frac{\omega_0}{2\delta} A \right| = Q A, \quad (2.2.9)$$

де  $Q_0 = \omega_0 / 2\delta$  – власна добротність коливальної системи.

Повертаючись тепер до змінної  $z(t)$ , з урахуванням (2.2.8), одержуємо:

$$z(t) = \operatorname{Re}\{B e^{i\varpi t}\} = |B| \cos(\varpi t + \varphi_0) = \frac{A \omega_0^2 \cos(\varpi t + \varphi_0)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \varpi^2)^2 + 4\delta^2\varpi^2}},$$

$$\varphi_0 = \arctan\left(\frac{2\delta\varpi}{\varpi^2 - \omega_0^2}\right). \quad (2.2.10)$$

---

<sup>1</sup> Рівняння (2.2.7) одержуємо шляхом виконання диференціювання по часу у (2.2.6), множенням одержаного рівняння на  $e^{-i\varpi t}$  та відкиданням оператора  $\operatorname{Re}\{\dots\}$  в його лівій та правій частинах.

Повертаючись до початкової змінної,  $z_{\theta}(t)$ , тобто до координати вершини вістря, одержуємо її залежність від часу у явному вигляді:

$$z_{\theta}(t) = z(t) + L_{II} = \frac{\omega_0^2 A \cos(\varpi t + \varphi_0)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \varpi^2)^2 + 4\delta^2 \varpi^2}} + L_{II}. \quad (2.2.11)$$

Як бачимо, вершина вістря здійснює гармонічні коливання навколо свого положення рівноваги за умови відсутності зовнішніх сил. Амплітуда  $|B|$  і фаза  $\varphi_0$  цих коливань залежить від частоти  $\varpi$  заданої сили, що збуджує систему. У резонансі амплітуда коливань вістря  $|B|$  є найбільшою. Це відбувається за умови, що вираз  $(\omega_0^2 - \varpi^2)^2 + 4\delta^2 \varpi^2$  досягає свого мінімального значення. Обчислюючи похідну  $d/d\varpi$  від цього виразу та прирівнюючи її до нуля, одержуємо рівняння, яке відповідає умові резонансу:

$$-4\varpi(\omega_0^2 - \varpi^2) + 8\delta^2 \varpi = 0. \quad (2.2.12)$$

З урахуванням (2.2.12), виходячи з (2.2.10), можна записати в явному вигляді резонансну частоту  $\varpi_{рез}$  збуджуючої сили та фазу коливань  $\varphi_{рез}$  у резонансі:

$$\varpi_{рез} = \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2}, \quad \varphi_{рез} = \arctan\left(-\frac{\sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2}}{\delta}\right). \quad (2.2.13)$$

Підставляючи ці вирази у (2.2.11) приходимо до явного виразу часової залежності координати  $z_{\theta}(t)$  резонансних коливань вістря у випадку відсутності взаємодії з поверхнею зразка (тобто за умови її достатнього віддалення від вістря):

$$z_{\theta,рез}(t) = \frac{\omega_0^2 A}{2\sqrt{\delta^4 + \delta^2 \varpi_{рез}^2}} \cos(\varpi_{рез} t + \varphi_{рез}) + L_{II}. \quad (2.2.14)$$

При використанні певного пружного сенсору (з інтегро-

ваним вістрям, що є на даний час стандартним для сенсорів серійного виробництва), його амплітудно-частотна характеристика (АЧХ) вимірюється перед початком експерименту, за умови відсутності зразка у безпосередній близькості від вершини вістря. З цієї АЧХ визначається резонансна частота збуджуючої сили (2.2.13) і у подальшому експерименті генератор синусоїдальної напруги налаштовується саме на цю частоту (фактично на частоту, яка дуже близька до  $\omega_{рез}$ ). При вимірюванні АЧХ також визначається амплітуда

$$|B_{рез}| = \frac{\omega_0^2 A}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_{рез}^2)^2 + 4\delta^2 \omega_{рез}^2}} \quad (2.2.15)$$

та фаза

$$\varphi_{рез} = \arctan \left( -\frac{\sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2}}{\delta} \right) \quad (2.2.16)$$

резонансних коливань сенсору у цьому режимі. Вимірювання амплітуди та фази здійснюється АМ/ФМ детектором на виході диференційного підсилювача, сигнал якого пропорційний до різниці інтенсивності опромінення його нижніх та верхніх секцій (рис. 2.2.2). Лазерний промінь, що відбивається від сенсорного елемента, у такт коливанням останнього буде періодично змінювати своє положення у просторі. Маючи певний скінченний поперечний переріз, лазерний промінь буде таким чином перерозподіляти інтенсивність випромінювання між верхніми та нижніми, лівими та правими секціями фотодетектора, синхронно до коливань пружного сенсору. Отже, різницевий сигнал фотодетектора (а саме він вимірюється на виході диференційного підсилювача) буде являти собою гармонічне коливання з амплітудою пропорційною до амплітуди коливань сенсора атомних сил та початковою фазою рівною фазі коливань сенсора. Саме таке співвідношення між амплітудами та фазами коливань сенсора атомних сил та сигналу фотодетектора, дозволяє визначати амплітуду і фазу коливань сен-

сора, вимірюючи властивості сигналу на виході диференційного підсилювача за допомогою АМ/ФМ детектора у блок-схемі, представлений на рис. 2.2.2.

Для вимірювання топографії поверхні зразка, вістря АСМ наближують до цієї поверхні на таку відстань  $L$ , коли вже не можна знехтувати їхньою взаємодією. Відповідно, при розгляді такого режиму роботи АСМ, силу взаємодії між вістрям та поверхнею зразка  $\tilde{F}$  слід включити у рівняння руху обраної модельної коливальної системи:

$$m \frac{d^2 z_g(t)}{dt^2} + (\chi + \tilde{\chi}) \frac{dz_g(t)}{dt} + \kappa(z_g(t) - A \cos(\varpi_{pez} t) - L_{II}) - \tilde{F}(z_n - z_g(t)) = 0. \quad (2.2.17)$$

Тут враховано, що збуджуючий генератор налаштовано на резонансну частоту  $\varpi_{pez}$ . Крім того, у (2.2.17) величини, що визначаються взаємодією вістря та зразка, позначені знаком тильди над величиною, зокрема, у (2.2.17) введений коефіцієнт  $\tilde{\chi}$  додаткових дисипативних втрат, пов'язаних із ефектами взаємодії вістря з поверхнею зразка.

Як і раніше, застосуємо заміну змінних  $z(t) = z_g(t) - L_{II}$ . У результаті одержимо рівняння:

$$m \frac{d^2 z(t)}{dt^2} + (\chi + \tilde{\chi}) \frac{dz(t)}{dt} + \kappa z(t) - \tilde{F}(z_n - z(t) - L_{II}) = \kappa A \cos(\varpi_{pez} t), \quad (2.2.18)$$

або у традиційних позначеннях теорії коливань:

$$\frac{d^2 z(t)}{dt^2} + 2\delta_{\Sigma} \frac{dz(t)}{dt} + \omega_0^2 z(t) - \frac{\tilde{F}(z_n - z(t) - L_{II})}{m} = \omega_0^2 A \cos(\varpi_{pez} t), \quad (2.2.19)$$

де  $\delta_{\Sigma} = \delta + \tilde{\delta}$ ,  $\tilde{\delta} = \tilde{\chi} / 2m$ .

Аналітичний розв'язок рівняння (2.2.19) можливий лише за умови лінеаризації сили  $\tilde{F}(z_n - z(t) - L_{II})$  в околі точки

$z(t)=0$ . Позначимо аргумент функції  $\tilde{F}(z_n - z(t) - L_{II})$  як  $\Theta = z_n - z(t) - L_{II}$ , а похідну функції  $\tilde{F}(\Theta)$  по її аргументу  $\Theta$  як  $\tilde{f}(\Theta) = \frac{d\tilde{F}(\Theta)}{d\Theta}$ . Тоді для невеликих за модулем величин  $z(t)$  функцію  $\tilde{F}(\Theta)$  можна представити у вигляді ряду Тейлора в околі точки  $z(t)=0$ , обмежившись лише першими двома доданками розкладу:

$$\tilde{F}(\Theta) \approx \tilde{F}(\Theta)\Big|_{z=0} + \tilde{f}(\Theta)\Big|_{z=0} \Delta\Theta = \tilde{F}(L) - \tilde{f}(L)z(t), \quad (2.2.20)$$

де враховано, що  $L = z_n - L_{II}$ . Відповідно, рівняння руху (2.2.19) може бути переписане таким чином:

$$\frac{d^2 z(t)}{dt^2} + 2\delta_\Sigma \frac{dz(t)}{dt} + \left[ \omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} \right] z(t) - \frac{\tilde{F}(L)}{m} = \omega_0^2 A \cos(\varpi_{pe3} t). \quad (2.2.21)$$

Проводячи заміну змінних

$$\tilde{z}(t) = z(t) - \frac{\tilde{F}(L)}{m\omega_0^2 + \tilde{f}(L)}, \quad (2.2.22)$$

приходимо до спрощеного рівняння руху для випадку малих вимушених коливань:

$$\frac{d^2 \tilde{z}(t)}{dt^2} + 2\delta_\Sigma \frac{d\tilde{z}(t)}{dt} + \left[ \omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} \right] \tilde{z}(t) = \omega_0^2 A \cos(\varpi_{pe3} t). \quad (2.2.23)$$

Як і раніше, будемо шукати розв'язок цього рівняння у вигляді дійсної частини  $\tilde{z}(t) = \text{Re}\{B e^{i\varpi_{pe3} t}\}$  від розв'язку комплексного рівняння

$$\frac{d^2}{dt^2} (B e^{i\varpi_{pe3} t}) + 2\delta_\Sigma \frac{d}{dt} (B e^{i\varpi_{pe3} t}) + \left[ \omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} \right] (B e^{i\varpi_{pe3} t}) = \omega_0^2 A e^{i\varpi_{pe3} t}. \quad (2.2.24)$$

Обчисливши похідні у (2.2.24) та скоротивши рівняння на

експоненціальний множник  $e^{i\varpi_{pez}t}$ , можна одержати рівняння для амплітуди вимушених коливань  $B$ :

$$-B\varpi_{pez}^2 + i2\delta_\Sigma\varpi_{pez}B + B\left[\omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m}\right] = \omega_0^2 A, \quad (2.2.25)$$

звідки:

$$\begin{aligned} B &= \frac{\omega_0^2 A}{\omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} - \varpi_{pez}^2 + i2\delta_\Sigma\varpi_{pez}} = \\ &= \frac{\omega_0^2 A \left[ \omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} - \varpi_{pez}^2 - i2\delta_\Sigma\varpi_{pez} \right]}{\left\{ \omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} - \varpi_{pez}^2 \right\}^2 + 4\delta_\Sigma^2\varpi_{pez}^2} = \\ &= \frac{\omega_0^2 A \left[ 2\delta^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} - i2\delta_\Sigma\varpi_{pez} \right]}{\left\{ 2\delta^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} \right\}^2 + 4\delta_\Sigma^2\varpi_{pez}^2}. \end{aligned} \quad (2.2.26)$$

Знаючи вираз для амплітуди вимушених коливань  $B$ , легко записати вираз для змінної  $\tilde{z}(t)$ :

$$\begin{aligned} \tilde{z}(t) &= \operatorname{Re} \left\{ B e^{i\varpi_{pez}t} \right\} = |B| \cos(\varpi_{pez}t + \tilde{\varphi}_0) = \\ &= \frac{\omega_0^2 A}{\sqrt{\left\{ 2\delta^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} \right\}^2 + 4\delta_\Sigma^2\varpi_{pez}^2}} \cos(\varpi_{pez}t + \tilde{\varphi}_0), \end{aligned} \quad (2.2.27)$$

причому  $\tilde{\varphi}_0$  є початковою фазою коливань:

$$\tilde{\varphi}_0 = \arctan \left( -\frac{2\varpi_{pez}\delta_\Sigma}{2\delta^2 + \tilde{f}(L)/m} \right). \quad (2.2.28)$$

Переходячи від змінної  $\tilde{z}(t)$  до початкової змінної  $z_e(t)$ ,

приходимо до явного виразу для залежності координати вершини вістря від часу:

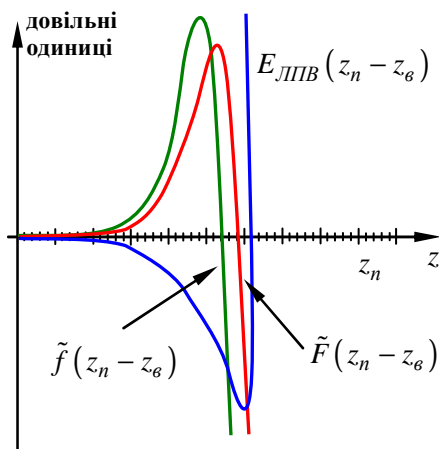
$$z_g(t) = \frac{A\omega_0^2 \cos(\varpi_{pez}t + \tilde{\varphi}_0)}{\sqrt{\left\{2\delta^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m}\right\}^2 + 4\varpi_{pez}^2\delta_\Sigma^2}} + L_{II} + \frac{\tilde{F}(L)}{m\omega_0^2 + \tilde{f}(L)}. \quad (2.2.29)$$

Множник при  $\cos(\varpi_{pez}t + \tilde{\varphi}_0)$  є амплітудою коливань вістря за умови його взаємодії із зразком. Решта доданків у (2.2.29) є сталими величинами за умови сталості середньої відстані  $L$  між вістрям та зразком. Різниця між амплітудами коливань вістря при великому віддаленні його від поверхні зразка ( $L \rightarrow \infty$ ) та на середній відстані  $L = z_n - L_{II}$  складає:

$$\Delta A = \frac{\omega_0^2 A}{\sqrt{4\delta^4 + 4\delta^2\varpi_{pez}^2}} - \frac{\omega_0^2 A}{\sqrt{\left\{2\delta^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m}\right\}^2 + 4\delta^2\varpi_{pez}^2}}. \quad (2.2.30)$$

На рис. 2.2.4 схематично зображено хід кривих потенціальної енергії взаємодії  $E_{ЛПВ}(z_n - z_g)$ , сили взаємодії вістря–зразок  $\tilde{F}(z_n - z_g)$  та похідної від сили  $\tilde{f}(z_n - z_g)$  у системі координат, яка відповідає еквівалентній схемі на рис. 2.2.3. Видно, що при наближенні вістря до зразка похідна від сили взаємодії між ними спочатку є позитивною і зростає монотонно. Інтуїтивно також очевидно, що  $\tilde{\delta} > \delta$ , і, до того ж, ця нерівність тільки підсилюється із зменшенням відстані  $z_n - z_g$ . За таких умов з (2.2.26) випливає, що амплітуда коливань сенсора з вістрям при сталому зовнішньому збудженні (амплітуда  $A$  вважається сталою) буде монотонно зменшуватися по мірі наближення вістря до зразка. Отже, величину  $\Delta A$  можна використовувати як міру взаємодії вістря зі зразком, необхідну для підтримання сталої відстані  $L = z_n - z_g$  між ними за допомогою системи зворотного зв'язку. При цьому, ще раз підкреслимо важливість залишатися у межах ділянки монотонного зростання кривої

$$\tilde{f}(z_n - z_\theta).$$



**Рис. 2.2.4.** Схематичне зображення залежності потенціальної енергії взаємодії вістря–зразок  $E_{\text{ЛПВ}}(z_n - z_\theta)$ , сили, діючої між вістрям та зразком  $\tilde{F}(z_n - z_\theta)$  та похідної від цієї сили  $\tilde{f}(z_n - z_\theta)$  від відстані  $z_n - z_\theta$  між вістрям та зразком.

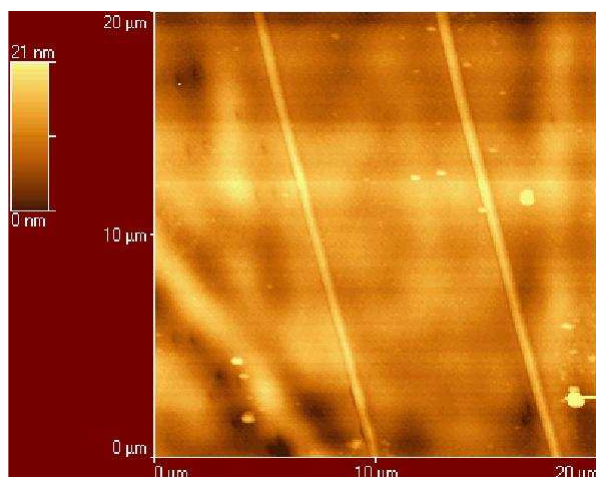
Саме у такому режимі працює АСМ, блок-схема якого наведена на рис. 2.2.2. Амплітуда коливань вимірюється за допомогою АМ детектора, сигнал з якого керує  $z$ -п'єзоелементом намагаючись підтримувати амплітуду коливань сталою і рівною певній частці від амплітуди коливань сенсору за відсутності зразка.

Зауважимо, що при спробі встановити занадто малі амплітуди коливань за допомогою системи зворотного зв'язку, тобто при  $z_\theta \rightarrow z_n$ , можливий небезпечний перехід на спадаючу ділянку  $\tilde{f}(z_n - z_\theta)$ , що може призвести до механічного зіткнення вістря з досліджуваною поверхнею.

На рис. 2.2.5 наведено приклад типового АСМ зображення полірованої поверхні карбиду кремнію, отримане за допомогою АСМ, що працював у режимі амплітудної модуляції (АМ-АСМ). Зразки карбиду кремнію широко застосо-



вуються у сучасному виробництві мікроелектронних компонентів, а тому дослідження поверхонь цих зразків має значне прикладне значення. На зображенні (див. рис. 2.2.5) помітні дефекти полірування поверхні у вигляді штрихів, заглиблень, а також забруднення у вигляді частинок пилу. Кольорова шкала висот (зліва) дає змогу оцінювати шорсткість поверхні за наявності подібних дефектів та забруднень, що дозволяє визначати придатність матеріалу для тих чи інших технологічних процесів у виробництві мікроелектронних приладів.



**Рис. 2.2.5.** Типове зображення топографії поверхні напівпровідникової пластини карбіду кремнію SiC, що застосовується у мікроелектронному виробництві. АМ-АСМ зображення одержано у повітрі в режимі амплітуди коливань вістря, що підтримувалася на рівні 50% від значення амплітуди за відсутності зразка.

Режим амплітудної модуляції в АСМ, як правило, застосовується при роботі у повітрі або рідині (тобто коли добротність коливальної системи  $Q$  сенсор–навколишнє середовище є невисокою). Якщо ж експеримент проводиться у вакуумі (тобто добротність коливальної системи  $Q$  є значно вищою, ніж у повітрі), то при появі взаємодії вістря–

зразок, коливальна система відразу опиняється в умовах далеких від резонансних (за умови, що зовнішнє збудження здійснюється на частоті  $\varpi_{рез}$ ). У такому випадку амплітуда коливань  $|B|$ , що дається виразом (2.2.26), є сумірною до амплітуди шуму, що унеможливорює точне регулювання відстані між вістрям та зразком. У такому випадку мірою взаємодії вістря–зразок слід обирати зсув резонансної частоти системи відносно значення  $\varpi_{рез} = \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2}$ .

Справді, рівняння (2.2.26) дає вираз для амплітуди коливань  $|B|$  на частоті зовнішнього збудження  $\varpi_{рез}$ . Проте якщо цю частоту вважати змінною, можна знайти нове її значення  $\tilde{\varpi}_{рез}$ , яке відповідатиме резонансу у нових умовах. Для цього перепишемо амплітуду коливань з (2.2.26) як функцію частоти зовнішнього збудження  $\varpi$ :

$$\tilde{A} = \frac{\omega_0^2 A}{\sqrt{\left\{ \omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} - \varpi^2 \right\}^2 + 4\delta_\Sigma^2 \varpi^2}}. \quad (2.2.31)$$

Максимум цієї амплітуди буде досягатися за умови мінімуму виразу у знаменнику (2.2.31). Отже, дослідимо на екстремум наступну квадратичну форму:

$$\left\{ \omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} \right\}^2 + \left[ 4\delta_\Sigma^2 - 2 \left\{ \omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} \right\} \right] \varpi^2 + \varpi^4. \quad (2.2.32)$$

Беручи похідну  $d/d\varpi^2$  від записаного виразу та прирівнюючи її до нуля, одержуємо рівняння відносно  $\varpi$ :

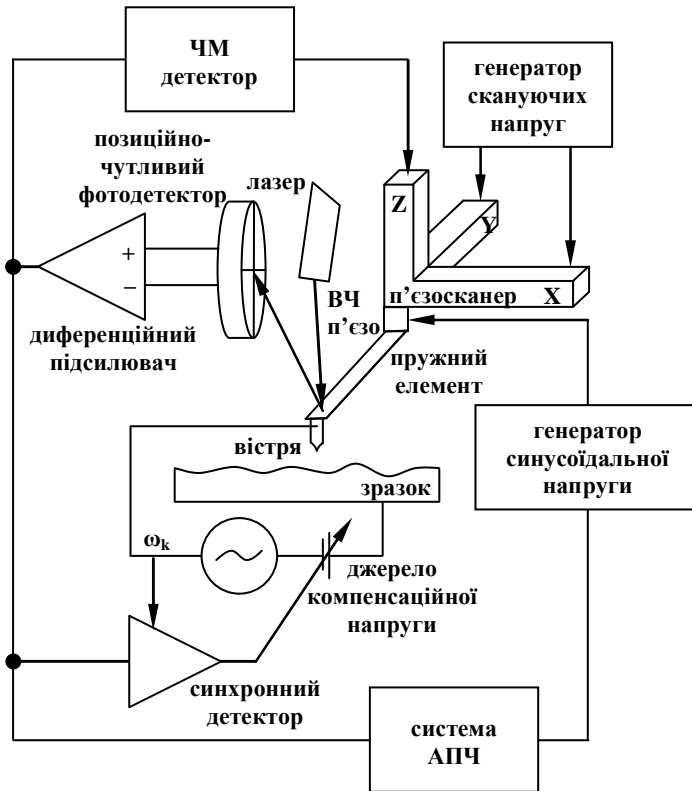
$$8\delta_\Sigma^2 - 4 \left\{ \omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} \right\} + 4\varpi^2 = 0. \quad (2.2.33)$$

Звідси одержуємо значення резонансної частоти за наявності взаємодії у системі вістря–зразок:

$$\varpi_{рез} = \sqrt{\omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} - 2\delta_\Sigma^2}. \quad (2.2.34)$$

Різниця частот

$$\Delta\omega = \omega_{рез} - \tilde{\omega}_{рез} = \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2} - \sqrt{\omega_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} - 2\delta_\Sigma^2} \quad (2.2.35)$$



**Рис. 2.2.6. Принципова блок-схема ЧМ-АСМ.**

може бути використана як міра силової взаємодії вістря зі зразком, що й лежить в основі частотно-модульованої (ЧМ) АСМ (ЧМ-АСМ). Блок-схема ЧМ-АСМ, представлена на рис. 2.2.6, відрізняється від АМ-АСМ наявністю системи автоматичного підстроювання частоти (АПЧ), яка керує генератором синусоїдальної напруги, постійно налаштовуючи його на резонансну частоту коливальної системи сенсор–вістря–зразок. У системі ж зворотного зв'язку викорис-

товується ЧМ детектор, який вимірює відхилення частоти

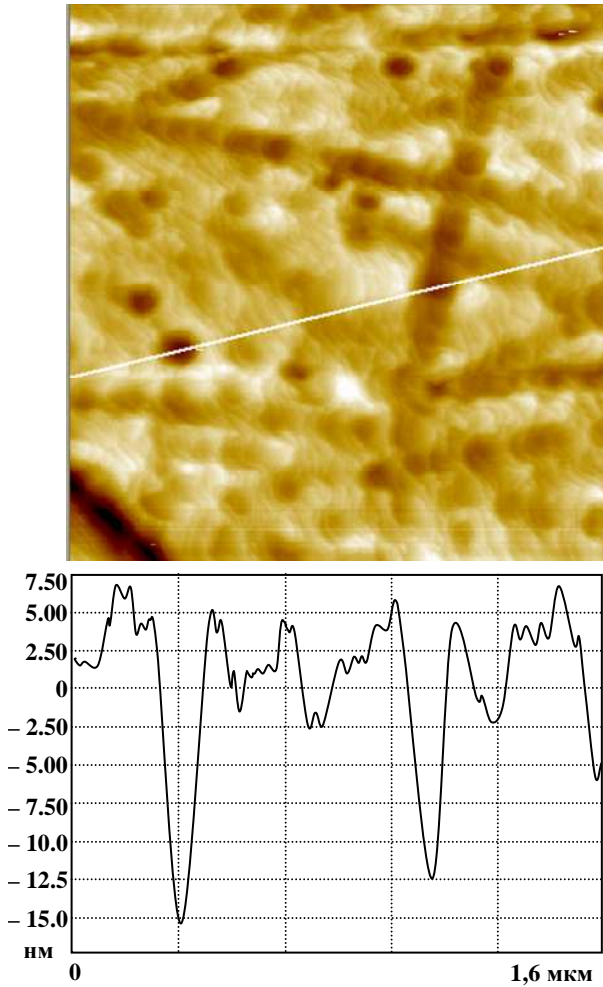


Рис. 2.2.7. Зображення поверхні 4H-SiC(0001), одержане методом ЧМ-АСМ у надвисокому вакуумі (зверху). Знизу наведено діаграму координат з топографії поверхні уздовж білої лінії накладеної на АСМ зображення. Власна резонансна частота сенсора  $\omega_0 = 150$  кГц, зсув частоти при взаємодії  $\Delta\omega = 10$  Гц.

$\Delta\omega$ , яке й підтримується сталим при скануванні. При слабкій взаємодії, коли ще не утворюється хімічного зв'язку вістря—зразок, резонансна частота зменшується порівняно із частотою коливань вістря на великому віддаленні вістря від поверхні.

На рис. 2.2.7 подано ЧМ-АСМ зображення поверхні 4H-SiC(0001) одержане у надвисокому вакуумі. Також наведено діаграму координат  $z$  топографії поверхні уздовж білої лінії на АСМ зображенні. Зразок був відпалений у вакуумі при температурі  $\sim 1200^\circ\text{C}$ , з метою очищення його поверхні. Це дало змогу спостерігати окремі тераси та атомні сходинок, контури яких можна розрізнити на зображенні.

З'ясуємо фізичний зміст мікроскопічних зображень отриманих методами АМ-АСМ та ЧМ-АСМ. Представленням топографії поверхні є масив значень  $z_n(x, y)$ , в якому латеральні координати  $x$  та  $y$  точок растру незалежно задаються напругами прикладеними до відповідних секцій п'єзосканеру. Координата  $z_g$  вістря є пропорційною напрузі прикладеної до  $z$ -секції п'єзосканеру з виходу АМ- або ЧМ-детектора. Полярність прикладання напруги на  $z$ -секцію обирається такою, щоб здійснювався негативний зворотній зв'язок для підтримання сталим певного наперед заданого значення відхилення амплітуди (2.2.30) або ж відхилення частоти (2.2.35). Фізичні величини, що відображають інтенсивність взаємодії вістря-зразок у виразах (2.2.30) та (2.2.35) є просторова похідна від сили взаємодії у напрямку перпендикулярному до поверхні  $\tilde{f}(\Theta)$  та нормований коефіцієнт дисипації  $\delta_\Sigma$ .

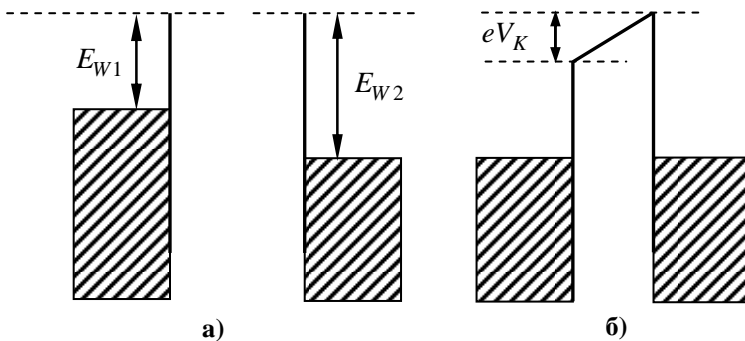
Стосовно  $\delta_\Sigma$ , можна вважати його значення близьким до  $2\delta$  (а отже і сталим), якщо взаємодія достатньо слабка (тобто у режимі мікроскопії в строгому розумінні цього терміну). Таке наближення є виправданим, оскільки  $\delta$  визначається силами внутрішнього тертя макроскопічної системи атомів (пружного елементу сенсора) та додатково силами тертя між сенсором та навколишнім середовищем (якщо зразок досліджується у рідині або газовому середовищі). Природно, що додаткова взаємодія лише між кіль-

кома десятками атомів не може суттєво змінити коефіцієнт дисипації такої системи. Проте зауважимо, що  $\tilde{\delta}$  може суттєво перебільшувати  $\delta$ , при наближенні вістря до поверхні у режимі утворення хімічного зв'язку або ж у режимі домінуючого між'ядерного відштовхування (в області мінімуму на кривій потенціальної енергії взаємодії та на менших відстанях – див. рис. 2.1.1).

Якщо процес вимірювання топографії поверхні зразка вважати мікроскопією у строгому розумінні цього слова, то єдиним індикатором інтенсивності взаємодії вістря–зразок у (2.2.30) і (2.2.35) має бути  $\tilde{f}(L)$ . Це є градієнт сили взаємодії у напрямку зовнішньої нормалі до поверхні зразка, на відстані між вершиною вістря та зразком, яка відповідає рівноважному положенню пружного елемента. У процесі сканування, значення градієнту сили підтримується сталим за допомогою системи негативного зворотнього зв'язку: сенсор – вістря – зразок – АМ/ЧМ-детектор – з-п'єзоелемент (у методі АМ/ЧМ АСМ відповідно). Таким чином траєкторія руху вістря є контуром сталого градієнту сили взаємодії між вістрям та зразком. На ділянці монотонного зростання кривої  $\tilde{f}(\Theta)$ , меншим відстаням відповідає більше значення градієнту, а отже й більші варіації амплітуди  $\Delta A$  та зсуву частоти  $\Delta \omega$ . При заданих більших значеннях  $\Delta A$  та  $\Delta \omega$  система зворотного зв'язку буде наближувати вістря до зразка шляхом збільшення  $z_g$  у системі координат, зображеної на рис. 2.2.3 та 2.2.4. Таким чином, величина  $\tilde{f}(z_n - L_{II})$  в атомно-силовій мікроскопії є аналогом величини тунельного струму у скануючій тунельній мікроскопії. Так само як і в СТМ, траєкторія руху вістря  $z_g(x, y)$  в АСМ, відповідає топографії поверхні зразка (проте лише з певною просторовою роздільною здатністю у площині  $(x, y)$ ) за умови незмінності електронної структури поверхні. Проте залежність функції  $\tilde{f}(z_n - L_{II})$  від аргументу  $z_n - L_{II}$ , тобто відстані вістря від зразка  $L$ , є значно слабкішою (не експоненціальною), ніж у випадку тунельно-

го струму. Саме тому, досягнення граничної роздільної здатності в АСМ є надзвичайно складною технічною задачею, навіть за наявності вістря з єдиним атомом на вершині. Однак застосування надстабільних генераторів та ЧМ детекторів (стабільність порядку 0,1 Гц при резонансних частотах порядку 100 кГц) дає можливість не тільки спостерігати атомну структуру у площині зразка, але й розрізняти деталі просторової будови зовнішніх електронних орбіталей атомів та молекул.

Коректне визначення топографії поверхні досліджуваного зразка методом АСМ ускладнюється латеральною неоднорідністю роботи виходу поверхні зразка та її відмінністю від роботи виходу матеріалу вістря. Як відомо, електронні системи двох різnorідних матеріалів, що перебувають у контакті один з одним, прагнуть перейти у стан рівноваги. У результаті, рівні Фермі обох матеріалів на енергетичній діаграмі зрівнюються, а між різnorідними електродами виникає контактна різниця потенціалів  $V_K = (E_{W2} - E_{W1}) / e$ . На рис. 2.2.8 наведено приклад такої енергетичної діаграми для двох різnorідних металів.



**Рис. 2.2.8. Енергетична діаграма для двох металів з різними роботами виходу  $E_{W1}$  та  $E_{W2}$ , електронні системи яких приведені у контакт: а) до встановлення рівноваги; б) після встановлення рівноваги.**

Встановлення рівноваги означає перетікання електронів від терміналу з меншою роботою виходу до терміналу з

більшою роботою виходу (з лівого терміналу у правий термінал на рис. 2.2.8). По відношенню до системи вістря – зразок, яка являє собою деякий ефективний конденсатор з ємністю  $C$ , це означає зарядку цього конденсатора, а отже і виникнення сили притягання між протилежними електродами. Енергія зарядженого конденсатора, утвореного вістря микроскопа та зразком, дорівнює  $U = CV_K^2 / 2$ . Отже сила притягання між обкладинками

$$\tilde{F}(L) = -\frac{dU}{dz_g} = -\frac{V_K^2}{2} \frac{dC}{dz_g} = \frac{V_K^2}{2} \frac{dC}{dL} \quad (2.2.36)$$

(як і раніше вважаємо зразок нерухомим, і єдина змінна, що визначає відстань між зразком та вістря  $L$  – це координата  $z_g$  вершини вістря). Відповідно цьому, буде існувати й градієнт цієї сили у напрямку поверхневої нормалі:

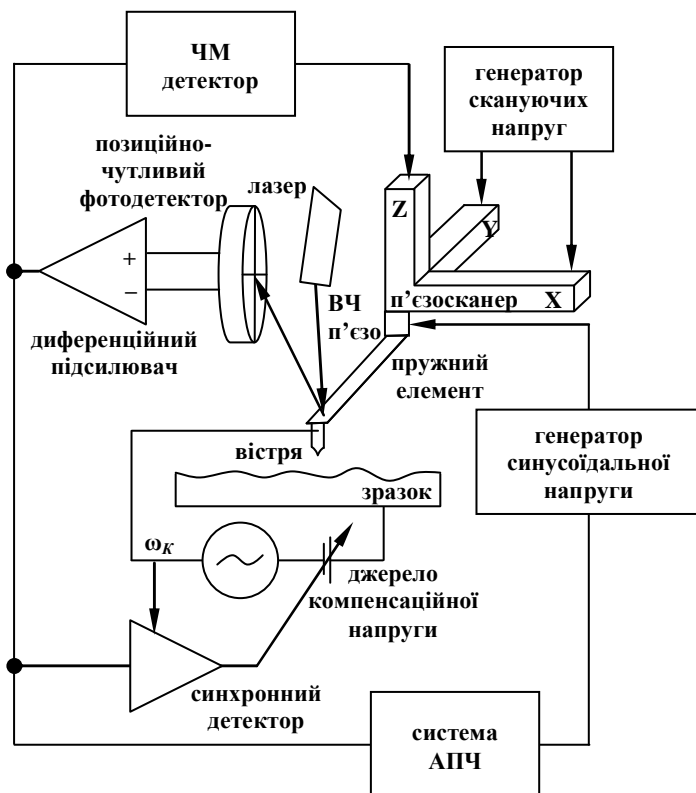
$$\tilde{f}(L) = \frac{d\tilde{F}}{dz_g} = -\frac{V_K^2}{2} \frac{d^2C}{dz_g^2}, \quad (2.2.37)$$

що буде маскувати собою градієнт міжатомних сил.

Електростатичні сили не є латерально локалізованими, і у разі їхньої наявності зсув частоти або амплітуди у колі зворотного зв'язку буде спричинятися ними, а не міжатомною взаємодією зразка і вістря. У такому випадку траєкторія руху вістря буде проходити на значному віддаленні від поверхні зразка, а значить буде мати дуже мало спільного з його топографією. Щоб уникнути цього небажаного ефекту між вістря та зразком прикладають напругу  $-V_K$ , протилежної полярності ніж  $V_K$ . Це дозволяє звести електростатичну силу притягання між терміналами, а отже і її градієнт, до нуля. Якщо досліджуваний зразок однорідний, то необхідну різницю потенціалів можна підібрати експериментальним шляхом – з умови досягнення максимальної просторової роздільної здатності на АСМ зображенні. Якщо ж робота виходу зразка  $E_w$  не є сталою вздовж його поверхні, необхідно застосовувати систему автоматичного відслідковування цих змін, яка відповідним чином корегує у реальному часі прикладену до терміналів зовнішню різницю потенціалів. Методика АСМ у такому виконанні одер-



жала назву скануючої кельвінівської мікроскопії (СКМ, в англomовній літературі SKPM – scanning Kelvin probe microscopy) за свою подібність до методу Кельвіна визначення роботи виходу досліджуваної поверхні.



**Рис. 2.2.9. Блок-схема можливої реалізації скануючої кельвінівської мікроскопії за допомогою АСМ.**

Метод СКМ дозволяє визначати топографію неоднорідних поверхонь, а також зразків в яких присутні вбудовані (р-п переходи) або ж зовнішньо індуковані електричні поля (структури з прикладеною зовнішньою різницею потенціалів). Одна із можливих блок-схем СКМ зображена на рис. 2.2.9. У порівнянні зі звичайним ЧМ-АСМ тут викорис-

товується додатковий генератор синусоїдальної напруги певної частоти  $\omega_K$ , синхронний детектор тієї ж частоти, та кероване від синхронного детектора джерело компенсаційної напруги  $V_0$ . Генератор синусоїдальної напруги включено послідовно з джерелом компенсаційної напруги, сума цих напруг прикладена між вістрям та зразком. У такому АСМ експерименті різниця потенціалів, що існує між рівнями вакууму зразка та вістря дорівнює  $V_K + V_0 + V e^{i\omega_K t}$ . Отже електрична енергія ефективного конденсатора, утвореного між вістрям та зразком:

$$U = \frac{C}{2} \{V_K + V_0 + V e^{i\omega_K t}\}^2 = \frac{C}{2} \{V_K + V_0\}^2 + C(V_K + V_0)V e^{i\omega_K t} + \frac{C}{2} V^2 e^{2i\omega_K t}. \quad (2.2.38)$$

Відповідно до останнього виразу для енергії, електростатична сила, що діє між терміналами:

$$F = \frac{dC}{dL} \left[ \frac{\{V_K + V_0\}^2}{2} + (V_K + V_0)V e^{i\omega_K t} + \frac{V^2 e^{2i\omega_K t}}{2} \right]. \quad (2.2.39)$$

Ця сила має сталу у часі компоненту та осцилюючі компоненти з частотами  $\omega_K$  та  $2\omega_K$ . Перша з цих компонент не буде призводити до коливань вістря, а друга й третя компоненти відповідають вимушеним коливанням вістря на частотах  $\omega_K$  та  $2\omega_K$ .

Рівняння руху, що описує вимушені коливання сенсору вістря ідентичне до рівняння (2.2.2). Його можна розв'язувати окремо для кожного зовнішнього збудження, якщо їхні частоти не є близькими одна до одної. Так, друга компонента з (2.2.39) з частотою  $\omega_K$  буде входити у рівняння руху таким чином:

$$m \frac{d^2 z_\epsilon(t)}{dt^2} + \chi \frac{dz_\epsilon(t)}{dt} + \kappa(z_\epsilon(t) - L_\Pi) = \frac{dC}{dz} (V_K + V_0) V \cos(\omega_K t). \quad (2.2.40)$$

Тут, доданком, що описує зовнішнє збудження є

$$\frac{dC}{dz}(V_K + V_0)V \cos(\omega_K t). \quad (2.2.41)$$

Відповідно й розв'язок (2.2.40) можна одержати по аналогії з розв'язком (2.2.2):

$$z_g(t) = \frac{\omega_0^2 \frac{dC}{dz_g}(V_K + V_0)V \cos(\omega_K t + \varphi_0)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_K^2)^2 + 4\delta^2 \omega_K^2}} + L_{II}. \quad (2.2.42)$$

У блок-схемі на рис. 2.2.9 синхронний детектор, джерело компенсаційної напруги та коливальна система сенсор–вістря–зразок утворюють коло негативного зворотного зв'язку. Функція останнього полягає у зменшенні амплітуди коливань на частоті  $\omega_K$  до рівня шумів (синхронний детектор частоти  $\omega_K$  реагує лише на сигнал цієї частоти  $\omega_K$ ). Це досягається регулюванням величини та полярності джерела компенсаційної напруги, і як видно з (2.2.42) реалізується за умови  $V_K = -V_0$ . При цьому миттєва різниця між енергетичними рівнями вакууму для вістря та зразка дорівнює  $eV e^{i\omega_K t}$ , тобто вона коливається, а її середнє значення дорівнює нулю. Єдиний залишковий компонент градієнту

електростатичної сили  $\frac{dC}{dz} \frac{V^2 e^{2i\omega_K t}}{2}$  коливається з подвоє-

ною частотою  $2\omega_K$ , а отже його середнє значення також дорівнює нулю. Це в свою чергу, позбавляє систему вістря–зразок від впливу електростатичної взаємодії, а конкретно, усуває вплив градієнту електростатичної сили притягання на функціонування системи зворотного зв'язку по координаті  $z$  п'єзосканера. Таким чином, описана схема компенсації контактної різниці потенціалів дозволяє коректно визначати топографію поверхонь неоднорідних за своїми електронними властивостями.

Окрім, власне, топографії поверхні, яка є набором встановлених сканером координат  $z_g(x, y)$  у кожній точці растру, набір значень  $V_0(x, y)$  дає поверхневий розподіл контактної різниці потенціалів. Якщо є відомим значення роботи

виходу матеріалу вістря  $E_W$ , то очевидно, що з розподілу  $V_0(x, y)$  відразу ж можна знайти абсолютні значення роботи виходу поверхні в усіх точках сканованого растру.

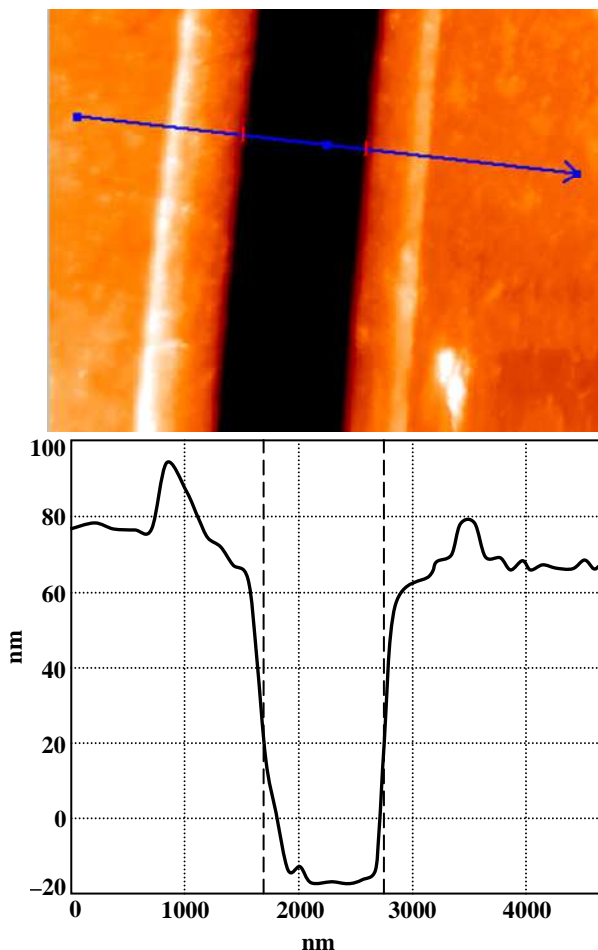
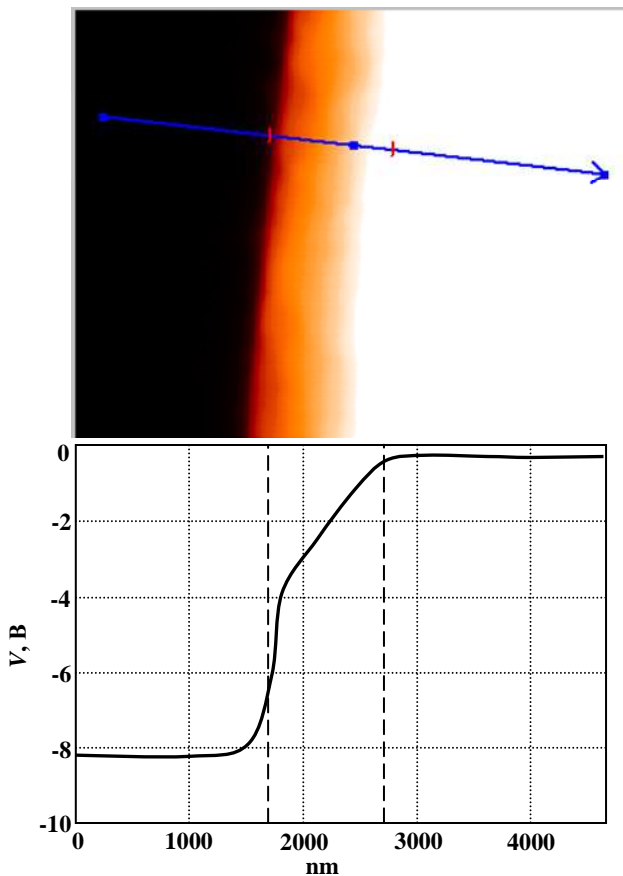


Рис. 2.2.10. Результати СКМ дослідження системи Au-P3HT-Au з прикладеною зовнішньою напругою величиною 8 В. На зображенні топографія зразка чітко видимим є проміжок між золотими електродами (у вигляді чорної смуги).



**Рис. 2.2.11. Результати СКМ дослідження системи Au-P3NT-Au з прикладеною зовнішньою напругою величиною 8 В. На графіку розподілу електричного потенціалу (знизу) чітко видно неоднорідність розподілу електричного потенціалу на інтерфейсі Au-P3NT.**

У загальному ж випадку методика СКМ визначає розподіл електростатичного потенціалу по поверхні зразка. Зміни цього потенціалу можуть бути спричинені не тільки латеральними варіаціями роботи виходу  $E_w$ , але також і зовнішніми електричними напругами прикладеними до зразка.

Як приклад, на рис. 2.2.10–2.2.11 наведено результат одночасного вимірювання топографії (рис. 2.2.10) та розподілу електричного потенціалу (рис. 2.2.11) у шарі органічного напівпровідника (РЗНТ) між двома золотими електродами з прикладеною різницею потенціалів рівною 8 В. Дана система являє собою скляну підкладку, вкриту шаром золота товщиною порядку 100 нм, в якому літографічною методикою було створено проміжок (канал) шириною порядку 1 мкм. Після цього на всю поверхню зразка було нанесено рівномірний та однорідний шар органічного напівпровідника. Через однорідність поверхні, ефекти контактної різниці потенціалів (між вістрям та зразком) не проявляються у латеральному розподілі потенціалу, який визначається виключно прикладеною до золотих електродів напругою.

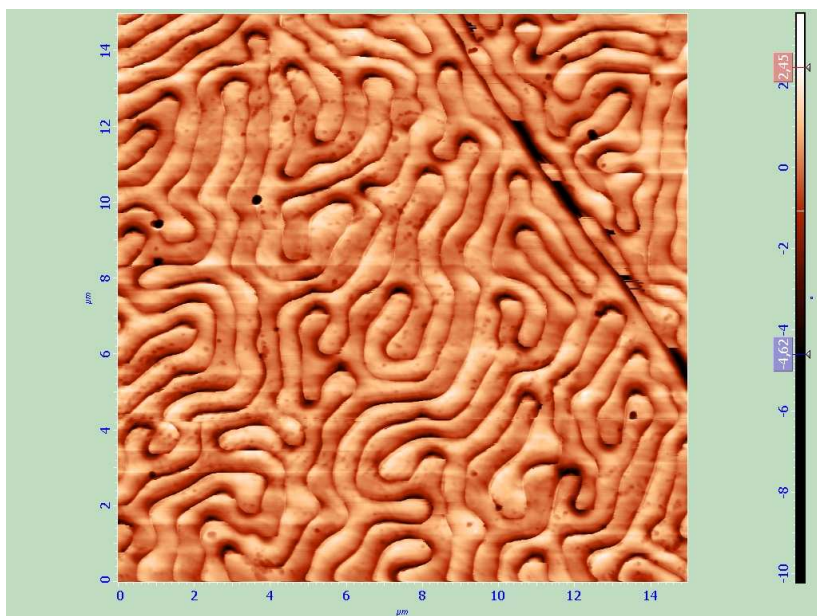
Як і очікувалось, поверхні електродів є екіпотенціальними. Область каналу (там де шар золота відсутній) чітко ідентифікується на топографічному зображенні у вигляді чорної смуги. Перепад висот між електродом і каналом дає товщину золотого шару (на нижньому рисунку на рис. 2.2.10 ця область виділена штриховими лініями). Розподіл потенціалу у каналі повністю визначається протіканням струму через напівпровідник та контактними явищами на інтерфейсах Au/РЗНТ. Зокрема чітко видно стрибкоподібне падіння напруги на інжектуючому інтерфейсі (де відбувається інжекція електронів з металу у напівпровідник) – див. рис. 2.2.11.

Сучасні АСМ, серійного випуску, завжди комплектуються додатковими пристроями, необхідними для реалізації СКМ. Робота у режимі СКМ є обов'язковою при дослідженні неоднорідних поверхонь або при визначенні розподілу потенціалу у структурах із зовнішньою прикладеною напругою. Методика СКМ дає можливість визначати топографію досліджуваної поверхні зондуючи її лише слабким перекриттям електронних хвильових функцій поверхневих атомів зразка та вістря. Електростатична взаємодія між вістрям та зразком, меті нейтралізації якої фактично і слугує СКМ, є таким чином небажаним явищем для АСМ.

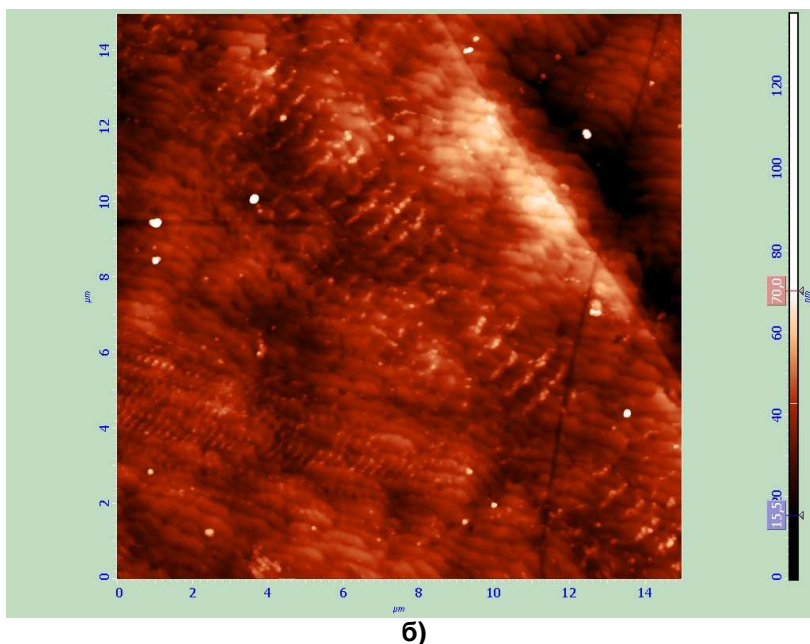
Аналогічно до електростатичної взаємодії, джерелом

контрасту на АСМ зображенні може слугувати і магнітостатична взаємодія між вістрям та зразком. Відповідна методика дістала назву магнітно-силової мікроскопії (MCM, або MFM – magnetic force microscopy в англomовній літературі). MCM використовується для дослідження розподілу величини та орієнтації магнітного моменту у площині поверхні зразка. Природно, що змістовна інформація методом MCM може бути одержана тільки у випадку намагніченого вістря (що має бути виготовлено із відповідного матеріалу) та зразка, що є неоднорідно намагніченим у площині поверхні. Як приклад використання цієї методики, на рис. 2.2.12 наведено MCM зображення, що візуалізує доменну структуру поверхні півки залізо-ітрієвого гранату  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Як і у випадку розподілу електричного потенціалу, є можливим одержання топографії досліджуваної поверхні (рис. 2.2.12б) та розподілу намагніченості під час єдиного процесу вимірювання (рис. 2.2.12а).



a)



**Рис. 2.2.12. МСМ зображення поверхні залізо-іттрієвого гранату (а) та одночасно виміряна топографія тієї самої ділянки зразка (б).**

Суттєвим недоліком МСМ у порівнянні з СКМ є якісний характер вимірювання. Дійсно, сама процедура вимірювання в СКМ методиці побудована таким чином, що її результатом є безпосередньо електричний потенціал у певній точці поверхні. З іншого боку в МСМ методиці джерелом контрасту є градієнт сили притягання або відштовхування між двома магнітними диполями (на вістрі та на зразку), абсолютні величини яких є апіорі невідомими. Як правило, магнітні властивості поверхні можуть бути змодельовані достатньо точно, чого, на жаль, не можна сказати про вістря (хоча б тому, що на практиці його точна форма ніколи не відома). Отже, МСМ зображення дає уявлення лише про якісну картину розподілу намагніченості у площині досліджуваного зразка.



## **Розділ 3.**

# **Скануюча тунельна спектроскопія**

---

Процеси тунелювання електронів і, відповідно, тунельний струм чутливі до таких факторів як:

- прозорість тунельного бар'єра, яка у свою чергу залежить від висоти та форми потенціального бар'єра;
- густина електронних станів терміналів, що утворюють тунельний контакт;
- наявність каналів непружного тунелювання (коли частина енергії електронів, що тунелюють, витрачається на збудження фононів, або коливальних мод окремих молекул);
- величина напруги на тунельному проміжку.

Аналіз залежності тунельного струму від напруги дозволяє отримувати інформацію стосовно густини електронних станів поблизу рівня Фермі електродів, або в іншому випадку – стосовно коливальних спектрів фононів, чи навіть окремих молекул.

### **3.1. НЕПРУЖНЕ ТУНЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНІВ**

У попередніх розділах книги процес тунелювання розглядався як ідеально пружний процес. Його математичний розгляд базувався на припущенні рівності енергій початкового та кінцевого станів електрону, що тунелює. З іншого боку, існують фізичні системи в яких електрон передає енергію чи набуває її у процесі тунелювання, або безпосередньо до чи відразу після тунелювання. При достатньо високих напругах,

прикладених між початковим і кінцевим терміналами<sup>1</sup>, можна уявити тунелювання електрона у певний стан кінцевого терміналу і його негайний перехід у нижчий по енергії (але так само вільний) стан того ж терміналу із випромінюванням фотону. З іншого боку, фотон може поглинатися електроном у початковому терміналі. За рахунок цього електрон перейде у більш високий енергетичний стан у початковому терміналі, що зробить можливим його тунелювання при достатньо низьких тунельних напругах. Зокрема, така ситуація типова для випадку, коли початковий термінал є напівпровідником з достатньо широкою забороненою зоною  $E_G$ .

Окрім електромагнітного випромінювання у тому чи іншому терміналі електрони можуть обмінюватися енергією із квантами збуджень електронного газу та/або фононами. Також, у самому тунельному проміжку може бути присутній певний об'єкт (найчастіше молекула) із власною системою електронних рівнів, які мають лише слабкий (тунельний) зв'язок із обома терміналами. У цьому випадку електрон спочатку пружно тунелює у певний стан такого окремого об'єкту, і все ще перебуваючи у тунельному проміжку, переходить на більш низький енергетичний рівень. А вже потім електрон тунелює у кінцевий термінал. При цьому стани електрона у початковому і кінцевому терміналах мають різні власні енергії. Різниця цих енергій може витрачатися на випромінювання фотона або на збудження власних коливань молекули. У загальному розумінні, ці та подібні процеси можна віднести до класу непружного тунелювання. Їхньою спільною рисою є послідовність процесів тунелювання та обмінів енергією із певною системою.

У вузькому розумінні під непружним тунелюванням розуміють ситуацію, коли тунелювання та втрата (чи

---

<sup>1</sup> Початковий термінал – електрод, з якого тунелюють електрони, кінцевий – електрод, куди тунелюють електрони.

набуття) енергії електроном здійснюються одночасно, і ці процеси не можна відокремити один від одного.

Розглянемо випадок непружного тунелювання, коли величина зміни енергії електрона мала у порівнянні з його енергією. З точки зору квантової механіки, така задача еквівалентна до квантово-механічної задачі за наявності додаткового потенціалу збурення, який можна розглянути у наближенні першого порядку нестационарної теорії збурень. Так само як і у розділі 2 першої частини посібника, розглянемо задачу із повним гамільтоніаном, що як і раніше складається з  $\hat{H}_s$  та  $\hat{H}_p$ , а також нової складової, що відповідає за зміну енергії електрону під час тунелювання. Цю третю складову позначимо як  $\hat{H}_\omega$ , причому індекс  $\omega$  вказує на характеристичну частоту відповідного збудження (каналу зміни енергії). Якщо тунельний проміжок є вакуумним, то таких характеристичних збуджень у ньому існувати не може. Якщо ж тунелювання відбувається через шар непровідної речовини, то виходячи із типових розмірів тунельного проміжку, можна розглядати речовину, яка заповнює тунельний проміжок, як певну абстрактну молекулу.

Енергію взаємодії тунелюючої зарядженої частинки із молекулою запишемо як суму електростатичних взаємодій із усіма її атомними ядрами та електронами. Відомо, що у молекулах існують квантовані коливання атомних ядер навколо положень рівноваги. Отже, для певної коливальної моди запишемо хвильові функції електронів

$$\Psi_{els0}(\vec{r}_s) + \Psi_{els}(\vec{r}_s)e^{i\omega t} \quad (3.1.1)$$

і ядер

$$\Psi_{nci0}(\vec{R}_i) + \Psi_{nci}(\vec{R}_i)e^{i\omega t} \quad (3.1.2)$$

у вигляді суперпозиції основного стану (з індексом 0) та першого коливального збудження. Такий запис відповідає лише одній моді коливань з частотою  $\omega$ , що зручно для подальшого розгляду, хоча у дійсності рух ядер має описуватись суперпозицією певного числа різних

коливальних мод. Таким чином:

$$\begin{aligned} \hat{H}_\omega(\vec{r}) = & -\sum_i Z_i e^2 \int \left[ \Psi_{nci0}(\vec{R}_i) + \Psi_{nci}(\vec{R}_i) e^{i\omega t} \right]^* \times \\ & \left[ \Psi_{nci0}(\vec{R}_i) + \Psi_{nci}(\vec{R}_i) e^{i\omega t} \right] |\vec{r} - \vec{R}_i|^{-1} d\vec{R}_i + \\ & \sum_s e^2 \int \left[ \Psi_{els0}(\vec{r}_s) + \Psi_{els}(\vec{r}_s) e^{i\omega t} \right]^* \times \\ & \left[ \Psi_{els0}(\vec{r}_s) + \Psi_{els}(\vec{r}_s) e^{i\omega t} \right] |\vec{r} - \vec{r}_s|^{-1} d\vec{r}_s. \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

Нехтуючи складовими другого порядку малості, гамільтоніан  $\hat{H}_\omega$  набуває наступного явного вигляду:

$$\begin{aligned} H_\omega(\vec{r}) = & -\sum_i Z_i e^2 \int \left[ \Psi_{nci0}(\vec{R}_i) \right]^* \left[ \Psi_{nci0}(\vec{R}_i) \right] |\vec{r} - \vec{R}_i|^{-1} d\vec{R}_i - \\ & \sum_i Z_i e^2 \int \left[ \Psi_{nci0}(\vec{R}_i) \right]^* \left[ \Psi_{nci}(\vec{R}_i) e^{i\omega t} \right] |\vec{r} - \vec{R}_i|^{-1} d\vec{R}_i - \\ & \sum_i Z_i e^2 \int \left[ \Psi_{nci}(\vec{R}_i) e^{i\omega t} \right]^* \left[ \Psi_{nci0}(\vec{R}_i) \right] |\vec{r} - \vec{R}_i|^{-1} d\vec{R}_i + \\ & \sum_s e^2 \int \left[ \Psi_{els0}(\vec{r}_s) \right]^* \left[ \Psi_{els0}(\vec{r}_s) \right] |\vec{r} - \vec{r}_s|^{-1} d\vec{r}_s + \\ & \sum_s e^2 \int \left[ \Psi_{els0}(\vec{r}_s) \right]^* \left[ \Psi_{els}(\vec{r}_s) e^{i\omega t} \right] |\vec{r} - \vec{r}_s|^{-1} d\vec{r}_s + \\ & \sum_s e^2 \int \left[ \Psi_{els}(\vec{r}_s) e^{i\omega t} \right]^* \left[ \Psi_{els0}(\vec{r}_s) \right] |\vec{r} - \vec{r}_s|^{-1} d\vec{r}_s. \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

Перший та четвертий доданки у (3.1.4) представляють собою гамільтоніан взаємодії електрона з усіма статично розподіленими електричними зарядами, що знаходяться в області тунельного проміжку. Разом вони дають гамільтоніан одноелектронної задачі у твердому тілі, який природно можна вважати частиною  $\hat{H}_s$ . Таким чином, нульовим наближенням будемо вважати хвильові функції та відповідні власні значення енергії гамільтоніана  $\hat{H}_s$ , який включає у себе електростатичну взаємодію із усіма

нерухомими зарядами у терміналах та проміжку між ними. Отже,

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_\omega(\vec{r}) = & -\sum_i Z_i e^2 \int \left[ \Psi_{nci0}(\vec{R}_i) \right]^* \left[ \Psi_{nci}(\vec{R}_i) e^{i\omega t} \right] |\vec{r} - \vec{R}_i|^{-1} d\vec{R}_i - \\
 & \sum_i Z_i e^2 \int \left[ \Psi_{nci}(\vec{R}_i) e^{i\omega t} \right]^* \left[ \Psi_{nci0}(\vec{R}_i) \right] |\vec{r} - \vec{R}_i|^{-1} d\vec{R}_i + \\
 & \sum_s e^2 \int \left[ \Psi_{els0}(\vec{r}_s) \right]^* \left[ \Psi_{els}(\vec{r}_s) e^{i\omega t} \right] |\vec{r} - \vec{r}_s|^{-1} d\vec{r}_s + \\
 & \sum_s e^2 \int \left[ \Psi_{els}(\vec{r}_s) e^{i\omega t} \right]^* \left[ \Psi_{els0}(\vec{r}_s) \right] |\vec{r} - \vec{r}_s|^{-1} d\vec{r}_s = \\
 & \hat{H}_v(\vec{r}) e^{i\omega t} + \hat{H}_v^*(\vec{r}) e^{-i\omega t}, \quad (3.1.5)
 \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_v(\vec{r}) = & \sum_s e^2 \int \left[ \Psi_{els0}(\vec{r}_s) \right]^* \left[ \Psi_{els}(\vec{r}_s) \right] |\vec{r} - \vec{r}_s|^{-1} d\vec{r}_s - \\
 & \sum_i Z_i e^2 \int \left[ \Psi_{nci0}(\vec{R}_i) \right]^* \left[ \Psi_{nci}(\vec{R}_i) \right] |\vec{r} - \vec{R}_i|^{-1} d\vec{R}_i, \\
 \hat{H}_v^*(\vec{r}) = & \sum_s e^2 \int \left[ \Psi_{els}(\vec{r}_s) \right]^* \left[ \Psi_{els0}(\vec{r}_s) \right] |\vec{r} - \vec{r}_s|^{-1} d\vec{r}_s - \\
 & \sum_i Z_i e^2 \int \left[ \Psi_{nci}(\vec{R}_i) \right]^* \left[ \Psi_{nci0}(\vec{R}_i) \right] |\vec{r} - \vec{R}_i|^{-1} d\vec{R}_i. \quad (3.1.6)
 \end{aligned}$$

Надалі будемо вважати  $\hat{H}_v(\vec{r})$  та  $\hat{H}_v^*(\vec{r})$  відомими функціями координат електрона, що тунелює. Повна хвильова функція, що задовольняє збуреному рівнянню Шредінгера є суперпозицією початкового та можливих кінцевих незбурених станів електрона:

$$\Psi(t) = C_i(t) \Psi_{iE_i} \exp\left(-i \frac{E_i}{\hbar} t\right) + \sum_f C_f(t) \Psi_{fE_f} \exp\left(-i \frac{E_f}{\hbar} t\right). \quad (3.1.7)$$

Нестационарне рівняння Шредінгера збуреної задачі має наступний вигляд:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [\hat{H}_s + eV_j] \Psi + [\hat{H}_\omega - e\Phi(x, y, z)] \Psi. \quad (3.1.8)$$

Підставляючи повну хвильову функцію (3.1.7) у збурене рівняння, одержимо співвідношення для коефіцієнтів  $C_i$ ,  $C_f$ :

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial \left[ C_i(t) \psi_{iE_i} \exp\left(-i \frac{E_i}{\hbar} t\right) \right]}{\partial t} + \\ & i\hbar \frac{\partial \left[ \sum_f C_f(t) \psi_{fE_f} \exp\left(-i \frac{E_f}{\hbar} t\right) \right]}{\partial t} = \\ & = [\hat{H}_s + eV_j] C_i(t) \psi_{iE_i} \exp\left(-i \frac{E_i}{\hbar} t\right) + \\ & [\hat{H}_s + eV_j] \sum_f C_f(t) \psi_{fE_f} \exp\left(-i \frac{E_f}{\hbar} t\right) + \\ & [\hat{H}_\omega - e\Phi(x, y, z)] C_i(t) \psi_{iE_i} \exp\left(-i \frac{E_i}{\hbar} t\right) + \\ & [\hat{H}_\omega - e\Phi(x, y, z)] \sum_f C_f(t) \psi_{fE_f} \exp\left(-i \frac{E_f}{\hbar} t\right). \quad (3.1.9) \end{aligned}$$

Після диференціювання добутків та нехтуванням у правій та лівій частинах доданками, які являють собою незбурене рівняння Шредінгера, що залежить від часу, отримуємо:

$$\begin{aligned} & i\hbar \psi_{iE_i} \exp\left(-i \frac{E_i}{\hbar} t\right) \frac{\partial C_i(t)}{\partial t} + \\ & i\hbar \sum_f \psi_{fE_f} \exp\left(-i \frac{E_f}{\hbar} t\right) \frac{\partial C_f(t)}{\partial t} = \\ & [\hat{H}_\omega - e\Phi(x, y, z)] C_i(t) \psi_{iE_i} \exp\left(-i \frac{E_i}{\hbar} t\right) + \end{aligned}$$

$$\left[ \hat{H}_\omega - e\Phi(x, y, z) \right] \sum_f C_f(t) \psi_{fE_f} \exp\left(-i \frac{E_f}{\hbar} t\right). \quad (3.1.10)$$

Наступним кроком є множення обох частин рівняння (3.1.10) на одну з комплексно спряжених хвильових функцій кінцевого стану (позначимо її індексом  $ff$ ), а також інтегрування по усьому простору координат:

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial C_i(t)}{\partial t} \exp\left(-i \frac{E_i - E_{ff}}{\hbar} t\right) \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* \psi_{iE_i} dx dy dz + \\ & i\hbar \sum_f \frac{\partial C_f(t)}{\partial t} \exp\left(-i \frac{E_f - E_{ff}}{\hbar} t\right) \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* \psi_{fE_f} dx dy dz = \\ & C_i(t) \exp\left(-i \frac{E_i - E_{ff}}{\hbar} t\right) \times \\ & \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* \left[ \hat{H}_\omega - e\Phi(x, y, z) \right] \psi_{iE_i} dx dy dz + \\ & \sum_f C_f(t) e\Phi(x, y, z) \exp\left(-i \frac{E_f - E_{ff}}{\hbar} t\right) \times \\ & \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* \left[ H_\omega - e\Phi(x, y, z) \right] \psi_{fE_f} dx dy dz. \quad (3.1.11) \end{aligned}$$

Нехтуючи просторовим перекриттям початкових та кінцевих хвильових функцій, та враховуючи, що хвильові функції кінцевих станів формують ортонормовану систему, можна спростити ліву частину рівняння (3.1.11) до одного

$$\text{доданку } i\hbar \frac{\partial C_{ff}(t)}{\partial t}.$$

Як і при розгляді пружного тунелювання, застосуємо метод послідовних наближень, згідно якого, похідні невідомих функцій у першому наближенні визначаються відомими функціями у нульовому наближенні:

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial C_{ff}(t)}{\partial t} = \exp\left(-i \frac{E_i - E_{ff}}{\hbar} t\right) \times \\ & \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* \left[ \hat{H}_\omega - e\Phi(x, y, z) \right] \psi_{iE_i} dx dy dz. \quad (3.1.12) \end{aligned}$$

Права частина цього рівняння містить дві частини, одна з яких відповідає за пружне тунелювання:

$$\exp\left(-i\frac{E_i - E_{ff}}{\hbar}t\right) \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* [-e\Phi(x, y, z)] \psi_{iE_i} dx dy dz, \quad (3.1.13)$$

а інша частина – за непружне тунелювання:

$$\begin{aligned} & \exp\left(-i\frac{E_i - E_{ff}}{\hbar}t\right) \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* \hat{H}_\omega \psi_{iE_i} dx dy dz = \\ & \exp\left(-i\frac{E_i - E_{ff} - \hbar\omega}{\hbar}t\right) \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* \hat{H}_\nu \psi_{iE_i} dx dy dz + \\ & \exp\left(-i\frac{E_i - E_{ff} + \hbar\omega}{\hbar}t\right) \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* \hat{H}_\nu^* \psi_{iE_i} dx dy dz. \quad (3.1.14) \end{aligned}$$

Для одержання невідомого коефіцієнта  $C_{ff}(\Delta t)$ , треба проінтегрувати рівняння (3.1.12) по часу від 0 до  $\Delta t$ , та врахувати той факт, що  $C_{ff}(0) = 0$ . У порівнянні із випадком вакуумного тунелювання,  $C_{ff}(\Delta t)$  тепер складається з трьох доданків:

$$\begin{aligned} C_{ff}(\Delta t) = & (E_i - E_{ff})^{-1} \left[ \exp\left(-i\frac{E_i - E_{ff}}{\hbar}\Delta t\right) - 1 \right] M_T + \\ & (E_i - E_{ff} - \hbar\omega)^{-1} \left[ \exp\left(-i\frac{E_i - E_{ff} - \hbar\omega}{\hbar}\Delta t\right) - 1 \right] M_\nu + \\ & (E_i - E_{ff} + \hbar\omega)^{-1} \left[ \exp\left(-i\frac{E_i - E_{ff} + \hbar\omega}{\hbar}\Delta t\right) - 1 \right] M_{\nu^*}, \quad (3.1.15) \end{aligned}$$

де введено наступні позначення матричних елементів оператора взаємодії електрона з коливальним збудженням:

$$M_\nu = \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* \hat{H}_\nu \psi_{iE_i} dx dy dz,$$



$$M_{v*} = \iiint \psi_{ffE_{ff}}^* \hat{H}_v \psi_{iE_i} dx dy dz. \quad (3.1.16)$$

Імовірність того, що у момент часу  $\Delta t$  електрон перебуває у стані  $ff$  дорівнює  $|C_{ff}(\Delta t)|^2$ . Вираз для квадрату модуля коефіцієнта  $C_{ff}(\Delta t)$  буде містити вже відому «пружну» компоненту

$$4|M_T|^2 (E_i - E_{ff})^{-2} \sin^2 \left( \frac{E_i - E_{ff}}{2\hbar} \Delta t \right), \quad (3.1.17)$$

дві аналогічних за структурою «непружних» компоненти

$$4|M_v|^2 (E_i - E_{ff} - \hbar\omega)^{-2} \sin^2 \left( \frac{E_i - E_{ff} - \hbar\omega}{2\hbar} \Delta t \right),$$

$$4|M_{v*}|^2 (E_i - E_{ff} + \hbar\omega)^{-2} \sin^2 \left( \frac{E_i - E_{ff} + \hbar\omega}{2\hbar} \Delta t \right), \quad (3.1.18)$$

а також шість «перехресних» доданків типу:

$$(E_i - E_{ff})^{-1} (E_i - E_{ff} - \hbar\omega)^{-1} \left[ \exp \left( -i \frac{E_i - E_{ff} - \hbar\omega}{\hbar} \Delta t \right) - 1 \right] \times$$

$$\left[ \exp \left( -i \frac{E_i - E_{ff}}{\hbar} \Delta t \right) - 1 \right] M_v M_T. \quad (3.1.19)$$

Як було показано раніше, «пружний» доданок, а за аналогією і два «непружних», є суттєвими лише при значеннях знаменника, близьких до нуля (добре апроксимуються дельта-функцією). При цьому, «пружний» та «непружні» знаменники характеризуються поведінкою квадрату нескінченно малої величини. У порівнянні з цим можна знехтувати усіма шістьма перехресними доданками (3.1.19), оскільки через присутність  $\hbar\omega$  лише в одній із дужок знаменника, останній буде виявляти лише лінійну поведінку по нескінченно малій величині. Отже, отримуємо наступний вираз для імовірності:

$$|C_{ff}(\Delta t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \Delta t \delta(E_i - E_{ff}) |M_T|^2 +$$

$$\frac{2\pi}{\hbar}\Delta t\delta(E_i - E_{ff} - \hbar\omega)|M_v|^2 + \frac{2\pi}{\hbar}\Delta t\delta(E_i - E_{ff} + \hbar\omega)|M_{v*}|^2. \quad (3.1.20)$$

Виходячи з (3.1.20)  $|C_{ff}(\Delta t)|^2$  є функцією не тільки  $\Delta t$ , а також і індексу  $ff$ , який характеризує кінцевий стан електрона. Очевидно, що електрон, перебуваючи до нульового моменту часу у стані  $i$ , у момент часу  $\Delta t$  може бути знайденим у трьох кінцевих станах з відповідними індексами  $ff$ . Один з цих кінцевих станів має енергію, яка дорівнює енергії початкового стану електрона  $i$ . Інші два кінцеві стани характеризуються енергіями більшими або меншими від початкової енергії електрона  $E_i$  на величину  $\hbar\omega$ . Імовірності відповідних переходів зліва направо за одиницю часу визначаються таким чином:

$$\begin{aligned} P_{lr} &= \frac{2\pi}{\hbar}|M_T|^2\delta(E_l - E_r), \\ P_{lr\nu} &= \frac{2\pi}{\hbar}|M_v|^2\delta(E_l - E_r - \hbar\omega), \\ P_{lr\nu*} &= \frac{2\pi}{\hbar}|M_{v*}|^2\delta(E_l - E_r + \hbar\omega). \end{aligned} \quad (3.1.21)$$

Із трьох вищенаведених ймовірностей,  $P_{lr}$  є найбільшою, а відповідні процеси тунелювання є домінуючими.  $P_{lr}$  в основному визначає величину тунельного струму, що протікає у конкретних умовах (різниця потенціалів між терміналами, густина електронних станів в обох терміналах, матричний елемент побудований на хвильових функціях вільних і зайнятих станів).

Імовірність  $P_{lr\nu}$  відповідає непружному процесу тунелювання, в якому кінцева енергія електрона менша за початкову на величину  $\hbar\omega$ , що є результатом збудження тунелюючим електроном відповідного кванту коливань певної молекули або кластера. Як правило, загальний струм, що визначається імовірністю переходу  $P_{lr\nu}$  складає

лише декілька відсотків від струму, що визначається ймовірністю  $P_{lr}$ .

Нарешті, ймовірність  $P_{lr^*}$  відповідає непружному процесу тунелювання, коли квант енергії коливань передається електрону, що тунелює. При цьому кінцева енергія електрону після тунелювання є вищою ніж до початку процесу тунелювання. Внеском таких електронів у загальний струм між електродами взагалі можна знехтувати, через значно нижчу заселеність першого збудженого коливального рівня порівняно з основним.

### 3.2. ТУНЕЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Тунельною спектроскопією називають методику, що базується на визначенні певних характеристик зразка (зокрема густини електронних станів) шляхом вимірювання вольт-амперної характеристики (ВАХ) тунельного контакту між зразком та електродом по іншу сторону тунельного бар'єру. Вирази для  $P_{lr}$ ,  $P_{lr^*}$  та  $P_{lr^*}$ , одержані раніше у розділах 2.3 (частина 1) та 3.1 вичерпно характеризують елементарні процеси, що призводять до протікання тунельного струму за умови існування певної різниці потенціалів між терміналами розділеними тунельним проміжком. Нехтуючи процесами передачі енергії фонона тунелюючому електрону, будемо визначати тунельний струм враховуючи лише ймовірності  $P_{lr}$ ,  $P_{lr^*}$ . Тоді, ймовірність тунелювання електрона з конкретного стану у лівому електроді до всього доступного інтервалу незайнятих станів у правому електроді буде характеризуватись виразом:

$$P_{lr} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |M_T|^2 \delta(E_l - E) g_r(E) dE +$$

$$\frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |M_v|^2 \delta(E_l - \hbar\omega - E) g_r(E) dE. \quad (3.2.1)$$

Відповідний диференціал тунельного струму  $dI_l$ , після взяття інтегралів та врахування заповнення станів згідно статистики Фермі–Дірака, буде мати вигляд:

$$dI_l = \frac{2\pi e}{\hbar} |M_T|^2 g_r(E_l) \{1 - f_{FD}(E_l)\} + \frac{2\pi e}{\hbar} |M_v|^2 g_r(E_l - \hbar\omega) \{1 - f_{FD}(E_l - \hbar\omega)\}. \quad (3.2.2)$$

Таким чином, тунельний струм, що витікає з певного електронного стану у лівому електроді (з власною енергією  $E_l$ ) потрапляє в околиці станів правого електроду навколо власних енергій  $E_l$  та  $E_l - \hbar\omega$ . Як видно з останнього виразу, дві відповідні компоненти струму є пропорційними густині електронних станів в енергетичних околицях  $E_l$  та  $E_l - \hbar\omega$ . У той же час, внаслідок малості  $M_v$ , основний внесок в  $dI_l$  буде здійснюватися електронами, що тунелюють в окіл  $E_l$ , причому  $dI_l \sim g_r(E_l)$ . Останнє співвідношення як раз і є тією основою, на якій побудовано інтерпретацію експериментальних даних тунельної спектроскопії.

При достатньо низьких температурах, а саме такий випадок реалізується у реальних експериментах (діапазон температур від нуля до кількох сотень кельвінів), можна вважати сходінку у розподілі Фермі–Дірака достатньо різкою. Як наслідок, при абсолютних величинах тунельної напруги менших за  $\hbar\omega$  (на практиці – це декілька десятків мВ), внесок непружної компоненти в  $dI_l$  взагалі нульовий. Це впливає з того, що всі стани правого терміналу з власною енергією нижчою за  $E_l$  на величину  $\hbar\omega$  є повністю зайнятими. Отже, для електрону, що тунелює і одночасно втрачає енергію на збудження фонона, не знаходиться вільного кінцевого стану – процес стає

неможливим. У такому випадку (як було показано у першій частині книги), інтегрування по всім можливим початковим станам у лівому електроді дає наступний вираз для повного тунельного струму, що протікає крізь тунельний бар'єр:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-eV > -\hbar\omega}^0 g_l(E) |M_T|^2 g_r(E + eV) dE. \quad (3.2.3)$$

У випадку різниці потенціалів  $eV \geq \hbar\omega$  прикладеної між обома терміналами, вираз для повного тунельного струму ускладнюється:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-eV}^0 g_l(E) |M_T|^2 g_r(E + eV) dE + \\ \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-eV + \hbar\omega}^0 g_l(E) |M_V|^2 g_r(E - \hbar\omega + eV) dE. \quad (3.2.4)$$

Як можна переконатись з останнього виразу, тунельний струм являє собою дуже складну функцію тунельної напруги  $I(V)$ . При збільшенні напруги  $V$ , все більше електронних станів зразка та вістря дають внесок у загальний тунельний струм. Основною рисою  $I(V)$  є дуже стрімке (практично експоненціальне) зростання тунельного струму зі збільшенням абсолютної величини тунельної напруги, що є наслідком зменшення класично забороненої площі тунельного бар'єру (на графіку залежності енергія-координата). Відхилення від цієї тенденції можливо лише при потраплянні забороненої зони в енергетичний інтервал тунелювання. У такому випадку, на ВАХ тунельного переходу будуть спостерігатися горизонтальні ділянки, тобто відсутність зростання тунельного струму зі збільшенням тунельної напруги.

Основним технічним завданням тунельної спектроскопії є вимірювання залежності  $I(V)$  та відповідна реконструкція густини електронних станів зразка  $g_s(E)$ . Слід зазначити, що це завдання є досить нетривіальним як

в експериментальному так і у математичному аспектах. Ця нетривіальність полягає у наявності трьох функціональних залежностей під знаком інтегралу (3.2.3) або (3.2.4): густини електронних станів лівого та правого електродів (зразка та вістря), а також квадрату модуля матричного елемента. Всі ці величини є функціями енергії, а отже будуть змінювати свої внески у значення інтегралу при зміні тунельної напруги (нижньої межі інтегрування). Таким чином, математичний аспект проблеми полягає у необхідності знаходження вигляду однієї з трьох функцій що входять у згортку, для якої залежність від нижньої межі інтегрування (при сталій верхній) є відомою, причому вигляд двох інших функцій є апіорі невідомим. Зауважимо, що у загальному випадку розв'язати цю проблему неможливо, отже не можна очікувати знаходження точного вигляду густини електронних станів зразка як функції енергії. Натомість, у тунельній спектроскопії задовольняються одержанням інформації про характерний вигляд цієї функції в області енергій, де густина станів є близькою до нуля або ж є суттєво ненульовою, чи вивчають положення яскраво виражених енергетичних піків на фоні монотонного ходу кривої.

Нехтуючи внеском непружних процесів перепишемо попередній вираз для струму у термінах зразка та вістря:

$$I \sim \int_{-eV}^0 g_s(E) |M_T|^2 g_t(E + eV) dE. \quad (3.2.5)$$

У СТМ найбільш поширеним є використання металічних вістрів виготовлених із чистого вольфраму. Як показали численні дослідження, такі вістря не мають суттєвих особливостей у густині електронних станів, тобто  $g_t(E)$  у попередньому виразі може вважатися монотонною функцією, що повільно змінюється без піків та інших особливостей. Натомість,  $|M_T|^2$  є швидкозмінною функцією від енергії (що відповідає за стрімке зростання тунельного струму при збільшенні тунельної різниці

потенціалів), проте також монотонною. Саме за цих умов є можливим знаходження вигляду функції  $g_s(E)$  на рівні деталізації прийнятому у тунельній спектроскопії: тобто коли всі піки, які спостерігаються на експериментальній залежності  $I(V)$  відповідають особливостям на кривій  $g_s(E)$ . У цьому контексті, вираз для тунельного струму спрощується до наступного вигляду:

$$I(V) \sim \int_{-eV}^0 g_s(E) |M_T(eV, E)|^2 dE = \tau(eV) \int_{-eV}^0 g_s(E) \eta(E) dE. \quad (3.2.6)$$

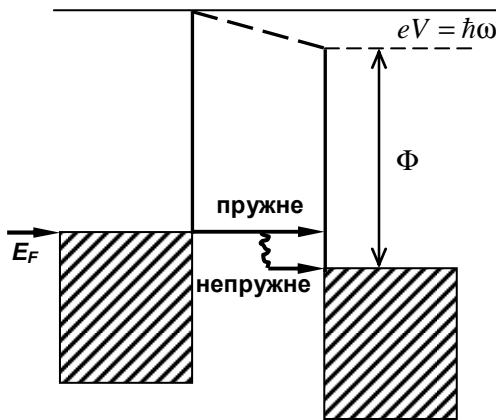


Рис. 3.2.1. Зонна діаграма тунельного переходу між досліджуваним зразком (густину станів якого необхідно знайти) та ідеальним металічним вістрям, що є найбільш сприятливим для експериментального вимірювання залежності густини станів зразка від енергії.

Тут явно вказано на залежність матричного елемента тунелювання від енергії тунелюючого електрона (чим нижче на енергетичній діаграмі знаходиться електрон, тим

меншою є імовірність його тунелювання) та від тунельної напруги (електростатичний потенціал у просторі між терміналами входить у вираз матричного елемента). Ці дві залежності подано у вигляді двох факторів,  $\tau(eV)$  та  $\eta(E)$ , один з яких можна винести за знак інтегралу. Ідеальна зонна діаграма для такого випадку показана на рис. 3.2.1.

Як вже зазначалося, у загальному випадку, тунельний струм  $I$  дуже швидко зростає при збільшенні тунельної напруги  $V$ . При цьому, вплив екстремумів функції  $g_s(E)$  на перебіг кривої  $I(V)$  залишається практично непомітним через відносну малість на фоні інтегрального тунельного струму за участю усіх станів зразка, які входять до енергетичного інтервалу тунелювання. Для кращого наочного представлення спектроскопічних даних вдаються до диференціювання функціональної залежності  $I(V)$ :

$$I(V) = \tau(eV) [\Phi(0) - \Phi(-eV)], \quad \frac{d\Phi(\xi)}{d\xi} = g_s(\xi) \eta(\xi),$$

$$\frac{dI(V)}{dV} \sim \frac{d\tau(eV)}{d(eV)} \Phi(0) - \frac{d\tau(eV)}{d(eV)} \Phi(-eV) + \tau(eV) g_s(-eV) \eta(-eV).$$

(3.2.7)

Як бачимо, у виразі для  $\frac{dI(V)}{dV}$  з'являється доданок пропорційний густині станів зразка в околі енергії  $-eV$  по відношенню до рівня Фермі зразка. У той же час, графік  $\frac{dI(V)}{dV}$  все ще не буде у достатній мірі нагадувати  $g_s(E)$ , через добуток  $\tau(eV) g_s(-eV) \eta(-eV)$  та два інші доданки у (3.2.7). Значно краще відтворення густини електронних станів досягається при нормуванні похідної від тунельного струму на провідність тунельного контакту:



$$\begin{aligned}
& \frac{\frac{dI(V)}{dV}}{\frac{I}{V}} = \frac{d \ln I(V)}{d \ln V} \sim \\
& \frac{\frac{d\tau(-eV)}{d(eV)} \Phi(0) - \frac{d\tau(-eV)}{d(eV)} \Phi(-eV) + \tau(-eV) g_s(-eV) \eta(-eV)}{\frac{\tau(-eV) [\Phi(0) - \Phi(-eV)]}{V}} = \\
& \frac{\frac{d\tau(-eV)}{d(eV)}}{\frac{\tau(-eV)}{V}} + \frac{1}{e} \frac{\eta(-eV)}{[\Phi(0) - \Phi(-eV)]} g_s(-eV). \quad (3.2.8)
\end{aligned}$$

Вираз для  $\frac{d \ln I(V)}{d \ln V}$  містить лише один «зайвий» доданок, а саме

$$\frac{\frac{d\tau(-eV)}{d(eV)}}{\frac{\tau(-eV)}{eV}},$$

який є відношенням «справжньої» похідної  $\frac{d\tau(-eV)}{d(eV)}$  до тієї

ж самої похідної взятої у дуже грубому лінійному наближенні. Отже, такий доданок буде являти собою фон, який слабо змінюється і суттєво не вплине на представлення густини електронних станів як функції від енергії.

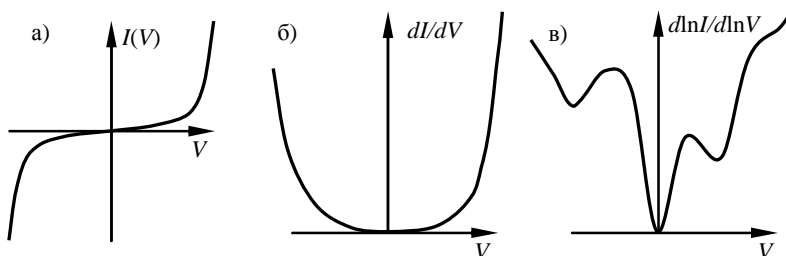
Другий доданок в остаточному виразі для  $\frac{d \ln I(V)}{d \ln V}$  є інформативним з точки зору тунельної спектроскопії, оскільки містить безпосередньо густину електронних станів зразка. Множник перед густиною станів містить функцію  $\eta(E)$  розділену на похідну від первісної  $\Phi(E)$  взятої у

грубому лінійному наближенні.  $\Phi(E)$  є первісною від добутку  $\eta(E)$  та  $g_s(E)$ , причому  $\eta(E)$  домінує у цьому тандемі. Грубе диференціювання первісної буде відтворювати лише загальні риси функціональної залежності (потужне монотонне зростання зі збільшенням енергії), але не буде виявляти тонких особливостей, притаманних  $g_s(E)$ . Будуючи відношення

$$\frac{\eta(-eV)g_s(-eV)}{[\Phi(0) - \Phi(-eV)]},$$

$eV$

будь-яких монотонних компонент та достатньо суттєвого вирізнення різких особливостей (піків густини електронних станів) на такому послабленому фоні.



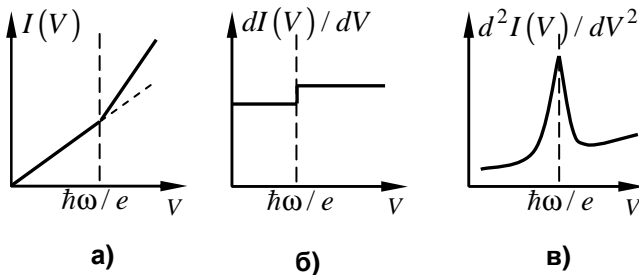
**Рис. 3.2.2.** Приклади графічного представлення тунельних спектрів для атомарно чистій поверхні Ge(111)-с(2×8): а)

$I(V)$ ; б)  $\frac{dI(V)}{dV}$ ; в)  $\frac{d \ln I(V)}{d \ln V}$ .

На рис. 3.2.2 подано приклади тунельних спектрів одержаних у надвисокому вакуумі на атомарно чистій поверхні Ge(111)-с(2×8) за допомогою металічного зонду виготовленого зі сплаву платини та іридію (Pt – 80%, Ir – 20%) в діапазоні напруг від –2,5 В до +2,5 В. Видно, що крива  $I(V)$  (рис. 3.2.2а) є монотонною та гладкою. Визначити з неї особливості густини електронних станів зразка  $g_s(E)$  дуже складно. Похідна від ВАХ  $dI(V)/dV$

(рис. 3.2.2б) також є доволі гладкою, а от графік логарифмічної похідної  $d \ln I(V) / d \ln V$  (рис. 3.2.2в) має чітко виражені особливості, пов'язані з особливостями густини електронних станів зразка  $g_3(E)$ .

Після розгляду спектрів, що відповідають процесам пружного тунелювання, перейдемо до спектроскопії непружного тунелювання. При збільшенні абсолютної величини тунельної напруги від нуля до певного порогового значення  $\frac{\hbar\omega}{e}$ , відкривається додатковий канал тунелювання електронів між зразком та зондом. Це відповідає «активізації» другого доданку у (3.2.4), та більшого тунельного струму у порівнянні із виключно пружною компонентою при подальшому збільшенні напруги між терміналами. Це є наслідком того, що кількість непружно тунелюючих електронів буде зростати при розширенні енергетичного інтервалу тунелювання  $eV$ , а отже і росту непружного доданку до пружної компоненти  $I(V)$ .



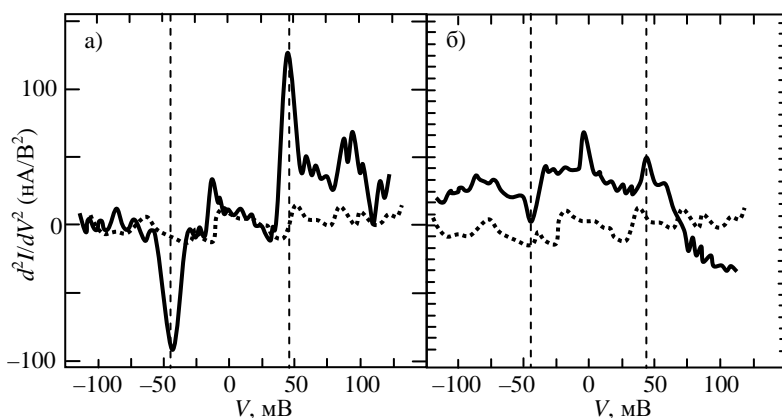
**Рис. 3.2.3. Схематичне зображення непружних тунельних спектрів: а)  $I(V)$ ; б)  $dI(V)/dV$ ; в)  $d^2I(V)/dV^2$ .**

Результатом «активізації» непружної компоненти буде наявність ледь помітного зламу на ВАХ тунельного

переходу. Таким чином точка  $\frac{\hbar\omega}{e}$  на горизонтальній осі графіку  $I(V)$ , ділить ВАХ на дві частини: з більш повільним та більш швидким зростанням струму. Отже, на графіку  $\frac{dI(V)}{dV}$  у цій точці буде спостерігатися невелика сходинка, яку досить складно ідентифікувати візуально. Для кращого представлення даних непружної тунельної спектроскопії вдаються до обчислення другої похідної від тунельного струму за напругою  $\frac{d^2I(V)}{dV^2}$ . На її графіку буде присутній пік, положення якого на осі напруг буде відповідати енергії фонону  $\hbar\omega$ , що збуджується тунелюючим електроном. Характерною ознакою такого непружного піку буде його віддзеркалення в області тунельних напруг протилежної полярності. Це пов'язано з тим, що активізація непружного тунелювання визначається лише енергією фонона і не залежить від вигляду вольт-амперної характеристики  $I(V)$ , у т.ч. від того, симетрична вона чи ні по відношенню до точки  $V=0$ . На рис. 3.2.4 показано реальні спектри непружної тунельної спектроскопії для поверхні Cu(001), вкритої атомами іншої речовини.

Зрозуміло, що непружна тунельна спектроскопія може бути реалізована на практиці, лише за умови проведення експерименту при температурах  $T < \frac{\hbar\omega}{k_B}$ . Адже, тільки при виконанні цієї умови активізація непружного тунелювання дійсно буде починатись при тунельній напрузі  $\frac{\hbar\omega}{e}$ . При температурах вище зазначеної відбувається розмиття різкої сходинки на розподілі Фермі–Дірака в околі  $\pm k_B T$  навколо енергії Фермі. Тоді, через наявність вільних електронних станів нижче рівня Фермі терміналу в який тунелюють електрони, активізація непружного механізму

тунелювання буде відбуватися при як завгодно малих тунельних напругах. Як наслідок, буде неможливо спостерігати різкі піки на кривій  $\frac{d^2 I(V)}{dV^2}$ , що відповідають енергії фонона.



**Рис. 3.2.4.** Приклади графічного представлення спектрів непружної тунельної спектроскопії: штрихова лінія відповідає початковому стану поверхні зразка Cu(001), суцільна – зразку з адсорбованими чужорідними атомами або молекулами: а) органічної речовини; б) іншого металу.

## Розділ 4.

### Типові задачі та запитання

---

**Задача 4.1.** Оцінити енергію двохатомної молекули з іонним типом зв'язку за умови, що взаємодія між іонами у молекулі відбувається лише за рахунок електростатичних сил та сил відштовхування, що діють на малих відстанях між іонами.

**Розв'язок.** Потенціальну енергію взаємодії двох іонів в іонній молекулі запишемо у вигляді:

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{R} + \frac{B}{R^n}, \quad (4.1.1)$$

де  $R$  – відстань між іонами з електричними зарядами  $+q$  та  $-q$ ,  $B$  – стала відштовхування.

Молекула має мінімальну енергію  $U(R) = U_0$  за умови, що відстань між іонами дорівнює рівноважній між'ядерній відстані  $R_0$ . При цьому  $dU(R_0)/dR = 0$ , тобто має місце рівняння

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{R_0^2} - \frac{nB}{R_0^{n+1}} = 0, \quad (4.1.2)$$

з якого відразу випливає, що

$$B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{n} R_0^{n-1}. \quad (4.1.3)$$

Підставляючи вираз для  $B$  у формулу (4.1.1) для енергії молекули у рівноважному стані  $U(R_0)$  одержуємо:

$$U(R_0) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (4.1.4)$$

Ця формула дозволяє розрахувати енергію зв'язку двохатомної іонної молекули. Наприклад, для молекули  $\text{HCl}$

$q = e$ ,  $R_0 = 127,5$  пм, а показник  $n$  візьмемо рівним 6. У цьому випадку з (4.1.4) маємо  $U(R_0) = -9,4$  еВ.

**Задача 4.2.** Визначити хвильову функцію та енергію молекули водню, що знаходиться в основному стані.

**Розв'язок.** Рівняння Шредінгера для молекули водню має вигляд (1.1.9):

$$\sum_{i=1}^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \Psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - U) \Psi = 0, \quad (4.2.1)$$

де  $i = \{1, 2\}$  – індекс, що відповідає першому або другому атому,  $\Psi$  та  $E$  – хвильова функція та повна енергія системи,  $m_e$  – маса електрона,  $U$  – потенціальна енергія молекули.

Молекула водню складається з двох протонів та двох електронів, попарно об'єднаних у два атоми водню – графічне зображення моделі такої системи наведено на рис. 1.1.2. Відповідно задача про таку систему є задачею чотирьох тіл, точний розв'язок якої не можливий. Тому у подальшому скористаємось наближенням методом розв'язку цієї задачі.

За нульове наближення зазвичай приймають модель молекули водню як системи двох невзаємодіючих атомів, кожен з яких знаходиться в основному  $1s$  стані (випадок  $R \rightarrow \infty$ ). У рамках цього наближення хвильові функції окремих атомів є незалежними, а тому  $\Psi = \Psi_1(1)\Psi_2(2)$ , де індекси 1, 2 відповідають атомам, а аргументи функцій – електронам. Тобто, наприклад,  $\Psi_1(2)$  – хвильова функція першого атома з електроном 2 (див. рис. 1.1.2). Підставляючи  $\Psi = \Psi_1(1)\Psi_2(2)$  у (4.2.1), можна одержати цілком очікуваний результат: у рамках нульового наближення енергія молекули  $E_0$  дорівнює подвійній енергії атома водню в основному стані:  $E_0 = 2E_{00}$ .

Зауважимо, що такий стан молекули є виродженим. Дійсно, оскільки всі електрони є еквівалентними, то перестановка електронів місцями не повинна змінити стан системи. Це означає, що функції  $\Psi_1(1)\Psi_2(2)$  та  $\Psi_1(2)\Psi_2(1)$  є ідентичними. Отже, загальній хвильовій функції  $\Psi$  відповідає декілька станів з однаковою енергією  $E_0$ .

Насправді, хвильові функції нульового наближення  $\Psi_1(1)\Psi_2(2)$  та  $\Psi_1(2)\Psi_2(1)$  не відповідають реальному стану молекули. У реальній молекулі, утворюючи її атоми взаємодіють між собою, а тому хвильова функція системи, у рамках першого наближення, є лінійною комбінацією функцій  $\Psi_1(1)\Psi_2(2)$  та  $\Psi_1(2)\Psi_2(1)$ :

$$\Psi(1,2) = C_1\Psi_1(1)\Psi_2(2) + C_2\Psi_1(2)\Psi_2(1), \quad (4.2.2)$$

де  $C_1$  та  $C_2$  – коефіцієнти, що задовольняють фізичним умовам задачі. Дійсно, оскільки електрони 1 та 2 еквівалентні має виконуватись умова

$$|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2. \quad (4.2.3)$$

Це можливо тільки за умови  $C_1^2 = C_2^2$ . Тобто існують два можливих квантових стана. У першому  $C_1 = C_2 = C_+$ , а в іншому  $C_1 = -C_2 = C_-$ . Хвильові функції, які відповідають цим станам мають вигляд:

$$\begin{aligned} \Psi_+(1,2) &= C_+ [\Psi_1(1)\Psi_2(2) + \Psi_1(2)\Psi_2(1)], \\ \Psi_-(1,2) &= C_- [\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1)]. \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

Перша з цих функцій є симетричною – вона не змінює свій знак при перестановці електронів ( $\Psi_+(1,2) = \Psi_+(2,1)$ ), а друга є несиметричною ( $\Psi_-(1,2) = -\Psi_-(2,1)$ ).

Функції  $\Psi_{1,2}$  нульового наближення можуть бути записані як

$$\Psi_1(1) = R_{n_1 l_1}(r_1) Y_{l_1 m_{l_1}}(\theta_1, \varphi_1), \quad \Psi_2(2) = R_{n_2 l_2}(r_2) Y_{l_2 m_{l_2}}(\theta_2, \varphi_2),$$



$$\Psi_2(1) = R_{n_1 l_1}(r'_2) Y_{l_1 m_{l_1}}(\theta'_2, \phi'_2), \quad \Psi_1(2) = R_{n_2 l_2}(r'_1) Y_{l_2 m_{l_2}}(\theta'_1, \phi'_1), \quad (4.2.5)$$

де  $R(r)$  є радіальною частиною хвильової функції,  $Y(\theta, \phi)$  є кутовою частиною хвильової функції, квантові числа  $n, l, m_l$  задають стан відповідного електрона.

Енергії  $E_+$  та  $E_-$ , які відповідають станам молекули з хвильовими функціями  $\Psi_+$  та  $\Psi_-$ , можна визначити як

$$E_+ = \frac{\iint \Psi_+ \hat{H} \Psi_+ d\nu_1 d\nu_2}{\iint \Psi_+ \Psi_+ d\nu_1 d\nu_2}, \quad E_- = \frac{\iint \Psi_- \hat{H} \Psi_- d\nu_1 d\nu_2}{\iint \Psi_- \Psi_- d\nu_1 d\nu_2}, \quad (4.2.6)$$

де величини  $d\nu_{1,2}$  відповідають елементам об'єму у просторі координат електронів 1 та 2.

Підставляючи у (4.2.6) явний вигляд функцій  $\Psi_+$  та  $\Psi_-$ , можна зробити висновок, що енергії  $E_+$  та  $E_-$  різні, причому для симетричної хвильової функції  $\Psi_+$  енергія дорівнює

$$E_+ = 2E_{00} + \frac{Q + Y}{1 + \Theta^2}, \quad (4.2.7)$$

а для антисиметричної хвильової функції  $\Psi_-$  вона дорівнює

$$E_- = 2E_{00} + \frac{Q - Y}{1 - \Theta^2}. \quad (4.2.8)$$

Величина  $Q$  у (4.2.7)–(4.2.8) це кулонівський інтеграл:

$$Q = \iint \Psi_1^2(1) U \Psi_2^2(2) d\nu_1 d\nu_2, \quad (4.2.9)$$

величина  $Y$  – обмінний інтеграл:

$$Y = \iint \Psi_1(1) \Psi_2(1) U \Psi_1(2) \Psi_2(2) d\nu_1 d\nu_2, \quad (4.2.10)$$

а  $\Theta$  – інтеграл перекриття:

$$\Theta = \int \Psi_1(1) \Psi_2(1) d\nu_1 = \int \Psi_2(2) \Psi_2(2) d\nu_2. \quad (4.2.11)$$

Другий доданок  $\frac{Q \pm Y}{1 \pm \Theta^2}$  у (4.2.7)–(4.2.8) описує зміну енергії молекули за рахунок взаємодії атомів між собою, тобто величина  $\frac{Q \pm Y}{1 \pm \Theta^2}$  є енергією хімічного зв'язку. Виявляється, що ковалентний зв'язок у молекулі водню пояснюється в основному обмінною взаємодією ( $Y > Q$ ). У випадку зв'язуючої орбіталі (стан молекули описується функцією  $\Psi_+$ ), енергія молекули водню  $E_+ = -4,8$  еВ<sup>1</sup>. Якщо система знаходиться у стані з хвильовою функцією  $\Psi_-$ , хвильова функція у між'ядерній області досягає мінімуму і хімічний зв'язок, фактично, не утворюється (розрихлююча орбіталь). Типові залежності  $E_{\pm}(R)$  наведені на рис. 1.1.3.

**Задача 4.3.** Між двома однаковими молекулами діють сили Ван-дер-Ваальса  $F_{\text{ВдВ}}(R) = -\frac{6\beta}{R^7}$ . Вивести формулу для коефіцієнта  $\beta$  у виразі для  $F_{\text{ВдВ}}(R)$ , вважаючи, що дія цих сил зумовлена переважно дисперсійним механізмом зв'язку.

**Розв'язок.** Дисперсійний механізм сил Ван-дер-Ваальса обумовлений взаємодією миттєвих електричних диполів що виникають у молекулах за рахунок безперервного руху їх електронів. Середні значення усіх електричних моментів (дипольних, квадрупольних та ін.) таких молекул дорівнюють нулю, але у кожний момент часу взаємодія між миттєвими диполями, загалом кажучи, відмінна від нуля і може помітно змінити енергію системи.

Теорія таких сил достатньо складна, тому у подальшому розглянемо їх спрощену модель. Припустимо, що кожна з

---

<sup>1</sup> У попередніх формулах не враховувався від'ємний знак енергії молекули, який відповідає зв'язаному стану системи.

однакових неполярних молекул можна замінити одновимірним осцилятором з власною циклічною частотою  $\omega_0$ . Припустимо також, що миттєвий електричний диполь кожної з молекул, утворений лише одним електроном та деяким ефективним електричним зарядом остову молекули. Координату такого електрона у першій молекулі позначимо  $x_1$ , а у другій –  $x_2$ . Тоді миттєвий дипольний момент першої молекули буде  $P_1 = ex_1$ , а другої –  $P_2 = ex_2$ . Якщо відстань між молекулами достатньо велика ( $R \gg x_1, x_2$ ) енергія взаємодії диполів  $P_1$  та  $P_2$  запишеться таким чином:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P_1 P_2}{R^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^3} x_1 x_2. \quad (4.3.1)$$

З іншого боку, енергія взаємодії двох осциляторів з характерними амплітудами коливань  $x_1$ ,  $x_2$  має бути пропорційна добутку цих амплітуд:

$$E = \varsigma x_1 x_2, \quad (4.3.2)$$

де  $\varsigma$  – деякий коефіцієнт. Порівнюючи (4.3.2) та (4.3.1), знаходимо, що

$$\varsigma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^3}. \quad (4.3.3)$$

Мінімальна енергія автономного квантового осцилятора, як відомо, дорівнює  $\hbar\omega_0 / 2$ . У випадку взаємодіючих осциляторів, за рахунок ефектів взаємодії, їх власні частоти зсуваються по відношенню до частоти автономного осцилятора  $\omega_0$  (це загальна риса системи взаємодіючих осциляторів, відома з теорії коливань):

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\varsigma}{\mu}}, \quad \omega_2 = \sqrt{\omega_0^2 + \frac{\varsigma}{\mu}}, \quad (4.3.4)$$

де  $\mu$  – ефективна маса осцилятора. Такий зсув частот для реальних молекул є незначним, тому припускаючи  $\varsigma / \mu \ll \omega_0^2$ , з (4.3.4) одержуємо наближені формули для ча-

стот взаємодіючих осциляторів  $\omega_1$  та  $\omega_2$ :

$$\begin{aligned}\omega_1 &\approx \omega_0 \left( 1 - \frac{\varsigma}{2\mu\omega_0^2} - \frac{1}{8} \left( \frac{\varsigma}{\mu\omega_0^2} \right)^2 \right), \\ \omega_2 &\approx \omega_0 \left( 1 + \frac{\varsigma}{2\mu\omega_0^2} - \frac{1}{8} \left( \frac{\varsigma}{\mu\omega_0^2} \right)^2 \right).\end{aligned}\quad (4.3.5)$$

Відповідно, енергія взаємодіючих молекул може бути оцінена як

$$E = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2). \quad (4.3.6)$$

Підставляючи у цю формулу вирази (4.3.5), одержуємо:

$$E(R) = \hbar\omega_0 - \frac{\hbar}{8} \frac{\varsigma^2}{\mu^2\omega_0^4} = \hbar\omega_0 - \frac{1}{128\pi^2} \frac{\hbar e^4}{\epsilon_0^2 \mu^2 \omega_0^4} \frac{1}{R^6}. \quad (4.3.7)$$

Отже потенціальна енергія взаємодії двох молекул має вигляд

$$U(R) = -\frac{\beta}{R^6}, \quad (4.3.8)$$

де коефіцієнт  $\beta$  описується виразом

$$\beta = \frac{1}{128\pi^2} \frac{\hbar e^4}{\epsilon_0^2 \mu^2 \omega_0^4}. \quad (4.3.9)$$

Вираз для сили Ван-дер-Ваальса з умови задачі можна отримати обчисливши похідну від виразу для  $U(R)$ :

$$F_{B\partial B}(R) = -\frac{dU(R)}{dR} = -\frac{6\beta}{R^7}. \quad (4.3.10)$$

**Задача 4.4.** Порівняти між собою ефективність орієнтаційного, поляризаційного та дисперсійного механізмів сил Ван-дер-Ваальса.

**Розв'язок.** Ефективність різних механізмів дії сил Ван-дер-Ваальса безпосередньо обумовлюється величиною сталої

$\beta$  у виразі (1.1.17) для потенціальної енергії взаємодії двох молекул. Тому при розв'язанні цієї задачі будемо виходити з формул (1.1.18)–(1.1.20) для  $\beta$ .

Порівняння величин  $\beta_o$ ,  $\beta_n$ ,  $\beta_\phi$  проведемо на прикладі молекули HCl, характерні властивості якої добре відомі: між'ядерна відстань  $R_0 = 127,5$  пм, поляризованість  $\alpha = 2,56 \cdot 10^{-40}$  Кл·м<sup>2</sup>/В. Тоді дипольний момент молекули буде  $P = eR_0 = 2 \cdot 10^{-29}$  Кл·м<sup>2</sup>.

Підставляючи  $P_1 = P_2 = P$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$  у (1.1.18)–(1.1.20) за температури  $T = 300$  К одержимо:

$$\beta_o = \frac{P^4}{24\pi^2 \epsilon_0^2 k_B T} = 2,26 \cdot 10^{-75} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6, \quad (4.4.1)$$

$$\beta_n = \frac{\alpha P^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2} = 8,63 \cdot 10^{-78} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6, \quad (4.4.2)$$

$$\beta_\phi = 0,68 \frac{\alpha^{3/2} h e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \sqrt{m_e}} = 1,25 \cdot 10^{-77} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6. \quad (4.4.3)$$

Видно, що всі три механізми сил Ван-дер-Ваальса мають приблизно однакову ефективність. «Малість» величин  $\beta_o$ ,  $\beta_n$ ,  $\beta_\phi$  стає більш наочною, якщо врахувати, що характерні сили міжмолекулярної взаємодії складають  $\sim 10^{-13} \div 10^{-15}$  Н, а відповідні енергії мають порядок  $10^{-22} \div 10^{-24}$  Дж.

**Задача 4.5.** Використовуючи співвідношення невизначеностей оцінити енергію коливального руху  $E_v$  двохатомної молекули.

**Розв'язок.** Енергію коливального руху молекули  $E_v$  можна оцінити як

$$E_v \sim \hbar \omega_v \sim \hbar \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}, \quad (4.5.1)$$

де  $\kappa$  – силова константа (коефіцієнт квазіпружної сили), а  $\mu$  – зведена маса молекули. Якщо припустити, що енергія електрона у молекулі  $E \sim p^2 / 2m_e$ , а його імпульс  $p \sim \hbar / R_0$ , де  $R_0$  – ефективний радіус молекули (половина від рівноважної між'ядерної відстані), із співвідношення Гейзенберга можна одержати

$$E \sim \frac{\hbar^2}{2m_e R_0^2}. \quad (4.5.2)$$

Коефіцієнт квазіпружної сили  $\kappa$  визначимо як  $\kappa = d^2 E / dR_0^2$ , що призводить до формули

$$\kappa = \frac{d^2 E}{dR_0^2} \sim \frac{3\hbar^2}{m_e R_0^4}. \quad (4.5.3)$$

Підставляючи цей вираз у (4.5.1), одержуємо:

$$E_v \sim \frac{\hbar^2}{R_0^2} \sqrt{\frac{3}{m_e \mu}}. \quad (4.5.4)$$

Наприклад, для молекули  $H_2$   $R_0 \approx 37$  пм,  $\mu \approx m_p / 2$ , отже,  $E_v \sim 3$  еВ, що наближено відповідає даним експериментальних досліджень.

**Задача 4.6.** За яких температур молекула  $H_2$  та молекула  $OH$  перейдуть у квантовий стан з коливальним квантовим числом  $v=1$ ? У стан з максимальною енергією коливань?

**Розв'язок.** Основний стан молекули відповідає коливальному квантовому числу  $v=0$ . Енергія нульових коливань молекули у цьому стані дорівнює (див. загальну формулу (1.2.4))

$$E_0 = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left( 1 - \frac{x_a}{2} \right), \quad (4.6.1)$$

де  $\omega_0$  – власна частота коливань молекул,  $x_a$  – коефіцієнт ангармонічності коливань. Енергія коливань молекули у стані з квантовим числом  $v=1$  дається аналогічним вира-

ЗОМ:

$$E_1 = \frac{3\hbar\omega_0}{2} \left(1 - \frac{3x_a}{2}\right). \quad (4.6.2)$$

Зміна енергії молекули при переході з стану  $v=0$  у стан  $v=1$  дорівнює

$$\Delta E = \frac{3\hbar\omega_0}{2} \left(1 - \frac{3x_a}{2}\right) - \frac{\hbar\omega_0}{2} \left(1 - \frac{x_a}{2}\right) = \hbar\omega_0 (1 - 2x_a). \quad (4.6.3)$$

Характерна температура, яка відповідає цьому переходу складає

$$T = \frac{\hbar\omega_0 (1 - 2x_a)}{k_B}. \quad (4.6.4)$$

Для молекули водню  $\omega_0 = 8,28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ,  $x_a = 28,5 \cdot 10^{-3}$ , а для молекули ОН  $\omega_0 = 7 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ,  $x_a = 22,2 \cdot 10^{-3}$ . Відповідно, характерні температури, що відповідають переходу  $v=0 \rightarrow v=1$ , для молекули водню  $T_{\text{H}_2} = 5963 \text{ K}$ , для молекули ОН  $T_{\text{ОН}} = 5109 \text{ K}$ .

Переходу молекули  $v=0 \rightarrow v=v(E_{\text{max}})$  у стан з максимальною енергією  $E_{\text{max}} = \hbar\omega_0 / 4x_a$  відповідає зміна енергії, що дорівнює енергії дисоціації  $E_D$ . Характерна температура, яка відповідає цьому переходу складає  $T_{\text{max,H}_2} = 51988 \text{ K}$  для молекули водню і  $T_{\text{max,ОН}} = 50479 \text{ K}$  для молекули ОН.

Розраховані температури суттєво перевищують кімнатну. Це означає, що за кімнатних температур переважна більшість молекул знаходиться в основному стані  $v=0$ , тобто коливання частинок у молекулах слід розглядати як нульові коливання квантових осциляторів.

**Задача 4.7.** Яка енергія дисоціації молекули водню, якщо частота її коливань в основному стані дорівнює  $\omega_0 = 8,28 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ , а стала ангармонізму  $x_a = 0,0285$ ? Чому

дорівнює силова константа цієї молекули?

**Розв'язок.** Енергію дисоціації молекули  $E_D$  можна визначити як

$$E_D = E_{\max} - E_0, \quad (4.7.1)$$

де  $E_{\max} = \hbar\omega_0 / 4x_a$  – максимальна коливальна енергія молекули,  $E_0 = \hbar\omega_0 (1 - x_a / 2) / 2$  – енергія її нульових коливань. Виходячи з (4.7.1) маємо:

$$E_D = \frac{\hbar\omega_0}{4x_a} - \frac{\hbar\omega_0}{2} \left(1 - \frac{x_a}{2}\right) = \hbar\omega_0 \left(\frac{1}{4x_a} - \frac{1}{2} + \frac{x_a}{4}\right). \quad (4.7.2)$$

Підставляючи у цю формулу значення з умови задачі одержуємо  $E_D = 4,51$  еВ, у той час як виходячи з експериментальних досліджень  $E_D = 4,48$  еВ. Невелика різниця у результатах обрахунку та експерименту пояснюється суттєвою простотою використаної теоретичної моделі, яка не враховує деякі риси, притаманних реальним молекулам. Зауважимо, що на даному етапі розвитку квантової теорії за допомогою значно більш складних моделей молекул та квантово-механічного моделювання вдається одержати співпадіння теорії та експерименту з похибкою менше 0,01%.

Характерна частота коливань молекули  $\omega_0$ , у рамках обраної моделі, дорівнює  $\sqrt{\kappa/\mu}$ . Звідси силова константа молекули

$$\kappa = \mu\omega_0^2 = 573 \text{ Н/м}. \quad (4.7.3)$$

**Задача 4.8.** Монохроматичне рентгенівське випромінювання падає під довільним кутом на кристалічне тверде тіло з простою кубічною ґраткою. Стала ґратки дорівнює  $a$ . Для яких довжин хвиль випромінювання  $\lambda$  можлива поява дифракційних максимумів?

**Розв'язок.** З курсу загальної фізики добре відома формула Бреґґа–Вульфа



$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4.8.1)$$

яка описує дифракцію монохроматичної хвилі з довжиною  $\lambda$  на одновимірній дифракційній ґратці з періодом  $d$ . Більшість типових задач на дифракцію частинок та хвиль у твердому тілі розв'язуються саме виходячи безпосередньо з формули (4.8.1). Ця формула однак не дуже зручна для розв'язання даної задачі з наступних причин. По-перше, ковзний кут  $\theta$ , який входить у формулу Бреґґа–Вульфа, за умовою задачі є довільним. По-друге, слід врахувати, що формула (4.8.1) описує дифракцію на одновимірній ґратці, а реальна кристалічна ґратка є не одновимірним, а тривимірним об'єктом. Враховуючи вищесказане, для розв'язання цієї задачі застосуємо умови Лауе<sup>1</sup> – співвідношення між напрямками вздовж інтерференційних максимумів при дифракції рентгенівського випромінювання на монокристалічному твердому тілі:

$$\begin{aligned} a_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= n_1 \lambda, \\ a_2 (\cos \beta - \cos \beta_0) &= n_2 \lambda, \\ a_3 (\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= n_3 \lambda, \end{aligned} \quad (4.8.2)$$

де  $a_1, a_2, a_3$  – сталі кристалічної ґратки вздовж осей  $x, y, z$ ,  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  – кути між первинним (падаючим) рентгенівським променем та осями системи координат  $(x, y, z)$ ,  $\alpha, \beta, \gamma$  – кути між напрямком дифракційного променя та осями  $x, y, z$ ,  $n_1, n_2, n_3$  – цілі числа. Кути  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  та  $\alpha, \beta, \gamma$  мають задовольняти співвідношенням

$$\begin{aligned} \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma &= 1, \\ \cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0 &= 1. \end{aligned} \quad (4.8.3)$$

З рівнянь (4.8.2)–(4.8.3) випливає, що довжина хвилі рентгенівського випромінювання  $\lambda$ , для якого буде спостері-

---

<sup>1</sup> Формула Бреґґа–Вульфа впливає з умов Лауе.

гатись дифракція, дорівнює

$$\lambda = 2a \frac{|n_1 \cos \alpha_0 + n_2 \cos \beta_0 + n_3 \cos \gamma_0|}{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}, \quad (4.8.4)$$

де враховано, що для простої кубічної ґратки  $a_1 = a_2 = a_3 = a$ .

**Задача 4.9.** Визначити сталу ґратки  $a$  деякого іонного кристала (ґратка типу NaCl), якщо відомо, що  $K_\alpha$ -лінія ванадію відбивається у першому порядку від системи площин (100) кристала під кутом ковзання  $\theta = 25,9^\circ$ .

**Розв'язок.** У простій кубічній ґратці (ґратка типу NaCl) відстань між кристалічними площинами (100) дорівнює сталій ґратки  $a$ . Формула Бреґга–Вульфа для такої ґратки має вигляд  $a \sin \theta = n\lambda$ , звідки

$$a = \frac{n\lambda}{\sin \theta}. \quad (4.9.1)$$

Враховуючи, що за умовою задачі  $n=1$ , а довжина хвилі  $K_\alpha$ -лінії ванадію описується виразом

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} = \frac{2\pi c}{3R(Z-1)^2/4} = \frac{8\pi c}{3R(Z-1)^2}, \quad (4.9.2)$$

остаточно одержуємо:

$$a = \frac{8\pi c}{3R(Z-1)^2 \sin \theta} = 5,74 \text{ \AA}. \quad (4.9.3)$$

Тут  $c$  – швидкість світла,  $Z=23$  – зарядове число ядра атома ванадію.

**Задача 4.10.** Стала ґратки кристала NaCl дорівнює  $a = 5,63 \text{ \AA}$ . Визначити відстань між кристалічними площинами (110), (101) та (111).

**Розв'язок.** Відстань  $d$  між кристалічними площинами у простій кубічній ґратці NaCl можна розрахувати по формулі

$$d = \frac{a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}, \quad (4.10.1)$$

де  $a$  – стала ґратки,  $h_1, h_2, h_3$  – індекси Міллера площини  $(h_1 h_2 h_3)^1$ . Відповідно, відстані між площинами (110), (101) та (111) у кристалі NaCl дорівнюють:

$$\begin{aligned} d_{(110)} &= \frac{a}{\sqrt{2}} = 3,98 \text{ \AA}, \\ d_{(101)} &= \frac{a}{\sqrt{2}} = 3,98 \text{ \AA}, \\ d_{(111)} &= \frac{a}{\sqrt{3}} = 3,25 \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (4.10.2)$$

**Задача 4.11.** Використовуючи як модель кристалічної ґратки одновимірний ланцюжок, сусідні частинки якого зв'язані між собою пружною взаємодією, знайти дисперсійне рівняння для такої системи та проаналізувати його особливості.

**Розв'язок.** Будемо спочатку розглядати малі повздовжні коливання у ланцюжку однакових частинок (рис. 4.11.1). Позначимо як  $x_n$  координату  $n$ -ї частинки, на яку діє мале збурення:

$$x_n = nd + x'_n, \quad (4.11.1)$$

де  $d$  – стала ґратки,  $x'_n$  – мале відхилення від положення рівноваги.

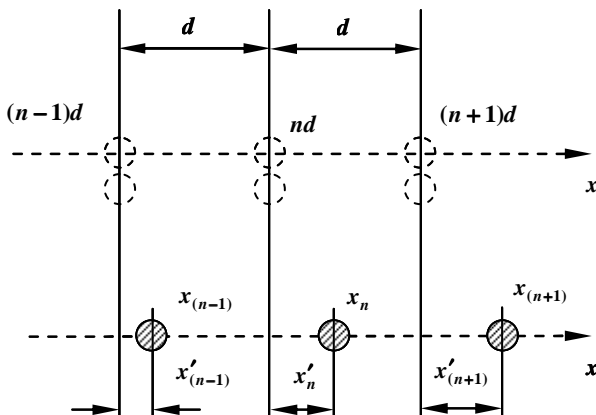
Потенціальна енергія  $U$  взаємодії  $n$  та  $n+1$  частинок залежить лише від відстані між ними, і, у наближенні малих коливань, її можна представити рядом Тейлора

---

<sup>1</sup> Формулу (4.10.1) можна вивести виходячи з означення індексів Міллера та законів стереометрії.

$$U(x_{n+1} - x_n) \approx U(nd) + (x'_{n+1} - x'_n)U'(nd) + \frac{1}{2}(x'_{n+1} - x'_n)^2 U''(nd), \quad (4.11.2)$$

де



**Рис. 4.11.1. Модель кристалічної ґратки у вигляді одновимірного ланцюжка однакових частинок.**

$$U'(nd) = \left. \frac{dU}{dX} \right|_{X=nd}, \quad U''(nd) = \left. \frac{d^2U}{dX^2} \right|_{X=nd},$$

$$X = x_{n+1} - x_n = nd + x'_{n+1} - x'_n. \quad (4.11.3)$$

За відомої енергії  $U(x_{n+1} - x_n)$  вираз для сили, що діє на  $n$ -ту частинку, можна знайти шляхом диференціювання  $U(x_{n+1} - x_n)$ :

$$F_n = -\frac{\partial U}{\partial x'_n} = U''(x'_{n+1} + x'_{n-1} - 2x'_n). \quad (4.11.4)$$

Відповідно, другий закон Ньютона для  $n$ -ї частинки набуває вигляду

$$m \frac{d^2 x'_n}{dt^2} = U''(x'_{n+1} + x'_{n-1} - 2x'_n), \quad (4.11.5)$$

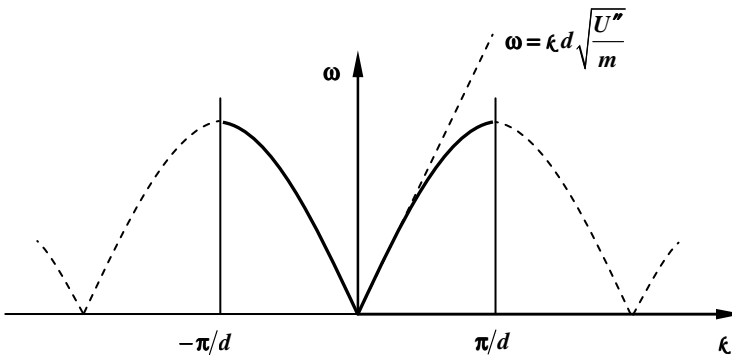
де  $m$  – маса частинки. Загальний розв'язок цього рівняння

зручно шукати у вигляді

$$x'_n = C \exp(i\omega t - i\kappa nd), \quad (4.11.6)$$

де  $\omega$  – циклічна частота коливань,  $\kappa = 2\pi/\lambda$  – хвильове число,  $\lambda$  – довжина хвилі поздовжніх коливань (довжина хвилі квазічастинки – фонона). Підставляючи цей розв'язок до (4.11.5), одержуємо дисперсійну залежність  $\omega(\kappa)$  (рис. 4.11.2):

$$\omega^2 = \frac{4U''}{m} \sin^2\left(\frac{\kappa d}{2}\right). \quad (4.11.7)$$



**Рис. 4.11.2.** Дисперсійна крива  $\omega(\kappa)$  для одновимірного ланцюжка однакових частинок. Область  $\kappa \in [-\pi/d, \pi/d]$  відповідає першій зоні Брилюєна.

Особливо цікавим є випадок, коли у ланцюжку присутні частинки двох типів, які чергуються. Така модель близька до моделі деяких кристалів, наприклад кристалічної ґратки NaCl. Нехай частинки першого сорту мають масу  $m_1$ , а другого –  $m_2$ . Рівняння руху цих частинок матимуть вигляд

$$m_1 \frac{d^2 x'_{2n+1}}{dt^2} = U''(x'_{2n} + x'_{2n+2} - 2x'_{2n+1}),$$

$$m_2 \frac{d^2 x'_{2n}}{dt^2} = U''(x'_{2n-1} + x'_{2n+1} - 2x'_{2n}). \quad (4.11.8)$$

Загальні розв'язки цих рівнянь будемо шукати у вигляді  
 $x_{2n\pm 1} = A_1 \exp[i\omega t - i(2n \pm 1)\kappa d]$ ,  $x_{2n} = A_2 \exp[i\omega t - i2n\kappa d]$ .  
 (4.11.9)

Підставляючи ці вирази до відповідних рівнянь, одержимо однорідну систему лінійних алгебраїчних рівнянь, умовою існування нетривіального розв'язку якої є

$$\omega^4 - 2\omega^2 U'' \left( \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1} \right) + \frac{4(U'')^2}{m_1 m_2} \sin^2(\kappa d) = 0. \quad (4.11.10)$$

За малих значень  $\kappa d$  існує два розв'язки цього рівняння

$$\omega_- \approx \kappa d \sqrt{\frac{2U''}{m_1 + m_2}}, \quad \omega_+ \approx \sqrt{2U'' \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}. \quad (4.11.11)$$

Відповідні залежності подано на рис. 4.11.3. Верхня гілка  $\omega_+(\kappa)$  відповідає так званим оптичним (високочастотним) збудженням, а нижня –  $\omega_-(\kappa)$  – акустичним (низькочастотним) збудженням.

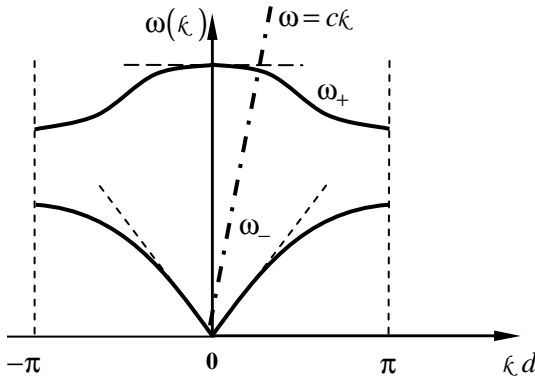


Рис. 4.11.3. Графічне зображення розв'язків рівняння (4.11.10). Пряма  $\omega = c\kappa$  відповідає закону дисперсії фотонів.

Одержані дисперсійні залежності близькі до дисперсійних залежностей реальних кристалів, в яких замість поняття частинка, необхідно використовувати термін квазічастинка. У кристалі таких квазічастинок може бути кілька різних типів – фонони, ексітони, плазмони тощо.

Фонони як коливальні збудження кристалічної ґратки порушують дальній порядок і, таким чином, впливають на її електричні, оптичні та термодинамічні властивості. Фонони із законом дисперсії  $\omega_+(\kappa)$  називають оптичними, а із законом  $\omega_-(\kappa)$  – акустичними.

**Задача 4.12.** Визначити максимальну енергію електрона у металі за нульової температури – енергію Фермі  $E_F$ , скориставшись моделлю вільних електронів.

**Розв’язок.** Припустимо, що розміри зразка суттєво більші за довжину хвилі де Бройля будь-якого з електронів у металі. Тоді кількість стоячих хвиль  $\Delta n$ , яка відповідає інтервалам хвильових векторів  $\Delta \kappa_x, \Delta \kappa_y, \Delta \kappa_z$  можна оцінити таким чином:

$$\Delta n = \frac{\Delta \kappa_x}{\kappa_x} \frac{\Delta \kappa_y}{\kappa_y} \frac{\Delta \kappa_z}{\kappa_z} = \frac{l_x l_y l_z}{(2\pi)^3} \Delta \kappa_x \Delta \kappa_y \Delta \kappa_z, \quad (4.12.1)$$

де  $\kappa_x = 2\pi/l_x$ ,  $\kappa_y = 2\pi/l_y$ ,  $\kappa_z = 2\pi/l_z$ ,  $l_x$ ,  $l_y$ ,  $l_z$  – розміри зразка.

Біжучі хвилі характеризуються двома станами поляризації, тому загальна кількість стоячих хвиль у зразку з об’ємом  $\mathcal{V} = l_x l_y l_z$  буде записуватись таким чином:

$$\Delta N = 2\Delta n = 2 \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \Delta \kappa_x \Delta \kappa_y \Delta \kappa_z \approx 2 \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} 4\pi \kappa^2 \Delta \kappa, \quad (4.12.2)$$

де  $4\pi \kappa^2 \Delta \kappa$  – об’єм сферичного шару з радіусом  $\kappa$  та товщиною  $\Delta \kappa$ . Скористаємося тепер відомою формулою для енергії вільного електрона з хвильовим числом  $\kappa$ :

$$E = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_e}, \quad (4.12.3)$$

звідки випливає

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E}, \quad 2\kappa d\kappa = \frac{2m_e}{\hbar^2} dE. \quad (4.12.4)$$

Перепишемо вираз (4.12.2) через диференціали, замінюючи  $\Delta N$  на  $dN$  та  $\Delta \kappa$  на  $d\kappa$ :

$$dN = 2 \frac{\nu}{(2\pi)^3} 4\pi \kappa^2 d\kappa. \quad (4.12.5)$$

Підставимо у цю формулу вирази (4.12.4). У результаті одержимо залежність кількості електронів  $dN$  від їх енергії у діапазоні енергій від  $E$  до  $E + dE$ :

$$dN = 4\pi \nu \frac{(2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{E} dE. \quad (4.12.6)$$

Загальну кількість електронів  $N$  можна визначити інтегруванням (4.12.6) у межах від нуля до  $E_F$ :

$$N = 4\pi \nu \frac{(2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = 4\pi \nu \frac{(2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2}. \quad (4.12.7)$$

Отже енергія Фермі у металі за нульової температури визначається в основному концентрацією електронів  $n_e = N / \nu$ :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( 3\pi^2 n_e \right)^{2/3}. \quad (4.12.8)$$

**Задача 4.13.** Визначити температурну залежність енергії Фермі та середньої енергії електрона у металах.

**Розв'язок.** При розв'язанні цієї задачі скористаємось моделлю вільних електронів. У рівноважному стані кількість електронів  $dN$  в одиниці об'єму метала з енергіями від  $E$  до  $E + dE$  дорівнює



$$dN = n_e dE = f_{FD}(E) g_e(E) dE, \quad (4.13.1)$$

де  $n_e(E) = f_{FD}(E) g_e(E)$  – концентрація електронів,

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_F}{k_B T}\right] + 1} \quad (4.13.2)$$

– функція розподілу Фермі–Дірака,

$$g_e(E) = \frac{\sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (4.13.3)$$

– густина станів. Підставляючи (4.13.2)–(4.13.3) у (4.13.1) одержуємо

$$dN = \frac{\sqrt{2m_e^3}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{\sqrt{E} dE}{\exp\left[\frac{E - E_F}{k_B T}\right] + 1}. \quad (4.13.4)$$

З умови  $N = \int_0^{E_F(T)} dN(E)$  можна наближено визначити енергію Фермі  $E_F(T)$  при  $T > 0$  К. Виявляється, що енергія Фермі  $E_F(T)$  пов'язана із енергією Фермі при температурі абсолютного нуля  $E_F(0)$  співвідношенням:

$$E_F(T) \approx E_F(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F(0)} \right)^2 \right]. \quad (4.13.5)$$

Середню енергію електронів при  $T > 0$  К можна знайти по формулі

$$\langle E \rangle(T) = \frac{\int_0^{E_F(T)} E n_e(E) dE}{\int_0^{E_F(T)} n_e(E) dE} \approx \frac{3}{5} E_F(0) \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F(0)} \right)^2 \right]. \quad (4.13.6)$$

**Задача 4.14.** За температури абсолютного нуля визначити енергію Фермі  $E_F(0)$ , температуру Фермі  $T_F$ , швидкість Фермі  $v_F$  та середню енергію електрона  $\langle E \rangle$  у сріблі.

**Розв'язок.** Концентрація вільних електронів у сріблі  $n_e = 6,0 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , відповідно енергія Фермі

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n_e)^{2/3} = 5,59 \text{ еВ}, \quad (4.14.1)$$

а середня енергія електронів

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} E_F(0) = 3,35 \text{ еВ}. \quad (4.14.2)$$

Температура Фермі визначається як

$$T_F = \frac{E_F(0)}{k_B} = 64,853 \cdot 10^3 \text{ К}, \quad (4.14.3)$$

а швидкість Фермі

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F(0)}{m_e}} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ м/с}. \quad (4.14.4)$$

**Задача 4.15.** За якої температури  $T$  концентрація електронів у зоні провідності кремнію збільшиться у  $\zeta = 2$  рази порівняно з їх концентрацією при температурі  $T_0 = 300 \text{ К}$ . Випромінюванням з якою довжиною хвилі  $\lambda$  треба опромінювати кремнієвий зразок, щоб досягти такого ж самого збільшення концентрації електронів при  $T_0 = 300 \text{ К}$ .

**Розв'язок.** Концентрація електронів у зоні провідності кремнію з власним типом провідності дається формулою

$$n_e(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_\phi^*)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right), \quad (4.15.1)$$

де  $E_G = 1,166$  еВ – ширина забороненої зони кремнію<sup>1</sup>,  $m_e^*$  – ефективна маса електрона,  $m_e^*$  – ефективна маса дірки.

Припустимо, для спрощення, що температурна залежність концентрації визначається в основному експоненціальним множником у (4.15.1). Тоді

$$\frac{n_e(T)}{n_e(T_0)} = \zeta = \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right) \exp\left(\frac{E_G}{2k_B T_0}\right) = \exp\left(\frac{E_G}{2k_B} \frac{T - T_0}{T T_0}\right). \quad (4.15.2)$$

Логарифмуючи (4.15.2), одержуємо рівняння

$$2T \frac{k_B T_0}{E_G} \ln \zeta = T - T_0, \quad (4.15.3)$$

звідки

$$T = \frac{T_0}{1 - 2 \frac{k_B T_0}{E_G} \ln \zeta} = 309,5 \text{ К}. \quad (4.15.4)$$

При опроміненні кремнію випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda$  ефективна ширина забороненої зони зменшується на величину  $hc/\lambda$ , оскільки електрон, поглинувши квант випромінювання, з більшою ймовірністю може подолати потенціальний бар'єр висотою  $E_G$  і опинитись у зоні провідності. У цьому випадку маємо рівняння

$$\frac{n_e(T_0, \lambda)}{n_e(T_0)} = \zeta = \exp\left(-\frac{E_G - \frac{hc}{\lambda}}{2k_B T_0}\right) \exp\left(\frac{E_G}{2k_B T_0}\right) = \exp\left(\frac{\frac{hc}{\lambda}}{2k_B T_0}\right), \quad (4.15.5)$$

звідки

---

<sup>1</sup> При температурі  $T = 0$  К. Вважаємо, для спрощення, що ширина забороненої зони не залежить від температури.

$$\lambda = \frac{hc}{2k_F T_0 \ln \zeta} = 34,6 \text{ нм}. \quad (4.15.6)$$

**Задача 4.16.** Взаємодія між вістрям АСМ та поверхнею зразка моделюється взаємодією двох молекул, які є індукованими диполями з поляризовністю  $\alpha = 10^{-37}$  Кл·м<sup>2</sup>/В. Наведений електричний заряд молекули дорівнює  $q = 2e$ , а її рівноважна між'ядерна відстань  $d = 2,0$  Å. Визначити силу взаємодії між вістрям та зразком, якщо відстань між ними  $R = 1,5$  нм.

**Розв'язок.** Сила Ван-дер-Ваальса між двома молекулами з індукованими дипольними моментами дорівнює

$$F_{BdB} = -\frac{6\beta}{R^7}, \quad (4.16.1)$$

де коефіцієнт  $\beta$  розраховується по формулі (1.1.19). Знак мінус у (4.16.1) вказує на те, що ця сила є від'ємною на осі, уздовж якої  $R$  збільшується.

Дипольний момент молекули дорівнює  $P = qd = 2ed$ . Підставляючи числові значення у (1.1.19), отримуємо  $\beta = 3,32 \cdot 10^{-74}$  Дж·м<sup>6</sup>. Підставляючи тепер значення для  $\beta$  та  $R$  у (4.16.1), одержуємо величину сили, що діє між вістрям та зразком:  $F = -1,165 \cdot 10^{-11}$  Н.

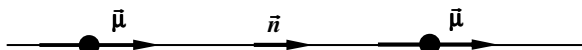
**Задача 4.17.** Визначити відстань  $R$  між двома молекулами, при якій сила магнітної взаємодії між молекулами дорівнює силі Ван-дер-Ваальса.

**Розв'язок.** Припустимо для спрощення, що магнітні моменти обох молекул однакові за величиною та напрямом і дорівнюють  $\vec{\mu}$ . Тоді кожна молекула створює навколо себе магнітне поле

$$\vec{B}(R) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{3\vec{n}(\vec{\mu} \cdot \vec{n}) - \vec{\mu}}{R^3} \right), \quad (4.17.1)$$

де  $\vec{n}$  – одиничний вектор у напрямку точки спостереження поля,  $\mu_0$  – магнітна стала. Припустимо, що вектори  $\vec{\mu}$  та  $\vec{n}$  направлені однакою (рис. 4.17.1). Тоді

$$\vec{B}(R) = \vec{n} \frac{\mu_0}{2\pi} \frac{\mu}{R^3}. \quad (4.17.2)$$



**Рис. 4.17.1.** Дві однакові молекули (схематично зображені кульками), з магнітними моментами  $\vec{\mu}$ .

Енергія магнітного моменту  $\vec{\mu}$  у полі  $B(\vec{R})$  дорівнює

$$E(R) = -(\vec{\mu} \cdot \vec{B}(R)) = -\frac{\mu_0}{2\pi} \frac{\mu^2}{R^3}. \quad (4.17.3)$$

Відповідно сила такої взаємодії може бути розрахована наступним чином:

$$F = -\frac{dE(R)}{dR} = -3 \frac{\mu_0}{2\pi} \frac{\mu^2}{R^4}. \quad (4.17.4)$$

Прирівнюючи цю силу до сили Ван-дер-Ваальса  $F_{B\partial B} = -6\beta / R^7$ , одержуємо рівняння для  $R$ :

$$-3 \frac{\mu_0}{2\pi} \frac{\mu^2}{R^4} = -\frac{6\beta}{R^7}, \quad (4.17.5)$$

звідки

$$R = \sqrt[3]{\frac{4\pi\beta}{\mu_0\mu^2}}. \quad (4.17.6)$$

Для типових значень  $\mu = \mu_B$ ,  $\beta = 10^{-75}$  Дж·м<sup>6</sup>, одержуємо  $R = 48,8$  нм.

**Задача 4.18.** Розрахувати силу взаємодії між магнітним вістрям та магнітним зразком, що діє уздовж нормалі до поверхні зразка. Вважати, що ця взаємодія еквівалентна такій, що існує між двома магнітними кластерами по

$N = 100$  атомів кожен. Відстань між центрами кластерів, які можна розглядати як точкові об'єкти, дорівнює  $R = 10$  нм. Магнітні властивості атомів обумовлені наявністю у них тільки спінового магнітного моменту. Вважати, що у межах кластеру усі спінові магнітні моменти направлені однаково. Розглянути випадки:

а) Незаповнена зовнішня оболонка атома містить один електрон. Яка буде сила взаємодії, якщо магнітні моменти кластерів будуть взаємно паралельні, антипаралельні, кут між магнітними моментами кластерів буде дорівнювати  $45^\circ$  ?

б) Вістря виготовлене з нікелю, а зразок з пермалою. Магнітні моменти кластерів вважати паралельними.

**Розв'язок.** Згідно умов задачі вістря магнітно-силового мікроскопа (МСМ) та магнітний зразок слід розглядати як магнітні кластери, кожен з яких можна охарактеризувати деяким магнітним моментом. Позначимо магнітний момент вістря як  $\vec{\mu}_g$ , а магнітний момент зразка як  $\vec{\mu}_z$ . Ці моменти є суперпозицією елементарних магнітних моментів атомів, які входять до складу відповідного кластера. За умовою задачі усі магнітні моменти атомів всередині кластера направлені однаково<sup>1</sup>, тобто магнітні моменти  $\vec{\mu}_g$  та  $\vec{\mu}_z$  можна представити у вигляді:

$$\vec{\mu}_g = N\vec{\mu}_{a,g}, \quad \vec{\mu}_z = N\vec{\mu}_{a,z}, \quad (4.18.1)$$

де  $N = 100$  – кількість атомів у кластері,  $\vec{\mu}_{a,g}$  – магнітний момент атома матеріалу вістря,  $\vec{\mu}_{a,z}$  – магнітний момент атома матеріалу зразка.

Формули (4.17.1) є точними у випадку однорідних за складом кластерів, що містять лише атоми одного сорту.

---

<sup>1</sup> Це є так зване наближення макроспіну. Воно є досить грубим, але дозволяє суттєво спростити розв'язок фізичних задач, тому ним часто користуються на практиці.

Якщо ж матеріал, з якого виготовлено вістря або зразок, є складною хімічною сполукою, наприклад, пермалоем  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , під  $\bar{\mu}_{a,e}$  та  $\bar{\mu}_{a,z}$  у (4.17.1) слід розуміти «ефективні» магнітні моменти «атомів» зразка та вістря. Розрахувати величини  $\bar{\mu}_{a,e}$  та  $\bar{\mu}_{a,z}$  у цьому випадку можна по величині намагніченості вістря  $\vec{m}_e$  та зразка  $\vec{m}_z$ :

$$\bar{\mu}_{a,e} = \vec{m}_e \mathcal{V}_e, \quad \bar{\mu}_{a,z} = \vec{m}_z \mathcal{V}_z, \quad (4.18.2)$$

де  $\mathcal{V}_e$  – об'єм магнітного кластера вістря,  $\mathcal{V}_z$  – об'єм магнітного кластера зразка.

Для спрощення будемо вважати, що енергія магнітної взаємодії кластерів між собою є енергією диполь-дипольної взаємодії магнітних моментів  $\bar{\mu}_e$  та  $\bar{\mu}_z$ :

$$E(R) = -(\bar{\mu}_e \cdot \vec{B}_z(R)) = -(\bar{\mu}_z \cdot \vec{B}_e(R)), \quad (4.18.3)$$

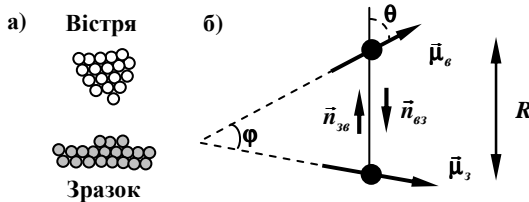
де  $\vec{B}_z(R)$  – індукція магнітного поля, створеного магнітним моментом  $\bar{\mu}_z$ , а  $\vec{B}_e(R)$  – індукція магнітного поля, створеного магнітним моментом  $\bar{\mu}_e$ . Величини  $\vec{B}_e(R)$  та  $\vec{B}_z(R)$  визначаються співвідношеннями:

$$\begin{aligned} \vec{B}_e(R) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{3\vec{n}_{ez}(\bar{\mu}_e \cdot \vec{n}_{ez}) - \bar{\mu}_e}{R^3} \right), \\ \vec{B}_z(R) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{3\vec{n}_{ze}(\bar{\mu}_z \cdot \vec{n}_{ze}) - \bar{\mu}_z}{R^3} \right), \end{aligned} \quad (4.18.4)$$

де  $\vec{n}_{ez}$  – одиничний вектор, направлений від вістря до зразка, а  $\vec{n}_{ze}$  – одиничний вектор, направлений від зразка до вістря (рис. 4.18.1).

Виходячи з першого виразу (4.18.3) та виразу для  $\vec{B}_z(R)$  з (4.18.4), маємо явний вираз для енергії системи вістря МСМ – зразок:

$$E(R) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\bar{\mu}_e \cdot \vec{n}_{ze})(\bar{\mu}_z \cdot \vec{n}_{ze}) - (\bar{\mu}_e \cdot \bar{\mu}_z)}{R^3}. \quad (4.18.5)$$



**Рис. 4.18.1. Схематичне зображення: а) магнітних кластерів, ототожнених з вістрям МСМ та магнітним зразком; б) взаємного розташування магнітних моментів кластерів.**

Позначимо кут між векторами  $\vec{\mu}_e$  та  $\vec{n}_{ze}$  як  $\theta$ , а кут між векторами  $\vec{\mu}_e$  та  $\vec{\mu}_z$  як  $\phi$  (див. рис. 4.18.1). Тоді, враховуючи співвідношення

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_e \cdot \vec{n}_{ze} &= \mu_e \cos \theta, \\ \vec{\mu}_z \cdot \vec{n}_{ze} &= \mu_z \cos(\theta + \phi), \\ \vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_z &= \mu_e \mu_z \cos \phi,\end{aligned}\quad (4.18.6)$$

енергія  $E(R)$  також виявиться функцією кутів  $\theta$  та  $\phi$ :

$$E(R) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_e \mu_z}{R^3} (3 \cos \theta \cos(\theta + \phi) - \cos \phi). \quad (4.18.7)$$

Сила магнітної диполь-дипольної взаємодії може бути розрахована таким чином:

$$F = -\frac{dE(R)}{dR} = -\frac{3\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_e \mu_z}{R^4} (3 \cos \theta \cos(\theta + \phi) - \cos \phi). \quad (4.18.8)$$

Отриманий вираз є остаточною формулою по якій треба рахувати силу взаємодії між кластерами. Розглянемо тепер конкретні випадки.

а) Якщо зовнішня оболонка атома містить один електрон, то магнітний момент атома дорівнює спіновому магнітному моменту електрона. Отже,

$$\mu_{a,e} = \mu_{a,z} = \mu_a = \mu_B g_s \sqrt{s(s+1)}, \quad (4.18.9)$$

де  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $g_s \approx 2$  – фактор Ланде для спінового магнітного моменту електрона,  $s = 1/2$  – спінове кван-



тове число. Виходячи з (4.18.9) випливає, що

$$\mu_a = \mu_B \sqrt{3}, \quad \mu_e = \mu_z = N\mu_a = N\mu_B \sqrt{3}. \quad (4.18.10)$$

Якщо магнітні моменти кластерів будуть паралельні, це означає, що кут  $\varphi$  дорівнює нулю. Отже,  $\cos \varphi = 1$  і

$$F = -\frac{9\mu_0}{4\pi} \frac{N^2 \mu_B^2}{R^4} (3\cos^2 \theta - 1). \quad (4.18.11)$$

Очевидно, що значення сили визначається кутом  $\theta$ , який з умов задачі невідомий. Враховуючи це, далі будемо обирати кут  $\theta$  таким чином, щоб модуль сили взаємодії  $F$  був максимальним. Для кластерів з паралельними магнітними моментами, умова максимуму сили взаємодії буде виконуватись при  $\cos^2 \theta = 1$ . У цьому випадку

$$F = -\frac{9\mu_0}{2\pi} \frac{N^2 \mu_B^2}{R^4} = -1,55 \cdot 10^{-16} \text{ Н}. \quad (4.18.12)$$

Для кластерів з антипаралельними напрямками магнітних моментів ( $\varphi = \pi$ ) будемо мати наступний вираз для сили взаємодії:

$$F = \frac{9\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_B^2 N^2}{R^4} (3\cos^2 \theta - 1). \quad (4.18.13)$$

Припускаючи знову, що  $\cos^2 \theta = 1$ , одержуємо

$$F = \frac{9\mu_0}{2\pi} \frac{\mu_B^2 N^2}{R^4} = 1,55 \cdot 10^{-16} \text{ Н}. \quad (4.18.14)$$

Різниця у знаку сили  $F$  у (4.18.12) та (4.18.14) обумовлена тим, що у першому випадку (4.18.12), сила є силою притягання, а в іншому випадку (4.18.14) вона є силою відштовхування.

У випадку, коли кут  $\varphi$  між магнітними моментами кластерів дорівнює  $45^\circ$ , з (4.18.8) одержуємо:

$$F = -\frac{9\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_B^2 N^2}{R^4} \left( 3\cos \theta \cos \left( \theta + \frac{\pi}{4} \right) - \cos \frac{\pi}{4} \right). \quad (4.18.15)$$

Припустимо що кут  $\theta$  такий, що вираз

$3 \cos \theta \cos \left( \theta + \frac{\pi}{4} \right) - \cos \frac{\pi}{4}$  досягає свого максимального значення, приблизно рівного 2,56. У цьому випадку маємо:

$$F = -5,76 \frac{\mu_0 \mu_B^2 N^2}{\pi R^4} = 1,98 \cdot 10^{-16} \text{ Н.} \quad (4.18.16)$$

б) Намагніченість пермалою  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  за кімнатної температури приблизно дорівнює  $m_{\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}} = 636620 \text{ А/м}$ , а нікелю  $m_{\text{Ni}} = 484149 \text{ А/м}$ .

Якщо припустити, що частинки у магнітних кластерах мають однакову форму, середній об'єм однієї частинки  $\nu_1$  можна оцінити таким виразом:

$$\nu_1 = \frac{M}{\rho N_A}, \quad (4.18.17)$$

де  $M$  – молярна маса речовини,  $\rho$  – її густина,  $N_A$  – число Авогадро. Тоді об'єм кластера  $\nu$ , який містить  $N$  частинок, можна оцінити як  $\nu = N\nu_1$ . Для нікелю  $M_{\text{Ni}} = 58,71 \text{ г}$ ,  $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ г/см}^3$ , отже  $\nu_{1,\text{Ni}} = 1,1 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ , а для заліза  $M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ г}$ ,  $\rho_{\text{Fe}} = 7,8 \text{ г/см}^3$ , тому

$$\nu_{1,\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}} = \frac{1}{N_A} \frac{0,8M_{\text{Ni}} + 0,2M_{\text{Fe}}}{0,8\rho_{\text{Ni}} + 0,2\rho_{\text{Fe}}} = 1,11 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3. \quad (4.18.18)$$

Враховуючи (4.18.1), (4.18.2) величини магнітних моментів кластерів нікелю та пермалою можна оцінити таким чином:

$$\mu_{\text{Ni}} = Nm_{\text{Ni}}\nu_{\text{Ni}} = 7,0 \cdot 10^{-22} \text{ Дж/Тл},$$

$$\mu_{\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}} = Nm_{\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}}\nu_{\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}} = 5,37 \cdot 10^{-22} \text{ Дж/Тл.} \quad (4.18.19)$$

Сила магнітної диполь-дипольної взаємодії між кластером нікелю та пермалою дорівнює

$$F = -\frac{3\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_{\text{Ni}}\mu_{\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}}}{R^4} (3\cos^2 \theta - 1), \quad (4.18.20)$$

де враховано, що за умовою задачі  $\varphi = 0$ . Припускаючи, як

і раніше, що  $\theta = 0$ , остаточно одержуємо:

$$F = -\frac{3\mu_0}{2\pi} \frac{\mu_{\text{Ni}}\mu_{\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}}}{R^4} = -2,25 \cdot 10^{-17} \text{ Н.} \quad (4.18.21)$$

**Задача 4.19.** Яка сила взаємодії між вістрям та зразком АСМ чи СТМ внаслідок існування контактної різниці потенціалів, якщо роботи виходу вістря та зразка становлять відповідно  $E_{W_6} = 5 \text{ еВ}$  та  $E_{W_3} = 4 \text{ еВ}$ ? Вважати, що вістря та зразок апроксимуються плоским конденсатором без крайових ефектів з площею обкладинок  $S = 100 \text{ нм}^2$ . Відстань між обкладками  $d = 7 \text{ Å}$ .

**Розв'язок.** При контакті вістря мікроскопа зі зразком, виготовленими з речовин з різними роботами виходу електрона, виникає контактна різниця потенціалів

$$V = \frac{E_{W_6} - E_{W_3}}{e}. \quad (4.19.1)$$

Електрони намагаються перейти із електроду з меншою роботою виходу у електрод з більшою роботою виходу, де їх енергія буде меншою по відношенню до енергетичного рівня вакууму. Якщо припустити, що система вістря – зразок апроксимуються деяким ефективним плоским конденсатором без крайових ефектів, такий рух електронів буде призводити до зарядки цього конденсатора до напруги  $V$ . Енергія зарядженого конденсатора, як відомо, дорівнює

$$E = \frac{CV^2}{2}, \quad (4.19.2)$$

тому силу взаємодії між вістрям та зразком можна оцінити виразом

$$F = -\frac{dE}{dz} = -\frac{V^2}{2} \frac{dC}{dz}, \quad (4.19.3)$$

де величина  $z$  є відстанню між обкладками конденсатора. Оскільки для плоского конденсатора

$$C = \frac{\epsilon_0 S}{z}, \quad (4.19.4)$$

з (4.19.3), остаточно отримуємо при  $z = d$  :

$$F = \frac{\epsilon_0 V^2 S}{2d^2} = 9 \cdot 10^{-10} \text{ Н.} \quad (4.19.5)$$

**Задача 4.20.** Внаслідок взаємодії вістря АСМ та зразка частота кантілевера змінилась на  $\Delta\nu = 20$  Гц. Його початкова частота дорівнює  $\nu_0 = 110$  кГц, а власна добротність  $Q_0 = 1000$ . Наскільки зміниться амплітуда коливань кантілевера за рахунок взаємодії вістря АСМ та зразка?

**Розв'язок.** Внаслідок взаємодії вістря АСМ та зразка частота кантілевера зменшиться на величину

$$\Delta\nu = \sqrt{\nu_0^2 - \frac{\delta_0^2}{2\pi^2}} - \sqrt{\nu_0^2 - \frac{\tilde{f}(L)}{4\pi^2 m} - \frac{\delta_0^2}{2\pi^2}}. \quad (4.20.1)$$

У (4.20.1) для спрощення припускається, що в наслідок взаємодії коефіцієнт дисипації змінюється несуттєво і тому можна вважати його сталим і рівним

$$\delta_0 = \frac{\pi\nu_0}{Q_0} = 345,4 \text{ с}^{-1}. \quad (4.20.2)$$

З рівняння (4.20.1) випливає, що

$$\frac{\tilde{f}(L)}{m} = 4\pi^2 \left( 2\Delta\nu \sqrt{\nu_0^2 - \frac{\delta_0^2}{2\pi^2}} - \Delta\nu^2 \right) \approx 8\pi^2 \Delta\nu \nu_0. \quad (4.20.3)$$

Зміна амплітуди коливань кантілевера описується виразом

$$\Delta A = \frac{\omega_0^2 A}{\sqrt{4\delta_0^4 + 4\delta_0^2 \omega^2}} - \frac{\omega_0^2 A}{\sqrt{\left\{ 2\delta_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m} \right\}^2 + 4\delta_0^2 \omega^2}}, \quad (4.20.4)$$

де  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ,  $\omega = \omega_0 - 2\pi\Delta\nu$ . Підставляючи у (4.20.4) значення величин  $\nu_0$ ,  $\Delta\nu$ ,  $\delta_0$  та використовуючи вираз (4.20.3), одержуємо:

$$\frac{\omega_0^2 A}{\sqrt{4\delta_0^4 + 4\delta_0^2 \omega^2}} \approx 1000A, \quad \frac{\omega_0^2 A}{\sqrt{\left\{2\delta_0^2 + \frac{\tilde{f}(L)}{m}\right\}^2 + 4\delta_0^2 \omega^2}} \approx 940A. \quad (4.20.5)$$

Отже відносна зміна амплітуди коливань кантілевера

$$\Delta a = \frac{1000A - 940A}{1000A} = 0,06. \quad (4.20.6)$$

**Задача 4.21.** Амплітуда вимушених коливань кантілевера  $A = 3$  нм. При якій температурі енергія теплових коливань буде дорівнювати енергії вимушених коливань кантілевера? Як залежить ця температура від коефіцієнта жорсткості кантілевера?

**Розв'язок.** Енергія пружних коливань кантілевера дорівнює

$$E = \frac{\kappa A^2}{2}. \quad (4.21.1)$$

Прирівнюючи цю енергію до теплової енергії  $k_B T / 2$ , одержуємо:

$$T = \frac{\kappa A^2}{k_B}. \quad (4.21.2)$$

Отже гранична шумова температура системи  $T = \kappa A^2 / k_B$  пропорційна до жорсткості кантілевера  $\kappa$ . Для зменшення ефективного рівня шумів, який визначається відношенням  $T_0 / T$ , де  $T_0$  – температура при якій проводяться виміри, треба обирати кантілевер з достатньо високою жорсткістю  $\kappa$ .

За типових умов ( $\kappa = 0,1$  Н/м) гранична шумова температура системи складає  $T = 65 \cdot 10^3$  К. Вона на порядки перевищує кімнатну температуру, при якій, як правило, проводять експеримент.

**Задача 4.22.** Чи можливо досліджувати у контактному режимі за допомогою АСМ біологічні молекули з коефіцієнтом жорсткості міжатомних зв'язків  $\kappa_m = 10^{-3}$  Н/м та межею пластичної деформації  $\gamma = 0,2$  за допомогою кантилевера з жорсткістю  $\kappa_k = 0,1$  Н/м та рівнем шуму у тракті вимірювання висоти  $\Delta z = 0,1$  нм? Вважати, що середня довжина міжатомних зв'язків становить  $R_0 = 3$  Å.

**Розв'язок.** Мінімальна сила взаємодії, яку можна зафіксувати за допомогою АСМ, очевидно, дорівнює

$$F_{\min} = \kappa_k \Delta z = 10^{-11} \text{ Н.} \quad (4.22.1)$$

З іншого боку для досягнення біологічною молекулою межі пластичної деформації 20% (згідно умови задачі), на молекулу має діяти сила

$$F = \kappa_m R_0 \gamma = 6 \cdot 10^{-14} \text{ Н.} \quad (4.22.2)$$

Оскільки  $F_{\min} \gg F$ , дослідження молекули за допомогою обраного кантилевера з заданою жорсткістю  $\kappa_k$  призведе до руйнації молекули. Тобто проводити дослідження біологічних молекул у таких умовах неможливо.

**Задача 4.23.** Внаслідок занурення кантилевера у рідину коефіцієнт дисипації  $\delta$  збільшився у 10 разів. Як зміниться добротність та резонансна частота коливань кантилеверу? У скільки разів збільшиться середня потужність втрат у такій системі?

**Розв'язок.** При зануренні кантилевера у рідину, змінюються його резонансна частота  $\omega$  та добротність  $Q$ .

Припустимо, що власна частота кантилевера  $\omega_0$  та власний коефіцієнт дисипації  $\delta_0$  до занурення у рідину відомі. Частоти  $\omega_0$  та  $\omega$  по аналогії з (2.2.13) описуються виразами

$$\omega_0 = \sqrt{\omega_{00}^2 - 2\delta_0^2}, \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2}, \quad (4.23.1)$$

де  $\omega_{00}$  – частота коливань за відсутності втрат (коли  $\delta_0 = 0$ ),  $\delta = 10\delta_0$ .

Очевидно, що при зануренні кантілевера у рідину його резонансна частота зменшується, причому зміна частоти

$$\Delta\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2} = \sqrt{2\delta^2} = 10\delta_0\sqrt{2}. \quad (4.23.2)$$

Нехай до занурення кантілевера у рідину він мав власну добротність  $Q_0 = \omega_0 / 2\delta_0$ . Після занурення, добротність кантілевера зменшиться і стане рівною  $Q = \omega / 2\delta$ . Зміна добротності  $\Delta Q$  може бути оцінена таким чином:

$$\Delta Q = Q_0 - Q = \frac{\omega_0}{2\delta_0} - \frac{\omega_0 - \Delta\omega}{2\delta} = \frac{9\omega_0 + \Delta\omega}{20\delta_0} = \frac{9}{10}Q_0 + \frac{\sqrt{2}}{2}. \quad (4.23.3)$$

Нехтуючи останнім малим доданком у (4.23.3), одержуємо, що

$$Q \approx Q_0 - \frac{9}{10}Q_0 = \frac{1}{10}Q_0. \quad (4.23.4)$$

Отже добротність коливальної системи зменшилась приблизно у  $\delta / \delta_0 = 10$  раз.

Враховуючи, що добротність коливальної системи можна представити у вигляді

$$Q = \omega \frac{E}{W}, \quad (4.23.5)$$

де  $E$  – середня енергія коливань з частотою  $\omega$ ,  $W$  – середня потужність втрат, очевидно, що при зануренні кантілевера у рідину середня потужність втрат також збільшилась приблизно у  $\delta / \delta_0 = 10$  раз.

**Задача 4.24.** При необережному наближенні вістря до поверхні відбулось прилипання кантілевера. При спробі віддалити кантілевер від поверхні деформація відбувається у діапазоні зсувів до  $\Delta z = 3$  нм за умови збереження стану залипання. Жорсткість кантілевера  $\kappa = 0,2$  Н/м. Вважаючи, площу контакту від вістря та поверхнею рівною  $S = 10$  нм<sup>2</sup>

знайти величину енергії адгезії на одиницю площі поверхні.

**Розв'язок.** Енергія адгезії  $E_A$  – це енергія, необхідна для утворення зв'язку між поверхневими шарами різнорідних фізичних тіл (ефект прилипання). У даній задачі необхідно визначити цю енергію для системи кантілевер АСМ – поверхня зразка.

Очевидно, що стан прилипання кантілевера до поверхні зразка зникне, коли кантілевер достатньо сильно деформується і енергія пружної деформації перевищить енергію адгезії. Отже, величину енергії адгезії можна оцінити як енергію пружних коливань кантілевера у момент його відриву від поверхні:

$$E_A = \frac{\kappa \Delta z^2}{2}. \quad (4.24.1)$$

Оскільки площа контакту вістря АСМ – поверхня зразка дорівнює  $S$ , питома енергія адгезії – енергія на одиницю площі поверхні – дорівнює

$$\frac{E_A}{S} = \frac{\kappa \Delta z^2}{2S} = 0,09 \text{ Дж/м}^2. \quad (4.24.2)$$

**Задача 4.25.** За яких умов можливе залипання кантілевера? Вважати, що його жорсткість  $\kappa$ . Знайти мінімальну відстань між кантілевером та поверхнею  $L$ , коли буде залипання.

**Розв'язок.** Фізичною причиною залипання кантілевера є утворення стійкого зв'язку між вістрям АСМ та поверхнею зразка під дією сил Ван-дер-Ваальса. При наближенні вістря до поверхні зразка на досить малу відстань  $L$ , під дією сил Ван-дер-Ваальса кантілевер сильно деформується, а вістря прилипає до поверхні зразка. Цим силам Ван-дер-Ваальса протидіє сила пружної деформації, яка намагається зменшити деформацію кантілевера і не допустити його залипання при наближенні вістря до поверхні зразка. На певній відстані  $L$  між вістрям та поверхнею зразка ці сили мають бути врівноважені:



$$\frac{6\beta}{L^7} = \kappa L, \quad (4.25.1)$$

звідки

$$L = \sqrt[8]{\frac{6\beta}{\kappa}}. \quad (4.25.2)$$

Для типових кантілеверів з жорсткістю  $\kappa = 0,1$  Н/м та коефіцієнтом сил Ван-дер-Ваальса  $\beta \sim 10^{-74}$  Дж·м<sup>6</sup>, величина  $L \sim 1$  нм.

**Задача 4.26.** Оцінити силу тиску лазерного променя на кантілевер. Якому зміщенню кантілевера це відповідає?

**Розв'язок.** Будемо вважати, що потужність напівпровідникового лазера атомно-силового мікроскопу складає  $W = 10^{-3}$  Вт. Також припустимо, що всі емітовані лазером фотони потрапляють на кантілевер. Кількість таких фотонів за одну секунду дорівнює

$$N = \frac{W}{h\nu}, \quad (4.26.1)$$

а імпульс кожного з них дорівнює  $h\nu / c$ .

При відбиванні лазерного променя від дзеркальної поверхні кантілевера, йому передається імпульс  $2h\nu / c$  (оскільки імпульс змінюється з  $+h\nu / c$  на  $-h\nu / c$ ). Сумарний імпульс, який передається кантілеверу за одну секунду, дорівнює

$$2N \frac{h\nu}{c} = 2 \frac{W}{c}. \quad (4.26.2)$$

Цей вираз визначає силу тиску лазерного променя на кантілевер. Підставивши значення потужності та швидкості світла, отримаємо силу тиску  $F = 6,67 \cdot 10^{-12}$  Н. Для кантілевера з типовою жорсткістю  $\kappa = 0,1$  Н/м, величині сили  $F$  відповідає характерне зміщення  $\Delta z = 0,67$  Å.

**Задача 4.27.** На поверхні зразка знаходяться малі сфери-

чні краплі води. Сили поверхневого натягу притискають зонд до поверхні цих крапель. При якому радіусі крапель  $R$  відбувається залипання кантилевера.

**Розв'язок.** Залипання кантилевера відбувається у момент, коли сила поверхневого натягу води  $F_n$  перевищує силу пружної деформації кантилевера  $F_0$ . Припустимо для спрощення, що при залипанні кантилевера форма водяних крапель майже не змінюється, тоді можна покласти

$$F_n = \gamma 2\pi R, \quad (4.27.1)$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт поверхневого натягу води. З іншого боку силу пружної деформації кантилевера  $F_0$  оцінимо виразом

$$F_0 = \kappa \Delta L, \quad (4.27.2)$$

де  $\kappa$  – жорсткість кантилевера, а величина  $\Delta L$  характеризує деформацію кантилевера за рахунок залипання.

Прирівнюючи вирази для сил, одержуємо:

$$\gamma 2\pi R = \kappa \Delta L, \quad (4.27.3)$$

звідки

$$R = \frac{\kappa \Delta L}{2\pi\gamma}. \quad (4.27.4)$$

Обираючи, наприклад,  $\kappa = 0,1$  Н/м,  $\Delta L = 1$  нм, з (4.27.4) одержуємо  $R \approx 2,2$  нм.

**Питання 4.28.** Що таке густина електронних станів? Яка густина електронних станів вакууму?

**Відповідь.** Густина електронних станів  $g_e(E)$  – це кількість «вільних місць», які можуть бути зайняті електронами в одиничному об'ємі в одиничному діапазоні енергій.

Для вакууму два електронних стани (з урахуванням спіну) розташовані в елементі фазового простору (імпульсного та координатного) з об'ємом  $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z = h^3$ . В одиничному об'ємі  $\mathcal{V} = \Delta x \Delta y \Delta z$  (у координатному просторі)

кількість електронних станів дорівнює  $\Delta n = \frac{2}{h^3} \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ ,  
або для нескінченно малих величин:

$$dn = \frac{2}{h^3} 4\pi p^2 dp. \quad (4.28.1)$$

Перейдемо до енергетичної шкали, враховуючи, що  $E = p^2 / 2m_e$ ,  $dE = p dp / m_e$ . Очевидно, що

$$dn = \frac{2}{h^3} 4\pi (2m_e E) \frac{m_e dE}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{8\pi}{h^3} m_e \sqrt{2m_e E} dE, \quad (4.28.2)$$

отже густина електронних станів

$$g_e(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{4\pi (2m_e)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}. \quad (4.28.3)$$

**Питання 4.29.** Чому при дослідженні тунельних спектрів часто замість вольт-амперної характеристики (ВАХ)  $I(V)$ , використовують похідну від ВАХ  $dI / dV$ , а інколи нормовану похідну  $(dI / dV) / (I / V) = d \ln I / d \ln V$ ?

**Відповідь.** ВАХ  $I(V)$  тунельного контакту між вістрям СТМ та зразком містить усю інформацію про особливості досліджуваного зразка. Однак, на практиці помітити слабкі зміни ВАХ  $I(V)$ , які характеризують специфічні властивості електронної підсистеми зразка, дуже важко, практично неможливо. Тому, як правило, для дослідження спектрів використовують похідну від тунельного струму  $dI / dV$ . Досить часто саме ця похідна, а не ВАХ  $I(V)$  вимірюється на експерименті.

Використання похідної для визначення густини електронних станів у тунельній спектроскопії обмежено припущенням, що прозорість бар'єру  $D(E, eV)$  не змінюється при зміні тунельної напруги. Оскільки  $D(E, eV)$  має експонен-

ціальну залежність від  $V$ , то експоненціальне згасання (затухання) залишиться й у виразі для похідної, бо похідна від експоненти також дає експоненту.

Якщо розглядати нормовану похідну  $(dI/dV)/(I/V) = d \ln I / d \ln V$ , тоді, у загальних рисах, експоненціальне згасання (зростання) чисельника та знаменника буде взаємно компенсуватись, що дозволить простіше реєструвати особливості, спричинені змінами густини електронних станів.

**Питання 4.30.** Які є методи отримання похідної  $dI(V)/dV$ , де  $I(V)$  – вольт-амперна характеристика (ВАХ) тунельного проміжку?

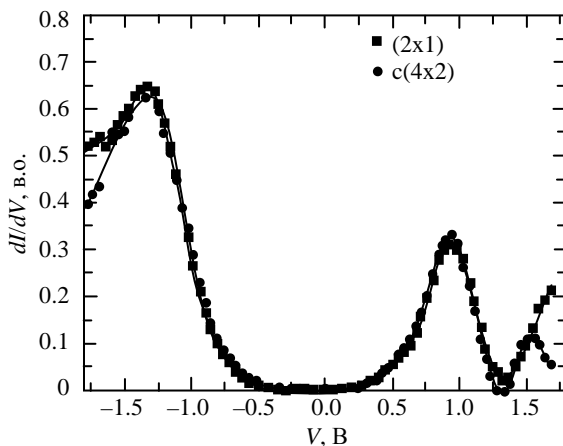
**Відповідь.** Отримати похідну  $dI(V)/dV$  можна методом чисельного диференціювання. Але при цьому шуми, що були присутні у ВАХ тунельного проміжку, значно зростатимуть. Більш оптимальним є шлях аналогового диференціювання, яке здійснюється методом модуляції тунельної напруги та синхронного детектування тунельного струму на частоті модуляції. Цей метод можна реалізувати безпосередньо у процесі вимірювання ВАХ тунельного проміжку.

**Задача 4.31.** На рис. 4.31.1 наведено тунельний спектр поверхні напівпровідника. Визначити ширину забороненої зони та тип провідності.

**Розв'язок.** Тунельні спектри відображають густину електронних станів поверхні зразка. Для напівпровідників характерним є наявність забороненої зони поблизу від рівня Фермі. Це означає, що у діапазоні енергій, який відповідає забороненій зоні, густина електронних станів близька до нуля.

Рівень Фермі у тунельній спектроскопії відповідає нульовому значенню тунельної напруги  $V$ . Зсув рівня Фермі у бік валентної зони (тобто в область додатних напруг)

означає  $p$ -тип провідності, а відповідно у бік зони провідності (в область негативних напруг) –  $n$ -тип.



**Рис. 4.31.1.** Схематичне зображення тунельного спектру  $dI(V)/dV$  напівпровідникового зразка.

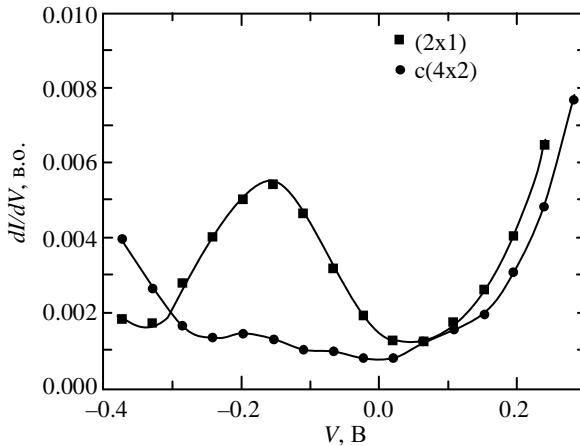
З наведеного тунельного спектру (див. також рис. 4.32.1) визначаємо: ширина забороненої зони дорівнює  $E_G = 1,7$  еВ, а напівпровідник має  $n$ -тип провідності.

**Питання 4.32.** Чи може густина електронних станів бути відмінною від нуля у забороненій зоні власного напівпровідника?

**Відповідь.** У масивному бездефектному напівпровіднику з власним типом провідності немає електронних станів у межах забороненої зони. У межах цієї зони  $g_e(E) = 0$ . Однак на поверхні напівпровідника, взаємне просторове розташування атомів, їх енергетичні стани змінюються, а значить змінюється і енергетична структура напівпровідника. Вона стає відмінною від енергетичної структури масивного зразка.

На поверхні напівпровідника стає можливим поява так

званих поверхневих станів, для яких формально  $g_e(E) \neq 0$  в області енергій, що відповідає забороненій зоні масивного напівпровідника. Кількість таких станів є невеликою, а тому їх прояв на тунельних спектрах є досить слабким.



**Рис. 4.32.2.** Схематичне зображення тунельного спектру  $dI(V)/dV$  напівпровідникового зразка у діапазоні енергій, що відповідають забороненій зоні.

На рис. 4.31.1 показано загальний вигляд тунельного спектра напівпровідника  $n$ -типу, а на рис. 4.32.1 частину цього спектру, що відповідає забороненій зоні напівпровідника. Видно, що густина електронних станів у межах забороненої зони, яка відповідає поверхневим станам, на декілька порядків менша за густину електронних станів поза межами забороненої зони (див. рис. 4.31.1).

**Задача 4.33.** Яку кількість атомів має нанорозмірний кластер металу (натрію), якщо його тунельні спектри (при кімнатній температурі) відрізняються від спектрів масивного зразка? Оцінити розміри кластера.

**Розв'язок.** Тунельні спектри нанорозмірного кластеру ме-

талу будуть відрізнятися від спектрів масивного зразка при умові, що дискретність енергетичного спектру  $\Delta E \geq k_B T$ . Дискретність  $\Delta E$  обумовлена величиною енергії Фермі та кількістю атомів  $N$ :

$$\Delta E = \frac{E_F}{N}. \quad (4.33.1)$$

Для натрію енергія Фермі  $E_F = 3,2$  еВ. Виходячи з умови

$$N = \frac{E_F}{k_B T}, \quad (4.33.2)$$

отримаємо  $N = 128$ . Якщо кластер має форму куба, то ребро куба буде мати довжину 5 атомних розмірів. При типових розмірах атома 0,3 нм, лінійні розміри кластера дорівнюють 1,5 нм.

**Питання 4.34.** Чи правильно вважати, що дискретність енергетичного спектру електронів у квантовій точці проявляється: а) у зайнятих станах; б) у вільних станах?

**Відповідь.** Дискретність спектру квантової точки проявляється як у зайнятих, так і у вільних станах (за повною аналогією із спектрами атомів).

**Питання 4.35.** В одновимірній потенційній ямі шириною  $l$  знаходиться один електрон. Як буде виглядати тунельний спектр такої системи, отриманий за допомогою металевго вістря? (Вважати, що температура системи  $T = 0$  К).

**Відповідь.** В одновимірній потенціальній ямі шириною  $l$  можливі дискретні електронні стани з енергіями

$$E_n = \frac{h^2}{8m_e l^2} n^2, \quad (4.35.1)$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Отже тунельний спектр такої системи буде мати вигляд дельта-функцій, розташованих у відповідності з наведеною формулою, причому у точці  $V = 0$  буде знаходитись пік, що відповідає основному стану системи з

енергією  $E_1 = h^2 / 8m_e l^2$  (рис. 4.35.1).

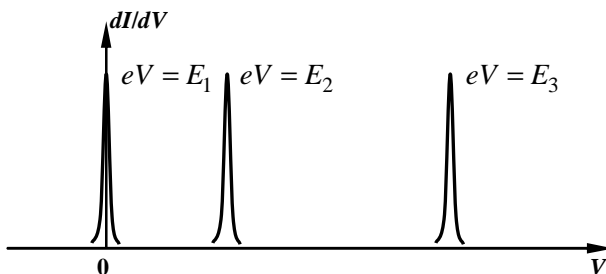


Рис. 4.35.1. Тунельний спектр одновимірної потенціальної ями з одним електроном.

**Питання 4.36.** Тунельний спектр за нульової температури має вигляд дельта-функції. Як зміниться цей спектр за температури  $T \neq 0$  К?

**Відповідь.** Збільшення температури  $T$  призводить до розширення спектральних ліній. Характерна величина такого розширення складає  $k_B T$ . Отже дельта-подібний спектр трансформується у гаусову спектральну лінію з напівшириною  $k_B T$ .

**Питання 4.37.** Як вплине проникнення електричного поля всередину зразка на вигляд тунельного спектра?

**Відповідь.** Проникнення електричного поля всередину зразка призведе до зменшення різниці потенціалів між поверхнями вістря та зразка. Тобто прикладена напруга  $V$  буде більшою за реальну напругу на деяку характерну величину  $\Delta V$ . Це означає, що особливості тунельних спектрів, пов'язані з густиною електронних станів поверхні зразка, будуть зміщені по шкалі енергій на величину  $e\Delta V$ .

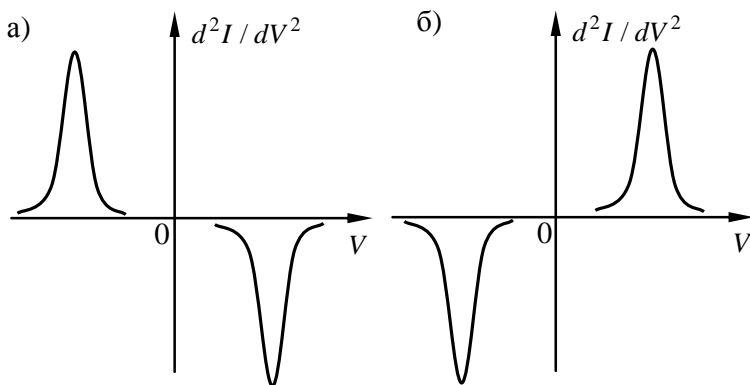
**Питання 4.38.** При спектроскопічних дослідженнях напівпровідникової поверхні невелика кількість речовини зразка потрапила на вістря. Електронні властивості вістря зміни-



лися з металевих на напівпровідникові. Як при цьому змінились тунельні спектри?

**Відповідь.** При використанні ідеального металевого вістря тунельний спектр поверхні напівпровідника буде містити ділянку з нульовим тунельним струмом. Енергетична ширина цієї ділянки буде відповідати ширині забороненої зони поверхні зразка (див., наприклад, рис. 4.31.1). При зміні властивостей вістря з металевих на напівпровідникові, ця ділянка з нульовим тунельним струмом збільшиться вдвічі.

**Питання 4.39.** Дано два типа спектрів непружної тунельної спектроскопії (НТС) – один з яких є дзеркальним відображенням іншого (рис. 4.39.1). Який з них відповідає реальному спектру НТС?



**Рис. 4.39.1.** Схематичне зображення спектрів НТС, один з яких є реалістичним (б), а інший – помилковим (а).

**Відповідь.** Прояв непружного тунелювання електронів на тунельному спектрі  $I(V)$  спостерігається як зміна нахилу, «злам» кривої  $I(V)$  (див. рис. 3.2.3). Наприклад, додатковому зростанню струму, тобто збільшенню нахилу характеристики  $I(V)$  при  $V > 0$  (див. рис. 3.2.3а), буде відповідати додатна сходинка струму (струм зростає) на характе-

ристиці  $dI(V)/dV$ . На графіку другої похідної  $dI^2(V)/dV^2$  сходинці  $dI(V)/dV$  буде відповідати пік «вгору» з додатною «висотою»  $dI^2(V)/dV^2$  при характерній напрузі  $V > 0$ , за якої з'являється новий канал тунелювання.

Очевидно, що при  $V < 0$  пік  $dI^2(V)/dV^2$  на спектрі НТС повинен бути піком «униз» і повинен мати негативну «висоту»  $dI^2(V)/dV^2$ .

Отже, виходячи з цих міркувань, спектр, зображений на рис. 4.39.1б є реалістичним, а спектр на рис. 4.39.1а є фіктивним, помилковим.

**Питання 4.40.** Методом непружної тунельної спектроскопії досліджені коливальні моди молекул  $C_2H_2$  та  $C_2D_2$  (рис. 4.40.1). Який з наведених спектрів відповідає молекулі  $C_2H_2$ ? Відповідь пояснити.

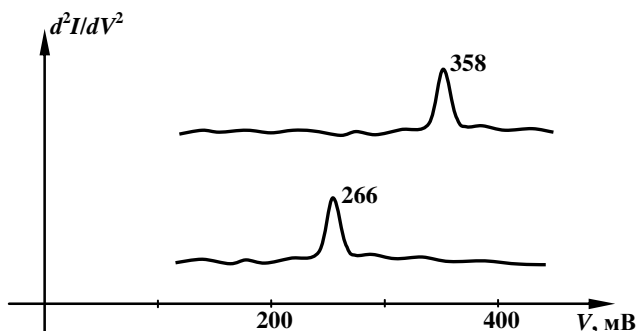


Рис. 4.40.1. Схематичне зображення спектрів молекул  $C_2H_2$  (верхня крива) та  $C_2D_2$  (нижня крива).

**Відповідь.** При інших рівних умовах, характерна частота коливань молекули  $\omega \sim \sqrt{\kappa/\mu}$  зменшується при збільшенні зведеної маси молекули  $\mu$ . Оскільки зведена маса молекули  $C_2D_2$  приблизно вдвічі більша за зведену масу моле-

кули  $C_2H_2$ , характерні частоти для цієї молекули суттєво менші характерних частот молекули  $C_2H_2$ . Отже резонансний пік при  $eV \sim \hbar\omega$  для молекули  $C_2H_2$  повинен спостерігатись при помітно більших напругах ніж для молекули  $C_2D_2$ . Таким чином, верхня крива на спектрі, зображеному на рис. 4.40.1, відповідає молекулі  $C_2H_2$ , а нижня – молекулі  $C_2D_2$ .

# Завдання для самостійної роботи

---

1. У чому відмінність між методиками АСМ та СТМ? Які у цих методик є спільні риси?

2. Чи можна проводити АСМ та СТМ дослідження одним і тим же вістрям? Які переваги та недоліки такого підходу? Відповідь обґрунтувати.

3. Які фактори обумовлюють латеральну та вертикальну роздільну здатність АСМ? Чи можна досягти в АСМ атомної роздільної здатності? Якщо відповідь позитивна, пояснити за яких умов можна цього досягнути.

4. Чому поверхня фотодетектора АСМ поділена на 4 однакові області, сигнал від кожної з яких вимірюється незалежно?

5. Запропонуйте експеримент для вимірювання сили тертя під час ковзання кантілевера по поверхні зразка.

6. З яких міркувань слід обирати жорсткість кантілевера при дослідженні різного класу речовин: а) напівпровідників; б) органічних сполук; в) тканин живих організмів?

7. Під час роботи АСМ у повітряному середовищі відбулося випадкове прилипання частинки пилу до кантілевера. Як зміниться при цьому АСМ зображення досліджуваної поверхні? Розглянути контактний та безконтактний режим роботи АСМ.

8. На поверхні досліджуваного зразка існує атомарно-різка сходинок висотою 2 нм. Оцінити максимальну швидкість переміщення вістря у площині поверхні зразка під час сканування (максимальну швидкість сканування), при якій вістря не буде пошкоджуватись. Амплітуда коливань кантілевера дорівнює 3 нм, а його резонансна частота дорівнює 100 кГц. Рівноважна відстань між кантілевером та поверхнею, яка встановлюється системою зворотного зв'язку, становить 4 нм.

9. Яку інформацію про об'єкт дослідження дає тунельна

спектроскопія?

**10.** Які особливості пружної та непружної тунельної спектроскопії? У чому відмінність між цими методиками?

**11.** Чи обмежує співвідношення невизначеності Гейзенберга роздільну здатність по енергії у скануючій тунельній спектроскопії?

**12.** Методика непружної тунельної спектроскопії (НТС) дозволяє визначити енергетичні втрати електронів, що тунелюють. Як виглядають спектри НТС? Чи можна зафіксувати факт поглинання енергії електроном, що тунелює?

# Додатки

---

## 1. ЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ ФІЗИЧНИХ СТАЛИХ

### *Універсальні сталі*

Швидкість світла у вакуумі

$$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$$

Гравітаційна стала

$$G = 6,67259 \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$$

Стала Планка

$$h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 4,1356692 \cdot 10^{-15} \text{ еВ} \cdot \text{с}$$

$$\hbar = 1,0545726 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 6,5821220 \cdot 10^{-16} \text{ еВ} \cdot \text{с}$$

### *Фізико-хімічні сталі*

Стала Авогадро

$$N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Атомна одиниця маси

$$1 \text{ а.о.м.} = 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Універсальна газова стала

$$R = 8,314510 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Стала Больцмана

$$k_B = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

Стала Стефана-Больцмана

$$\sigma = 5,67051 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$$

### *Електромагнітні сталі*

Елементарний електричний заряд

$$e = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

Стала Фарадея

$$F = 96485,309 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Електрична стала

$$\epsilon_0 = 8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}; \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,9875518 \cdot 10^9 \text{ м} \cdot \text{Ф}^{-1}$$

Магнітна стала

$$\mu_0 = 12,5663706 \cdot 10^{-7} \text{ Гн} \cdot \text{м}^{-1}; \frac{\mu_0}{4\pi} = 10^{-7} \text{ Гн} \cdot \text{м}^{-1}$$

### ***Атомні сталі***

Перший борівський радіус

$$a_0 = 0,529177249 \text{ Å} = 0,529177249 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Стала Рідберга

$$R_\infty = 1,0973731 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} = 13,6056981 \text{ еВ}$$

Стала тонкої структури

$$\alpha = 7,29735308 \cdot 10^{-3} = \frac{1}{137,0359895}$$

Магнетон Бора

$$\mu_B = 9,2740154 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1} = 5,78838263 \cdot 10^{-5} \text{ еВ Тл}^{-1}$$

Ядерний магнетон

$$\mu_N = 5,0507866 \cdot 10^{-27} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1} = 3,15245166 \cdot 10^{-8} \text{ еВ Тл}^{-1}$$

### ***Електрон***

Нерелятивістська маса

$$m_e = 9,1093897 \cdot 10^{-31} \text{ кг} = 5,48579903 \cdot 10^{-4} \text{ а.о.м.}$$

Енергія спокою

$$E_{e0} = 8,1871111 \cdot 10^{-14} \text{ Дж} = 0,51099906 \text{ МеВ}$$

Питомий заряд

$$-\frac{e}{m_e} = -1,75881962 \cdot 10^{11} \text{ Кл кг}^{-1}$$

Класичний радіус електрона

$$r_e = 2,81794092 \cdot 10^{-15} \text{ м}$$

Комптонівська довжина хвилі

$$\Lambda_e = 2,42631058 \cdot 10^{-12} \text{ м}$$

### ***Протон***

Нерелятивістська маса

$$m_p = 1,6726231 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,007276470 \text{ а.о.м.}$$

Відношення маси протона до маси електрона

$$\frac{m_p}{m_e} = 1836,152701$$

Енергія спокою

$$E_{p0} = 1,50327861596 \cdot 10^{-10} \text{ Дж} = 938,27231 \text{ МеВ}$$

Питомий заряд

$$\frac{e}{m_p} = 9,5788309 \cdot 10^7 \text{ Кл кг}^{-1}$$

Комптонівська довжина хвилі

$$\Lambda_p = 1,32141002 \cdot 10^{-15} \text{ м}$$

### ***Нейтрон***

Нерелятивістська маса

$$m_n = 1,6749286 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,008664904 \text{ а.о.м.}$$

Відношення маси нейтрона до маси протона

$$\frac{m_n}{m_p} = 1,001378404$$

Енергія спокою

$$E_{n0} = 1,5053507412 \cdot 10^{-10} \text{ Дж} = 939,56563 \text{ МеВ}$$



Комптонівська довжина хвилі

$$\Lambda_n = 1,31959110 \cdot 10^{-15} \text{ м}$$

## 2. ГУСТИНИ ДЕЯКИХ РЕЧОВИН

Речовина	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Речовина	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Алюміній	2,7	Магній	1,74
Барій	3,75	Мідь	8,9
Бор	2,45	Молібден	10,2
Берилій	1,85	Натрій	0,97
Ванадій	5,87	Нікель	8,9
Вісмут	9,8	Платина	21,5
Вольфрам	19,1	Плутоній	19,8
Германій	5,46	Ртуть	13,6
Графіт	1,60	Свинець	11,3
Залізо	7,8	Срібло	10,5
Золото	19,3	Стронцій	2,54
Індій	7,28	Телур	6,02
Кадмій	8,65	Титан	4,5
Калій	0,86	Торій	11,7
Кремній	2,35	Цезій	1,87
Кобальт	8,9	Цинк	7,0
Літій	0,53	NaCl	2,18

### 3. ЗНАЧЕННЯ РОБОТИ ВИХОДУ ЕЛЕКТРОНА $E_w$ ДЛЯ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ

Метал	$E_w$ , еВ	Метал	$E_w$ , еВ
Алюміній	3,74	Мідь	4,47
Барій	2,29	Молібден	4,27
Вісмут	4,62	Натрій	2,27
Вольфрам	4,50	Нікель	4,84
Залізо	4,36	Платина	5,29
Золото	4,58	Срібло	4,28
Калій	2,15	Титан	3,92
Кобальт	4,25	Цезій	1,89
Літій	2,39	Цинк	3,74

### 4. КОНСТАНТИ ДВОХАТОМНИХ МОЛЕКУЛ

Молекула	Міжатомна відстань $R_0$ , пм	Частота коливань $\omega_0$ , $10^{14} \text{ c}^{-1}$	Ангармонічність $x_a$ , $10^{-3}$	Енергія дисоціації $E_D$ , еВ
H <sub>2</sub>	74,1	8,279	28,5	4,48
N <sub>2</sub>	109,4	4,445	6,15	7,37
O <sub>2</sub>	120,7	2,977	7,65	5,08
F <sub>2</sub>	128,2	2,147	8,51	~ 1,6
P <sub>2</sub>	189,4	1,470	3,59	5,03
S <sub>2</sub>	188,9	1,367	3,93	~ 4,4
Cl <sub>2</sub>	198,8	1,064	7,09	2,48
Br <sub>2</sub>	228,3	0,609	3,31	1,97
I <sub>2</sub>	266,6	0,404	2,84	1,54
HF	91,7	7,796	21,8	5,8
HCl	127,5	5,632	17,4	4,43
HBr	141,3	4,991	17,1	3,75
HI	160,4	4,350	17,2	3,06
CO	112,8	4,088	6,22	~ 9,7
NO	115,0	3,590	7,55	5,29
OH	97,1	7,036	22,2	4,35

## 5. ЗНАЧЕННЯ ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ ДЕЯКИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Напівпровідник	$E_G (T = 0 \text{ K}), \text{ eV}$	$E_G (T = 300 \text{ K}), \text{ eV}$
Si	1,166	1,11
Ge	0,74	0,67
Se	1,95	1,74
Te	0,334	0,32
AlP	2,5	2m43
AlAs	2,24	2,16
AlSb	1,6	1,6
GaN	3,6	3,5
GaSb	0,81	0,69
GaAs	1,520	1,43
InP	1,42	1,28
InAs	0,43	0,36
InSb	0,235	0,17
ZnO		3,2
ZnS		3,8
ZnSe	2,8	2,58
CdTe	1,60	1,50
PbS	0,29	0,37
SnTe	0,3	0,18
PbTe	0,19	0,29

## 6. ВЛАСТИВОСТІ Ge, Si ТА GaAs ЗА КІМНАТИХ ТЕМПЕРАТУР

Параметр	Ge	Si	GaAs
Кількість атомів, $\text{см}^{-3}$	$4,42 \cdot 10^{22}$	$5,0 \cdot 10^{22}$	$2,21 \cdot 10^{22}$
Атомна маса, а.о.м.	72,6	28,08	144,63
Густина, $\text{г/см}^3$	5,3267	2,328	5,32
Відносна діелектрична проникність $\epsilon$	16	11,8	10,9
Ефективна густина станів у зоні	$1,04 \cdot 10^{19}$	$2,8 \cdot 10^{19}$	$4,7 \cdot 10^{17}$

Параметр	Ge	Si	GaAs
провідності, $\text{см}^{-3}$			
Ефективна густина станів у валентній зоні, $\text{см}^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{18}$	$1,02 \cdot 10^{19}$	$7,0 \cdot 10^{18}$
Ефективна маса електрона $m_e^* / m_e$	1,58	0,97	0,068
Ефективна маса дірки $m_o^* / m_e$	0,04	0,16	0,12
Ширина забороненої зони $E_G$ , eV	0,67	1,11	1,43
Власна концентрація носіїв, $\text{см}^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^7$
Стала кристалічної ґратки, Å	5,65748	5,43086	5,6534
Робота виходу електрона $E_W$ , eV	4,4	4,8	4,7

## 7. СТАЛІ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТКИ ДЛЯ ДЕЯКИХ РЕЧОВИН

Речовина	Стала ґратки $a$ , нм	Речовина	Стала ґратки $a$ , нм
Li	0,350	C	0,35597
Na	0,430	Si	0,542
K	0,520	BaO	0,550
Cu	0,3597	CaO	0,4797
Ag	0,4078	KCl	0,6277
Be	0,2283	MgO	0,4203
Mg	0,3220	NaCl	0,5628
Zn	0,2657	CsCl	0,411
Cd	0,298	CaF <sub>2</sub>	0,546
Cu <sub>2</sub> S	0,559	ZnS	0,543

8. ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

Період	Ряд	ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	1	(H)						<b>H</b> 1,00797 Водень	<b>He</b> 4,0026 Гелій	<div>Визначення елемента</div> <div>Атомний номер</div> <div>Відносна атомна маса</div>	
II	2	<b>Li</b> 3 6,939 Літій	<b>Be</b> 4 9,0122 Берилій	<b>B</b> 5 10,811 Бор	<b>C</b> 6 12,01115 Вуглець	<b>N</b> 7 14,0067 Азот	<b>O</b> 8 15,9994 Кисень	<b>F</b> 9 18,9984 Фтор	<b>Ne</b> 10 20,179 Неон		
III	3	<b>Na</b> 11 22,9898 Натрій	<b>Mg</b> 12 24,305 Магній	<b>Al</b> 13 26,9815 Алюміній	<b>Si</b> 14 28,086 Кремній	<b>P</b> 15 30,9738 Фосфор	<b>S</b> 16 32,064 Сірка	<b>Cl</b> 17 35,453 Хлор	<b>Ar</b> 18 39,948 Аргон		
IV	4	<b>K</b> 19 39,102 Калій	<b>Ca</b> 20 40,08 Кальцій	<b>Sc</b> 21 44,956 Скандій	<b>Ti</b> 22 47,90 Титан	<b>V</b> 23 50,942 Ванадій	<b>Cr</b> 24 51,996 Хром	<b>Mn</b> 25 54,9380 Марганець	<b>Fe</b> 26 55,847 Залізо	<b>Co</b> 27 58,9330 Кобальт	<b>Ni</b> 28 58,71 Нікель
	5	<b>Cu</b> 29 63,546 Мідь	<b>Zn</b> 30 65,37 Цинк	<b>Ga</b> 31 69,72 Галій	<b>Ge</b> 32 75,59 Германій	<b>As</b> 33 74,9216 Миш'як	<b>Se</b> 34 78,96 Селен	<b>Br</b> 35 79,904 Бром	<b>Kr</b> 36 83,80 Криптон		
V	6	<b>Rb</b> 37 85,47 Рубідій	<b>Sr</b> 38 87,62 Стронцій	<b>Y</b> 39 88,905 Ітрій	<b>Zr</b> 40 91,22 Цирконій	<b>Nb</b> 41 92,906 Ніобій	<b>Mo</b> 42 95,94 Молібден	<b>Tc</b> 43 [99] Технецій	<b>Ru</b> 44 101,07 Рутеній	<b>Rh</b> 45 102,905 Родій	<b>Pd</b> 46 106,4 Паладій
	7	<b>Ag</b> 47 107,868 Срібло	<b>Cd</b> 48 112,40 Кадмій	<b>In</b> 49 114,82 Індій	<b>Sn</b> 50 118,69 Олово	<b>Sb</b> 51 121,75 Сурма	<b>Te</b> 52 127,60 Телур	<b>I</b> 53 126,9044 Йод	<b>Xe</b> 54 131,30 Ксенон		
VI	8	<b>Cs</b> 55 132,905 Цезій	<b>Ba</b> 56 137,34 Барій	<b>La*</b> 57 138,91 Лантан	<b>Hf</b> 72 178,49 Гафній	<b>Ta</b> 73 180,948 Тантал	<b>W</b> 74 183,85 Вольфрам	<b>Re</b> 75 186,2 Реній	<b>Os</b> 76 190,2 Осмій	<b>Ir</b> 77 192,2 Іридій	<b>Pt</b> 78 195,09 Платина
	9	<b>Au</b> 79 196,967 Золото	<b>Hg</b> 80 200,59 Ртуть	<b>Tl</b> 81 204,37 Талій	<b>Pb</b> 82 207,19 Свинець	<b>Bi</b> 83 208,980 Вісмут	<b>Po</b> 84 [210]* Полоній	<b>At</b> 85 [210] Астат	<b>Rn</b> 86 [222] Радон		
VII	10	<b>Fr</b> 87 [223] Францій	<b>Ra</b> 88 [226] Радій	<b>Ac**</b> 89 [227] Актиній	<b>Rf</b> 104 [261] Резерфордій	<b>Db</b> 105 [262] Дубній	<b>Sg</b> 106 [263] Сиборгій	<b>Bh</b> 107 [262] Борій	<b>Hs</b> 108 [265] Хасій	<b>Mt</b> 109 [266] Мейтнерій	<b>110</b> [270] СТМмій

Ланта- ноди *	58 140,12 Ce Церій	59 140,907 Pr Празеодим	60 144,24 Nd Неодим	61 [147]* Pm Прометій	62 150,35 Sm Самарій	63 151,96 Eu Європій	64 157,25 Gd Гадоліній	65 158,924 Tb Тербій	66 162,50 Dy Диспрозій	67 164,930 Ho Гольмій	68 167,26 Er Ербій	69 168,934 Tm Тулій	70 173,04 Yb Ітербій	71 174,97 Lu Лютецій
	90 232,038 Th Торій	91 [231] Pa Проактіній	92 238,03 U Уран	93 [237] Np Нептуній	94 [244] Pu Плутоній	95 [243] Am Америцій	96 [247] Cm Кюрій	97 [247] Bk Берклій	98 [251] Cf Каліфорній	99 [254] Es Ейнштейній	100 [257] Fm Фермій	101 [257] Md Менделевій	102 [255] No Нобелій	103 [256] Lr Лоуренсій

## **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

### **Основна література**

1. Бахтизин Р. З., Галлямов Р. Р. Физические основы сканирующей зондовой микроскопии: Учебное пособие. –Уфа: РИО БашГУ, 2003. – 82 с.
2. Бинниг Г., Рорер Г. Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 154, № 2. – С. 261-278.
3. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: Учебное пособие. – Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. – 114 с.
4. Находкін М. Г., Шека Д. І. Фізичні основи мікро- та наноелектроніки: Підручник. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2005. – 431 с.
5. Неволин В. К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии: Учебное пособие. – М.: МГИЭТ (ТУ), 1996. – 91 с.
6. Панов В. И. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия поверхности // Успехи физических наук. – 1988. – Т.155, № 1. – С. 155-158.
7. Рыков С. А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. – СПб: Наука, 2001. – 53 с.
8. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров / Под ред. И. В. Яминского. – М.: Научный мир, 1997. – 86 с.

### **Додаткова та довідкова література**

9. Бараш Ю. С. Силы Ван-дер-Ваальса. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – 344 с.
10. Белый М. У., Охрименко Б. А. Атомная физика. – К.: Вища школа, 1984. – 271 с.
11. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии: Пер.

- с англ. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
12. Блейкмор Дж. Физика твердого состояния. – М.: Металлургия, 1972. – 487 с.
  13. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. – М.: Наука, 1983. – 664 с.
  14. Болеста І. М. Фізика твердого тіла: Навчальний посібник. – Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2003. – 480 с.
  15. Вакарчук І. О. Квантова механіка: Підручник. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2004. – 784 с.
  16. Висоцький В. І. Атомна та ядерна фізика у прикладах і запитаннях: навчальний посібник / В. І. Висоцький, С. А. Дяченко, Г. Ю. Карлаш, В. С. Овечко, О. В. Прокопенко, Н. П. Харченко; за ред. В. І. Висоцького, В. С. Овечка. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2011. – 511 с.
  17. Гуревич А. Г. Физика твердого тела: Учеб. пособие для вузов / ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН. – СПб.: Невский Диалект; БХВ-Петербург, 2004. – 320 с.
  18. Давыдов А. С. Теория твердого тела. – М.: Наука, 1976. – 639 с.
  19. Довгий Я. Чарівне явище надпровідність. – Львів: Євросвіт, 2000. – 440 с.
  20. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: Физматгиз, 1962. – 892 с.
  21. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. – 312 с.
  22. Китайгородский А. И. Молекулярные силы. – М.: Знание, 1978. – 64 с.
  23. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – Т. 1. – М.: Физматгиз, 1963. – 696 с. – Т. 2. – М.: Физматгиз, 1978. – 791 с.
  24. Мелков Г. А. Кріогенна електроніка: Навчальний посібник. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2003. – 87 с.
  25. Харченко Н. П., Прокопенко О. В., Карлаш Г. Ю. Атомна

фізика в задачах: Навчальний посібник. – К.: Академдрук, 2007. – 336 с.

26. Юхновський І. Р. Основи квантової механіки: Навч. посібник. – 2-ге вид., перероб. і доп. – К.: Либідь, 2002. – 392 с.
27. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy – from birth to adolescence // Reviews of Modern Physics. – 1987. – Vol. 59, № 3. – P. 615-625.
28. Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy // Physical Review Letters. – 1982. – Vol. 49, № 1. – P. 57-61.





**Навчальний посібник**

ГОРЯЧКО Андрій Миколайович

КУЛИК Сергій Петрович

ПРОКОПЕНКО Олександр Володимирович

# **Основи скануючої зондової мікроскопії та спектроскопії**

## **Частина 2**

за редакцією доцентів С. П. Кулика, О. В. Прокопенка

Літературний редактор

Оберемок Олена Сергіївна

Підписано до друку 12.11.2012. Формат 60x84/12.  
Гарнітура Arial. Ум.-друк. арк. 14,2.

Радіофізичний факультет  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка