Хіст Вікторія Володимирівна12,

*1 Національний технічний університет України*

*«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,*

*03056 Київ, Україна*

*2 Інститут магнетизму Національної академії наук України та*

*Міністерства освіти і науки України,*

*03142 Київ, Україна*

[***https://orcid.org/***](https://orcid.org/)***0000-0002-0955-2229***

***Незвичайні властивості магнітних наноматеріалів***

Наноелектроніка є новою галуззю науки і техніки, що формується на основі досягнень фізики твердого тіла, квантової електроніки, фізичної хімії та технології напівпровідникової електроніки. Її зміст визначається необхідністю встановлення фундаментальних закономірностей, що визначають фізико-хімічні особливості формування нанорозмірних структур (структур з розміром від одиниць до десятків нанометрів, 1 нм = 10-9 м), їх електронні та оптичні властивості. Дослідження в галузі наноелектроніки важливі для розробки нових принципів, а разом із ними і нового покоління надмініатюрних супершвидких систем обробки інформації [[[1]](#endnote-1)]. За останні рокі був зроблений колосальний ривок у розумінні феномена «нано» і стало можливим виготовляти наночастинки з контрольованим розміром, формою, властивостями, а іноді, і структурою для широкого спектра технологічних застосувань наноелектроніки. В нано масштабах матеріал перестає демонструвати фізичні властивості, притаманні макростану речовини або проявляє їх в зміненому вигляді. Завдяки такій розмірно-залежної поведінки фізичних властивостей і нетиповістю цих властивостей у порівнянні з властивостями макроскопічних тіл, наночастинки виділяють в окрему, проміжну область, і нерідко називають «штучними атомами».

Наночастинками називають невеличкі агрегати або ансамблі частинок, розмір яких знаходиться в діапазоне приблизно від 1 до 100 нм. В загальному вигляді наночастинки включають в себе кластери або великі молекули, які складаються із 50-100 атомів, розміром не більше 1 нм. Також наночастинки можуть складатися зі десятків або сотень тисяч атомів (або більше), які мають діаметр від декількох десятків до кількох сотень нанометрів. Такі частинки на протязі багатьох років мали назву колоїдами[[[2]](#endnote-2),[[3]](#endnote-3),[[4]](#endnote-4)].

Низькорозмірні конструкції наночастинки та наноматеріали зазвичай класифікують за кількістю зменшених розмірів, які вони мають [[[5]](#endnote-5)]. Традиційно вважається, що наноструктури позначаються ступенями свободи частинки, а не кількістю напрямків із обмеженнями. Розділяють нульмірні ( 0D, quantum box), одномірні (1D, Quantum Wells), двомірні (2D, Quantum Wires) та тримірні (3D, Quantum Dots). Найбільш значущими наноструктурами, необхідними для розробки наноелектронних пристроїв, є Quantum Wells, Quantum Wires and Quantum Dots. Вони є основними будівельними блоками наноелектронних пристроїв. По мірі наближення просторового виміру до атомного масштабу відбувається перехід від класичних законів фізики до квантово-механічних законів. Явища, які відбуваються в атомному чи субатомному масштабі, неможливо пояснити поза рамками квантово-механічних законів.

Великий клас наноматеріалів складають наночастинки оксидів металів. Вони є нульмірними, та мають нанорозміри у всіх трьох напрямках. Оксиди металів досить часто є монокристалами, кристалічні наночастинки відносятся до нанокристалів.

Оскільки наночастинки мають малі розміри, більша частина загальної кількості атомів частинки знаходиться на її поверхні [[[6]](#endnote-6)]. Долю атомів, які знаходяться на поверхні у відсотках можна оцінити досить простим співвідношенням [[[7]](#endnote-7)]:

де *N* - загальна кількість атомів у частинці.

На рисунки 1 представлена залежність кількості поверхневих атомів від загальної кількості атомів в частинці. Видно, що доля поверхневих атомів менше 1% тільки у випадку, якщо загальна кількість атомів в частинці досягає 107, що відповідає діаметру наночастинки близько 150 нм. Невеличкі наночастинки діаметром декілька нанометрів за розміром зіставні з молекулами. Відповідно, електронні і атомні структури таких частинок незвичні властивості, які суттєво відрізняються від властивостей об’ємних матеріалів. В той час великі наночастинки з розміром повинні мати властивості схожі на властивості макроскопічних тіл [[[8]](#endnote-8),[[9]](#endnote-9)]. При невеликих розмірах властивості частинок змінюються нерегулярним чином і є специфічними для кожного розміру [6].

101

102

103

104

107

10

20

30

40

50

60

70

80

Кількість атомів

Кількість атомів, %

90

100

105

106

Рис.1. Залежність кількості поверхневих атомів від загальної кількості атомів в частинці.

Очевидно, що властивості наноматеріалів будуть різними на поверхні та у в внутрішніх областях, де вони будуть наближатися до звичайних макроскопічних властивостей. Наявність таких неоднорідностей не дозволяє вважати наночастинки в буквальному сенсі однорідними, тому що властивості поверхневих і внутрішніх областей різняться. Таким чином, можна сказати, що для наноматеріалів зазначених розмірів вплив поверхні є домінуючим.

Зростання долі поверхневих атомів призводить до суттєвого зростання ролі поверхневої анізотропії, анізотропія це залежність фізичних властивостей (механічних, теплових, електричних, магнітних, оптичних) від вибраного в кристалі напрямку. В результаті цього змінюється і характер взаємодії між атомами які знаходяться на поверхні і атомами всередині тіла, внаслідок чого відбуваються кардинальні зміни фізичних властивостей. У поверхневих атомів, на відміну від тих, що знаходяться в об’ємі твердого тіла, задіяні не всі зв'язки з сусідніми атомами. В поверхневому шарі може виникнути інший порядок розташування атомів, що призводить до викривлення кристалічної решітки і навіть до зміни її типу.

В даний час унікальні фізичні властивості пов’язані з неоднорідностями наночасток інтенсивне вивчаються. Властивості, що залежать від розмірів наночастинок включають в себе магнітні, електричні, пружні, оптичні та ін. [6] (рисунок 2). Особливе місце серед них займають магнітні властивості, в яких найбільш чітко проявляються відмінності між масивним (об'ємним) матеріалом і наноматеріалом.

1

101

102

104

Розмір, нм

Атомні та молекулярні частинки

103

Термодинамічні

Електричні (метали)

Пружні

Оптичні

Електричні (напівпровідники)

Магнітні властивості

Рис.2. Схематичне представлення властивостей наночастинок та плівок в залежності від розміру.

Зокрема, дослідження [6] показали, що намагніченість (в розрахунку на один атом) і магнітна анізотропія наночастинок та плівок помітно відрізнятися від масивного зразка, специфіка геометричної форми наночастинок і плівок призводить до утворення анізотропії форми. При цьому всі напрямки в площині плівок еквівалентні (плівка має площинну магнітну анізотропію). Така особливість плівок грає велику роль при їх використанні як середовище для поздовжнього магнітного запису. Плівка грає роль робочого шару носія магнітного запису (наприклад, магнітному диску).

Крім того у магнітних наноматеріалів виявлений ряд незвичних властивостей наприклад, таке вражаюче явище, як спостереження феромагнетизму при кімнатній температурі у сферичних наночастинок (розміром 7-30 нм)[[[10]](#endnote-10)] і тонких плівках немагнітних в об’ємі оксидів HfO2, CeO2, Al2O3, ZnO та ін.[[[11]](#endnote-11),[[12]](#endnote-12)]. Феромагнетизм це властивість матеріалів проявляти магнетизм навіть при відсутності зовнішнього магнітного поля. Феромагнетизм виникає в речовинах, у яких як наслідок обмінної взаємодії, спінам електронів вигідно орієнтуватися паралельно. В результаті такої узгодженої орієнтації спінів виникає макроскопічний магнітний момент, який може існувати навіть без зовнішнього магнітного поля. Це відкриває широкі перспективи для подальшого застосування таких матеріалів. Такі матеріали, мають дуже високу чутливість до магнітного поля і можуть виступати, наприклад, як датчики магнітного поля.

У сучасних комп'ютерах всі головки, що зчитують інформацію з жорстких дисків, засновані на матеріалах, що мають гігантський магнітоопір. Цей комерційний продукт вже освоїли всі провідні фірми. Ринок датчиків, що ґрунтуються на магнітних явищах, гігантський. І темпи зростання цього ринку — понад 9% на рік. Дослідження магнітних характеристик наноматеріалів робить перспективним їх використання для пристроїв реєстрації інформації, де вони суттєво перевершують за службовими властивостями традиційні масивні матеріали. Важливо було не просто дослідити виникнення магнітних властивості у наночастинок і плівок оксидів, а знайти пояснення цьому явищу і в подальшому мати можливість керувати магнітними характеристиками.

Пояснити виникнення феромагнетизму у немагнітних оксидів довгий час не вдавалась. Декілька років тому групою українських фізиків під керівництвом Глинчук М.Д. була представлена та ​​розвинена теорія виникнення намагніченості в тонких плівках оксидів немагнітних в об’ємі [[[13]](#endnote-13)]. Відомо, що відмінною рисою кристалічного стану речовини є строга періодичність у розташуванні частинок, що становлять ґратку кристала. Будь-яке порушення такої періодичності є дефектом. Якщо це порушення локалізовано в межах одного або кількох вузлів ґратки, ми маємо справу з точковими дефектами. До точкових дефектів відносяться вакансії у вигляді незайнятих атомами чи іонами

вузлів кристалічної ґратки.

Розглядаючи існування вакансії в якості джерел намагніченості, були пояснені основні магнітні властивості, експериментально спостережувані у тонких плівках немагнітних оксидів SnO2, CeO2, Al2O3, ZnO [[[14]](#endnote-14)].

Розрахунки показали, що викликаний поверхнею феромагнетизм може з'явитися, наприклад, в плівках SnO2 при кімнатній температурі. Феноменологічна теорія, яка зв'язує результати спостережень математичними формулами, але не вникає в їхнє фундаментальне значення, враховує виникнення напружень у тонкій плівці оксидів. Ці напруження створюються за рахунок деформації невідповідності (misfit strain) через різницю параметрів ґратки плівки та підкладки. Параметр ґратки - це відстань між атомами по ребру елементарної комірки. Компактність кристалічних ґратки або ступінь заповненості її об'єму атомами є важливою характеристикою. Вона визначається параметром ґратки, число атомів у кожному елементарній комірці, координаційним числом та щільністю упаковки.

Завдяки різниці між параметрами ґратки та підкладки і виникають напруження або деформації поверхневого шару, що призводить до зростання дефектів. Роль підкладки, є надзвичайно важливою для накопичення вакансій і тому намагніченість істотно залежить від типу підкладки. Чим більша деформація невідповідності, тим сильніше ефект накопичення. Таким чином, величину намагніченості, поява якої обумовлена наявності дефектів в поверхневому шарі плівки, можна контролювати підбором пар плівка-підкладка.

Групи американських вчених під керівництвом Michael Coey та Minh Hong, провели декілька експериментів [[[15]](#endnote-15)] на плівках HfO2, TiO2 і In2O3. Плівки HfO2, TiO2 і In2O3 відпалювали в атмосфері кисню (протягом 2 годин), це призводило до зниження, а потім (протягом від 8 до 10 год) до повного зникнення магнітних моментів плівок. Це свідчить про те, що трансформацією останніх в діамагнітний стан керує кисень, і само він є основним джерелом магнетизму плівок [[[16]](#endnote-16)].

Намагніченість насичення плівок оксидів на різних підкладках залежить від товщини плівки. Виникнення або зникнення магнетизму, не залежить від товщини плівки, але, при цьому, намагніченість плівки залежить від типу підкладки її орієнтації відносно плівки. Практично всі вакансії атомів кисню зосереджені поблизу інтерфейсу плівка-підкладка.



Рис.3. (*a*)Намагніченість, як функція температури . (*б*) Залежність нормованої намагніченості від прикладеного магнітного поля *H*, розраховані для температури *Т* = 300 К для різної товщини плівки 10 нм, 100 нм и 200 нм [13]

Результати експериментів знаходяться в повній відповідності з теоретичною моделлю магнітного стану кисневих вакансій в безпосередній близькості від поверхні [[[17]](#endnote-17)].

Описані  дослідження, як теоретичні, так і експериментальні, цікаво було би продовжити, інтересним стануть дослідження впливу товщини плівки на виникнення спонтанної намагніченості, вивчення впливу товщини плівки на магнітні властивості ультра тонких плівок. Роль деформації, викликаної підкладкою, може бути потенційним інструментом для зміни магнітних властивостей плівки.

Ці дослідження відкривають нові перспективи, щодо використання магнітних наноматеріалів в області інформаційних та енергозберігаючих технологій. В довгостроковій перспективі прогнозується використання нанотехнологій у тривимірної електроніки, наномедицині, а також використання квантових комп'ютерів для розрахунку характеристик молекул і інших нанооб’єктів [[[18]](#endnote-18)]. Деякі з застосувань, наприклад, сенсори та датчики вже вийшли на рівень практичної реалізації, інші знаходяться на стадії дослідження та розробки.

**Література**

1. . Borisenko V. E. Nanoelectronics – basis of information systems for the XXI century, ISSEP, 1997 [↑](#endnote-ref-1)
2. . Siegel R W, Hu E, Roco M C (Eds) WTEC Panel on Nanostructure Science and Technology. R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999) [↑](#endnote-ref-2)
3. . Schmid G (Ed.) Nanoparticles. From Theory to Application (Weinheim: Wiley-VCH, 2004) [↑](#endnote-ref-3)
4. . Renn O, Roco M C J. Nanopart. Res. 8 153 (2006) [↑](#endnote-ref-4)
5. . [Paul Harrison](https://www.wiley.com/en-us/search?pq=%7Crelevance%7Cauthor%3APaul+Harrison), [Alex Valavanis](https://www.wiley.com/en-us/search?pq=%7Crelevance%7Cauthor%3AAlex+Valavanis) Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures, 4th Edition ISBN: 978-1-118-92336-8 June 2016, 624 Pages [↑](#endnote-ref-5)
6. . Rao C N R, Thomas P J, Kulkarni G U Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications (Berlin: Springer, 2007) [↑](#endnote-ref-6)
7. . Edwards P P, Johnston R L, Rao C N R, in Metal Clusters in Chemistry (Eds P Braunstein, L A Oro, P R Raithby) (Weinheim: Wiley-VCH, 1999) [↑](#endnote-ref-7)
8. . Jortner J, Rao C N R Pure Appl. Chem. 74 1491 (2002) [↑](#endnote-ref-8)
9. . de Heer W A Rev. Mod. Phys. 65 611 (1993) [↑](#endnote-ref-9)
10. . Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N., Siddesh U., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides // Phys Rev B. - 2006. - Vol.74, №16. -Р.13061-13064. [↑](#endnote-ref-10)
11. . Coey J.M.D., Venkatesan M., Stamenov P., Fitzgerald C.B., Dorneles L.S. Magnetism in hafnium dioxide // Phys Rev B. - 2005. - Vol.72, №2. -Р.44501-44506. [↑](#endnote-ref-11)
12. . Hong N.H., Sakai J., Poirot N., Brize V. Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films // Phys Rev B. - 2006. - Vol.73, №13. -Р24041-24044. [↑](#endnote-ref-12)
13. . Khist Victoria V., Glinchuk Maya D., Eliseev Eugene A., Morozovska Anna N. Ferromagnetism induced by magnetic vacancies as a size effect in thin ﬁlms of nonmagnetic oxides // Thin Solid Films. - 2013. - V. 534. -P. 685 – 692. [↑](#endnote-ref-13)
14. . Hong N. H. Magnetism due to defects/oxygen vacancies in HfO2 thin films // Phys Stat Sol (C). – 2007, - №4. -Р.1270-1275. [↑](#endnote-ref-14)
15. . Coey J.M.D. High-temperature ferromagnetism in dilute magnetic oxides // J Appl Phys. - 2005. -Vol.97, №10. -Р.3131-3133. [↑](#endnote-ref-15)
16. . Kapilashrami M., Xu J., Rao K.V., Belova L., Carlegrim E., Fahlman M. Experimental evidence for ferromagnetism at room temperature in MgO thin films // Phys J. Condens. Matter. - 2010. - Vol.22, №34. -Р.5004. [↑](#endnote-ref-16)
17. . Chang G.S., Forrest J., Kurmaev E.Z., Morozovska A.N., Glinchuk M.D., McLeod J.A., Surkova T.P., Hong N.H. Oxygen vacancy induced ferromagnetism in undoped SnO2 // Phys Rev B. - 2012. - Vol.85, №16. -Р.53191-53195 [↑](#endnote-ref-17)
18. . Джарветсон, С. Коммерциализация нанотехнологии. Работает ли закон Мура в микро- и наноэлектронике? / С. Джарветсон // Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности; под ред. Л. Фостер. – М.: Техносфера, 2008. – 352 с. [↑](#endnote-ref-18)