

Многофункциональные наноматериалы

И.П.Суздаlev

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, факс (499)938–2156*

Рассмотрены наноматериалы, для которых прослеживается взаимное влияние электрических, магнитных, термических, механических, химических и оптических свойств, — мультиферроики, спинтроники, пьезоэлектрики, магнитострикторы, термо- и хемоэлектрики, а также метаматериалы. Приведены примеры наноустройств, в которых использованы многофункциональные наноматериалы.

Библиография — 134 ссылки.

Оглавление

I. Введение	266
II. Мультиферроики	267
III. Спинтроники	271
IV. Пьезоэлектрики	276
V. Магнитострикторы	280
VI. Термоэлектрики	289
VII. Хемоэлектрики	291
VIII. Метаматериалы	294

I. Введение

Особые свойства наноматериалов в значительной степени обусловлены влиянием эффектов, связанных с уменьшением размеров наночастиц и структурных элементов, с влиянием поверхности и сопоставимостью размеров структурных элементов с размерами носителей зарядов (электронов, фононов, экситонов, магнонов и т.д.).^{1,2} Многофункциональные наноматериалы имеют не только практическое применение, но и представляют большой интерес для исследования и решения многих фундаментальных проблем физики и химии твердого тела. Такие материалы, как мультиферроики или спинтроники, используют в качестве электрических и магнитных переключателей, электрическими и магнитными свойствами которых можно управлять, варьируя внешние магнитные и электрические поля. Пьезотроники преобразуют воздействия электрических полей в механические дви-

жения и, наоборот, могут создавать ЭДС при механическом воздействии на них.

Изменение объема современных магнитострикционных материалов — магнитострикторов — под воздействием внешних магнитных полей достигает десятков процентов, поэтому они, как и пьезоэлектрики, могут служить преобразователями энергии. Вместе с тем наличие магнитострикции в наноматериале приводит к таким эффектам, как, например, магнитные фазовые переходы первого рода, сопровождающиеся скачкообразным изменением намагниченности материала в зависимости от температуры или размеров нанокластеров, образующих наноструктуру.

Все большее развитие получают исследования термоэлектриков, которые приобретают практический интерес как источники ЭДС при нагревании или охлаждении отдельных элементов наноматериалов. Перспективно использование наноструктурированных электродов для осуществления электрохимических реакций в современных литиевых аккумуляторах, такие наноматериалы можно назвать «хемоэлектриками». В 2000 г. появился новый класс материалов — метаматериалы, составленные из элементов, в которых реализуются магнитный и электрический резонансы; при прохождении или отражении электромагнитного излучения они могут иметь отрицательные значения диэлектрической и магнитной проницаемости, а также коэффициента преломления излучения.

В настоящем обзоре рассмотрены строение, свойства и области применения таких многофункциональных наноматериалов, как мультиферроики, спинтроники, пьезоэлектрики (пьезотроники), магнитострикторы, термоэлектрики

И.П.Суздаlev. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физикохимии нанокластеров и наноструктур ИХФ РАН. Телефон: (495)939–7101, e-mail: suzdalev@chph.ras.ru.
Область научных интересов: физикохимия поверхности и межфазных границ, нанокластеры и наноструктуры, атомная динамика и фазовые переходы, термодинамика, мёссбауэровская спектроскопия.

Дата поступления 16 октября 2008 г.

(рассмотрены двумерные термоэлектрики и мультислой), хемоэлектрики (использование кластерных химических реакций при зарядке и разрядке электрических батарей) и метаматериалы. Из всего многообразия наноматериалов выбраны указанные выше не только в силу их многофункциональности, но и поэтому, что на их примере можно наглядно продемонстрировать взаимное влияние электрических и магнитных свойств.

II. Мультиферроики

Для веществ, проявляющих пьезоэлектрические или магнитострикционные свойства, характерна зависимость электрической поляризации или намагниченности от объема. К первым относятся ферроэлектрики (сегнетоэлектрики), ко вторым — ферро-, антиферро- и другие магнетики. Переход в неупорядоченное зарядовое или спиновое состояние — парасостояние — носит характер фазового перехода с изменением объема элементарной ячейки при температуре Кюри (T_C) или Нееля (T_N). Указанные типы веществ (ферроэлектрики и магнетики) с различными свойствами могут сосуществовать в одном материале — мультиферроике или магнетоэлектрике. Возможность сосуществования и взаимного влияния ориентаций электронной и спиновой систем в таких материалах рассмотрена в публикациях^{3,4}.

Мультиферроики могут находиться в двух (и более) состояниях, способных к переключениям в магнитных или электрических полях, например в поляризованном, намагниченном состоянии или в состоянии с механическими напряжениями и т.д. Поляризация и намагниченность в этих случаях изменяются вследствие взаимодействия спиновой и магнитной систем. Такое взаимодействие может сопровождаться линейными магнетоэлектрическими эффектами,^{5,6} изменением поляризации,^{7,8} магнетоэлектрическим эффектом,^{9,10} диэлектрическими аномалиями при магнитных фазовых переходах.^{11,12}

Магнетоэлектрические эффекты наблюдали в мультиферроиках со структурой перовскита — BiFO_3 (см.¹³) и VMnO_3 ,¹⁴ — в боратах,¹⁵ соединениях типа BaMF_4 , где М — двухвалентный переходный металл,¹⁶ в оксидах LnMnO_3 с гексагональной структурой,^{10,17} а также в молибдатах РЗЭ.¹⁸

Взаимодействие электронной и спиновой систем может осуществляться в монокристалле мультиферроика или в тонких эпитаксиальных пленках ферроэлектрика и магнетика, нанесенных на соответствующие подложки. В случае гетеросистемы появляется дополнительная возможность регулировать такое взаимодействие за счет варьирования толщины пленок (от 1 до 10 нм).

Мономультиферроики — кристаллические вещества, в которых вследствие взаимодействия электронной (решеточной) и спиновой подсистем возможны спонтанная намагниченность и электрическая поляризация. Данные эффекты в большинстве случаев имеют место при низких температурах, и их использование бывает затруднено. Однако такие объекты представляют большую ценность для исследования природы и особенностей указанных эффектов. В качестве примера мономультиферроика рассмотрим TbMn_2O_5 .¹⁹ Кристалл этого соединения имеет сложную структуру с орторомбической симметрией Pham . Ионы Mn^{4+} находятся в октаэдрическом окружении атомов водорода, а ионы Mn^{3+} — в центре основания (квадрата) пирамиды. В таком веществе вследствие обменных взаимодействий спинов Tb^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} и поляризации кристаллической решетки индуцируется ряд фазовых переходов. При 2 К была обнару-

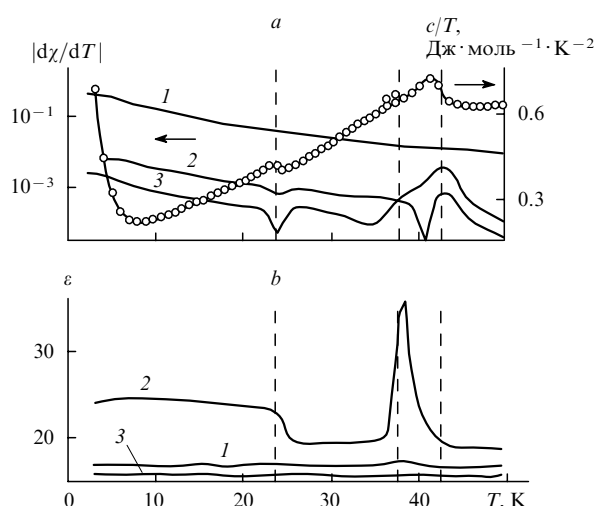


Рис. 1. Изменение диэлектрических и магнитных свойств при фазовых переходах в TbMn_2O_5 .¹⁹

a — производная по температуре магнитной восприимчивости (χ) по кристаллографическим осям a (1), b (2), c (3) и температурная зависимость теплоемкости (c/T); b — температурная зависимость диэлектрической постоянной (ϵ) по кристаллографическим осям; нагрев под действием переменного тока частотой 1 кГц.

жена значительная магнитная анизотропия в направлении оси наилегчайшего намагничивания a ; намагниченность насыщения составила $8.2 \mu_B$ на 1 атом. При 40 К происходит антиферромагнитное упорядочение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, при ~ 24 К — спиновая переориентация, а при 10 К — магнитное упорядочение ионов тербия (рис. 1, a). Пик на температурной зависимости диэлектрической постоянной (рис. 1, b) по оси b при 38 К соответствует ферроэлектрическому переходу, который связан с магнитным переходом при ~ 40 К. Отсутствие изменений ϵ по осям a и c свидетельствует о направленности электрической поляризации (P) кристалла по оси b . Предполагается, что магнитное упорядочение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ «инициирует» ферроэлектрический переход за счет дополнительного искажения кристаллической решетки вокруг янтеллеровского иона Mn^{3+} , а спиновая переориентация при 24 К определяет ступеньку на температурной зависимости ϵ . Заметим также, что возрастание теплоемкости при температуре ниже 10 К связано с магнитным упорядочением в подрешетке тербия.

Наиболее интересные свойства такого вещества обусловлены возможностью изменения (переключения) направления электрической поляризации кристалла под влиянием внешнего магнитного поля (рис. 2). Магнитное поле (B) действовало эффективно только по оси a . Образец поляризовался по оси b в статическом электрическом поле $4 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. На зависимости $\epsilon(B)$ при 3 и 28 К (рис. 2, a) наблюдается максимум ϵ вблизи 1 Тл (с небольшим гистерезисом); изменение поляризации $P(B)$ иллюстрирует рис. 2, b . Пик $\epsilon(B)$ при 3 К уменьшается с повышением температуры и исчезает при 10 К, что соответствует магнитному упорядочению в подрешетке тербия. Для зависимости $\epsilon(B)$ при 28 К наблюдается гистерезис, обуславливающий ступеньку поляризации (см. рис. 2, b). С увеличением магнитного поля от нуля до 2 Тл значение P изменяется от $+40$ до $-40 \text{ нКл} \cdot \text{см}^{-2}$ (см. рис. 2, b). Это изменение нелинейное и, по-видимому, соответствует магнитному переходу в системе тербия. Пере-

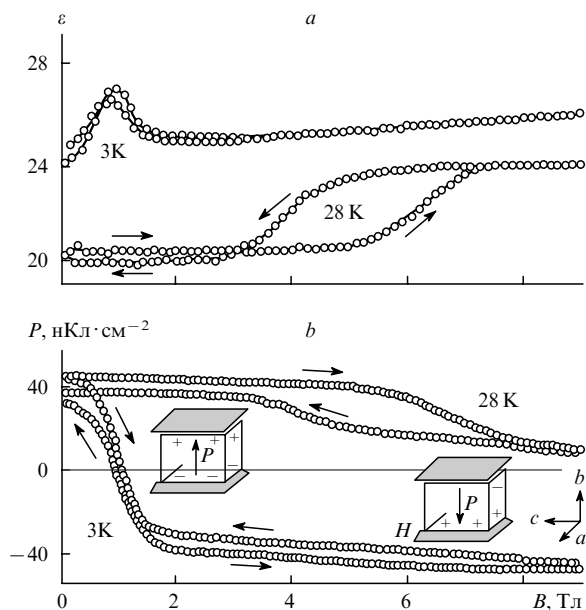


Рис. 2. Данные по изменению поляризации TbMn_2O_5 в магнитном поле при 3 и 28 К.¹⁹

ключение направления поляризации можно объяснить появлением ферриэлектричества (аналогично появлению ферромагнетизма), обеспечивающего суммарную поляризацию. В нашем случае суммарная поляризация имеет положительную компоненту, которая спонтанно появляется при температуре ферриэлектрического перехода ~ 38 К, и отрицательную низкотемпературную компоненту ниже 24 К. Первая компонента не чувствительна к действию внешнего магнитного поля, а вторая значительно изменяется особенно при температурах, близких к 15 К.

Примечателен еще один эффект, связанный с влиянием магнитного поля на электрическую поляризацию кристалла, — инверсия поляризации при медленно меняющемся поле от 0 до 2 Тл. В данном случае наблюдаются хорошо воспроизводимые и не затухающие по амплитуде осцилляции. Этот результат может быть интерпретирован как поляризационная память, которая считывается магнитным полем.

Более изучен, чем рассмотренный выше, мультиферроик BiFeO_3 с высокими температурами ферроэлектрического и магнитного переходов. Оптимальные свойства этого соединения проявляются в гетероструктурах и тонких пленках.²⁰

1. Гетерогенные мультиферроики

Структура BiFeO_3 включает две искаженные перовскитные ячейки, связанные по диагонали, которые формируют ромбоэдрическую решетку. Ферроэлектрическое состояние возникает за счет большого смещения ионов висмута относительно октаэдров FeO_6 . Антиферромагнитное спиновое взаимодействие возникает между смежными плоскостями и направлено перпендикулярно вектору электрической поляризации. Если в случае монокристаллических образцов электрическая поляризация невелика, то в случае эпитаксиальных тонких слоев нанометрового диапазона она довольно значительна. Получены хорошие характеристики электрической поляризации пленок BiFeO_3 , выращенных на DyScO_3

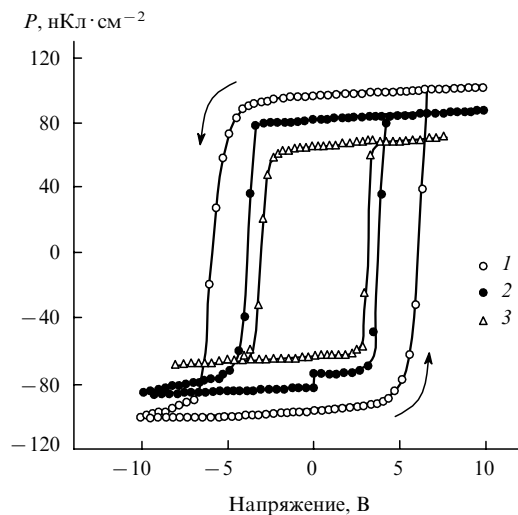


Рис. 3. Кривые гистерезиса ферроэлектрической поляризации эпитаксиальной пленки BiFeO_3 с кристаллографической ориентацией (111) (1), (110) (2), (100) (3).

(рис. 3); величина P вдвое превышает поляризацию для TbMn_2O_5 , причем кривые поляризационного гистерезиса крутые.

Для изучения ферроэлектрической доменной структуры применяют метод пьезоэлектрической силовой спектроскопии — аналог методов магнитно-силовой и атомно-силовой микроскопии. Области с поляризацией, направленной вверх и вниз, дают разные контрасты. При этом подача переменного напряжения на кантилевер микроскопа приводит к изменению направления поляризации исследуемого объекта.

Антиферромагнитную структуру BiFeO_3 можно изучать методом фотоэмиссионной электронной спектроскопии, основанном на линейном магнитном дихроизме рентгеновского излучения.²¹ С помощью данного метода можно контролировать и размеры ферроэлектрических доменов. При исследовании температурных зависимостей для пленок BiFeO_3 показано наличие в них антиферромагнитных и ферроэлектрических доменов. В эпитаксиальных пленках BiFeO_3 существует связь между ферроэлектрической и антиферромагнитной подрешетками, поэтому тонкий контроль магнетизма можно осуществлять путем варьирования внешнего электрического поля.

Поскольку BiFeO_3 используют в основном в виде эпитаксиальных нанопленок, необходимо обратить внимание на влияние механических напряжений, возникающих при формировании пленок на различных подложках. Результаты теоретических расчетов показали, что ферроэлектрическая поляризация почти не чувствительна к механическим напряжениям кристаллической решетки,²² однако эти напряжения могут нарушить магнитную симметрию и изменить плоскость вращения поляризации,²³ т.е. появляются дополнительные уровни контроля за изменением магнитоэлектрического взаимодействия. В настоящее время отработана технология нанесения эпитаксиальных пленок BiFeO_3 на такие подложки, как SrTiO_3 , DyScO_3 , LaAlO_3 , а также на проводящие электроды SrRuO_3 , $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$, LaNiO_3 . Варьируя вещество подложки и толщину пленки BiFeO_3 , можно контролировать эффекты, возникающие под действием механического напряжения. Изменения параметра решетки в направлении, перпендикулярном плоскости пленки BiFeO_3 ,

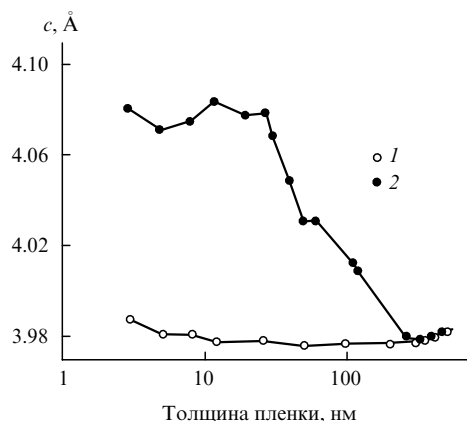


Рис. 4. Зависимости постоянной решетки пленки BiFeO₃ в направлении, перпендикулярном плоскости эпитаксии, на подложках SrTiO₃ (1) и DyScO₃ (2) от толщины пленки.²⁰

на подложках SrTiO₃ и DyScO₃ иллюстрирует рис. 4. Из-за несоответствия параметров решеток SrTiO₃ и BiFeO₃ пленка BiFeO₃ сжата в одной (горизонтальной) и вытянута в другой (вертикальной) плоскости, причем механические напряжения уменьшаются с утолщением пленки. Максимум напряжения достигается при толщине пленки ~30 нм. Параметры решеток подложки DyScO₃ и пленки BiFeO₃ соответствуют друг другу, поэтому зависимости напряжений от толщины пленки не наблюдается.

Кроме эпитаксиальных пленок мультиферроика, расположенных параллельно поверхности подложки, можно создать вертикальные к подложке самоорганизующиеся в субстрате нити из мультиферроика, которые обеспечивают магнитоэлектрическое взаимодействие в системе.²⁴ С этой целью были взяты ферроэлектрик BaTiO₃ со структурой перовскита и CoFe₂O₄ со структурой шпинели. В обоих случаях постоянная решетки составляла ~4(0.2) Å, за счет этого обеспечивались трехмерная эпитаксия и достаточные магнитоэлектрические взаимодействия. Наноструктура BaTiO₃–CoFe₂O₄ формировалась путем лазерного напыления на подложку BaTiO₃, находящуюся на электроде SrRuO₃. Исследования наноструктуры проводили, используя методы рассеяния рентгеновского излучения, атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Сканирование по углу рассеяния рентгеновских лучей показало высокую степень кристалличности ориентированной наноструктуры. Методом атомно-силовой микроскопии установлена почти периодическая структура, а с привлечением метода просвечивающей электронной микроскопии определена гексагональная форма колонн CoFe₂O₄ (диаметр 20–30 нм) в матрице BaTiO₃ (рис. 5). Найдены постоянные решетки BaTiO₃: $a = b = 3.99$, $c = 4.04$ Å и решетки CoFe₂O₄: $a = b = 8.38$, $c = 8.31$ Å. Нанокolonны CoFe₂O₄ сжаты на 0.8% из-за эпитаксиального несовпадения между решетками CoFe₂O₄ и BaTiO₃. Ферроэлектрические измерения показали гистерезис поляризуемости (рис. 6,а) с насыщением 23 мКл·см⁻² и значениями пьезоэлектрического смещения ~50 пм·В⁻¹ (для монокристалла BaTiO₃ эта величина составляет 130 пм·В⁻¹).

Данные о намагниченности, полученные на сверхпроводящих квантовых интерференционных устройствах, определяют намагниченность насыщения значением ~350 эме·см⁻³ и показывают сильную анизотропию между направлениями (001) и (100), которая составляет

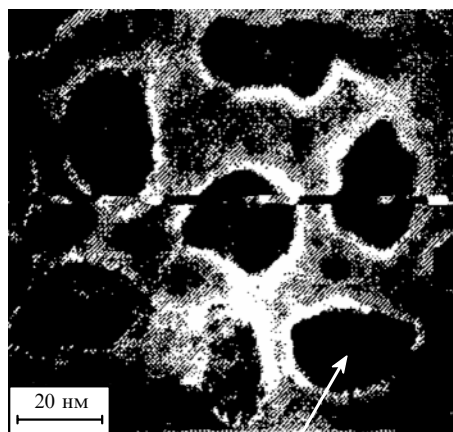


Рис. 5. Микрофотография нанокolonн CoFe₂O₄ (одна из колонн отмечена светлой стрелкой) в BaTiO₃, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа.²⁴

~3.5 Тл. Если сравнить это значение с расчетным (0.21 Тл),²⁴ то напрашивается вывод о сильном влиянии механического напряжения на нанокolonны CoFe₂O₄ в матрице BaTiO₃, возникающего из-за несоответствия параметров кристаллических решеток. Сжимающее напряжение на CoFe₂O₄ может вызывать магнитную анизотропию (вслед-

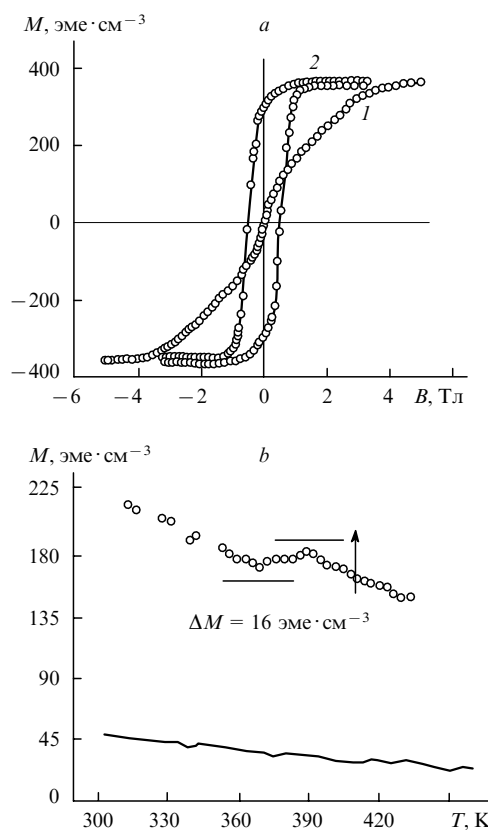


Рис. 6. Кривые намагниченности (M) для направлений перпендикулярно (1) и в плоскости (2) подложки CoFe₂O₄ (а) и температурная зависимость намагниченности при 100⁻² Тл для наноструктуры BaTiO₃–CoFe₂O₄ (нижняя кривая соответствует мультислойной геометрии эпитаксиальных слоев) (б).²⁴

ствии магнитострикции). Сжатие решетки CoFe_2O_4 можно описать зависимостью

$$\sigma_{001} = A\varepsilon_{001},$$

где напряжение вдоль направления (001) пропорционально атомному смещению, причем модуль упругости (модуль Юнга) $A = 141.6$ ГПа. Магнитоупругая энергия описывается уравнением

$$e = -\frac{3\lambda_{001}\sigma_{001}}{2},$$

где λ_{001} — константа магнитострикции CoFe_2O_4 , равная $\sim -350 \cdot 10^{-6}$ (см.²⁵). Значение магнитоупругой энергии составляет $5.95 \cdot 10^6$ эрг·см⁻³, а магнитной анизотропии — 3.4 Тл, что сравнимо с экспериментальными данными.

Температурная зависимость намагниченности наноструктуры $\text{BaTiO}_3\text{—CoFe}_2\text{O}_4$ (см. рис. 6, б) свидетельствует о сильном взаимодействии электрической и магнитной компонент. Это следует из уменьшения намагниченности вблизи температуры ферроэлектрического перехода (~ 290 К). При $T > T_C$ наноклонна CoFe_2O_4 сжата за счет решеточного несоответствия с BaTiO_3 . При $T < T_C$ вследствие тетрагонального искажения решетки BaTiO_3 это сжатие уменьшается. Из-за того что CoFe_2O_4 обладает отрицательной магнитострикцией, уменьшается магнитный момент единицы объема системы. Изменение намагниченности вблизи T_C можно оценить по формуле

$$\frac{\Delta M}{M} \approx \frac{QP^2 E(d\lambda/dM)}{M},$$

где Q — константа электрострикции, P — электрическая поляризация.²⁴

2. Устройства с использованием мультиферроиков

В мультиферроиках могут реализоваться как прямой (МЕ), так и обратный (ЕМ) магнитоэлектрические эффекты. Первый сопровождается изменением электрической поляризации (или напряжения) под действием магнитного поля; второй — изменением намагниченности под действием электрического поля (E). В свободных системах, в которых нет связи магнитной и электрической систем, прямой и обратный эффекты эквивалентны и имеют равные константы

$$\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_E = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_B,$$

где H — напряженность магнитного поля, μ_0 — магнитная проницаемость вакуума. Усиление ЕМ-эффекта по сравнению с МЕ-эффектом можно использовать в запоминающих устройствах, где запись информации происходит за счет изменения ферроэлектричества (сегнетоэлектричества), а быстрое и неразрушающее считывание — за счет изменения намагниченности. Лучшие результаты в этом направлении получены на мультиферроидных наноструктурах, которые включают нанопленки манганита, обеспечивающие магнитное взаимодействие, и ферроэлектрика, обеспечивающего механические напряжения эпитаксиальной поверхности.

Известно, что магнитное упорядочение весьма чувствительно к длинам связей и углам между ними (особенно в оксидах d-элементов). Весьма чувствительным материалом к изменению намагниченности являются манганиты $(\text{Ln}, \text{A})\text{MnO}_3$, где Ln — редкоземельный элемент; А — допи-

рующий элемент, например Ca, Mg, Sr. Для этих материалов наблюдались эффекты гигантского магнетосопротивления, возникающие под воздействием внешнего давления и эпитаксиальных напряжений.^{26, 27} Вторым компонентом для мультиферроика может служить пьезоэлектрик, например PbTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 и т.д.

Авторами работы²⁸ исследовано влияние эпитаксиальных напряжений на намагниченность и магнитоэлектрический эффект в наноструктуре $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMNT}$, где $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{PMNT} = \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$.

Эпитаксиальные пленки $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ толщиной 20–50 нм были выращены путем лазерного напыления на монокристаллическую поверхность пластины из PMNT.

Результаты исследования намагниченности и остаточной намагниченности пленки манганита на поверхности PMNT показали заметное увеличение намагниченности (до 25%) при 330 К и $E = 10$ кВ·см⁻¹. Остаточная намагниченность также может изменяться и контролироваться. Надо отметить, что гистерезис намагниченности наблюдался вплоть до максимальных значений электрических полей, в то время как для подложки-ферроэлектрика гистерезис механических напряжений наблюдался только до 2 кВ·см⁻¹. Это указывает на вероятное влияние магнитных доменов на магнитный гистерезис. Причины возрастания механического напряжения авторы связали с повышением T_C для манганитов вследствие пьезоэлектрического сжатия, а также с возможным влиянием изменения магнитной анизотропии.

Прямой контроль намагниченности наноструктуры с помощью изменения механического напряжения может иметь практический интерес для настройки или изменения намагниченности постоянных магнитов. Полученная для этих пленок константа взаимодействия $\alpha \approx 6 \cdot 10^{-8}$ С·м⁻¹ больше значений α для многих однофазных материалов.²⁹

Более интенсивные магнитоэлектрические взаимодействия наблюдали в эпитаксиальных пленках $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ толщиной 40 нм на поверхности пластин типичного ферроэлектрика BaTiO_3 толщиной 0.5 мм. Известно, что BaTiO_3 при комнатной температуре имеет тетрагональную элементарную ячейку с параметрами $a = b = 3.99$, $c = 4.03$ Å. При высоких температурах BaTiO_3 имеет кубическую структуру (С), которая не обладает ферроэлектричеством (сегнетоэлектричеством), но при охлаждении ниже $T_C = 410$ К переходит в тетрагональную фазу (Т), затем в орторомбическую (О) ниже 290 К и ромбоэдрическую (R) ниже 190 К. Оксид $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ имеет структуру типа перовскита с псевдокубической решеткой с параметром элементарной ячейки $a = 3.87$ Å. Массивный материал ферромагнитен ниже 365 К, причем T_C чувствительна к эпитаксиальным и граничным механическим напряжениям.³⁰

Методом лазерного напыления были получены пять образцов пленки.³¹

Результаты исследования температурной зависимости намагниченности представлены на рис. 7. Отчетливо выражено уменьшение (скачком) намагниченности в области фазового перехода $R \rightarrow O$. При дальнейшем нагревании образца происходит падение намагниченности вплоть до ее исчезновения вблизи точки Кюри. Данные измерения отчетливо показали влияние фазовых переходов в BaTiO_3 на намагниченность эпитаксиальной пленки $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. На рис. 8 представлены основные результаты для трех различных образцов. Эти данные были получены с помощью мониторинга магнитного отклика образца на приложенное напряжение между поверхностями пленки и подложки. С увеличением напряжения сначала намагниченность пленки



Рис. 7. Температурная зависимость намагниченности эпитаксиальной пленки $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ на подложке BaTiO_3 .³¹

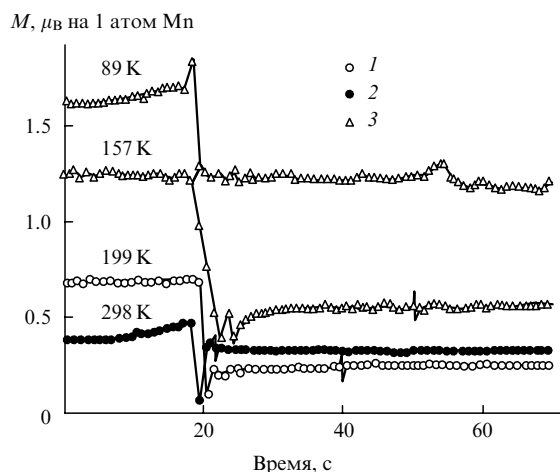


Рис. 8. Магнитное переключение под действием электрического поля при разных температурах.³¹ Время переключения — 20 с — подбиралось для электрического поля 4 (1), 10 (2) и 6 кВ (3). 1 — образец 3, 2 — образец 4, 3 — образец 5.

не изменяется. Замечательный результат работы³¹ — обнаружение значительного и постоянного скачка намагниченности при достижении некоторого порогового значения напряжения. При дальнейшем увеличении напряжения (или его «выключении») намагниченность также не меняется. Скорость изменения намагниченности лимитируется скоростью ферроэлектрического переключения на уровне 10^{-8} с, при временном разрешении прибора ~ 1 с реальное время установления переключения (см. рис. 8) определяется особенностями измерительной установки. Константа взаимодействия $\alpha = 2.3 \cdot 10^{-7} \text{ C} \cdot \text{м}^{-1}$ достигла в этой наносистеме рекордно большого значения, что связано с переходами между фазами $\text{R} \rightarrow \text{O}$ в ферроэлектрике и увеличением подвижности границ его поляризационных доменов, а также со спонтанной намагниченностью $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. Вблизи комнатной температуры и в случае перехода $\text{O} \rightarrow \text{T}$ значение α составило $2.3 \cdot 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{м}^{-1}$, что приближается к литературным данным (см., например,³²).

Магнитная информация может быть стерта под действием на исследуемый образец магнитного поля 8 Тл при 470 К; в таких условиях BaTiO_3 имеет кубическую структуру.

III. Спинтроники

К спинтроникам относятся материалы, в которых электрический ток зависит от спина атома, нанокластера или домена при действии магнитных или электрических полей. В 1988 г. при исследовании спинтроников был открыт эффект гигантского магнетосопротивления в металлических мультислоях,³³ сопровождавшийся значительным (несколько десятков процентов) уменьшением электрического сопротивления при действии на образец внешнего магнитного поля. С тех пор эта область материаловедения стала интенсивно развиваться.[†] В литературе можно встретить различные названия данного эффекта, например гигантское магнетосопротивление, колоссальное магнетосопротивление. Однако ввиду широкого разброса значений изменения сопротивления под действием магнитного поля целесообразно использовать термин «магнитное сопротивление». Прежде чем перейти к обсуждению спинтроников и устройств на их основе, необходимо рассмотреть системы и вещества, для которых наблюдается явление магнетосопротивления, и механизмы возникновения этого явления.

1. Магнетосопротивление

Эффект магнетосопротивления (МС) состоит в значительном уменьшении электрического сопротивления наноматериала под влиянием внешнего магнитного поля (до 1000%); в тех же условиях сопротивление массивных образцов изменяется незначительно (например, сопротивление пермаллоя 80% Ni + 20% Fe возрастает в магнитном поле на 3%). Эффект МС наблюдался при изучении магнитных свойств различных металлических и оксидных наносистем, причем механизмы возникновения МС у нанокристаллических металлов и оксидов металлов различны.

Нанокластерные металлические материалы, проявляющие эффект МС, получают путем растворения нанокластеров одного металла, например Fe или Co, в матрице другого, обладающего хорошей электропроводностью, например Cu или Ag, причем компоненты создаваемого материала должны плохо растворяться друг в друге. В наносистеме, состоящей из проводящей металлической матрицы и инкорпорированных в нее магнитных кластеров, происходит рассеяние электронов проводимости металлической матрицы на магнитных моментах кластеров. Такие кластеры достаточно малы и могут обладать суперпарамагнитными свойствами. Однако для электронов проводимости, движущихся со скоростью Ферми, магнитные моменты кластеров «заблокированы», поскольку время измерения намагниченности (~ 100 с) намного превышает время прохождения электронов через образец ($\sim 10^{-9}$ с). Даже для температур, при которых отсутствует остаточная намагниченность или остаточный магнитный момент, наблюдается эффект МС. Отмечено, что электронная структура металлической матрицы заметно не влияет на свойства магнитных кластеров.³⁴

[†] В 1998 г. фирма IBM стала выпускать устройства, работа которых основана на данном эффекте.

Электроны в металлах рассеиваются на магнитных моментах кластеров прежде, чем изменят направление спина, но относительная ориентация магнитных моментов кластеров влияет на скорость рассеяния и, соответственно, на электропроводность: при изменении направления магнитных моментов кластеров под действием внешнего магнитного поля они начинают взаимодействовать с электронами проводимости, что приводит к изменению электропроводности. Величина и само существование МС определяются соотношением между длиной свободного пробега электрона и расстоянием между соседними магнитными кластерами, которое зависит от концентрации нанокластеров в матрице. При низкой концентрации металла в матрице и, соответственно, большой длине свободного пробега электрона он претерпевает многочисленные акты рассеяния прежде, чем начнет взаимодействие с магнитным кластером. В этом случае направление магнитного момента кластера не влияет на электронное рассеяние и эффект МС отсутствует. При большой концентрации кластеров они взаимодействуют друг с другом и участвуют в перколяционных процессах, что также приводит к исчезновению МС. Для наносистемы Co-Ag эффект МС проявляется при изменении концентрации кобальта от 15 до 40%.³⁴ Максимальный эффект наблюдался при концентрации кобальта $\sim 20\%$, что связывается с оптимальным размером кластеров кобальта в матрице серебра. С понижением температуры этот эффект возрастает.

Представляет интерес зависимость магнетосопротивления от величины магнитного поля, нормированной на намагниченность насыщения МС,

$$|MR| = \left| \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \right| \approx \left(\frac{M}{M_s} \right)^2, \quad (1)$$

где ρ_B — сопротивление пленки при наличии магнитного поля, ρ_0 — сопротивление пленки в отсутствие магнитного поля, M_s — намагниченность насыщения. В наносистеме с эффектом МС каждый магнитный кластер участвует в электронном рассеянии, зависящем от направления спина, поэтому на этот эффект должны влиять межкластерные взаимодействия. Экспериментально определяется суммарное значение магнетосопротивления, обусловленное общим изменением намагниченности.³⁴ Однако распределение кластеров по размерам и межкластерные взаимодействия приводят к изменению зависимости (1).

Эффект МС можно рассмотреть, используя модели двух электрических токов. Согласно этой модели, в разориентированной наносистеме рассеяние электрона на магнитном моменте кластера эквивалентно в двух направлениях (например, вверх и вниз). В упорядоченной под действием внешнего магнитного поля наносистеме вдоль одного из направлений, а именно по оси поля, сопротивление меньше, чем вдоль другого, это приводит к уменьшению суммарного сопротивления.

Уменьшение МС ($\Delta\rho$) коррелирует с увеличением размера кластера (d)

$$\Delta\rho \sim \frac{1}{d}.$$

Этот факт показывает, что МС определяется отношением поверхности магнитных кластеров и площади межфазных границ к их объему и свидетельствует о том, что спин-зависимое рассеяние электронов происходит именно на межфазных границах между кластерами и матрицей.

Еще более значительный эффект МС наблюдается в манганитах со структурой перовскита. Это керамические материалы, к которым могут быть применены кластерные модели, предложенные для предыдущих наносистем. В качестве примера рассмотрим эффект МС в пленках $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ на подложке LaAlO_3 .³⁵ Пленки толщиной 100–200 нм были получены с помощью лазерного эпитаксиального напыления компонентов системы La-Ca-Mn-O на подложку и нагрева в атмосфере кислорода. Измерения магнетосопротивления были проведены в пленках толщиной 100 нм в магнитном поле до 6 Тл, направленном в основном параллельно направлению электрического тока (экспериментально показано, что эффект МС не зависит от направления магнитного поля).

Результаты исследований относительного изменения электросопротивления под действием магнитного поля и изменения намагниченности образца в поле 6 Тл представлены на рис. 9. Наибольший эффект МС наблюдается при $B = 4-6$ Тл и $T \approx 190$ К, т.е. вблизи перехода в металлическое состояние. В то же время анализ зависимости магнитного момента манганита показал, что магнитный фазовый переход в интервале температур 190–220 К отсутствует, а намагниченность плавно уменьшается от максимального значения намагниченности насыщения (~ 300 эме·см⁻³) до 100 эме·см⁻³. Следовательно, основное влияние на возникновение МС оказывает фазовый переход полупроводник–металл, а не магнитный фазовый переход.

Величина МС чувствительна к температуре отжига и концентрации кислорода. Так, измерения МС пленки, приготовленной при 640°C, дали размытый пик с максимумом $|MR| = 500\%$ при 100 К, для пленки, отожженной при 700°C в атмосфере кислорода в течение получаса, наблюдался пик $|MR| = 1400\%$ при ~ 200 К; при дальнейшем повышении температуры отжига до 900°C максимум $|MR|$ смещался в область 280°C.

Механизм возникновения МС в керамике, по-видимому, иной, чем в металлах. При исследовании МС эффективным оказалось применение мёссбауэровской спектроскопии. Были исследованы манганиты типа $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_3$, в кото-

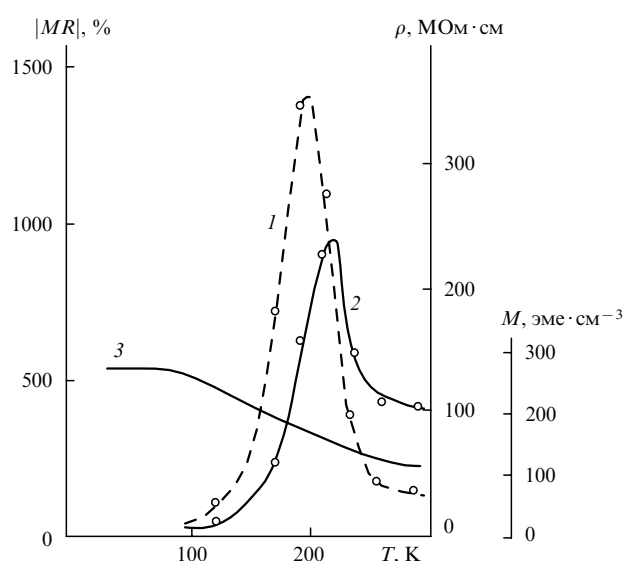


Рис. 9. Температурные зависимости MR (1), ρ (2) и M (3) керамики $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$.³⁵

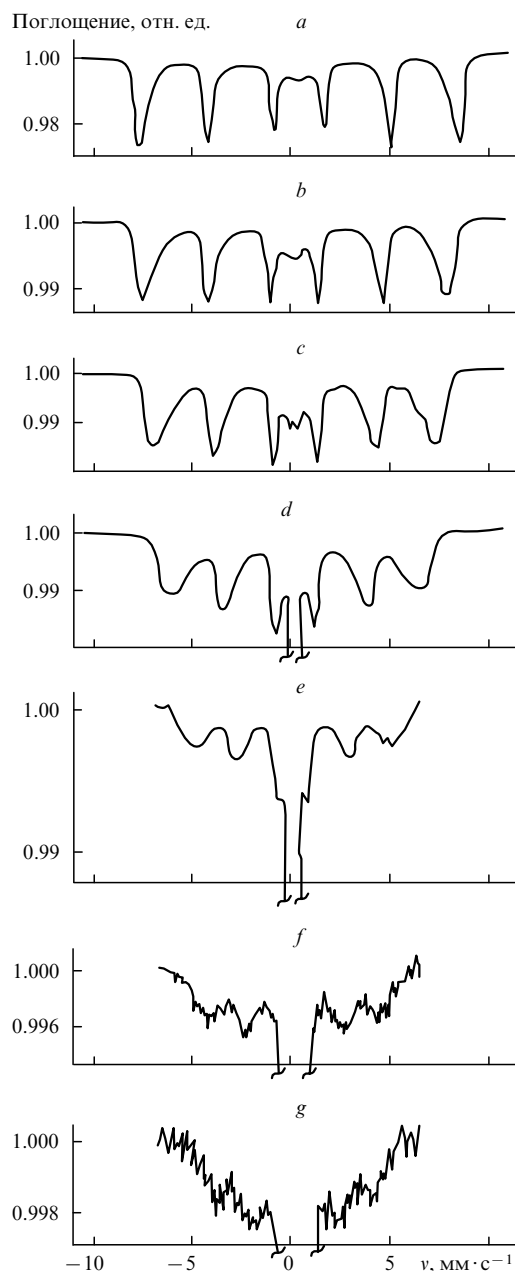


Рис. 10. Мёссбауэровские спектры керамического образца $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ при температурах 78 (a), 100 (b), 120 (c), 150 (d), 185 (e), 200 (f), 210 K (g).³⁶ Здесь и на других мёссбауэровских спектрах v — скорость источника излучения относительно поглотителя.

рых атомы марганца частично замещены атомами железа.³⁶ Мёссбауэровские спектры манганита $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, полученного спеканием оксидов и солей металлов при разных температурах, представлены на рис. 10.

Характерно, что в области МС происходит разделение спектра на парамагнитный (суперпарамагнитный) центральный дублет и магнитную сверхтонкую структуру (СТС). Уширение линий при повышении температуры от 150 до 200°C свидетельствует о релаксационном поведении магнитного момента, подобном суперпарамагнетизму у кластерных наносистем. Это, на первый взгляд, не связано с керамиче-

ским состоянием образца, состоящего из крупных зерен, полученных после высокотемпературного спекания исходных компонентов. Данные по неупругому рассеянию нейтронов свидетельствуют о том, что при низких температурах в спектрах появляется компонента, которая начинает доминировать при подходе к точке перехода керамики из ферромагнитного (металлического) в парамагнитное (полупроводниковое) состояние ($T_C = 250$ K).³⁷

Учитывая этот результат, можно предположить, что МС в области перехода керамики из полупроводникового в металлическое состояние возникает за счет появления флуктуирующих областей нанометрового размера, характеризующихся ферромагнитным упорядочением. Размер таких областей увеличивается с понижением температуры. Увеличение области перехода керамики из полупроводникового в металлическое состояние сопровождается возрастанием времени суперпарамагнитной релаксации и конечным переходом в магнитоупорядоченное ферромагнитное состояние. Температурный интервал, в котором происходит такой магнитный переход, растянут на десятки градусов, но именно в нем за счет изменений времени релаксации магнитного момента, расстояний между флуктуирующими кластерами и их размеров изменяется рассеяние электронов проводимости и возникает эффект МС. Это можно объяснить тем, что при температурах ниже температуры фазового перехода ферромагнитные наноблоки не формируются, а при высоких температурах отсутствует металлическая проводимость.

2. Фазовое разделение в манганитах

Управление электрической проводимостью спинтроники возможно не только с помощью магнитного, но и электрического поля. В качестве примера такого материала рассмотрим манганиты.³⁸

Так, соединения типа $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где А — ионы, например, щелочноземельных элементов, характеризуются фазовой диаграммой, которая отражает три состояния (ферромагнитное металлическое, антиферромагнитное полупроводниковое (или диэлектрическое) и парамагнитное полупроводниковое), а также включает области (в зависимости от природы и содержания щелочноземельного металла). Поскольку ион Mn^{3+} является ян-теллеровским, то искажение кислородного октаэдра, окружающего этот ион, приводит к сильному взаимодействию электронной системы с кристаллической решеткой. Электронные и магнитные свойства данного манганита тесно связаны с электронным переносом 3d-электронов от Mn^{3+} к $\text{Mn}^{(3+/4+)}$ через 2p-электроны атома кислорода. Изменения углов и длин связей приводят к значительным изменениям интеграла обменного взаимодействия (J)

$$J \approx \frac{\cos(\theta/2) \cos \psi}{d^{5/2}}, \quad (2)$$

где θ — угол между ориентациями спинов, ψ — угол ковалентной связи, d — длина связи.

Следовательно, эффекты искажения кристаллической решетки и напряжения играют значительную роль в определении свойств вещества: они вызывают фазовые переходы, определяющие магнитные и электрические свойства манганитов; в частности, они могут зависеть от толщины пленки и температуры.³⁹

Теоретические модели (см., например, работу⁴⁰) предсказывают сосуществование фаз с различными электронными

плотностями и структурными искажениями. При образовании отдельных фаз снимаются механические напряжения. Размеры фаз в случае манганитов могут меняться от 1 до 10^3 нм. Фазовое разделение рассматривают как общее явление в сложных оксидах и объясняют им многие свойства этих соединений.

Наблюдение разделения магнитной проводящей и зарядовой непроводящей фаз возможно вблизи точки перехода с помощью, например, сканирующего туннельного электронного микроскопа.⁴¹ Однако возможности наблюдения часто определяются способом получения образца и методологией исследования.⁴²

Используя методы магнитно-силовой микроскопии, также можно наблюдать разделение на фазы, причем магнитная фаза пленки $(\text{La,Pr,Ca})\text{MnO}_3$ меняется с изменением температуры.⁴³ Для монокристаллического образца было обнаружено разделение магнитной проводящей и поляризованной непроводящей фаз.⁴⁴ Кроме того, была отмечена корреляция между изменениями магнитной фазы и двойниковыми границами, обусловленная влиянием кристаллической структуры на магнитные свойства.

Существование отдельных фаз в манганитах открывает возможности для создания электрической или магнитной памяти.⁴⁵ Воздействие слабых магнитных полей приводит к значительным изменениям фазового разделения, при малых временах воздействия происходят резкие переключения.

3. Устройства на основе спинтроников

Тонкие пленки манганитов используют в различных устройствах, например для хранения информации, в магнитных сенсорах, транзисторах и т.д.⁴⁶ В одном из первых устройств такого типа применяли тонкие пленки манганита, обеспечивающие магнитные квантовые переходы.⁴⁷ был использован изолированный слой между двумя манганитовыми электродами, магнетотранспортные свойства которого изменялись в зависимости от направления магнитных моментов электродов. Причем эффекты магнетосопротивления должны проявляться при малых внешних магнитных полях. Это достигается за счет применения структуры, в которой обменные взаимодействия между спаренными манганитовыми электродами разрываются под действием слабого магнитного поля, сравнимого с коэрцитивной силой материала. Электрическая проводимость, обусловленная электронами с определенным направлением спина, будет зависеть от взаимной ориентации электродов.

На основе слоев $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) или $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) с тонкой прослойкой из SrTiO_3 (STO) получена трехслойная наноструктура в виде колонки. Пленки были нанесены методом лазерного напыления. Наноконструкция состояла из базового слоя LCMO (или LSMO) толщиной ~ 60 нм, верхнего слоя LCMO (или LSMO) толщиной ~ 40 нм, разделенных слоем STO толщиной ~ 5 нм. Измерения магнитных свойств таких композиций показали максимальную коэрцитивную силу (~ 0.03 Тл) при низких температурах.

По результатам измерения МС установлена его зависимость от магнитного поля с уменьшением температуры, начиная с ~ 200 К. При 4.2 К наблюдалось удвоение величины МС. Такой эффект — следствие зависящего от спина переноса электронов через барьерный слой STO. Проводимость через STO зависит от относительного расположения доменов внутри слоев LSMO. Изменение доменной конфигурации одного электрода по отношению к другому приводит к

суммарному изменению проводимости. Интервал значений магнитных полей, который вызывает переключения, составляет порядка 10^{-2} Тл.

Дальнейшее увеличение МС возможно за счет подбора и совершенствования качества пограничных слоев и уменьшения переноса заряда между слоями. В работе⁴⁸ приведены данные о возрастании туннельного магнетосопротивления (ТМС) на 50% для наноструктуры LSMO/STO/LSMO, на 170% для наноструктуры LSMO/LMO/STO/LMO/LSMO, где LMO = LaMnO_3 и на 230% для LSMO/LAO/LSMO, где LAO = LaAlO_3 (рис. 11).

Туннельное магнетосопротивление — ключевое понятие в исследованиях, посвященных созданию элементов записи, магнитных сенсоров и программируемых логических элементов в электронных устройствах.^{49–51} Туннельное магнетосопротивление (R) можно определить как отношение

$$R = \frac{R_{\text{ap}} - R_{\text{p}}}{R_{\text{p}}},$$

где R_{p} и R_{ap} — туннельное сопротивление при направлении намагниченности базового и верхнего электродов соответственно параллельно и антипараллельно друг другу. Теоретические модели предсказывают высокие значения ТМС для наноструктуры Fe/MgO/Fe.⁵² Высокая вероятность туннелирования обеспечивается когерентными электронными волновыми функциями, симметричными относительно нормали к

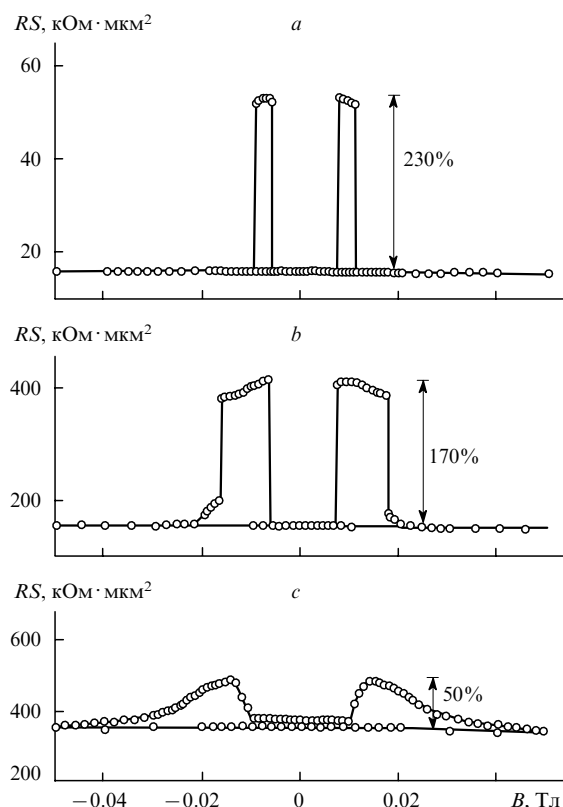


Рис. 11. Полевые зависимости туннельного магнетосопротивления наноструктур LSMO/STO/LSMO (a), LSMO/LMO/STO/LMO/LSMO (b), LSMO/LAO/LSMO (c) при 10 К.⁴⁸ S — площадь наноструктуры.

промежуточному барьеру и сохраняющимися в процессе туннельного перехода.

В работе⁵³ приведены данные по исследованию ТМС эпитаксиальной наносистемы Fe/MgO/Fe, в которой толщину барьера MgO меняли от 1.2 до 3.2 нм (использовали метод молекулярных пучков для нанесения эпитаксиальных пленок). Магнетосопротивление при напряжении 1300 мВ было измерено при температурах 20 и 293 К. Измерения при комнатной температуре показали величину ТМС ~180%, что, безусловно, является достижением.

Анализ зависимости RS от толщины пленки позволяет судить о механизме этого эффекта. Согласно данным работы⁵⁴, ТМС должно возрастать с увеличением толщины барьерного слоя MgO в связи с меньшим отклонением вектора распространения электронов от нормали к барьеру и с меньшим рассеянием электронов. В эксперименте параметр MR возрастает и осциллирует с периодом 0.3 нм (рис. 12). Эти осцилляции не являются следствием эпитаксиального наслаивания MgO, поскольку монослой MgO составляет 0.22 нм. Возможно, когерентное туннелирование через барьер MgO обусловлено интерференцией двух электронных состояний атома железа с соответствующими основными векторами.

Рассмотренный процесс спин-поляризованного туннелирования, обеспечивающий квантово-механическую корреляцию между волновыми функциями двух электродов, может стать новым «инструментом», который найдет применение в исследовании в области создания устройств на основе спинтроники.

При создании туннельных наноструктур в качестве барьерных материалов между слоями манганитов используют и органические вещества. При этом толщина барьерного слоя может быть намного больше, чем в случае неорганических оксидов. Считается, что атомы углерода характеризуются слабым спин-орбитальным взаимодействием, за счет этого обеспечивается сохранение поляризации спинов электронов в процессе туннелирования и тем самым первоначальной магнитной информации. Так, субмикромет-

ровые слои 8-гидроксидолилоалюминия (Alq_3) между электродами $(La,Sr)MnO_3$ и Co показали в низких магнитных полях величину ТМС, равную ~30%.

Естественно, возникает задача испытать в роли туннельного барьера углеродные нанотрубки, в которых можно регулировать электропроводность — от электропроводности полупроводника до металла. Такая наноструктура, включающая электроды $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, соединенные многостенной углеродной нанотрубкой диаметром 20 нм и длиной более микрометра, была синтезирована и успешно испытана.⁵⁵ Замечательный результат состоит в том, что на таком большом расстоянии сохраняется магнитная поляризация спинов при туннелировании, и величина ТМС составляет 61%. На рис. 13 приведены зависимости MR и электрического сопротивления при 5 К и разных значениях и направлениях магнитных полей на электродах. Такие зависимости используют при создании новых устройств на основе спинтроники, например спиновых транзисторов с управлением по нанотрубке.

Мультиферроики и спинтроники могут быть совмещены в едином материале и едином устройстве.⁵⁶ Тонкие эпитаксиальные пленки $La_{0.1}Bi_{0.9}MnO_3$ (LBMO) толщиной до 2 нм, нанесенные на $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ (LSMO), сохраняли как ферромагнитные, так и ферроэлектрические свойства. Это позволило использовать их в качестве туннельного барьера в системах с магнитными туннельными переходами при воздействии на эти переходы электрических полей. Такие системы можно назвать спиновым фильтром, в котором высота барьера зависит от направления спина электрона, поскольку нижний уровень зоны проводимости расщеплен вследствие обменного взаимодействия. Это позволяет создавать спин-поляризованный ток, который обладает большой чувствительностью к ТМС, если один из электродов ферромагнитен. На рис. 14 представлены схемы туннельных потенциальных барьеров и туннельного электронного тока для ферромагнитного и ферроэлектрического барьеров в нано-

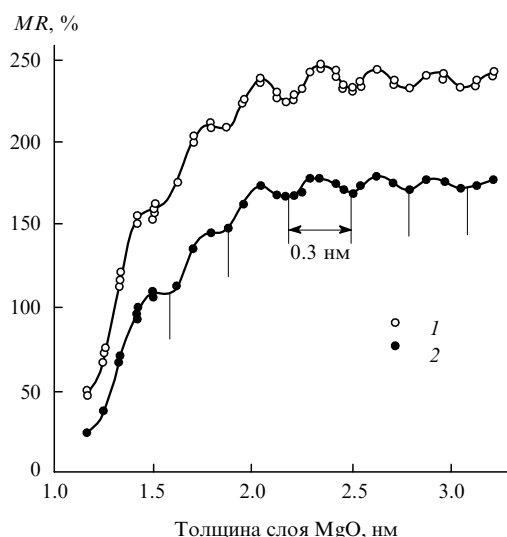


Рис. 12. Зависимости MR при $T = 293$ (1) и 20 К (2) от толщины слоя MgO.⁵³

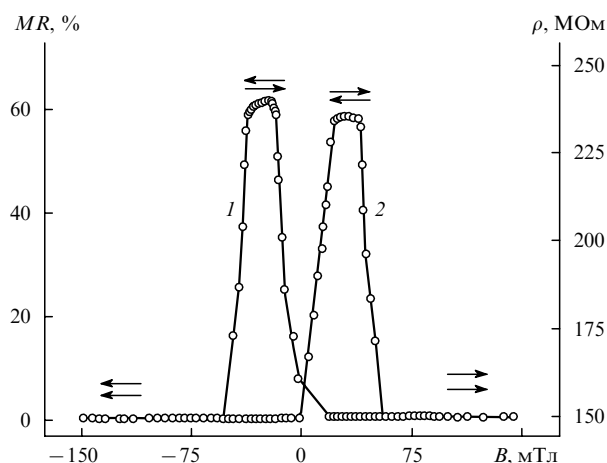


Рис. 13. Значения MR и электрического сопротивления в зависимости от магнитного поля для наноструктуры, состоящей из двух (1, 2) электродов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, соединенных углеродной нанотрубкой, при 5 К.⁵⁵

Стрелками указаны направления ориентации электродов относительно направления магнитного поля.

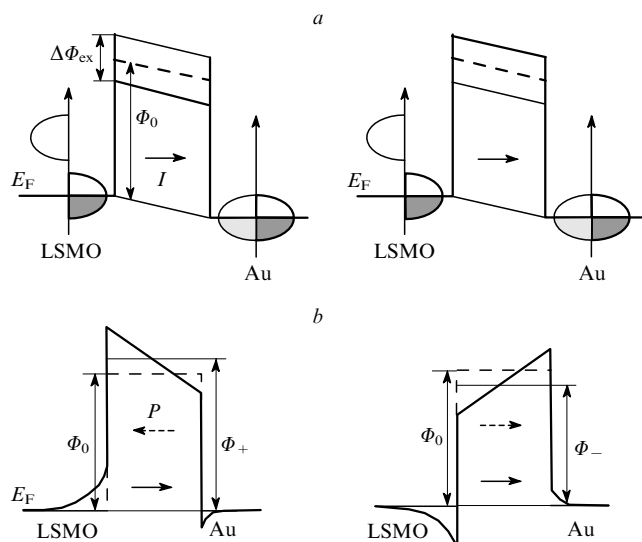


Рис. 14. Схематическое изображение туннельного переноса электронов через потенциальный барьер между слоями LSMO/LBMO/Au в случае воздействия магнитным (а) и электрическим (b) полем.

Показаны заселенности зон проводимости слоев золота и положение уровня Ферми (E_F). Для LSMO характерно состояние полуметалла со спином, направленным вверх (см. текст).

структуре LBMO/LSMO/Au, (рис. 14,а), где Φ_0 — высота барьера в отсутствие ферромагнетизма, $\Delta\Phi_{ex}$ — энергия обменного взаимодействия, электроны со спином вверх от LSMO имеют меньший потенциальный барьер ($\Phi_0 - \Delta\Phi_{ex}/2$), большую плотность тока (I) и меньшее сопротивление. В случае антипараллельного расположения спинов барьер возрастает до $(\Phi_0 + \Delta\Phi_{ex}/2)$ и плотность тока уменьшается. Туннельный ток модулируется вследствие ферроэлектрической поляризации барьера LBMO (рис. 14,б), Φ_0 — высота барьера в отсутствие поляризации, Φ_+ и Φ_- — высоты барьера в зависимости от направления поляризации P . Таким образом, данный переход определяет четыре состояния наноструктуры, четыре величины тока и электрического сопротивления этого устройства.

Для исследования мультиферроидного характера спинтроники использовали туннельные пленки LBMO толщиной от 2 до 40 нм, в качестве подложки и нижнего электрода — пленки LSMO толщиной 30 нм — и слой Au в качестве верхнего электрода. На рис. 15 показаны четыре состояния наноструктуры LSMO/LBMO/Au в зависимости от направления намагниченности барьера (штриховые стрелки) и направления поляризации (сплошные стрелки), а также данные о ТМС наноструктуры LSMO/LBMO(2 нм)/Au при 4 К под действием дополнительного (внешнего) электрического напряжения $+2$ В и -2 В. Электроны входят через верхний золотой электрод и поляризуются по спину, проходя через диэлектрический барьер LBMO. В качестве анализатора используется ферромагнитный LSMO, который в зависимости от направления спина может обеспечить два значения сопротивления. Однако в отличие от обычного спинтроники здесь спиновый барьер мультиферроидный, вследствие этого возникает зависимость сопротивления еще и от поляризации электрического поля ($+2$ В или -2 В).

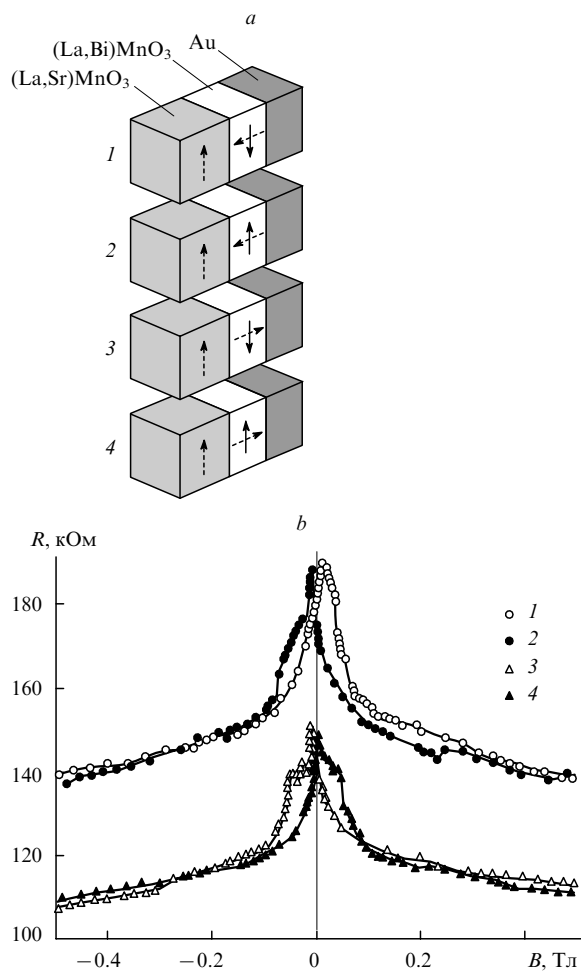


Рис. 15. Схема устройства на основе наноструктуры LSMO/LBMO/Au (а) и зависимости ее электросопротивления при 4 К при антипараллельном (1, 3) и параллельном (2, 4) направлениях спинов барьера и анализатора, а также различных направлениях электрической поляризации барьера (b).⁵⁶

IV. Пьезоэлектрики

Пьезоэлектрики — материалы, в которых электрическая поляризация кристалла связана с его механическими искажениями простым соотношением

$$P = d\sigma,$$

где d — пьезоконстанта, σ — механическое напряжение. При наличии зарядовой поляризации предполагается, что пьезоэлектрики представляют собой изоляторы, которыми могут быть например, оксиды, керамика и т.д. с кристаллической симметрией, отличной от кубической. Величина d возрастает на два порядка при переходе от пьезокристаллов из обычного кварца к пьезокристаллам из титаната бария и титаната циркония. Создаваемые под действием электрического поля механические напряжения приводят к удлинению или сжатию (на Δl) образца, относительное удлинение может достигать 10^{-2} . Таким образом, существуют два типа явлений: под воздействием искажений и механических напряжений в мате-

риале может изменяться электрическое поле; под влиянием внешнего электрического поля в материале могут возникать механические напряжения и атомные смещения. В наноструктурированных материалах исчезают искажения кристаллической решетки и, как следствие, исчезает пьезоэлектричество.⁵⁷ Эти явления характерны в основном для трехмерных наноматериалов.⁵⁸

Ниже рассмотрены свойства некоторых нанопьезоэлектриков в виде нанопроволок и нанопластин, в которых механические искажения вызывают сильную электрическую поляризацию и генерирование ЭДС.

1. Нанопьезоэлектрики

К пьезоэлектрикам относятся изоляторы и полупроводники, в которых проявляется ярко выраженная электрическая поляризация. Наиболее широко распространены оксидные и халькогенидные наноматериалы в виде нанопроволок и наноремней.⁵⁹ Нанопроволоки используют в оптике, оптоэлектронике и пьезоэлектронике.

Среди полупроводниковых оксидов выделяется ZnO — уникальный материал, который используется и в оптике, и в электронике. Он может применяться как пьезоэлектрик, а также служить материалом для пьезомеханических преобразователей. Кроме того, следует подчеркнуть свойства ZnO как биосовместимого и биоразлагаемого материала, что важно при его использовании для биологических целей.⁶⁰

На примере нанопроволок ZnO рассмотрим пьезоэлектрические свойства, которые проявляются под влиянием механических искажений. Нанопроволоки ZnO были выращены на твердотельных или полимерных субстратах с использованием Au либо Sn в качестве катализаторов.^{61, 62} В результате удалось создать гексагонально организованные структуры нанопроволок, параллельных друг другу и перпендикулярных поверхности субстрата.

Исследование пьезоэлектрических свойств нанопроволок ZnO осуществляется с помощью атомно-силового микроскопа. При этом изучаются в основном два пьезоэлектрических свойства — возникновение электрической поляризации, сопровождающейся генерированием электрического напряжения и электрического тока, и регулирование величины этого тока. На основе таких нанопроволок можно создавать беспроводные наноустройства — генераторы тока, диоды и полевые транзисторы. Подобные устройства могут быть использованы *in situ* в режиме реального времени для биомедицинского мониторинга без применения батареи питания. К примеру, биологический объект может быть источником различного рода локальной энергии — механической, колебательной, химической и гидравлической, — и ее преобразование в электрическую энергию представляет собой актуальную задачу.^{63, 64}

В исследованиях пьезоэффектов с помощью атомно-силового микроскопа применяли кантилеверы с окончаниями из кремния с нанесенной на его поверхность платиной.⁵⁸ Контакт кантилевера с нанопроволокой ZnO происходил под действием постоянной силы ~ 5 нН. Во время исследования окончание кантилевера сканировало поверхность подложки, в том числе до верхнего края нанопроволок, сам же кантилевер через сопротивление был заземлен. Во время сканирования на подложке генерировались пики отрицательного напряжения до -6.5 мВ. Принципы генерирования электричества с помощью нанопроволок

понятны из рассмотрения рис. 16. В основе явления лежит сочетание пьезоэлектрических и полупроводниковых свойств наноматериала.⁶⁵

Вследствие пьезоэлектрического эффекта создается электрический потенциал после упругой деформации нанопроволоки, полупроводниковые же свойства необходимы для разделения зарядов и затем снятия электрического напряжения через выпрямляющий барьер на границе металл–полупроводник (барьер Шоттки). Уникальная электропроводность ZnO обеспечивает достаточную для наблюдения величину тока. При отклонении вертикально расположенной нанопроволоки ZnO (рис. 16,а) под действием кончика кантилевера атомно-силового микроскопа создается поле механических напряжений: наружная поверхность растягивается (положительное напряжение δ), а внутренняя поверхность сжимается (отрицательное напряжение $-\delta$) (рис. 16,б) Электрическое поле E_z вдоль нанопроволоки в направлении оси z создается за счет пьезоэлектрического эффекта, согласно уравнению

$$E_z = \frac{\delta_z}{d},$$

где d — пьезоэлектрический коэффициент вдоль оси z , которая обычно соответствует оси c кристаллической решетки ZnO. Направление пьезоэлектрического поля параллельно оси z на внешней поверхности проволоки и антипараллельно — на внутренней (рис. 16,с). По вершине нанопроволоки электрический потенциал изменяется от V_s^- (отрицательного) на сжатой стороне до V_s^+ (положительного) на растянутой стороне (рис. 16,д). Величина электрического потенциала⁶⁵

$$V_s^\pm = \pm \frac{3ty_{\max}}{4ld}$$

определяется соотношением толщины (t) и длины нанопроволоки l (рис. 16,а) и ее максимальным отклонением ($y_{\max}$).

Изменения напряжений, электрических полей и электрических потенциалов (рис. 16,б–д) получены в компьютерном эксперименте.⁵⁸ Необходимо отметить, что оба напряжения (V_s^+ и V_s^-) возникают вследствие пьезоэлектрического эффекта. Электрический потенциал создается за счет смещения катиона Zn^{2+} относительно анионов O^{2-} при механическом воздействии на структуру. Заряды не могут свободно двигаться или рекомбинировать без снятия напряжения. Разность потенциалов будет сохраняться до тех пор, пока сохраняется деформация и не вносятся дополнительных зарядов из металла.

Процесс разрядки показан на рис. 16,е,ф. Проводящее окончание кантилевера, изгибающее нанопроволоку ZnO, первоначально касается поверхности ее растянутой части с потенциалом V_s^+ (рис. 16,е). Платиновое окончание кантилевера имеет потенциал $V_m = 0$, тогда

$$V = V_m - V_s^+ < 0.$$

Поскольку полупроводниковые нанопроволоки ZnO обладают проводимостью n -типа, на контакте Pt (металл)–ZnO (полупроводник) образуется барьер Шоттки. В данном случае система представляет собой диод с обратным напряже-

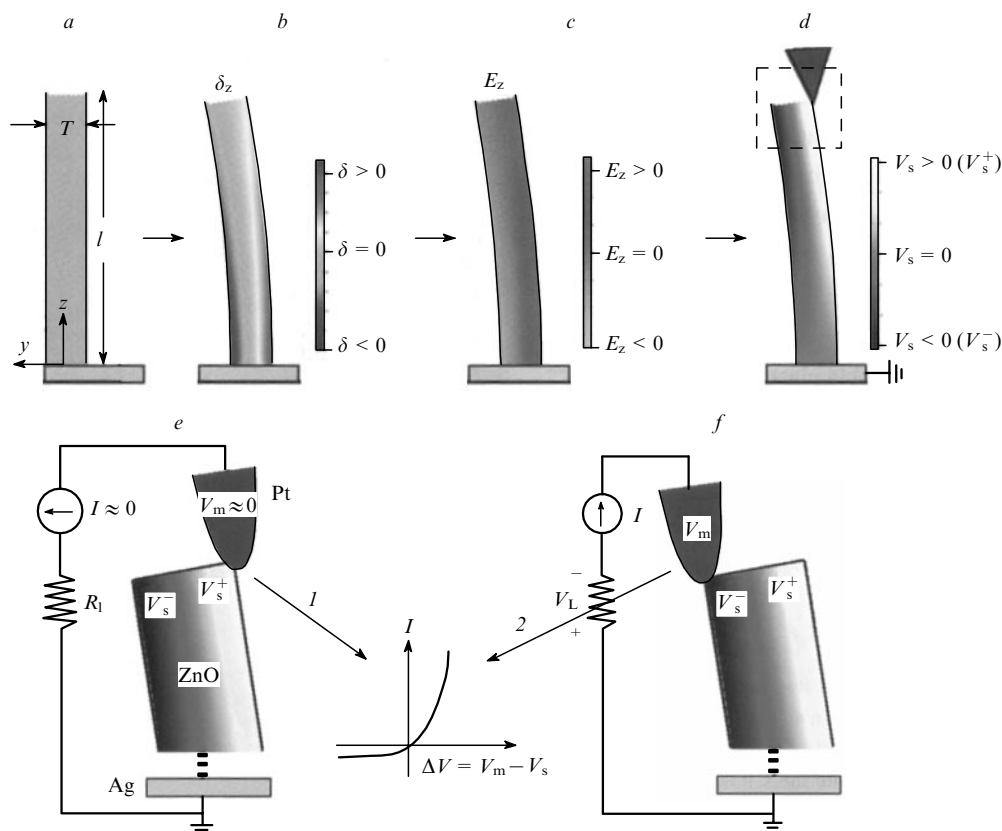


Рис. 16. Схема генерирования электрической энергии в нанопроволоке из ZnO (a), продольное напряжение δ_z и распределение полей напряжения после изгиба нанопроволоки под действием кантилевера атомно-силового микроскопа (b), соответствующее распределение продольного электрического поля E_z , демонстрирующее пьезоэлектрический эффект (c), распределение электрического потенциала в нанопроволоке (d) (пунктиром показаны участки на рис. e и f).

График — вольтамперная характеристика диода, образуемого барьером металл/проводник при обратном (e) и прямом (f) направлениях электрического тока.

нием и пропускает весьма малый ток. Когда же окончание кантилевера взаимодействует со сжатой частью нанопроволоки (рис. 16, f), контакт Pt–ZnO положительно заряжен, так как

$$\Delta V = V_m - V_s^- > 0,$$

и действует в проводящем направлении: вследствие движения электронов из полупроводниковой нанотрубки в металлическое окончание кантилевера резко увеличивается электрический ток.

Принципы возникновения зарядов и электрического тока лежат в основе нанопьезотроники.⁵⁸ Используя подобную нанотехнологию, можно преобразовывать различные виды энергии (например, энергию движения тела; колебаний акустических или ультразвуковых волн; гидравлическую энергию, например движения жидкости, в частности, крови; сжатия кровеносных сосудов, растяжения мускулов и т.д.) в электрическую энергию, которой достаточно для работы наноустройств. Нанопьезотроники могут найти также применение в беспроводных устройствах, осуществляющих свою работу за счет преобразования энергии окружающей среды. Более мощные генераторы могут быть созданы на основе организованных (типа коврового покрытия) наноструктур из нанопроволок ZnO на различных металлических, пластиковых, керамических подложках.

2. Устройства на основе пьезоэлектриков

а. Пьезорегулируемый диод

Появление пьезоэлектричества при механическом изгибе нанопроволоки ZnO позволяет создать диод с регулируемым запиорным напряжением. С помощью двух манипуляторов можно исследовать электротранспортные свойства одиночной нанопроволоки. Одно окончание манипулятора соединено с нанопроволокой постоянно, в то время как другое позволяет ее отклонять. Когда одно окончание манипулятора только касается нанопроволоки, наблюдается обычная для проводника вольтамперная характеристика. С началом изгиба нанотрубки при отрицательных напряжениях ток начинает уменьшаться и возникает несимметричная вольтамперная характеристика, присущая диоду. С увеличением изгибных напряжений электрический ток в обратном направлении падает. Вследствие достаточной упругости нанопроволок ZnO все эффекты обратимы.

б. Пьезоэлектрический полевой транзистор

Полевой транзистор с применением нанопроволок или нанотрубок, например углеродных, изучен довольно хорошо. Это устройство включает в себя полупроводниковую нанопроволоку, концы которой соединены с двумя

металлическими электродами, помещенную на кремниевую подложку, покрытую тонким оксидным слоем. Кремниевая подложка используется в качестве управляющего, или третьего, электрода. Один из электродов на концах нанопроволоки используется для снятия тока. Выходной сигнал контролируется напряжением на управляющем электроде.

В случае полевого транзистора с нанопроволокой ZnO, соединяющей два электрода, изгибное напряжение на управляющем электроде, возникающее вследствие пьезоэффекта, будет управлять электрическим током, текущим через нанопроволоку. Этот пьезоэлектрический полевой транзистор можно рассматривать как некоторое устройство, управляемое малыми механическими силами (до наноньютона). Вольфрамовые металлические электроды имеют омические контакты с нанопроволокой ZnO. С помощью пьезомеханического актуатора на верхний электрод действует сила, сгибающая нанопроволоку ZnO. Процесс сжатия сопровождается генерированием в ней ЭДС. Симметричные относительно нуля вольтамперные характеристики свидетельствуют о хороших омических контактах обоих концов нанопроволоки ZnO с вольфрамовыми электродами.

С увеличением изгиба нанопроволоки электрический ток сильно уменьшается. Подобный эффект может быть объяснен совокупностью полупроводниковых и пьезоэлектрических свойств ZnO. Нанопроволока имеет положительный заряд на внешней (растянутой) и отрицательный заряд на внутренней (сжатой) стороне. Заряды индуцируются вследствие пьезоэлектрического эффекта и смещения ионов в ZnO. Согласно распределению электрических полей, можно предположить два возможных механизма уменьшения тока: захват носителей тока и образование зоны, свободной от зарядов. После индуцирования и распределения пьезопотенциала по нанопроволоке электроны n-типа могут быть захвачены на ее положительно заряженной внешней поверхности; таким образом, плотность носителей уменьшится. На противоположной (сжатой) стороне нанопроволоки остаются отрицательные заряды, и когда свободные электроны отталкиваются от заряженной поверхности, то у этой стороны образуется свободная от зарядов зона. Следовательно, с увеличением изгиба нанопроволоки уменьшается ширина канала проводимости в ZnO, которая будет минимальной, когда свободная зона достигнет центральной оси нанопроволоки. Максимальному изгибу нанопроволоки будет соответствовать минимальный ток. Такая чувствительность тока к воздействию незначительных сил позволяет создать сверхчувствительный датчик измерения силы.

3. Обратный пьезоэффект.

Пьезоэлектрический резонатор

Пьезоэлектрики используют в преобразователях электрических полей в механические движения. В частности, широко известны акустические резонаторы для массивных пьезоэлектриков. Эти устройства применяют для точного контроля частоты, например, в навигационных системах, системах связи со спутниками и т.д. Такие устройства обычно состоят из тонкой пьезоэлектрической пластины, расположенной между двумя электродами. Радиочастотный сигнал, приложенный к этой пластине, возбуждает механические колебания, которые находятся в резонансе, когда толщина пластины составляет половину длины волны выходного сигнала. При резонансной частоте импеданс устройства уменьшается, в то время как при антирезонансе он достигает максимума. Применение таких устройств в качестве электронных фильтров в электронных сетях с малым потребле-

нием мощности возможно при условии их миниатюризации до наноразмеров. Весьма перспективно использование пьезорезонаторов как сенсоров для детектирования изменения массы, например после адсорбции газа. Для создания пьезорезонатора используют наноструктурированный ZnO в виде наноремней.^{66, 67}

Наноремни ZnO выращивали в трубчатой печи в течение ~12 ч, чтобы создать необходимые для резонатора размеры — ширину от 5 до 30 мкм и толщину от нескольких сотен нанометров до 5 мкм. Длина наноремня могла бы быть до 1 см. Наноремни таких размеров можно использовать в современных радиочастотных устройствах.

Пьезоэлектрические наноремни ZnO являются эффективными пьезорезонаторами, так как обладают высокой однородностью и бездефектной структурой. На рис. 17,а представлена схема нанорезонатора на основе ZnO. Измерения импеданса при прохождении через наноремень переменного сигнала позволяют определить резонансные частоты как при измерении амплитуды, так и при измерении фазы сигнала. С помощью двумерного векторного анализа определены первая и третья гармоники колебаний — 247 и 754 МГц соответственно (рис. 17,б). Несмотря на широкие резонансные линии, которые характеризуют невысокую добротность колебательного устройства, наличие третьей гармоники свидетельствует о работе наноремня в качестве резонатора.

Авторы статьи⁶⁸ провели компьютерный расчет, который позволяет предсказать резонансную частоту при заданных толщине, плотности, скорости звука, диэлектрической постоянной и параметрах прибора.

В развитие данной работы естественно предположить создание резонаторов со все уменьшающейся толщиной наноремней. Это должно привести к увеличению резонансной частоты. Предполагая, что резонансная частота обратна толщине наноремня,⁶⁸ можно найти значение резонансной частоты. С уменьшением толщины до нанометровой области возможно достижение частоты в диапазоне гигагерц.

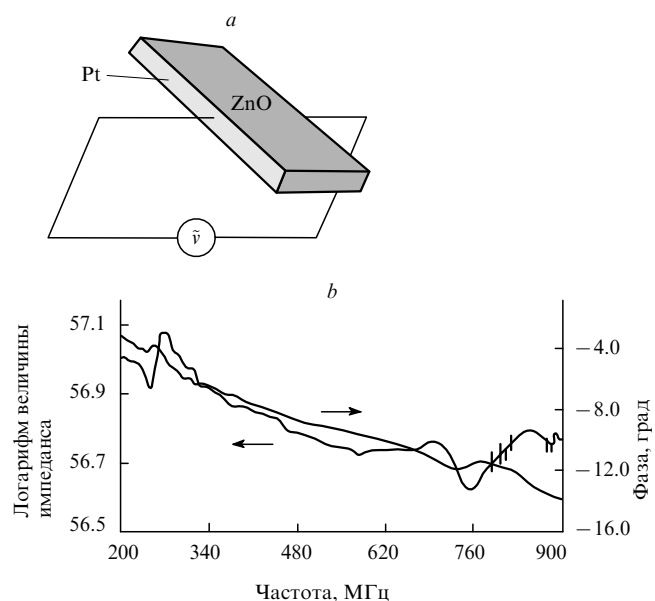


Рис. 17. Схема пьезорезонатора на основе наноремня ZnO (а) и зависимость логарифма величины импеданса и фазы от приложенной частоты переменного тока (б).⁶⁷

V. Магнитострикторы

Магнитострикторы — материалы, в которых магнитное упорядочение и намагниченность связаны с механическими напряжениями и искажениями кристаллической решетки. Магнитострикция может быть обусловлена как магнитными дипольными или спин-орбитальными, так и электронными обменными взаимодействиями. Константа магнитострикции

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l}$$

может изменяться от 10^{-3} до 10^{-1} . Наибольшей магнитострикцией обладают металлы и сплавы с ферромагнитным упорядочением и большой величиной магнитной анизотропии. Величина магнитострикции может иметь как положительное (удлинение материала), так и отрицательное (сжатие) значение в зависимости от природы материала и величины магнитного поля.⁶⁹

1. Магнитострикторы и актуаторы

Магнитострикционные материалы характеризуются обратимыми изменениями деформаций и напряжений под действием внешнего магнитного поля, а также обратными эффектами — влиянием изменения объема и напряжений на магнитные свойства.

Ниже рассмотрено изменение длины стержней и пластин различных материалов с λ от 10^{-4} до 10^{-1} под действием внешних магнитных полей $(0.1-6) \cdot 10^{-4}$ Тл. Ферромагнитные материалы, изменяющие объем под влиянием слабых магнитных полей, могут быть использованы для создания акустических сенсоров, электродвигателей, актуаторов, деформирующих устройств, громкоговорителей и микрофонов.

Магнитострикционные сплавы на основе никеля имеют коэффициенты магнитострикции до $5 \cdot 10^{-5}$. Такие редкоземельные элементы, как Dy и Tb, позволили существенно улучшить магнитострикцию, но только при очень низких температурах и (нежелательной) большой величине гистерезиса.^{70, 71}

Бинарные сплавы Tb_xDy_{1-x} демонстрируют магнитострикцию порядка 10^{-3} , однако низкие температуры магнитного упорядочения ограничивают их применение только криогенными температурами.⁷²

Высокие значения коэффициента магнитострикции при температурах, близких к комнатной, наблюдались у интерметаллических сплавов $LnFe_2$ (Ln — PЗЭ), например у известных сплавов Терфенол состава $(Dy_xTb_{1-x})Fe_2$. Эти сплавы с кубической структурой имеют высокие температуры Кюри и большую магнитострикцию ($\sim 10^{-3}$).

Кроме высокой температуры эксплуатации и большого значения λ важна такая величина, как насыщение магнитострикции при наиболее низких магнитных полях. Аморфные сплавы и металлические стекла, например $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$, обладают низкой величиной насыщения магнитострикции — $\lambda = 3 \cdot 10^{-5}$. Несмотря на это, такие материалы пригодны для создания сенсоров из-за возможности применения слабых магнитных полей. Данное направление получило импульс к развитию с получением сплавов систем Fe—Al, Fe—Be, Fe—Ga.^{73, 74}

Для сплава Fe—15 ат.% Al найдено $\lambda = 14 \cdot 10^{-5}$, а для Fe—6.8 ат.% Be при комнатной температуре $\lambda = 10.1 \cdot 10^{-5}$. Немагнитные атомы Al, Be, Ga увеличивают расстояния и

ослабляют магнитное взаимодействие между атомами железа, что вызывает увеличение магнитострикции железа. Следует ожидать увеличения магнитострикции с ростом концентрации немагнитных атомов. Исследования сплавов Fe—Ga действительно показали,⁷⁴ что для однофазных сплавов Fe— x ат.% Ga ($x = 15, 20$ и 27.5) с искаженной объемно-центрированной кристаллической решеткой характерны нарастающие с увеличением концентрации Ga значения λ . Измерения магнитострикции были проведены на предварительно деформированных под действием давления до 50 МПа цилиндрических стержнях сплавов. Образцы готовили с помощью технологии непосредственного отверждения всего стержня или отверждения в процессе роста стержня. Максимальные значения магнитострикции $27.1 \pm 0.2 \cdot 10^{-5}$ при комнатной температуре в магнитных полях менее 10^{-2} Тл установлены для образцов сплава Fe—27.5 ат.% Ga, полученных вторым способом.

Значения магнитострикции увеличиваются с ростом концентрации галлия, а намагниченности насыщения убывают. Таким образом, действительно, из-за внедрения галлия в кристаллическую решетку железа увеличивается расстояние между атомами железа и снижается намагниченность, что способствует возрастанию магнитострикции, достигающей $27.1 \cdot 10^{-5}$ при магнитном поле $65 \cdot 10^{-4}$ Тл.

Другое направление увеличения магнитострикции состоит в применении интерметаллических сплавов $LnFe_2$. Соединение $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9}$ из этой серии сплавов интенсивно изучали в связи с большой магнитострикцией при комнатной температуре (до $\sim 200 \cdot 10^{-5}$) в умеренных магнитных полях, причем изменение магнитострикции в зависимости от приложенного магнитного поля имело взрывной характер.^{75, 76} На рис. 18 приведены данные для образца с обычной плавной зависимостью магнитострикции, а также для образца с взрывным характером магнитострикции от магнитного поля. Последний был подвергнут специальной обработке с целью создания сильной магнитной анизотропии. Для этого, кроме специальной тепловой обработки и закалки, образец помещали в магнитное поле ~ 1 Тл.⁷⁵ При взрывном характере магнитострикции при средних величинах магнитного

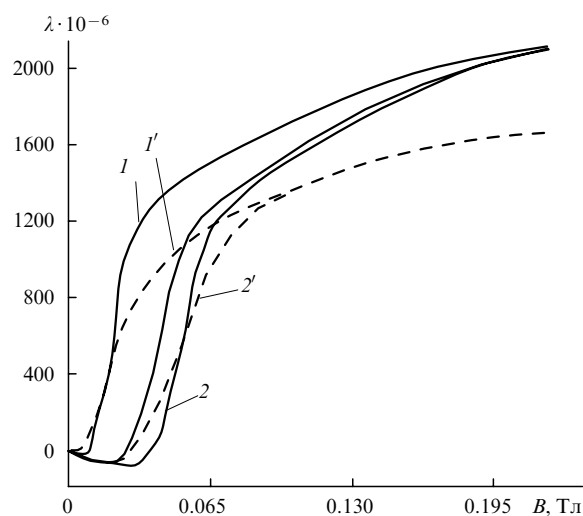


Рис. 18. Зависимости магнитострикции от приложенного магнитного поля для плавной (пунктир) и взрывной (сплошные линии) магнитострикции монокристалла $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9}$ при 7 (1, 2) и 14 МПа (1', 2').⁷⁶

поля увеличиваются значения $d\lambda/dH$, λ и магнитный гистерезис.

Была построена модель взрывной магнитострикции, которая позволила выявить особенности эффекта. Предполагается, что возникновение большой производной $d\lambda/dH$ — следствие вращения составляющей поля в направлениях, пересекающих магнитоупругий локальный минимум.

Таким образом, появление взрывной магнитострикции может быть обусловлено значительной магнитокристаллографической анизотропией и узким распределением минимальной намагниченности в кристалле. Это позволяет минимизировать интервал приложенного магнитного поля, при котором происходит поворот магнитных моментов.

Дальнейшее увеличение коэффициента магнитострикции ведет к созданию магнитострикционных устройств, в которых действие постоянного или переменного магнитного поля вызывает значительные смещения (или изменения) амплитуды колебаний. Так, для кристалла Ni—Mn—Ga установлено $\lambda = 6\%$ для постоянного и $\lambda = 3\%$ для переменного магнитного поля.

Статические и динамические деформации, индуцированные магнитным полем, наблюдали для монокристалла $\text{Ni}_{49.7}\text{Mn}_{29.0}\text{Ga}_{21.3}$, ориентированного по направлению (100).⁷⁷ Этот сплав относится к так называемым «сплавам с памятью формы», в которых могут происходить мартенситные превращения в зависимости от температуры и формы образца. Монокристалл позволял получать деформации на растяжение под действием поперечного магнитного поля (рис. 19). В результате в монокристалле образуется двойниковая структура с двойниковыми границами, имеющими сдвиговое происхождение. Статическая деформация 6% по боковому направлению возникала под действием постоянного магнитного поля 0.6 Тл. При действии переменного магнитного поля частотой 2 Гц динамические напряжения составили 2.6%, причем насыщение магнитострикции наступало в диапазоне 0.4–0.5 Тл. Действие боковых напряжений на образец приводит к увеличению значения насыщения магнитострикции при давлении 1.9 МПа, а затем уменьшается. Если давление ниже оптимального, образец не осво-

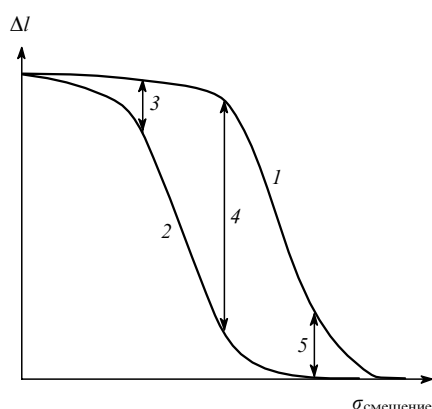


Рис. 19. Фазовая диаграмма превращения актуатора под действием магнитного поля в направлении, перпендикулярном приложенной боковой деформации (показано стрелками).

На рисунке показаны также области двойникового монокристалла под действием напряжений.

1 — растяжение при действии поля, 2 — сжатие, 3, 5 — деформация при сжатии, 4 — предельная динамическая деформация.

бождается полностью от напряжений при возвращении магнитного поля к нулю, и удлинение образца сохраняется. Если напряжение выше оптимального, действия магнитного поля недостаточно, чтобы преодолеть напряжения, и удлинение образца будет равно нулю. Максимум $d\lambda/dB$ в два раза больше, чем у упоминавшегося выше магнитострикционного материала Терфенола.

2. Оксидные магнитострикционные наноматериалы

Наиболее яркие проявления магнитных свойств материалов связаны с магнитными фазовыми переходами в наноклестрах и наноструктурах оксидов железа. Магнитные фазовые переходы интересны как для фундаментальных исследований, так и для практических применений. В большинстве массивных магнетиков происходят фазовые переходы второго рода, однако в ряде веществ имеют место фазовые переходы первого рода с изменением объема, как при переходе из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное, так и при изменении типа магнитного упорядочения. К таким веществам относятся, например, MnAs (ферромагнетик → парамагнетик), MnO, UO₂, Eu (антиферромагнетик → парамагнетик), α -Fe₂O₃ (антиферромагнетик → слабый ферромагнетик).^{69, 78}

Для наноклестров и наноструктур магнитные фазовые переходы приобретают особое значение, поскольку в них начинают проявляться новые (по сравнению с массивными материалами) факторы — размерные эффекты, влияние поверхности, межклетерные взаимодействия, взаимодействия наноклестров с матрицей и т.д., изменяющие характер и механизм переходов. Кроме того, поверхностное натяжение для наноклестров размерами 1–10 нм обуславливает давление порядка гигапаскалей, что значительно превосходит давления, необходимые для наблюдения и регулирования магнитострикции (десятки мегапаскалей).

Особенности магнитных переходов можно использовать как новый инструмент для изучения строения наносистем, а также для создания новых наноматериалов и наноструктур.

В наноклестрах и наноматериалах наблюдаются магнитные фазовые переходы как первого, так и второго рода. Магнитные фазовые переходы второго рода в кластерах металлов и оксидов металла, как и в большинстве массивных магнетиков, характеризуются ланжевеновскими зависимостями намагниченности, плавным исчезновением магнитного порядка и спонтанной намагниченности в области температур Кюри или Нееля. Кроме того, наноклестеры размерами < 10 нм обладают суперпарамагнитными свойствами, что приводит к эффективному снижению этих температур.

В наноструктурированных (наноклестерных) оксидах некоторых металлов наблюдались магнитные фазовые переходы первого рода: наносистема скачком теряла спонтанную намагниченность при некоторой температуре или при уменьшении размера менее критического и переходила в парамагнитное (но не в суперпарамагнитное) состояние.^{79–81}

Магнитные фазовые переходы первого рода по-разному проявляются у изолированных кластеров (кластеров со слабыми межклетерными взаимодействиями) и у наноструктур, включающих кластеры размером до 100 нм (проявляющих сильные межклетерные взаимодействия). Здесь причины и механизм магнитных фазовых переходов оказываются различными, поэтому целесообразно отдельно рассмотреть магнитные фазовые переходы первого рода для наносистем, включающих изолированные наноклестеры

размерами < 10 нм, и для наноструктур, включающих более крупные (до 100 нм) сильно взаимодействующие кластеры.

а. Наносистемы с изолированными кластерами

Магнитная упорядоченность кластера представляет собой коллективное явление, т.е. должен существовать критический размер нанокластера, меньше которого он теряет магнитное упорядочение и намагниченность. Для определения критического размера кластера использовали термодинамическую модель магнитных фазовых переходов.⁸⁰ Эта же модель предсказывает возникновение магнитных фазовых переходов первого рода в нанокластерах и изменение характера перехода в зависимости от их размера.

В модели, рассмотренной в работе⁸⁰, температура Кюри (Нееля) зависит от изменения объема

$$T_C = T_0 \left(1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right), \quad (3)$$

где T_0 — температура Кюри вещества с кристаллической решеткой, не подвергнутой сжатию;

$$\beta = \frac{\partial(T_C - T_0)}{\partial(V - V_0)};$$

V и V_0 — молярные объемы вещества в магнитоупорядоченном (сжатом) и немагнитном (парамагнитном) состояниях соответственно. Для осуществления магнитных переходов первого рода в нанокластерах принимается подобная зависимость критических температур фазовых переходов от объема.

Изменение свободной энергии Гиббса при переходе кластера из магнитоупорядоченного в немагнитное состояние описывается формулой, в которой учтены изменения объема кластера в результате магнестрикции (сжимаемости) под действием давления

$$p = \frac{2\alpha}{R},$$

обусловленного поверхностным натяжением (α) кластера радиусом R ,

$$\Delta G = -\frac{1}{2} NkTm^2 + \frac{1}{2\eta} \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 + \frac{2\alpha}{R} \frac{V - V_0}{V_0} + \frac{1}{2} NkT \left[\left(\ln \frac{1 - m^2}{4} \right) + m \ln \frac{1 + m}{1 - m} \right]. \quad (4)$$

Здесь N — число атомов со спином $1/2$, k — константа Больцмана, $m = M/M_s$ — относительная величина намагниченности, η — объемная сжимаемость. Это уравнение включает четыре члена: первый соответствует плотности обменной энергии; второй — энергии деформации кластера; третий — энергии поверхности; четвертый — энтропийному вкладу, который обеспечивает температурную зависимость намагниченности ланжевеновского типа.

Для получения стабильного магнитного состояния кластера необходимо найти минимум свободной энергии в зависимости от изменения его объема и намагниченности при магнитном фазовом переходе. Решение системы уравнений

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial V} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial m} = 0,$$

определяющих равновесное состояние системы, приводит к соотношению

$$\frac{T}{T_{C0}} = \left(m \frac{1}{3} \gamma m^2 + 1 \right) \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1 + m}{1 - m} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где

$$\gamma = \frac{3}{2} \frac{NkT_0\eta\beta^2}{1 - \eta\beta p},$$

а температура Кюри

$$T_{C0} = T_0(1 - \eta p)$$

уменьшается по сравнению с T_0 за счет появления давления, вызываемого поверхностным натяжением кластера.

На рис. 20 представлены расчетные кривые изменения относительной намагниченности от температуры при разных значениях параметра γ , который определяет характер магнитного фазового перехода. Так, значения $\gamma < 1$ соответствуют магнитным фазовым переходам второго рода, в то время как значения $\gamma \geq 1$ отвечают магнитным фазовым переходам первого рода. Этот участок кривой соответствует возрастанию свободной энергии, т.е. нестабильным магнитным структурам. По значениям параметра γ можно оценить критический размер кластера, при котором он скачком переходит из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние. Величину γ удобно представить в виде

$$\gamma = \frac{T_{Cc}}{T_{C0}}, \quad (7)$$

где T_{Cc} — температура Кюри для кластера

$$T_{Cc} = \frac{3}{2} NkT_0^2\eta\beta^2.$$

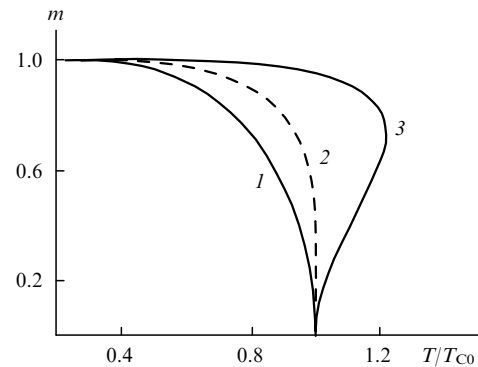


Рис. 20. Изменение относительной намагниченности кластера для различных величин γ .

Пунктир — скачкообразное изменение намагниченности, соответствующее магнитному фазовому переходу первого рода.

1 — $\gamma < 1$; 2 — $\gamma = 1$; 3 — $\gamma > 1$.

При $\gamma \geq 1$ кластеры переходят в парамагнитное состояние за счет магнитного фазового перехода первого рода, если

$$R \leq R_{\text{cr}} = \frac{2\alpha\beta\eta}{1 - T_{\text{Ct}}/T_0}. \quad (8)$$

Кластеры больших размеров с $R > R_{\text{cr}}$ с повышением температуры теряют намагниченность вследствие магнитных фазовых переходов второго рода.

Для осуществления магнитных фазовых переходов первого рода необходимы кластеры веществ с достаточной сжимаемостью. (Кластерам с нулевой сжимаемостью соответствуют магнитные фазовые переходы второго рода.) Основная величина, влияющая на появление или исчезновение магнитных фазовых переходов первого рода и варьирование критических размеров кластера (см. уравнения (5)–(8)), — его поверхностное натяжение. В этой модели фазовых переходов рассматривается изолированный кластер с величиной α для границы кластера с вакуумом. Любое взаимодействие кластера со стабилизирующей его матрицей и с соседними кластерами приведет к снижению α , уменьшению R_{cr} и исчезновению магнитных фазовых переходов первого рода. Таким образом, изучение магнитных фазовых переходов первого рода может служить инструментом для характеристики межкластерных взаимодействий и взаимодействий кластеров с межфазными границами.

Для наблюдения магнитных фазовых переходов первого рода в нанокластерах была синтезирована наносистема, состоящая из нанокластеров ферригидрита железа, включенного в поры (диаметром от 13 до 75 нм) полисорба.⁸⁰ Такая матричная наносистема позволяет получать изолированные друг от друга кластеры оксидов металлов или концентрировать несколько кластеров в одной поре. Полисорбы — сополимеры стирола и дивинилбензола. Из-за отсутствия функциональных групп, привитых на поверхности, стенки поры такого полисорба характеризуются гидрофобными свойствами, вследствие этого значительно уменьшается взаимодействие кластеров $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ферригидрита) с матрицей и увеличивается R_{cr} . С целью изменения межкластерных взаимодействий и числа кластеров в поре меняли концентрацию атомов железа в порах полисорба. Чтобы применить весьма эффективную для таких систем мёсбауэровскую спектроскопию и повысить ее чувствительность, использовали железосодержащие кластеры, обогащенные изотопом ^{57}Fe , которые синтезировали в порах путем пропитки полисорбов спиртовым раствором $^{57}\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрациями $c = 1.2 \cdot 10^{-2}$ и $1.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ и последующей обработкой воздухом с примесью газообразного аммиака. Увеличение размера поры от 13 до 75 нм приводило к увеличению размеров кластеров в порах полисорба.

На рис. 21 приведены мёсбауэровские спектры кластеров ферригидрита в порах полисорба для концентраций $c = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ при разных температурах измерения. При всех температурах спектры включают магнитную СТС с узкими линиями и парамагнитный центральный дублет. Повышение температуры сопровождается превращением части СТС в парамагнитный дублет, минуя спектры, соответствующие суперпарамагнитному уширению, которое сопровождается значительным уменьшением магнитного поля на ядре. С учетом этих результатов можно считать, что в кластерах ферригидрита при данных условиях происходят магнитные фазовые переходы первого рода в области $T = 4.2\text{--}10\text{ K}$.

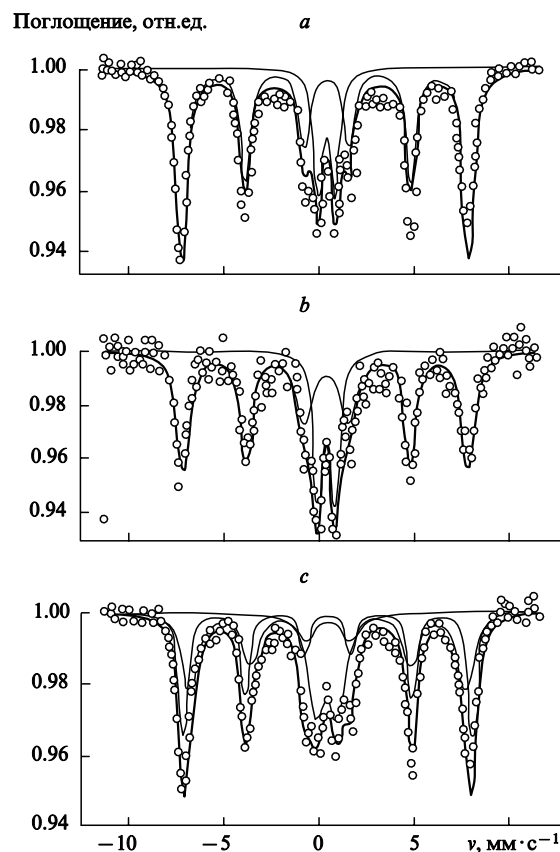


Рис. 21. Мёсбауэровские спектры кластеров ферригидрита в полисорбе с размерами пор 13 (a, b) и 20 нм (c), концентрация $\text{Fe } c = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. a, c — 4.2 K, b — 10 K.

При анализе мёсбауэровских спектров⁸⁰ можно установить влияние взаимодействий кластеров со стенкой поры и межкластерных взаимодействий на характер магнитных фазовых переходов. Концентрация $c = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ соответствует примерно одному кластеру ферригидрита размером 1–2 нм в поре объемом $10^{-22}\text{--}10^{-23}$ м 3 , а магнитные свойства кластера будут зависеть от его взаимодействия с поверхностью матрицы.

Таким образом, уже при 4.2 K наблюдается магнитный фазовый переход первого рода, когда часть кластеров с размерами меньше некоторого критического скачком теряет спонтанную намагниченность и переходят в парамагнитное состояние. Увеличение размера поры до 20 нм при неизменной концентрации атомов железа сопровождается увеличением размеров кластера, что приводит к возрастанию доли магнитной СТС и уменьшению вероятности магнитных фазовых переходов первого рода. Увеличение концентрации ^{57}Fe в десять раз при неизменном размере поры сопровождается нуклеацией уже нескольких кластеров в одной поре (до 5–8 кластеров с размерами ~ 2 нм),⁸² возрастанием межкластерных взаимодействий и, как следствие, суммарным уменьшением R_{cr} для магнитных фазовых переходов первого рода. Однако в данном случае этот эффект позволяет оценить размер кластеров ферригидрита, участвующих в суперпарамагнитной релаксации. По формуле

$$\tau_s = \tau_0 \exp \frac{KV}{kT} \quad (9)$$

для кластеров с концентрацией $c = 1.2 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ при $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ с, $T = 10$ К и константе магнитной анизотропии $K = 1.7 \cdot 10^5$ Дж $\cdot$ м $^{-3}$; значение τ_s составляет $\sim 189 \cdot 10^{-9}$ с; верхний предел размера был оценен на уровне ~ 2.2 нм. Таким образом, в наносистемах наблюдали магнитные фазовые переходы как первого, так и второго рода (суперпарамагнетизм) для кластеров размерами ~ 2 нм, причем магнитные фазовые переходы были обнаружены в диапазоне температур 4.2–6 К.

Представляет интерес сравнить экспериментальные оценки R_{cr} из мёссбауэровских спектров, данных по концентрации атомов железа в поре и результаты расчетов по формулам (6)–(8). Для значений критической температуры магнитного фазового перехода первого рода $T_{C0} \approx 4.2$ –6 К, температуры магнитного фазового перехода второго рода (температуры блокирования) для малых кластеров $T_0 \sim 20$ –30 К, молярного объема $V_m = 14.4 \cdot 10^{-29}$ м 3 , $1/\eta \sim 1.5 \cdot 10^{11}$ Па, $\alpha \approx 1$ Дж $\cdot$ м $^{-2}$ получается значение $R_{cr} \approx 1$ нм, что соответствует экспериментальным оценкам $R_{cr} \approx 1.5$ –2 нм. Признаки магнитных фазовых переходов первого рода наблюдали на малых кластерах других оксидов железа (см., например, работу⁸¹), однако они отсутствовали для кластеров металлов (Fe, Co, Ni), что, вероятно, связано с их меньшей сжимаемостью.

Важным фактором, определяющим возникновение или исчезновение магнитных фазовых переходов первого рода, является давление. Согласно термодинамической модели магнитных фазовых переходов в нанокластерах (6)–(8), температура критической точки перехода уменьшается с ростом внешнего давления в соответствии с зависимостью

$$T_{C0} = T_0 (1 - \beta \eta P). \quad (10)$$

Изменение удельного внешнего давления (приходящегося на один кластер) от p_0 на Δp приводит к изменению температуры магнитного перехода кластера на

$$\Delta T_{C0} = T_0 \left[1 - \beta \eta \left(p_0 + \Delta p + \frac{2\alpha}{R} \right) \right] - T_{C0}. \quad (11)$$

Откуда

$$\Delta T_{C0} = -T_0 \beta \eta \Delta P. \quad (12)$$

Тогда

$$\frac{\Delta T_{C0}}{T_{C0}} = \Delta p \left(\frac{2\alpha}{R} + p_0 - \frac{1}{\beta \eta} \right)^{-1}. \quad (13)$$

При $p_0 \ll 2\alpha/R$ можно принять, что

$$\frac{\Delta T_{C0}}{T_{C0}} = \Delta p \left(\frac{2\alpha}{R} - \frac{1}{\beta \eta} \right)^{-1}. \quad (14)$$

Температурные зависимости относительной намагниченности, рассчитанные по формуле (6) при разных давлениях представлены на рис. 22. Видно, что с повышением давления температура фазового перехода уменьшается. Эти расчеты позволяют сделать также вывод о том, что увеличение давления должно приводить к возрастанию вероятности перехода кластера в немагнитное состояние за счет магнитных фазовых переходов первого рода.

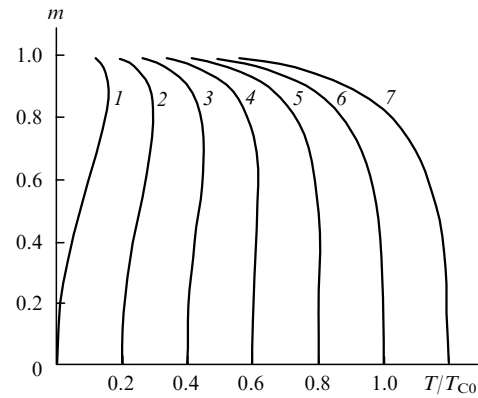


Рис. 22. Температурные зависимости относительной намагниченности кластеров при различных давлениях.⁸³ $p \cdot 10^{-9}$, Па: 1 — 1.25, 2 — 1.2, 3 — 1.15, 4 — 1.1, 5 — 1.05, 6 — 1, 7 — 0.95.

Таким образом, действие давления на кластерную наносистему должно привести к уменьшению температур Кюри (Нееля). Существует простой способ создания избыточного давления в ограниченной емкости — путем замораживания в ней воды. При этом объем льда на 8% превосходит объем воды и может создавать давление до нескольких гигапаскалей в порах нанометрового размера.

Для исследования эффектов гидратации и замораживания наноструктуры и действия давления на кластер при замораживании воды в нанопорах были проведены две серии опытов с нанокластерными системами, включающими кластеры оксигидроксида железа в ионообменной смоле — сульфокатионите — в сухом и гидратированном состояниях.

Эффективным методом исследования магнитных фазовых переходов в таких нанокластерах (как и в кластерах ферригидрита) является мёссбауэровская спектроскопия. Кластеры оксигидроксида железа получали в порах сульфокатионита (сополимера стирола и дивинилбензола) путем ионного обмена из водного раствора хлорида железа, обогащенного изотопом ^{57}Fe , с последующим осаждением кластеров гидроксида железа с помощью NaOH.⁸³ Таким путем были получены кластеры размерами ~ 3 нм в сухой и гидратированной наносистеме. Спектры обрабатывали с выделением квадрупольного дублета и магнитной СТС с учетом распределения магнитных полей. Мёссбауэровские спектры кластеров гидроксида железа в сухом и гидратированном состояниях представлены на рис. 23. Основное различие в спектрах проявляется в диапазоне температур 8.5–15 К.

Так, при замораживании наносистемы доля квадрупольного дублета возрастает при $T = 10$ К от 7.2 до 17.2%. Данные по изменению спектров сульфокатионита свидетельствуют о том, что после гидратации увеличивается интенсивность центрального квадрупольного дублета. При сравнении спектров сухих образцов сульфокатионита, содержащего кластеры оксигидроксида железа, при 13 К (рис. 23,а) и спектров гидратированных образцов при 10 К (рис. 23,б) видно, что они идентичны, следовательно, при гидратации существует температурный сдвиг магнитного фазового перехода.

При замораживании воды избыточное давление на кластер определяется в основном деформацией полимерной матрицы. Развиваемое в матрице напряжение, соответствующее деформации, передается на кластер или непосредственно

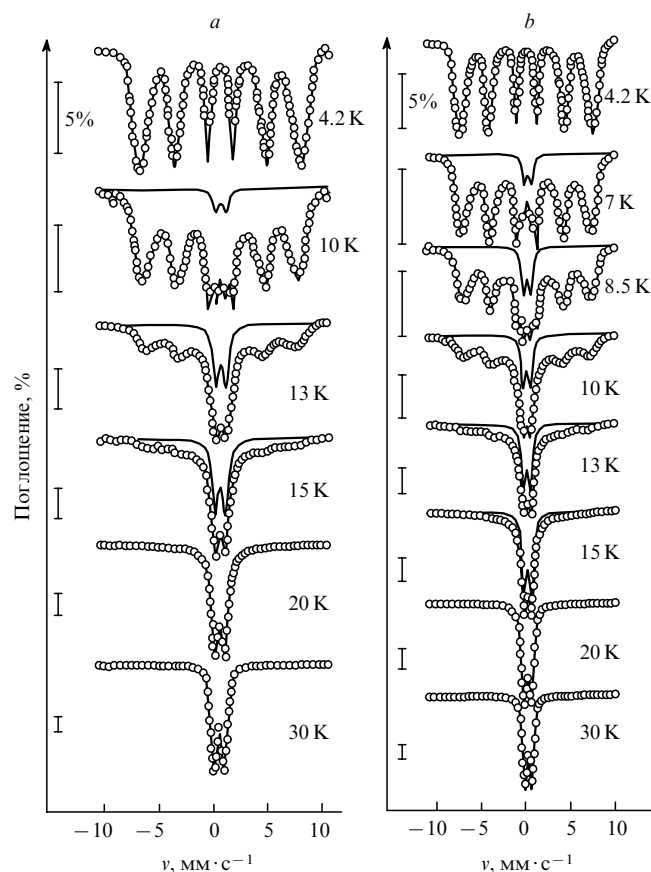


Рис. 23. Мёсбауэровские спектры кластеров оксигидроксида железа в сухом (а) и гидратированном (б) сульфокатионите при различных температурах измерения.

от матрицы, или через фазу льда. Избыточное давление можно оценить по уравнению

$$\Delta p = \frac{1}{\eta_m} \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (15)$$

где η_m — сжимаемость матрицы при температуре кристаллизации воды; V_1 и V_2 — объем ячейки матрицы до и после кристаллизации воды. Поскольку

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_1 + \Delta V}{V_1} = 1 + \frac{\Delta V}{V_1},$$

при $\Delta V/V_1 \ll 1$ можно полагать, что

$$\Delta p = \frac{1}{\eta_m} \frac{\Delta V}{V_1}. \quad (16)$$

При плотности льда при 0°C, равной 0.917 кг·м⁻³, и плотности воды 0.999 кг·м⁻³ получаем $\Delta V/V_1 \approx 0.09$.

Таким образом, избыточное давление на кластер в гидратированной замороженной органической матрице, для которой $1/\eta_m = (5-10) \cdot 10^9$ Па составляет $\Delta p = (0.45-9) \cdot 10^9$ Па, что сравнимо с давлением в кластере радиусом 1.5 нм, развиваемом за счет поверхностного натяжения. Так, при $\alpha = 1$ Дж·м⁻² $p_\alpha = 2\alpha/R = 10^9$ Па. В то же время если рассмотреть этот эффект в рамках термодинамической модели магнитных фазовых переходов, учитывающей влияние

давления на кластер (см. уравнения (6)–(8)), то можно оценить изменение температурного сдвига при воздействии давления. Повышение давления приводит к снижению температуры магнитного фазового перехода на величину

$$\frac{\Delta T_{C0}}{T_{C0}} \approx \frac{1}{\eta_m} \left(\frac{2\alpha}{R} - \frac{1}{\beta\eta} \right)^{-1} \frac{\Delta V}{V}. \quad (17)$$

Оценка ΔT_{C0} может быть проведена с учетом следующих параметров: $\alpha \approx 10^9$ Па, $\beta \approx 10^2$, $\eta \approx 10^{-11}$ м²·Дж⁻¹ и $1/N \approx 10^{-28}$ м³. В итоге получаем

$$\Delta T_{C0} = (0.1-1.0) T_{C0}. \quad (18)$$

Уменьшив ΔT_{C0} на один–два порядка, можно достичь величины T_{C0} . Величину ΔT_{C0} можно оценить из мёсбауэровских спектров (см. рис. 23), в которых интенсивность дублета в спектрах гидратированных образцов при некоторой температуре равна интенсивности дублета в спектрах сухих образцов, измеренных при более высокой температуре.

Такое сравнение дает для кластеров в катионите величину температурного сдвига $\Delta T_{C0} = 3-4$ К, что согласуется с термодинамическими оценками.

Необходимо отметить, что в формуле (17) член $\Delta T_{C0}/T_{C0}$ пропорционален $\Delta V/V$. Однако коэффициент пропорциональности сильно зависит от разности $(2\alpha/R - 1/\beta\eta)^{-1}$. В результате получаем, что для кластера с определенным размером, большими сжимаемостью и магнитоэстрогией можно ожидать сильного возрастания этого коэффициента, а вследствие этого сильного возрастания чувствительности к избыточному давлению. В таком случае, под действием относительно небольшого давления (10^5-10^6 Па) кластер из магнитоупорядоченного состояния может перейти в немагнитное (парамагнитное).

6. Наноструктуры

Магнитные фазовые переходы первого рода, стимулированные межкластерными напряжениями и дефектами, возникают также в наносистемах, содержащих крупные нанокластеры размерами 30–50 нм. Такие наноструктуры образуются в твердофазных химических реакциях, например при спекании наночастиц, и характеризуются значительными межкластерными взаимодействиями. Магнитные фазовые переходы первого рода, подобные переходам в кластерах (1–3 нм) ферригидрита,⁸⁰ наблюдали в наноструктуре, образовавшейся в начале спекания наночастиц α - и γ -оксидов железа.^{84,85} Изображения этой наноструктуры, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, представлены на рис. 24.

Мёсбауэровские спектры наноструктуры α - и γ -оксидов железа при разных температурах измерения приведены на рис. 25. С повышением температуры наблюдаются магнитные фазовые переходы из упорядоченного магнитного состояния наноструктуры, которому соответствует магнитная СТС, в парамагнитное (суперпарамагнитное) состояние. При 77 К спектры состоят из двух систем магнитной СТС, соответствующих α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃. С повышением температуры до 120 К в спектрах появляется квадрупольный дублет, однако общий характер спектров не меняется. Начиная с температуры 120 К, происходит трансформация спектров, которые теперь могут быть представлены всего одной системой магнитной СТС (с отсутствием квадрупольного расщепления спектра). В мёсбауэровских спектрах в диапа-

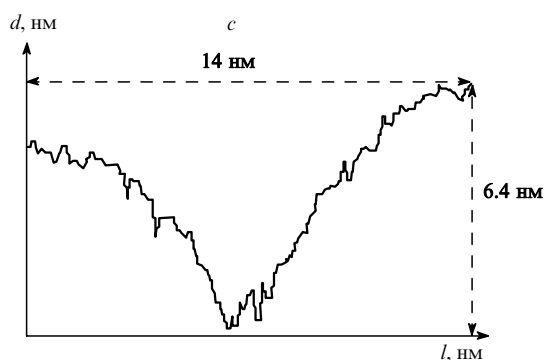
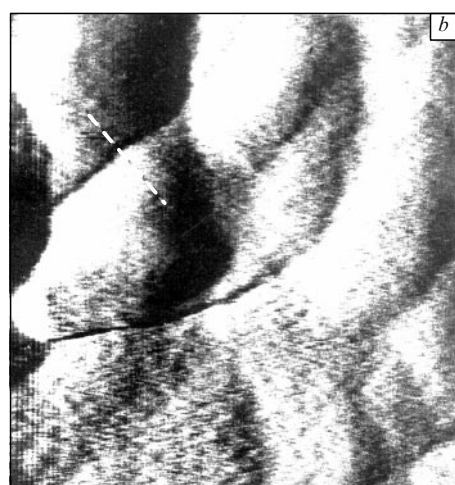
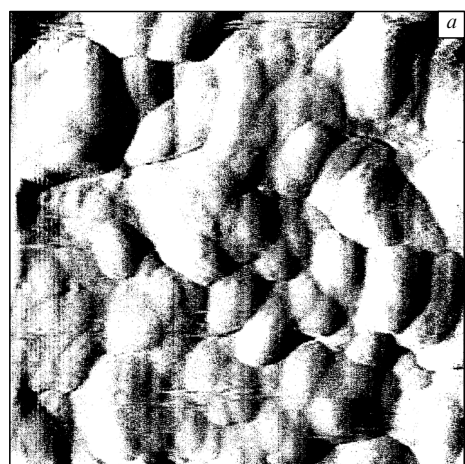


Рис. 24. Изображения нанокластерной системы α - и γ - Fe_2O_3 (масштаб 500 (a) и 150 нм (b)), полученные с использованием атомно-силового микроскопа, и рельеф поверхности (c) вдоль штриховой линии, изображенной в левой части рис. b.

зоне температур 120–300 К наблюдаются обратимые превращения магнитной СТС в парамагнитный дублет без заметного смещения или уширения линий, характерных для магнитных фазовых переходов второго рода или суперпарамагнетизма, что свидетельствует о наличии магнитных фазовых переходов первого рода (намагниченность наноматериала исчезает скачком). Эти переходы происходят при критических температурах (120–300 К), пониженных по сравнению с T_0 для массивных образцов α - и γ - Fe_2O_3 (856 и 965 К соответственно). Отсутствие суперпарамагнетизма для

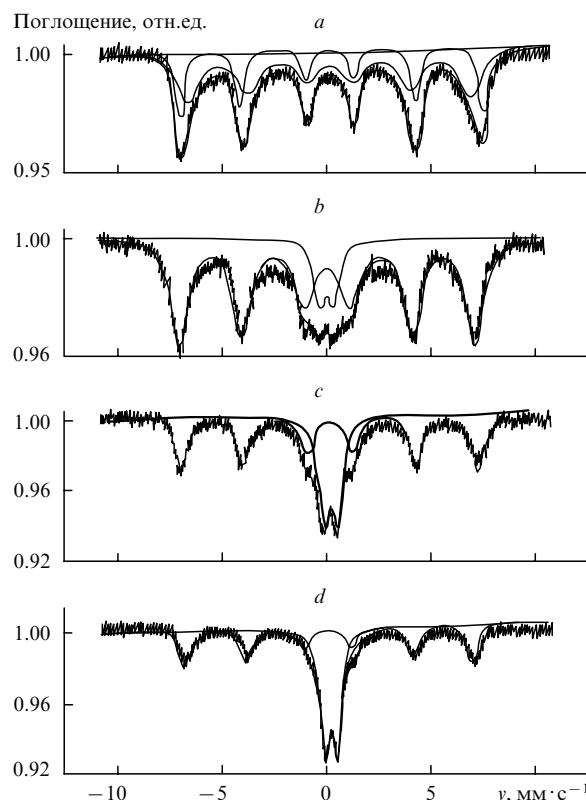


Рис. 25. Мёссбауэровские спектры наноструктуры, включающей нанокластеры оксида железа, полученной при температуре разложения оксалата железа (265°C). Температура измерения: 77 (a), 120 (b), 160 (c) и 300 К (d).

таких больших кластеров очевидно из оценки с помощью формулы (9). Если принять константу магнитной анизотропии $K \approx 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$ и $\tau_0 = 10^{-9} - 10^{-10} \text{ с}$, то время релаксации магнитного момента (τ) будет на несколько порядков величины превышать время измерения (период ларморовой прецессии ядра $^{57}\text{Fe} \sim 10^{-8} \text{ с}$). Таким образом, суперпарамагнетизм для подобных наноструктур не влияет на их магнитные свойства и не может привести к понижению T_{C0} .

В наноструктуре α - и γ - Fe_2O_3 намагниченность и магнитное упорядочение исчезают вследствие магнитного фазового перехода первого рода — магнитное поле меняется скачком от 50 до 0 Тл. Необходимо отметить, что для изолированных кластеров ферригидрита существует критический размер $\sim 1.5 \text{ нм}$, меньше которого он скачком переходит в парамагнитное состояние.⁸⁰ Существует также узкая область температур (4.2–10 К), характерная для фазовых переходов первого рода. Эти эффекты связаны с влиянием поверхностного натяжения.

Для кластеров размером 30–50 нм давление, обусловленное поверхностным натяжением, должно быть на порядок меньше; кроме того, при сильном межкластерном взаимодействии уменьшается поверхностное натяжение. Следовательно, должны быть еще и другие причины, которые вызывают в такой наноструктуре магнитные фазовые переходы и уменьшение T_{C0} , соответствующие величинам $\gamma \geq 1$. Очевидно, эти причины связаны с влиянием дефектов наноструктуры на ее свойства.⁸⁶ Предполагается максимальное значение плотности дефектов для кластеров оксидов железа в диапазоне их размеров 20–50 нм. Для кластеров больших

размеров вклад поверхности как источника дефектов мал, а для кластеров малых размеров поверхностного давления достаточно, чтобы «выжать» дефекты из кластера, и, таким образом, такие кластеры не содержат дефектов.⁸⁶

В соответствии с данной моделью, должен существовать максимум дефектов, который обуславливает критический размер кластера в несколько десятков нанометров: в кластере меньше этого размера начинают происходить магнитные фазовые переходы первого рода, а больше — магнитные фазовые переходы второго рода, характерные для массивных материалов.

Наличие максимума на зависимости концентрации дефектов от размера кластера^{86–88} отражается и на температурных зависимостях намагниченности структуры, включающей кластеры различного размера. Можно предположить линейную зависимость критической температуры от концентрации дефектов в кластере. Тогда

$$T_C = T_{C0}(1 + \beta c_v), \quad (19)$$

где $\beta < 0$, c_v — концентрация дефектов.

Термодинамический потенциал наносистемы магнитные кластеры — среда — дефекты с учетом магнитного взаимодействия кластеров записывается в виде суммы, включающей поверхностную энергию кластера и изменение химического потенциала при изменении размера кластера и плотности в нем дефектов,

$$G = \Delta\mu n_v + \alpha s n_v - \frac{1}{2} N_v k T_{C0} (1 + \beta c_v) m^2 + N k T \left[\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1-m^2}{4} \right) + m \ln \frac{1+m}{1-m} \right], \quad (20)$$

где

$$\Delta\mu = \mu_0 + k T \ln \frac{N_s n_v}{N_v n_s}$$

— разность химических потенциалов для дефектов, находящихся внутри и на поверхности кластера; n_v — количество дефектов в кластере; N_v — число атомов в кластере; n_s — количество дефектов в межкластерной среде, приходящееся на один кластер; N_s — число атомов в межкластерной среде, приходящееся на один кластер; α — поверхностное натяжение кластера; s — площадь поверхности кластера; $m = M/M_0$ — относительная величина намагниченности кластера; N — число спинов в кластере. Условия минимизации энергии

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial c} = 0,$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial m} = 0$$

и определение состояния равновесия приводят к расчетному значению температурной зависимости намагниченности для разных размеров кластеров,⁸⁷ представленному на рис. 26 для оксида железа.

Зависимость (20) соответствует данным работы⁸⁷ и предсказывает существование критического размера оксидных кластеров (30–40 нм), отвечающего максимуму плотности дефектов в них, выше и ниже которого магнитные фазовые переходы первого рода трансформируются в магнитные переходы второго рода.

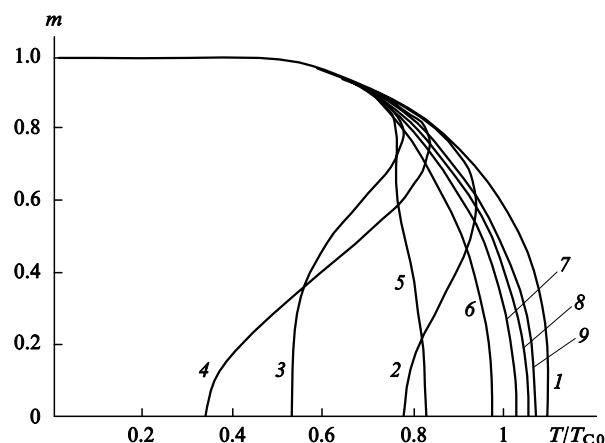


Рис. 26. Температурная зависимость относительной намагниченности оксида железа при значениях $R/a = 6$ (1), 12 (2), 25 (3), 50 (4), 100 (5), 200 (6), 300 (7), 400 (8), 500 (9).

R — радиус кластера, a — постоянная решетки.

В. Магнитные фазовые переходы в наноструктурах под действием давления со сдвигом

Под действием давления со сдвигом возможно наноструктурирование массивного вещества и уменьшение размеров нанокристаллитов до 5–10 нм. Одновременно в результате пластической деформации генерируется большое количество дефектов, влияющих на магнитные свойства наноструктур, в частности на характер и критические параметры магнитных фазовых переходов. В этой связи для нанокомпозитов, включающих нанокластеры α - и γ -оксидов железа, которые позволяют сохранять в наносистеме напряжения и дефекты после снятия давления и сдвига, можно наблюдать магнитные фазовые переходы первого рода и дальнейшее снижение температур T_{C0} , обусловленное увеличением плотности дефектов. Для массивных тел наноструктурирование также должно приводить к сдвигу критических температур магнитных фазовых переходов и изменению их характера (с первого рода на второй или наоборот). Рассмотрим магнитные фазовые переходы в двух типах наносистем: на основе нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 с размерами 20–50 нм (1) и металлического европия (2). Наносистема 1 включала образцы нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 с размерами 20–50 нм (1a) и 30–50 нм с добавкой 50% мономерного акриламида (1b). Наносистема 2 состояла из образцов металлического европия (2a), металлического европия с добавкой 1% нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 размерами 30–50 нм (2b) и металлического европия с добавкой 10% адамантана (2c).^{87, 88}

На установке высокого давления с наковальнями Бриджмена получали давление до 5 ГПа при одновременном накоплении суммарного сдвига с шаговым изменением 10° за 5 с. Давление в опытах достигало 2 ГПа с углом поворота наковален от 120 до 240° .

Под действием давления (до 2 ГПа) со сдвигом происходит полимеризация акриламида. После снятия механического напряжения полимер оставляет неизменными сдвиговые деформации на образце нанокластеров α - и γ - Fe_2O_3 , препятствуя их рекристаллизации и восстановлению прежнего фазового равновесия. Под действием давления со сдвигом увеличилась доля немагнитной компоненты в

системе **1b**. Необычный результат был получен для наносистемы **2b**.

Мёссбауэровский спектр ^{57}Fe наноструктуры **2b** при 300 К после действия давления со сдвигом (рис. 27) демонстрирует практически полную потерю магнитного упорядочения в кластерах α - и γ - Fe_2O_3 , что свидетельствует об уменьшении среднего размера нанокристаллита и о снижении температур Кюри (Нееля) ниже комнатной.

Данные мёссбауэровской спектроскопии для наносистем на основе металлического европия демонстрируют противоположный результат, температура перехода для европия повышается. На рис. 28 представлены мёссбауэровские спектры ^{151}Eu наноструктур **2a**, **2b**, **2c** при $T = 90$ К после действия давления со сдвигом. Спектр наноструктуры **2a** (рис. 28,a) включает кроме металлической компоненты (1–4), которой соответствуют четыре линии СТС, линии диоксида (5) и оксида европия (6). Спектр наноструктуры **2b** (рис. 28,b) состоит из трех компонент — широкой линии металлического европия и линий от EuO и Eu_2O_3 (5). В спектре наноструктуры **2c** присутствуют три компоненты, отвечающие линиям магнитной СТС металлического европия в магнитоупорядоченном состоянии, очень широкой монолинии металлического европия и монолинии EuO (рис. 28,c). Модель магнитных фазовых переходов в наноструктурированных системах, включающих дефекты,^{86–88} позволяет объяснить совокупность рассмотренных изменений спектров как на оксидных, так и на металлических наносистемах.

Для кластеров оксидов железа размерами 20–50 нм должны наблюдаться магнитные фазовые переходы первого рода. Намагниченность таких кластеров при температуре выше T_C исчезает скачком. При этом T_C также зависит от размеров кластеров, составляющих систему. Если размеры больше критического ($> R_{cr}$), то происходит магнитный фазовый переход второго рода, характерный для массивных образцов, и T_C возрастает. Вместе с тем уменьшение размера ($< R_{cr}$) также приводит к магнитным фазовым переходам второго рода вследствие снижения концентрации дефектов.

Наноструктурирование под действием давления со сдвигом наносистем **1a** и **1b**, содержащих оксиды железа, приводит к уменьшению средних размеров кластеров и среднего расстояния между ними. В случае наносистемы **1a** влияние

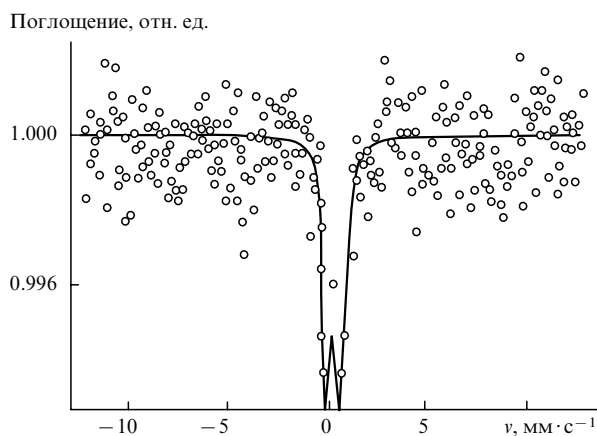


Рис. 27. Мёссбауэровский спектр ^{57}Fe наноструктуры 2.2 при комнатной температуре после действия давления 2 ГПа с углом поворота наковален 240°.

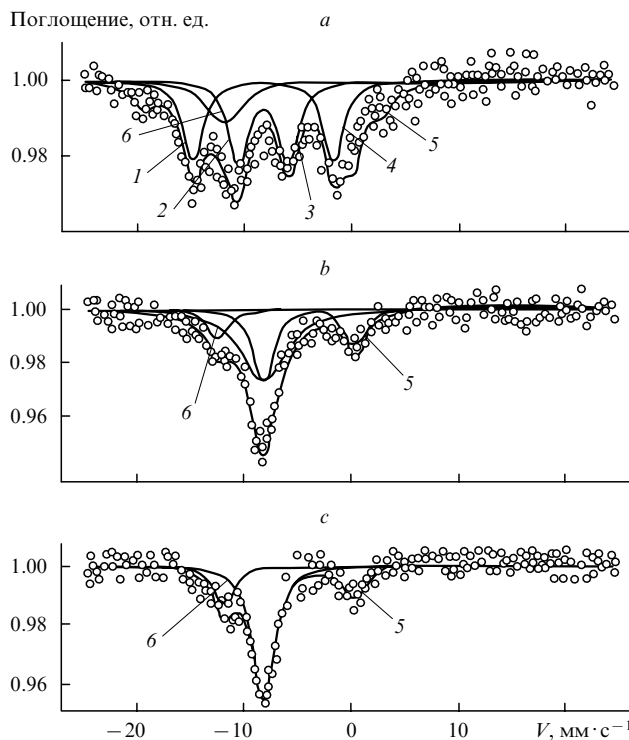


Рис. 28. Мёссбауэровские спектры ^{151}Eu наноструктур 2.1 (a), 2.2 (b) и 2.3 (c) при $T = 90$ К после действия 2 ГПа с углом поворота наковален 120°. 1–6 — см. текст.

уменьшения размеров кластеров на T_C компенсируется компактированием, вследствие которого увеличивается магнитное взаимодействие кластеров. Для наносистем **1b** и **2b** характерно только уменьшение T_C и увеличение вклада магнитного фазового перехода первого рода. Это особенно заметно для наноструктуры **2b**, в которой все нанокластеры оксида железа теряют магнитное упорядочение при комнатной температуре. Таким образом, с увеличением межкластерного расстояния уменьшаются магнитные взаимодействия и повышается вероятность магнитных фазовых переходов первого рода.

Для образца **2a**, включающего металлический европий, действие давления со сдвигом приводит к наноструктурированию материала. Исходный металл ниже T_N обладает доменной структурой, в которой размер доменов доходит до десятков нанометров.^{69,89} Выше $T_N \approx 80$ К происходит магнитный фазовый переход первого рода, и массивный металлический европий скачком теряет магнитное упорядочение. В магнитоупорядоченном состоянии структура металлического европия рассматривается состоящей из доменов — нанокластеров, упакованных в кристаллической решетке металла. Если размеры этих магнитных доменов-нанокластеров близки к 20–30 нм, то обеспечивается максимальная плотность дефектов, а следовательно, и напряжений, вызывающих в металлическом европии магнитные фазовые переходы первого рода.

Этот вывод подтверждается высокими значениями коэффициентов магнитоупорядочения у наноструктурированных редкоземельных металлов. Под действием давления со сдвигом уменьшаются размеры доменов-кластеров ($< R_{cr}$), что приводит к уменьшению концентрации дефектов и снятию

напряжений в металле. В результате происходит разрушение магнитного фазового перехода первого рода и, как следствие, «затягивание» магнитоупорядоченного состояния в область более высоких температур. Вследствие этого повышается T_N для металлического европия. При добавлении к металлическому европию 1% кластеров оксида железа данный эффект усиливается из-за более высоких напряжений деформации сдвига для оксидов железа по сравнению с металлическим европием. Это приводит к уменьшению размеров кластеров, входящих в наноструктуру. В большей степени данный эффект проявляется после введения в матрицу европия молекулярных кластеров адамантана, которые сохраняют напряжения в наноструктуре после снятия давления. Кроме того, введение примеси кластеров оксидов железа и молекул адамантана, по-видимому, способствует равномерности наноструктурирования при действии давления со сдвигом. Таким образом, наноструктурирование вещества, обладающего магнитоотрицательностью, может приводить как к уменьшению, так и к увеличению T_C (T_N) наноматериалов.

VI. Термоэлектрики

Разнообразные химические аспекты исследования материалов, использующихся как термоэлектрики, рассмотрены в обзоре⁹⁰. Здесь будут обсуждены специфические наноматериалы с двумерной структурой и улучшенными характеристиками преобразования тепла в электричество. Основным элементом термоэлектрика является материал с уникальной комбинацией свойств: высокой термоэлектрической мощностью, высокой электрической проводимостью и низкой теплопроводностью. Эти свойства определяются термоэлектрическим показателем, или эффективностью термоэлектрика

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{q} T, \quad (21)$$

где S — коэффициент Зеебека, σ — электрическая проводимость, q — теплопроводность, T — температура. Более подробная формула записывается в следующей форме:⁹¹

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k_L + k_e} = \frac{\sigma}{k_L / \mu \rho + L_0 T}. \quad (22)$$

Здесь k_L , k_e — решеточная и электронная части теплопроводности, μ и ρ — подвижность и плотность носителей, e — заряд электрона, $L_0 = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ В} \cdot \text{К}^{-2}$ — число Лоренца для полупроводников. Такую комбинацию электропроводящих и теплопроводящих свойств для получения высокой эффективности устройства весьма трудно достичь в одном материале.

Схема термоэлектрического генератора приведена на рис 29. После создания температурного градиента на термоэлектрическом материале, носители заряда будут двигаться от горячего к холодному концу, индуцируя напряжение на нагрузке (эффект Зеебека). Знак коэффициента S зависит от знака носителей заряда. Следовательно, пара n- и p-типа модулей, помещенная боковыми сторонами параллельно вектору температурного градиента, но наполовину развернутая относительно направления потока электронов, будет генерировать ток с учетом сложения вкладов от обоих модулей. По этому принципу действуют термоэлектронные устройства, рассчитанные на нагрев или охлаждение. Термоэлектрические материалы должны не только обладать высо-

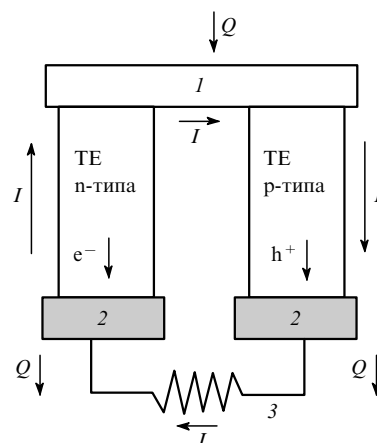


Рис. 29. Схема термоэлектрического генератора.

ТЕ — термоэлектрический элемент n- и p-типа, 1, 2 — электрод сопряжения и конечный электрод, 3 — нагрузочное сопротивление, I — направление электрического тока, Q — направление потока тепла.

кой величиной ZT в широком температурном интервале, но и быть согласованными по степени n- и p-допирования. Кроме того, материалы n- и p-модулей должны быть согласованы по температурному расширению, изменению тепло- и электропроводности и т.д.

Неоходимо указать преимущества термоэлектрических устройств по сравнению с традиционными источниками охлаждения или ЭДС. В первую очередь надо отметить мобильность и высокую надежность рассматриваемых устройств (например, они работали на космических аппаратах «Вояджер», запущенных в 1977 г.), а также их небольшие размеры и вес. Регулирование температуры с помощью таких устройств локально и может поддерживаться с точностью до 0.1°C . Кроме того, такое охлаждение не требует вредных для окружающей среды хлор- и фторсодержащих углеводородов. Термоэлектрические модули могут преобразовывать расходуемое впустую тепло, например при взрывах, в двигателях внутреннего сгорания автомобилей и т.д., что может решить энергетические проблемы при нехватке энергии. Несмотря на большие преимущества термоэлектрических модулей эффективность их пока недостаточно высока: для массивных материалов величина ZT не превышает 1 (см.⁹²)

Рассматриваемые термоэлектрики представляют собой композиции полупроводников с оптимальной концентрацией носителей, большой эффективной массой, высокой подвижностью носителей заряда, узкой запрещенной зоной и низкой решеточной теплопроводностью.⁹³

Примерами таких материалов могут служить Bi_2Te_3 , PbTe , $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, Zn_4Sb_3 . В отличие от других материалов для электроники, требующих простоты структуры, а иногда и монокристалличности, в термоэлектриках используется эффект соединения структур, например в халькогенидах, интерметаллидах, оксидах и т.д. В этом отношении весьма перспективны наноматериалы. Можно предположить, что в связи с квантовыми ограничениями в нанокластерах может возникать ситуация, когда возрастает плотность электронных состояний на уровне Ферми, что приведет к увеличению ZT . Другой путь лежит в уменьшении теплопроводности также за счет квантового ограничения, но уже длинноволновых фононов. С этой целью на поверхности подложки синте-

зируют сверхрешетки нанометровых размеров. Такая сверхрешетка на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ дала существенное возрастание величины ZT — до ~ 2 при комнатной температуре,⁹¹ что подтверждает перспективность использования наноструктур в термоэлектрических модулях.

Однако термоэлектрики на основе тяжелых металлов токсичны, а при высоких температурах разлагаются и плавятся. В этом отношении перспективны оксиды металлов, в частности SrTiO_3 с кубической перовскитной структурой и температурой плавления 2080°C . Кроме того, можно изменять электропроводность этого материала, замещая титан ниобием. Однако настоящий прорыв в повышении эффективности возможен при использовании наноструктурированного SrTiO_3 . С этой целью рассмотрим двумерное наносостояние — квантовую яму, — когда толщина нанопленки меньше длины волны носителей заряда

$$\lambda_{2D} = \frac{h}{\sqrt{3m^*kT}}, \quad (23)$$

где h — постоянная Планка, m^* — эффективная масса электрона проводимости или дырки. Плотность состояний вблизи дна зоны проводимости или вершины валентной зоны увеличивается с уменьшением глубины квантовой ямы.⁹⁴

Увеличение плотности состояний может привести к увеличению эффективности термоэлектрика за счет увеличения ZT_{2D} с использованием сверхрешеток.⁹⁵ Это связано с возрастанием коэффициента Зеебека вследствие увеличения плотности состояний в квантовой яме, в то время как величины σ_{2D} и k остаются неизменными. В соответствии с данной моделью предполагается, что увеличение S — следствие повышения плотности состояний вблизи края зоны проводимости, когда электроны проводимости сосредоточены в узком пространстве. Эта модель была частично подтверждена на системе квантовых ям PbTe (1.5 нм)/ $\text{Pb}_{0.927}\text{Eu}_{0.073}$ (45 нм):⁹⁶ величина S возросла в 2.5 раза по сравнению с S массивного материала.

Электроны проводимости более локализованы в SrTiO_3 , поскольку этот материал диэлектрик, что дает надежду на увеличение S и получение эффективного двумерного термоэлектрика. Действительно, значительное увеличение коэффициента Зеебека наблюдалось для двух наносистем, включающих слой SrTiO_3 толщиной в постоянную решетки (0.39 нм):^{97,98} $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ (сверхрешетки) и $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ (межфазные границы). В оптимальном случае удалось достичь $|S| = 850 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\sigma_{2D} = 1.4 \cdot 10^3 \text{ С} \cdot \text{см}^{-1}$, что дает $ZT \approx 2.4$. Двумерные наноструктуры образуются на основе сверхрешеток $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ и гетерослоев $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$. У диэлектрика SrTiO_3 плотность электронов проводимости $n_e \ll 10^{15} \text{ см}^{-3}$, у керамики $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ $n_e = 2.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Эти соединения наносили на поверхность (001) монокристалла LaAlO_3 .

Применялось лазерное напыление при 900°C в атмосфере кислорода, в качестве мишени использовали попеременно монокристалл SrTiO_3 (STO) и керамику $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ (NSTO). Во время нанесения слоев сверхрешетки можно было контролировать интенсивность максимумов отражения при дифракции быстрых электронов, что позволяло точно определить толщину слоя. Установлено, что толщина слоя $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ могла изменяться от 0.5 до 16 постоянных решеток. Дифракционная картина, возникающая после рентгеновского рассеяния на сверхрешетке $\text{SrTiO}_3/\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$, приведена на рис. 30,а. Результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии сверхрешетки приведены на

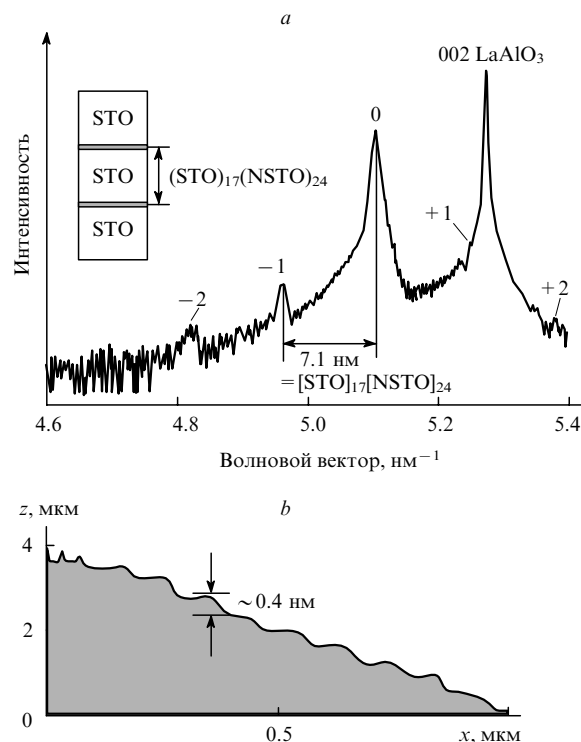


Рис. 30. Дифракционная картина свехрешетки $(\text{SrTiO}_3)_{17}/(\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3)_{24}$, выращенной на грани (001) LaAlO_3 (спутельные пики обозначены как ± 1 и ± 2) (а) и изображение террас и ступенек на поверхности свехрешетки (б).⁹⁹

рис. 30,б, на котором хорошо определяются двумерные террасы на атомном уровне (их высота соответствует постоянной решетки SrTiO_3).

Подобные условия для квантовых ям (или двумерного электронного газа)⁹⁹ выполняются для гетеромежфазных границ $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$. Предполагается, что электроны проводимости локализуются на межафазной границе между TiO_2 и SrTiO_3 за счет изгиба зоны проводимости SrTiO_3 . Для проверки этого предположения на грани (001) монокристалла SrTiO_3 были нанесены эпитаксиальные пленки TiO_2 с помощью лазерного испарения керамического рутила. В обедненной кислородом среде получались кислороддефицитные пленки $\text{TiO}_{2-\delta}$. Эти пленки способны извлекать анионы O^{2-} из SrTiO_3 , что приводит к дефициту электронов проводимости на границе $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$. Для сравнения межафазных границ была синтезирована система TiO_2 на грани (001) монокристалла LaAlO_3 .

На рис. 31 приведены профили концентраций электронов по глубине на границах $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ и $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$. Обнаруживается пик электронной плотности $n_e \approx 1.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для границы $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$. При этом ширина линии на половине высоты $\sim 0.3 \text{ нм}$, что согласуется с постоянной решетки SrTiO_3 ($a = 0.39 \text{ нм}$) и соответствует высокой плотности электронов $n_e \sim 7.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, локализованных в слое толщиной в одну постоянную решетки. Вместе с тем профиль границы $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$ дает плотность электронов $n_e \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это свидетельствует о том, что электроны проводимости не генерируются в LaAlO_3 , и двумерный электронный газ формируется только на границе $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$.

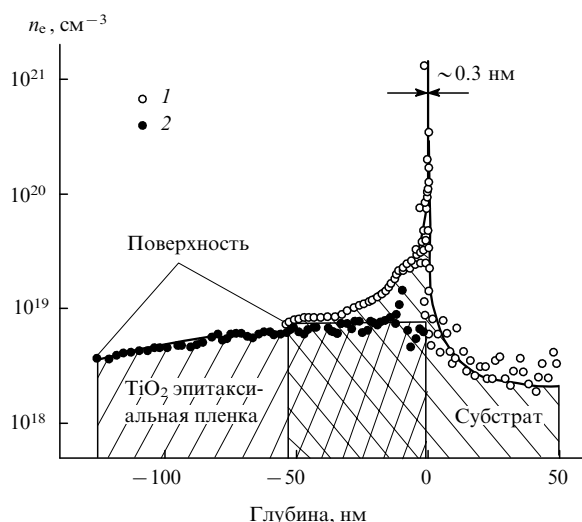


Рис. 31. Профили концентраций электронов проводимости вблизи межфазных границ $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ (1) и $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$ (2).⁹⁷

Обратимся теперь к важнейшему результату — зависимости коэффициента Зеебека от толщины слоя $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ в сверхрешке. Зависимость, представленная на рис. 32, свидетельствует о резком возрастании $|S|$, когда толщина слоя становится < 1.56 нм (что соответствует толщине, равной четырем постоянным решеткам). Для толщины слоя в одну постоянную решетку $|S| = 480$ мкВ·К⁻¹. Это в 4.4 раза больше, чем для массивного $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ ($|S| = 108$ мкВ·К⁻¹).

Представляет интерес рассмотреть параметр ZT для тонкой пленки (двумерного электронного газа.) На рис. 33 представлены зависимости этого параметра от концентрации носителей для двумерной наноструктуры (двумерного электронного газа) и для массивного SrTiO_3 , а также для наноструктуры, собранной из нескольких элементов двумерных наноструктур. Величина $ZT_{2D} = 2.4$, что в 24 раза больше,

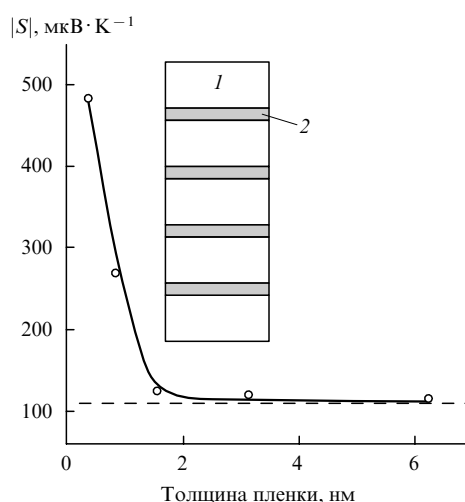


Рис. 32. Зависимость коэффициента Зеебека от тощины пленки $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$.⁹⁹
 $T = 300$ К. 1 — слой SrTiO_3 , толщина 9 постоянных решеток; 2 — слой $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$, толщина 1, 2, 4, 8, 16 постоянных решеток.

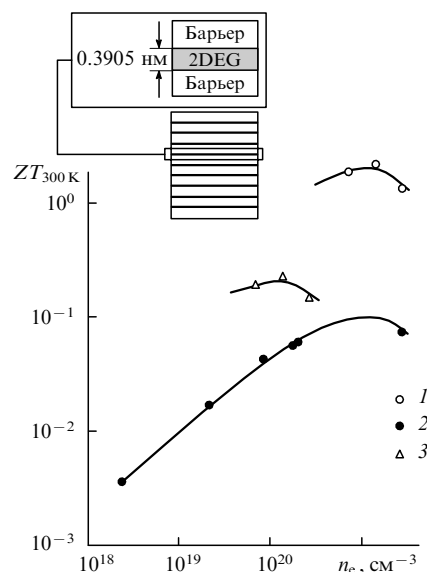


Рис. 33. Зависимости термоэлектрического показателя от концентрации носителей для двумерного электронного газа (1), массивного SrTiO_3 (2) и системы, собранной из нескольких элементов двумерных наноструктур (3) при 300 К.⁹⁹
 2DEG — двумерный электронный газ.

чем для массивного материала SrTiO_3 ($ZT_{300\text{K}} = 0.1$). Поскольку электрическая проводимость барьерных слоев, ограничивающих зону проводимости, меньше проводимости двумерного слоя, эффективная проводимость (σ_{ef}) пропорциональна суммарной толщине барьера.

$$\sigma_{\text{ef}} = \frac{\sigma_{2D}}{1 + N_b}. \quad (24)$$

Тогда

$$ZT_{\text{ef}} = \frac{ZT_{2D}}{1 + N_b}, \quad (25)$$

где N_b — число двумерных наноструктур, разделенных барьерами SrTiO_3 , которые ограничивают зоны проводимости двумерных наноструктур.¹⁰⁰

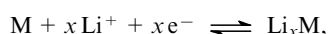
VII. Хемозлектрики

Приведем примеры использования наноматериалов в энергосберегающих устройствах,^{101, 102} в частности в наиболее эффективных литиевых аккумуляторах. Эти наносистемы представляют собой составную часть нового поколения энергосберегающих устройств с высокой мощностью, высокой плотностью запасаемой энергии и большими величинами зарядного и разрядного тока, что необходимо для создания электромобилей. Литиевый аккумулятор включает положительно заряженный литийсодержащий электрод (обычно LiCoO_2) и отрицательный электрод (графит). Во время зарядного процесса ионы лития экстрагируются из LiCoO_2 и внедряются в графитовый электрод. Разрядный процесс сопровождается обратимой экстракцией ионов лития из углеродной матрицы и переносом на положительно заряженный электрод. Желательно, чтобы энергия, запасаемая при внедрении ионов лития и связанная с их массой или

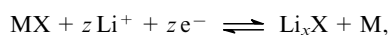
объемом, была максимальной. Для сравнения запасаемой энергии вводится величина удельной плотности энергии (измеряемая в $\text{Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ или $\text{Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$); скорость высвобождения энергии измеряется в $\text{Вт} \cdot \text{л}^{-1}$. В обычных литиевых аккумуляторах удельная плотность энергии достигает значения $50 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$. Для улучшения этого показателя применяют наноструктурированные электроды. При этом используются новые химические реакции, которые невозможны в массивных материалах; увеличивается площадь контакта электрод/электролит, что приводит к повышению скорости зарядки–разрядки и сокращаются расстояния переноса ионов и электронов, т.е. появляется возможность работы при низкой ионной или электронной проводимости.

На основе наночастиц оксидов, сульфидов, фторидов и нитридов переходных металлов созданы положительные электроды для новых эффективных литиевых аккумуляторов.¹⁰³

Реакции зарядки и разрядки с участием соединений переходных металлов приводят к образованию наночастиц, внедренных в матрицу Li_xX ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{F}, \text{N}$). Переходные металлы не образуют сплавов с литием. Процесс для массивных электродов со сплавами лития можно описать реакцией



где $\text{M} = \text{Sn}, \text{Si}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Ag}, \text{Al}$ или многокомпонентный сплав. В наноструктурированных электродах на основе соединений переходных металлов зарядка и разрядка аккумулятора сопровождаются окислением и восстановлением металлических нанокластеров положительного электрода. Подобный механизм можно описать уравнением



где M — кластер переходных металлов ($\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ и др.).

С помощью процессов с участием кластеров были получены значительные величины удельной емкости аккумуляторной литиевой батареи — до $700 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ для 100 циклов зарядки–разрядки при большой скорости разрядки в диапазоне напряжения всего $3.5 - 0.01 \text{ В}$.¹⁰⁴

Большая емкость батареи с электродами, включающими оксидные кластеры переходных металлов, связана с накоплением заряда на поверхностях раздела.^{105, 106} Согласно этой модели, ионы лития накапливаются на оксидной стороне раздела, в то время как электроны локализуются на металлической поверхности нанокластера, т.е. происходит разделение зарядов. При этом размерные эффекты электронной проводимости металлического кластера усиливают электрохимическую активность по образованию–распаду Li_2O : с уменьшением размера кластера увеличивается число атомов на поверхности, что и приводит к возрастанию электрохимической активности. Этот факт, в частности, объясняет зависимость повторяемости циклов зарядки–разрядки от возможной агрегации.

Наноструктурирование электродов не только приводит к появлению новых кластерных реакций, но и способствует улучшению электрохимических свойств зарядного устройства — повышению удельной емкости, увеличению тока зарядки–разрядки и повышению циклической стабильности. Это является следствием уменьшения диффузионной длины интеркаляции ионов лития и увеличения площади контакта между активными поверхностями и электролитом.

В качестве примера можно рассмотреть рутил (TiO_2) в массивном и нанокристаллическом состояниях. Массивный

рутил может включать незначительное количество ионов лития при комнатной температуре.¹⁰⁷ Диффузия ионов лития в рутиле анизотропна и происходит в основном вдоль оси c , в то время как в плоскости ab скорость диффузии мала, что препятствует заселению ионами лития октаэдрических позиций. В нанокристаллическом состоянии ситуация меняется. Для нанокластеров рутила размерами 15 нм была получена большая загрузка ионами лития ($x > 1$ в $\text{Li}_x\text{-TiO}_2$).¹⁰³ Это связано с сокращением диффузионной длины интеркаляции ионов лития и увеличением удельной поверхности.

Большое значение имеют контакты электродов с электролитом. Представляет самостоятельный интерес изучение влияния удельной поверхности электродов на емкость батареи и зарядно-разрядный ток. Если сравнивать два фактора — уменьшение диффузионной длины интеркаляции ионов лития, сопровождающееся увеличением тока, и увеличение удельной поверхности, то преобладающее значение оказывает второй фактор, поскольку для увеличения емкости батареи величина поверхности раздела кластера и электролита играет главенствующую роль. Используя нанoeлектроды с огромной удельной поверхностью, можно значительно уменьшить удельную плотность тока. Низкая удельная плотность тока позволяет поддерживать стабильную работу батареи и ее высокую емкость. Так, для нанoeлектродов на основе CoO было получено¹⁰³ сохранение 85% первоначальной емкости при скорости зарядки–разрядки 2 C (C — скорость, необходимая для зарядки–разрядки некоторой теоретической емкости в течение 1 часа). Высокая удельная емкость, большая зарядная скорость и циклическая стабильность наблюдались для нанoeлектродов TiO_2 ,¹⁰⁸ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.¹⁰⁹

Особенно эффективны электроды со структурой шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, поскольку внедрение и экстрагирование атомов лития происходит с незначительным изменением объема, что обеспечивает хорошую циклическую стабильность. Нанокристаллические электроды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ демонстрируют замечательную эффективность в отношении внедрения ионов лития даже при скоростях зарядки 250 C .¹⁰⁹

Результаты исследования зарядного напряжения от зарядовой емкости при разных значениях зарядно-разрядного тока для нанокластера анатаза размером 6 нм приведены на рис. 34 (см.¹⁰³). Уменьшение размера нанокластеров TiO_2 на электродах приводило к замедлению уменьшения длины плато на зарядовой зависимости. Наблюдалась слабая зависимость характера зарядных и разрядных кривых от разрядного тока, что подтверждается хорошей циклической зависимостью емкости батареи (рис. 34,а).

Ионно-электронный транспорт имеет важное значение в химических реакциях. Восстановительные реакции в наноструктурированных электродах сопровождаются переносом ионов лития и электронов. Наиболее короткие пути пробега и наибольший ток обеспечивают нанокластеры и нанопоры в электродах.

Диффузия ионов лития представляет собой сложный процесс и зависит от размера нанопор. Можно рассмотреть простую модель, в которой диффузионная длина определяется как

$$L = \sqrt{Dt},$$

где D — коэффициент диффузии, t — время диффузии. В то же время удельная емкость батарей

$$Q = It,$$

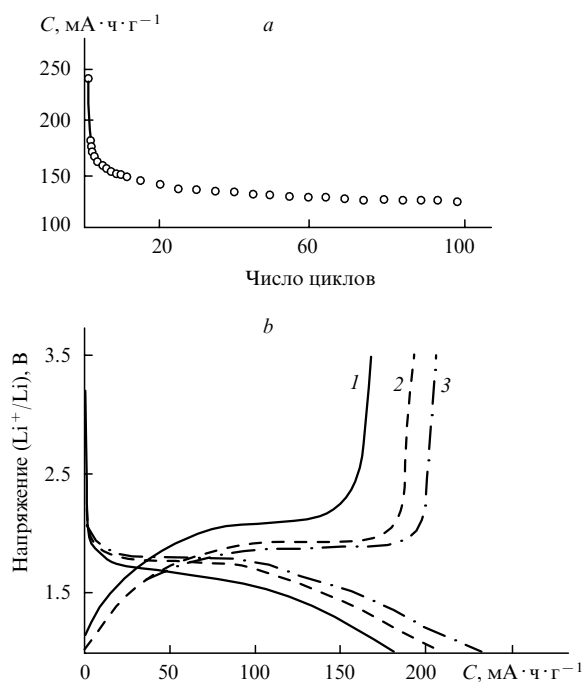


Рис. 34. График, иллюстрирующий циклическую стабильность зарядки–разрядки, (a) и зависимости зарядного напряжения от емкости для электродов из наноструктурированного анатаза (TiO_2) при удельном токе зарядки–разрядки 10 (1), 1 (2) и 0.1 (3) $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ (b).¹⁰³

где I — удельная плотность тока (в $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ или $\text{mA} \cdot \text{г}^{-1}$). Для некоторой определенной емкости увеличение тока приводит к сокращению времени зарядки. Эффективная удельная емкость будет определяться соотношением диффузионной длины и размера нанокластера

$$C_{\text{ef}} = \frac{r^3 - (r - L)^3}{r^3},$$

где r — радиус нанобъекта. Из этой формулы следует, что L должно быть больше r для получения максимальной удельной плотности. Если принять, что процесс зарядки–разрядки составляет одну минуту и коэффициент диффузии равен $10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для твердого тела, то размер кластера должен быть $\sim 2 \text{ нм}$. Эти оценки вполне справедливы для нанопористого TiO_2 , который обладает двумерной гексагональной мезоструктурой с порами размером 4 нм и 5 нм стенки поры нанокристаллического анатаза. Для таких наноструктурированных электродов была получена удельная емкость $260 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при высокой плотности тока ($10 \text{ Кл} \cdot \text{г}^{-1}$). Подобные результаты были получены для нанокристаллического TiO_2 с размерами частиц 6 нм.¹⁰³

Для продолжительной циклической работы аккумулятора необходимо обеспечить наиболее короткий пробег и для электронов, вовлеченных в цепь зарядки–разрядки. С целью увеличения проводимости в качестве добавки применяют углеродную сажу. Для лучшего сопряжения электродов с углеродом используют электродные материалы, такие как V_2O_5 ,¹¹⁰ TiO_2 ,¹¹¹ MnO_2 ,¹¹² синтезированные на ацетиленовой саже.

Весьма перспективными представляются комбинированные нанозлектроды с электронной проводящей частью в виде

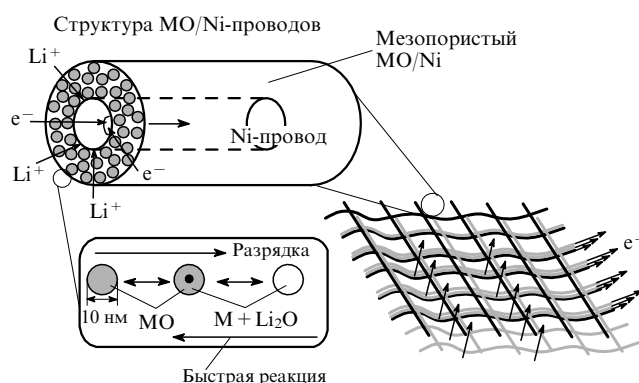


Рис. 35. Схема комбинированного фрагмента никелевой решетки.

Центральная часть — никелевая проволока, оболочка — мезопористый оксид. Стрелками показаны направления электронной и ионной проводимости при зарядке–разрядке.¹¹³ М — металл.

микрорешетки из никеля с нанесенными на него слоями мезопористых наноксидов NiO , Fe_2O_3 и Co_3O_4 (рис. 35).^{113–116}

В мезопорах происходит окисление нанокластеров оксидов металла при разрядке и их восстановление при зарядке батареи. Высокие емкости — $695 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при разрядном токе $10 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ и $780 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $13 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ — были получены для наносистем $\text{NiO}-\text{Ni}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Ni}$ соответственно. На рис. 36 представлены зарядно-разрядные зависимости для наносистемы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Ni}$.¹¹⁴

Кроме высоких и стабильных величин тока зарядки и разрядки большое значение имеет циклическая стабильность. Уменьшение емкости батареи обычно связано с изменением объема электрода вследствие расширения и сжатия в процессах внедрения и экстракции ионов лития. К примеру, отрицательный электрод из кремния имеет самую высокую теоретическую емкость $4200 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.¹¹⁷). Однако резкое изменение объема электрода вызывает его растрескивание, что влечет потерю циклическости. Наноструктурированные материалы могут абсорбировать нужный объем без нарушения его целостности. Например, наноструктурированные композитные электроды Si/C показывают очень большую повторяемую емкость ($\sim 1000 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и высокую циклическость.¹¹⁸

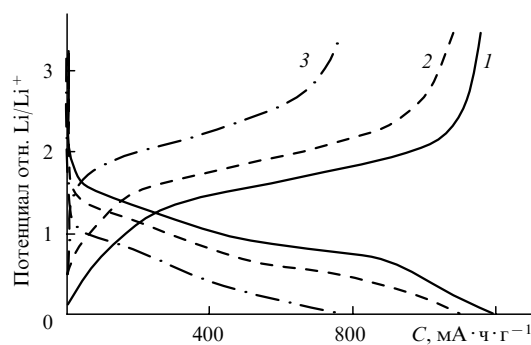


Рис. 36. Зависимости напряжения от емкости для электродной наносистемы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Ni}$ при удельном токе зарядки–разрядки 0.78 (1), 7.3 (2), 13 (3) $\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.¹¹⁴).

VIII. Метаматериалы

Метаматериалами называют собранные из отдельных элементов упорядоченные системы с отрицательным индексом преломления микроволнового излучения,¹¹⁹ а также с отрицательными значениями магнитной и диэлектрической проницаемостей. Синтез метаматериалов в значительной степени подтвердил предсказания Веселаго,¹²⁰ сделанные более 40 лет тому назад, о возможности существования материалов с указанными свойствами. Отрицательный коэффициент преломления наблюдался для метаматериалов в области радиочастот,¹²¹ микроволновом диапазоне,¹¹⁹ дальней и ближней области ИК- (см.^{122, 123}) и видимого излучения,¹²³ т.е. в диапазоне частот от мега- до терагерц.

1. Взаимодействие электромагнитного излучения с материалом. Магнитное и электрическое взаимодействие

Перед рассмотрением конкретных примеров использования наноматериалов в качестве метаматериалов целесообразно проанализировать ряд общих свойств метаматериалов и их изменение под действием электромагнитного излучения. Для этого рассматриваются два параметра для однородной среды в предположении, что длина волны излучения больше размера элемента метаматериала и расстояний между этими элементами:

диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (26)$$

магнитная проницаемость

$$\mu(\omega) = \mu_1(\omega) + i\mu_2(\omega), \quad (27)$$

где ω — частота электромагнитного излучения. Эти величины участвуют в формировании электропроводности и поглощении излучения. Коэффициент преломления определяется по формуле

$$n(\omega) = \varepsilon(\omega)\mu(\omega). \quad (28)$$

Этот параметр позволяет измерять отклонение пучка излучения при его прохождении через поверхность раздела двух сред с разными коэффициентами преломления. Взаимосвязь между показателями преломления записывается в виде соотношения Снелла¹²⁴

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (29)$$

где n_1, n_2 — коэффициенты преломления первой и второй среды, θ_1, θ_2 — углы преломления (углы между направлением пучка и нормалью к плоскости раздела).

На рис. 37 приведены схемы прохождения пучка излучения от точечного источника через пластины с положительным ($n = 1.5$) и с отрицательным ($n = -1$) показателями преломления. Углы преломления пучка определяются в соответствии с уравнением (29). Кроме того, показано изменение поглощаемой компоненты излучения источника. Видно, что в случае отрицательного показателя возможно возникновение линз с уникально малым пределом фокусировки.¹²⁵

Рассмотрим отдельно магнитные и электрические элементы, которые создают отрицательные величины ε и μ .

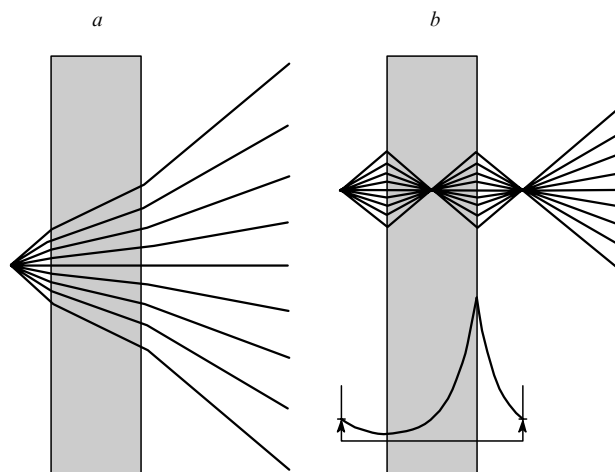


Рис. 37. Схема прохождения излучения от точечного источника через пластину с положительным ($n = 1.5$) (a) и отрицательным ($n = -1.0$) (b) коэффициентом преломления.

В правом нижнем углу показана кривая изменения относительной интенсивности падающего излучения при прохождении образца.

2. Магнитный элемент

Для создания отрицательных величин магнитной проницаемости используют LC-резонаторы, представляющие собой электрическую емкость (C), сопряженную с индуктивностью (L). Такой «магнитный атом» был предложен в работе¹²⁶. Из этих резонаторов формируют упорядоченную пространственную решетку. Такой элемент и его электрическая схема представлены на рис. 38.¹²⁷ Магнитный элемент обычно сокращенно называют SRR (Split Resonance Ring — резонатор с разрезанным кольцом). Под действием переменного магнитного поля, направленного перпендикулярно плоскости SRR, индуцируется электрический ток, который накапливает заряд на разрезе электрической цепи как в емкости C . Таким образом, SRR представляет собой LC-контур с резонансной частотой

$$\omega_0 \sim \sqrt{\frac{1}{LC}},$$

где индуктивность L обусловлена проводящей частью SRR. При частотах переменного магнитного поля ниже ω_0 ток в

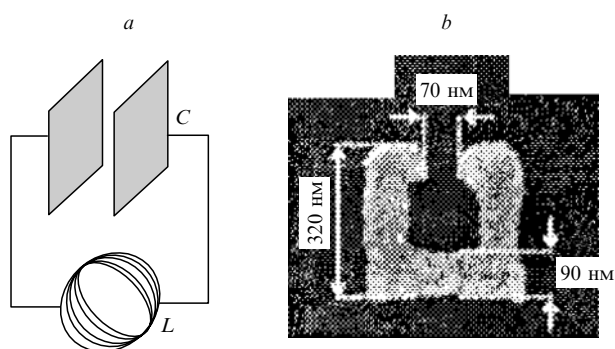


Рис. 38. Электрическая схема магнитного элемента (a) и электронный снимок реального элемента (b), имеющего резонанс в области 80–90 ТГц (длина волны ~ 3.5 мкм).¹²⁷

элементе поддерживается действием этого поля, за счет чего достигается положительное значение магнитной восприимчивости. Однако с увеличением частоты ток элемента начинает запаздывать по фазе, что приводит к отрицательной величине μ . Эффективная величина магнитной восприимчивости элемента SSR записывается следующим образом¹²⁸

$$\mu_{\text{ef}}(\omega) = 1 + \frac{F\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}, \quad (30)$$

где F — геометрический фактор, ω_0 — резонансная частота, Γ — демфирующий фактор колебаний.

3. Электрический элемент

Любые металлы для частот излучения ниже плазменной (ω_p) дают отрицательное значение диэлектрической восприимчивости, обусловленное экранированием электромагнитного излучения свободными электронами. Можно создать упорядоченную решетку из металлических элементов, например из прямых металлических проволочек, усеченных сегментов или петель.¹²⁹ Частотная зависимость диэлектрической восприимчивости имеет вид¹²³

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma}, \quad (31)$$

где

$$\omega_p^2 = 4\pi \frac{ne^2}{m^*}, \quad (32)$$

$$\omega_0 \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}.$$

Поскольку плотность носителей (n) может быть значительно уменьшена для тонких проволочек, а эффективная масса носителей зарядов (m^*), напротив, увеличена, эффективная плазменная частота может быть уменьшена на несколько порядков; таким образом, возможна среда, для которой $\varepsilon < 0$.

4. Метаматериалы с отрицательными коэффициентами преломления и отражения

Комбинируя магнитные и электрические элементы с отрицательными значениями μ и ε (точнее, μ_1 и ε_1) в одном материале можно получить коэффициент преломления материала $n < 0$. Это повлечет изменение многих электромагнитных явлений,¹²⁰ например изменение направлений фазовой скорости доплеровского сдвига источника относительно приемника излучения, черенковского излучения, собирающие линзы становятся рассеивающими и т.д.

Впервые отрицательный индекс отражения был установлен в работе¹³⁰ для композиции SSR и металлических проволок в микроволновом диапазоне длин волн. Были получены метаматериалы в мегагерцевом, микроволновом, миллиметровом, терагерцевом и видимом диапазонах частот.^{121–123}

В терагерцевом диапазоне для решетки из SSR-элементов, один из которых изображен на рис. 39, наблюдались отрицательные значения электрической проницаемости и магнитной восприимчивости.¹²⁷ Из этих элементов сформировали квадратную периодическую решетку с постоянной $a = 450$ нм и общим числом элементов SSR $56 \times 56 = 3136$. Решетка была изготовлена из золотой фольги методом электронно-лучевой литографии. Возникновение отрица-

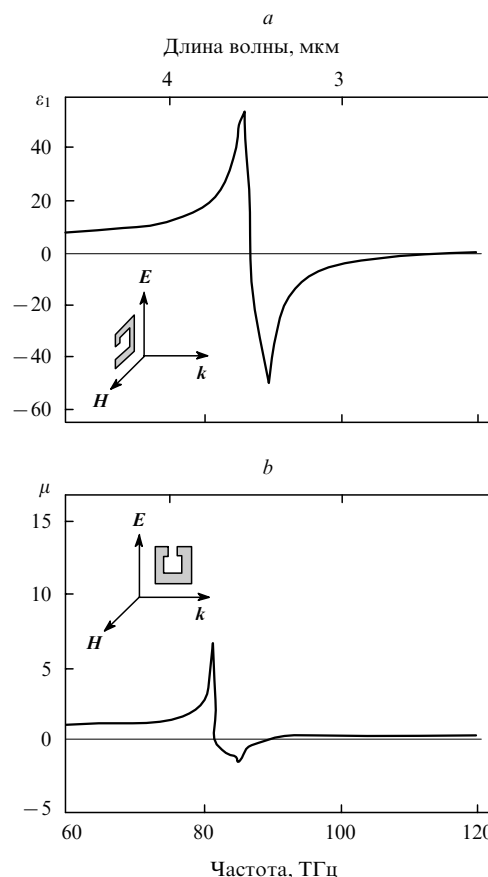


Рис. 39. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (a) и магнитной восприимчивости (b).¹²⁷ Показано расположение элемента SSR и направление векторов электромагнитной волны E , H и k .

тельных значений ε_1 и μ_1 вблизи резонанса определяется направлением электромагнитной волны по отношению к расположению элемента SSR, т.е. по отношению к направлениям векторов электрического поля E , магнитного поля H и волнового вектора k . Плазменный резонанс и отрицательные значения ε_1 возникают при прохождении электрического тока вдоль основания SSR параллельно вектору E (рис. 39,a). Магнитный LC-резонанс и отрицательные значения μ_1 связаны с направлением магнитного поля перпендикулярно SSR.

Уменьшение размеров элементов SSR приводит к возникновению новых резонансов, отличных от обычных магнитного и плазмонного резонансов.¹²³ Такой нанометаматериал состоял из золотых элементов SSR с минимальными характерными размерами 50 нм. Организованные в решетку наноструктуры были получены с помощью стандартной электронно-пучковой литографии на стеклянной подложке, покрытой слоем (5 нм) индий-оловянного оксида для удаления заряда с подложки (полиметилметакрилата) во время экспозиции. Элементы SSR и организованная из них решетка показаны на рис. 40,a. Спектры прохождения и отражения излучения, полученные с помощью ИК-фурье-спектроскопии представлены на рис. 40,b,c для излучения, направленного перпендикулярно плоскости решетки, но с разными направлениями электрического вектора поляризации. На рис. 40,b представлен характерный магнитный резонанс при длине

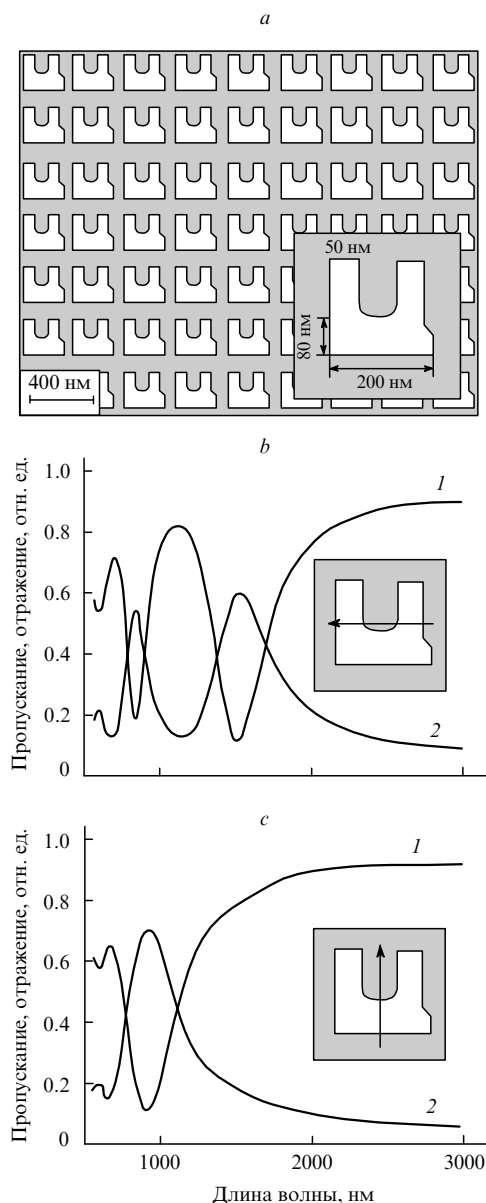


Рис. 40. Электронная микрография решетки и схема элемента SSR (на врезке показан элемент SSR с размерами) (а) и спектры пропускания (1) и отражения (2) излучения для разного направления вектора поляризации электрического поля относительно элемента SSR (b, c).¹²³

волны 1500 нм, который исчезает при другой поляризации излучения (рис. 40,с), и остается плазмонный резонанс. Однако частота последнего не соответствует расчету по формулам (30), (32) и лежит в промежуточной области между 950 и 800 нм. Такой сдвиг связан с возникновением новых мод колебаний.¹²³

При взаимодействии электрического поля пучка происходит накопление заряда на поверхностях вертикальных пластин SSR, что вызывает деполяризацию излучения. Эта деполяризация может увеличивать или подавлять внешнее электрическое поле. Кроме резонансов при 950 и 800 нм наблюдается еще плазмонный резонанс при 600 нм, который обусловлен деполяризационным полем короткой оси, т.е. шириной SSR. Для горизонтальной поляризации возбужда-

ется резонанс, связанный с нижней перемычкой SSR. Для вертикальной поляризации вклад в резонанс вносят два вертикальных сегмента SSR. Взаимодействие двух таких мод приводит к возникновению двух новых мод колебаний — симметричной (с уменьшенной частотой) и антисимметричной (с большей частотой по сравнению с частотой одномодового плазмонного резонанса). При нормальном по отношению к поверхности SSR падении излучения антисимметричная мода не возбуждается (из-за нулевого электрического дипольного момента), а симметричная возбуждается, что приводит к суммарному сдвигу резонанса.

Таким образом, для данного метаматериала получен LC-резонанс на длине волны ~ 1500 нм с отрицательным μ и плазмонный резонанс, сдвиг частоты которого зависит от поляризации излучения и возникновения новых мод колебаний в ячейках SSR.

Метаматериал, исследованный авторами работы¹³¹, включает слоистую наноструктуру, состоящую из двух металлических пленок золота толщиной 30 нм, разделенных диэлектрическим слоем Al_2O_3 толщиной 60 нм. Эта наноструктура образует квадратную решетку сквозных цилиндрических отверстий диаметром 360 нм и периодом 838 нм (рис. 41).

Наноструктура может быть поделена на две функциональные части. Магнитное поле излучения взаимодействует с заштрихованными областями. При этом верхняя и нижняя металлические фольги формируют индукционный контур,

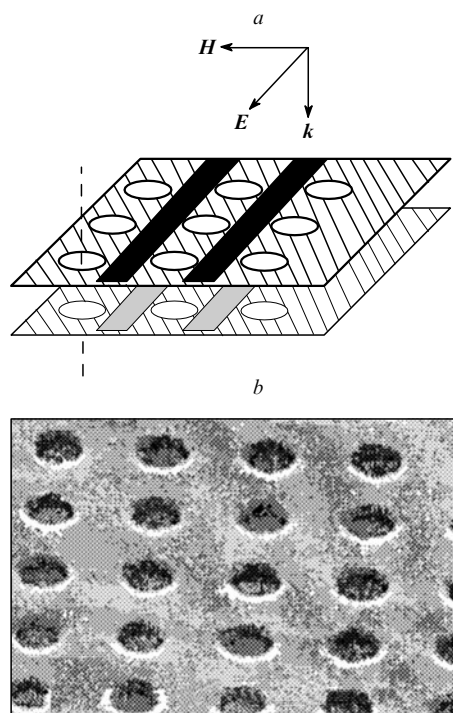


Рис. 41. Схема (а) и микрофотография (b) слоистой наноструктуры, включающей слои Au и Al_2O_3 , с отверстиями, образующими квадратную решетку.¹³¹ а — показаны векторы электромагнитной волны и волновой вектор: для обозначения поляризации и направления действия полей темным цветом выделены области действия электрического поля, заштрихованы — магнитного; б — изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

где индуцированный ток прерывается отверстием, которое играет роль конденсатора, т.е. создается LC-резонатор. Вблизи от резонанса эта часть наноструктуры индуцирует направление поля, противоположное падающему при этом уменьшается магнитная проницаемость, что приводит к отрицательным величинам μ . Темные металлические области поглощают электрическое поле при плазмонном резонансе и соответствуют отрицательным величинам ε .

Для определения коэффициентов преломления излучения необходимо измерить амплитуды и фазы прошедшего и отраженного излучения. Для этого кроме основной наноструктуры А, показанной на рис. 41, были синтезированы наноструктуры, позволяющие с помощью интерферометра определять фазу прошедшего или отраженного излучения. В частности, образец В включал полосы метаматериала, нанесенные на стекло, разделенные полосами свободного пространства, что уменьшало поглощение излучения и создавало возможность пространственной интерференции.

Спектры поглощения и отражения излучения были получены на ИК-фурье-спектрометре. На рис. 42 представлены спектры поглощения и отражения излучения образцов А и В. На спектрах наблюдается отчетливый пик при 1.3 мкм, связанный с плазмонным резонансом на границе стекло–Au. Еще один плазмонный резонанс на несколько более длинных волнах связан с границей $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$. Резонанс на 2 мкм соответствует магнитному LC-типу, как и для элемента SSR. Используя экспериментальные данные по амплитуде и фазе проходящего и отраженного излучения, можно определить комплексный коэффициент преломления, его действительную и мнимую части.

Действительная часть показателя преломления имеет отрицательное значение с минимумом ~ -2 вблизи длины волны 2 мкм, в то время как мнимая часть подвергается сильной модуляции, и в области резонанса ее значения > 3 . Это означает, что такой метаматериал обладает сильным

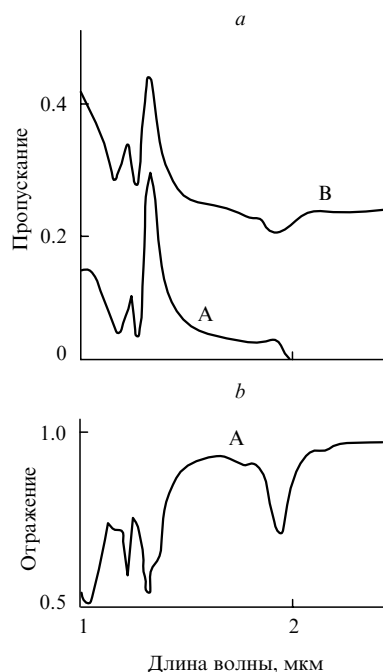


Рис. 42. Спектры поглощения (а) и отражения (б) для метаматериалов А и В (см. текст).¹³¹

поглощением, связанным с рассеянием электронов на тонких металлических пленках.

Нанометаматериал¹³² еще дальше отстоит от искусственных материалов, которые составляют решетку SSR. Это сверхрешетка, составленная из тонких сверхпроводящих и ферромагнитных слоев. В этом наноматериале сверхпроводящие слои с высокой критической температурой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) дают отрицательную электрическую проницаемость, в то время как ферромагнитные слои диэлектрического манганита $\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.11}\text{MnO}_3$ (LSMO) обеспечивают отрицательную магнитную проницаемость в области ферромагнитного резонанса. Наноструктура была получена напылением под высоким давлением слоев YBCO и LSMO на субстрат $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{LaAlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT). Образование сверхрешетки контролировали с помощью рентгеноструктурного анализа и магнитных измерений на магнетометре. На рис. 43 приведены данные по измерениям магнитной восприимчивости в магнитном поле и в отсутствие магнитного поля. По результатам измерения намагниченности определены $T_C \approx 207$ К и намагниченность насыщения $M_{\text{LSMO}} = 1.5 \mu_B$. Для сверхрешетки YBCO/LSMO было проведено исследование амплитуды поглощения и фазового сдвига в терагерцевом диапазоне длин волн. На рис. 44 приведены зависимости пропускания и фазового сдвига от величины магнитного поля, полученные для частоты 90 ГГц. Наблюдался ферромагнитный резонанс вблизи 3.1 Тл. При повышении температуры выше 200 К резонанс пропадает.

Линии ферромагнитного резонанса могут быть вычислены в приближении его лорентцевой формы при условии записи комплексной величины магнитной проницаемости в виде

$$\mu = \mu_1 + i\mu_2 = 1 + \frac{\Delta\mu H_0 H}{H^2} - H_0^2 - iH\Gamma, \quad (33)$$

где H_0 , Γ и $\Delta\mu$ — резонансное поле, ширина резонанса, магнитный вклад в линию ферромагнитного резонанса соответственно. Для данного резонанса $\Gamma = 0.2 \pm 0.02$ Тл.

При температурах выше 90 К для ферромагнетика выполняется соотношение

$$\Delta\mu \sim \frac{M}{H_0},$$

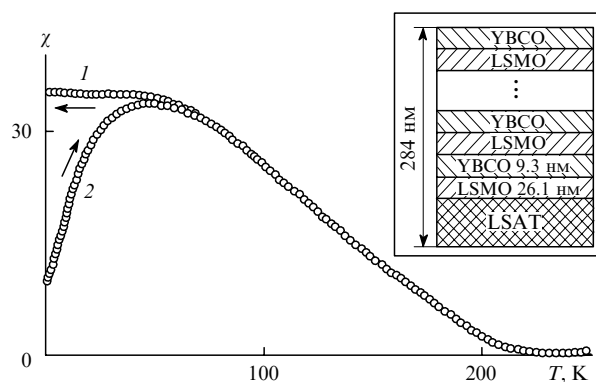


Рис. 43. Магнитная восприимчивость сверхрешетки из нанослоев YBCO/LSMO при наличии (1) и в отсутствие (2) магнитного поля. На врезке показаны размеры и строение сверхрешетки.¹³²

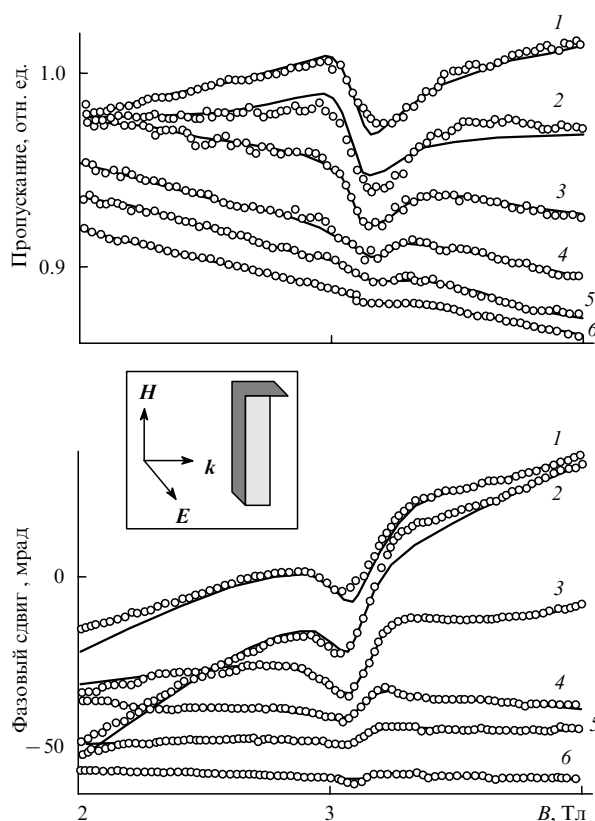


Рис. 44. Полевые зависимости поглощения и фазового угла излучения (частота 90 ГГц) для свехрешетки YBCO/LSMO при разных температурах.¹³²

Расчетные кривые (сплошные линии) соответствуют формуле (33). На врезке показано положение свехрешетки относительно направления прохождения излучения. T , К: 1 — 10, 2 — 40, 3 — 70, 4 — 90, 5 — 150, 6 — 200.

причем $\Delta\mu(90\text{K}) = 0.4$, $\Delta\mu(200\text{K}) = 0.2$. Ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние интенсивность пропускания падает из-за возможного экранирования. Формы линий ферромагнитного резонанса для металлического и сверхпроводящего состояний сильно различаются. Для металлического состояния это симметричные линии, например при $T = 90\text{ K}$, в то время как при $T = 10\text{ K}$ — асимметричные линии.

Интенсивная ферромагнитная мода в сверхпроводящем состоянии вызывает отрицательную величину магнитной восприимчивости вблизи резонанса. В это же время действительная часть диэлектрической проницаемости сверхпроводника $\text{Re}(\varepsilon) = \varepsilon_1$ — также отрицательна. Таким образом, возникает ситуация при которой возможна реализация отрицательного коэффициента преломления. Вычисленные по данному, приведенные на рис. 44, значения магнитной проницаемости и коэффициента преломления представлены на рис. 45. С модой ферромагнитного резонанса связано возникновение отрицательной магнитной восприимчивости в области магнитных полей 2.9–3.1 Тл (см. рис. 45,а). В комбинации с отрицательными значениями диэлектрической проницаемости для сверхпроводника

$$\varepsilon(10\text{ K}) = (-13.7 + 6.1i) \cdot 10^4.$$

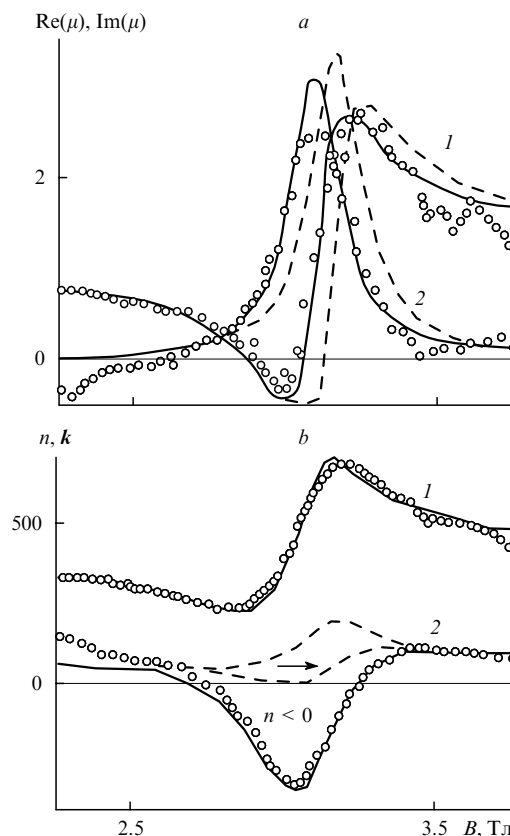


Рис. 45. Зависимости магнитной проницаемости свехрешетки YBCO/LSMO (а), волнового вектора и показателя преломления (b) от магнитного поля.¹³² $T = 10\text{ K}$; пунктир — зависимости для 200 К. а: 1 — $\text{Re}(\mu)$, 2 — $\text{Im}(\mu)$; б: 1 — k , 2 — n .

Это приводит к появлению значительной области с отрицательным коэффициентом преломления (см. рис. 45,б). На этом же рисунке для сравнения приведены значения n при $T = 200\text{ K}$, которые уже положительны.

Таким образом, область отрицательных значений показателей преломления можно получить на свехрешетке, включающей сверхпроводящие и ферромагнитные слои вблизи ферромагнитного резонанса, причем переход от положительного коэффициента n к отрицательному осуществляется под действием магнитного поля.

5. Перспективы использования метаматериалов

Как следует из предыдущего рассмотрения, отрицательные значения коэффициента преломления возникают вблизи некоторой резонансной частоты ω_0 , которая определяется геометрическими размерами SSR или других элементов, образующих метаматериал. Это должно быть использовано при организации перестраиваемых по частоте метаматериалов. Для SSR-резонансная частота¹²⁶

$$\omega_0 = \frac{\sqrt{3}}{\pi\mu_0 Cr^3}, \quad (34)$$

где r — радиус кольца элемента, μ_0 — статическая магнитная проницаемость, C — емкость на единицу площади между двумя кольцами.

Таким образом, частоту можно менять, изменяя не только размер элемента, но и емкость, которая определяется диэлектрической постоянной среды.

Динамическая настройка резонансного поглощения элементов SSR была осуществлена¹³³ с использованием матрицы из полупроводника GaAs. Путем воздействия импульса с длиной волны 800 нм и длительностью 50 фс возбуждался фототок через запрещенную зону полупроводника. В связи с тем что фотоиндуцированные заряды имеют сравнительно большое время жизни (1 нс), состояния SSR могут быть изучены в терагерцевом диапазоне. Фотопроводимость, которая возникает в матрице, гасит низкочастотный резонанс при $\omega_0 = 0.5$ ТГц, связанный с магнитной циркуляцией тока и не затрагивает плазмонный резонанс при 1.6 ТГц. Это пример того, как гибридный метаматериал можно использовать в качестве переключателя в терагерцевом диапазоне.

Второе направление использования метаматериалов — создание наноструктур, включающих сверхрешетки или нанокластерные кристаллы, в которых возможно осуществлять магнитный и электрический (плазмонный) резонансы в ближней ИК- или видимой области излучения. Таким метаматериалом может бы служить диэлектрическая матрица, включающая магнитодиэлектрические сферические частицы.¹³⁴

* * *

Возможности управления магнитными и электрическими свойствами увеличиваются во много раз при переходе от массивных тел к гетеронаноструктурам, использованию межфазных границ и сверхрешеток. Применение слабых магнитных и электрических полей и комнатных температур позволяет построить наноустройства контроля и управления, которые найдут применение во многих областях — от здравоохранения и биологии до производства разнообразной промышленной продукции.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-0023).

Литература

1. А.И.Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит, Москва, 2007
2. И.П.Суздаев. *Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. Комкнига, Москва, 2006
3. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. Гос. изд-во Техничко-теорет. лит., Москва, 1957. С. 119
4. Г.А.Смоленский, И.Е.Чупис. *Успехи физ. наук*, **137**, 415 (1982)
5. J.P.Rivera, H.Schmid. *Ferroelectrics*, **161**, 91 (1994)
6. H.Schmid. *Int. J. Magn.*, **4**, 337 (1973)
7. Yu.F.Popov, A.M.Kadomtseva, G.V.Vorob'ev, V.A.Sanina, A.K.Zvezdin, M.M.Tehranchi. *Physica B*, **284–288**, 1402 (2000)
8. Yu.F.Popov, A.M.Kadomtseva, S.S.Krotov, D.V.Belov, G.P.Vorob'ev, P.N.Makhov, A.K.Zvezdin. *Low-Temp. Phys.*, **27**, 478 (2001)
9. T.Kimura, S.Kawamoto, I.Yamada, M.Azuma, M.Takano, Y.Tokura. *Phys. Rev. B*, **67**, 180401 (2003)
10. Л.Н.Батуров, Б.И.Альшин, Ю.Н.Ярмухамедов. *Физика твердого тела*, **20**, 1300 (1978)
11. J.F.Scott. *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 1065 (1979)
12. T.Katsufuji, S.Mori, M.Masaki, Y.Morimoto, N.Yamamoto, H.Takagi. *Phys. Rev. B*, **64**, 104419 (2001)
13. J.Wang, J.B.Neaton, H.Zheng, V.Nagarajan, S.B.Ogall, B.Lin, D.Viehland, D.Viehland, D.C.Shiom, V.Vaithyanathan, D.G.Shiom, U.V.Wagmari, N.A.Spaldin, K.M.Rabe, M.Wuttig, R.Ramesh. *Science*, **299**, 1719 (2003)
14. E.Acher, H.Rieder, H.Schmid, H.Stossel. *J. Appl. Phys.*, **37**, 1404 (1966)
15. И.Н.Батуров, Б.И.Альшин, Ю.Н.Ярмухамедов. *Физика твердого тела*, **20**, 2254 (1978)
16. J.F.Scott. *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 1056 (1979)
17. M.Fiebig, Th.Lottermoser, D.Fröhlich, A.V.Goltsev, R.V.Pisarev. *Nature (London)*, **419**, 818 (2002)
18. B.K.Ponomarev, S.A.Ivanov, Yu.F.Popov, V.D.Negrii, R.S.Red'kin. *Ferroelectrics*, **161**, 43 (1994)
19. N.Hur, S.Park, P.A.Sharma, J.S.Ahn, S.Guha, S.-W.Cheong. *Nature (London)*, **429**, 392 (2004)
20. Y.-H.Chu, L.W.Martin, M.B.Holcomb, R.Ramesh. *Mater. Today*, **10** (10), 16 (2007)
21. S.Czekaj, F.Nolting, L.J.Heyderman, P.R.Willmott, G.van der Laan. *Phys. Rev. B*, **73**, 020401(R) (2006)
22. C.Ederer, N.A.Spaldin. *Phys. Rev. B*, **71**, 224103 (2005)
23. T. Zhao, A.Scholl, F.Zavaliche, K.Lee, M.Barry, A.Doran, M.P.Cruz, Y.H.Chu, C.Ederer, N.A.Spaldin, R.R.Das, D.M.Kim, S.H.Baek, C.B.Eom, R.Ramesh. *Nat. Mater.*, **5**, 823 (2006)
24. H.Zeng, J.Wang, S.E.Lofland, Z.Ma, M.L.Mohaddes-Ardabili, T.Zhao, L.Salamanca-Riba, S.R.Shinde, S.B.Ogale, F.Bai, D.Viehland, Y.Jia, D.G.Schlom, M.Wuttig, A.Roytburd, R.Ramesh. *Science*, **303**, 661 (2004)
25. V.J.Folen. In *Magnetic and Other Properties of Oxides and Relative Compounds. Vol. 3. Pt. 4b*. (Eds K.H.Hellwege, A.M.Hellwege). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1970. P. 366
26. A.J.Millis. *Nature (London)*, **392**, 147 (1998)
27. K.Dörr. *J. Phys. D*, **39**, R125 (2006)
28. C.Thiele, K.Dörr, O.Bilani, J.Rödel, L.Schultz. *Phys. Rev. B*, **75**, 054408 (2007)
29. M.Fiebig. *J. Phys. D*, **38**, R123 (2006)
30. F.Tsui, M.C.Smoak, T.K.Nath, C.B.Eom. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2421 (2000)
31. W.Eerenstein, M.Wiora, J.L.Prieto, J.F.Scott, N.D.Mathur. *Nat. Mater.*, **6**, 348 (2007)
32. S.Dong, J.Zhai, J.Li, D.Viehland. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252904 (2006)
33. M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dan, F.Petroff. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988)
34. C.L.Chien. *Annu. Rev. Mat. Sci.*, **25**, 129 (1995)
35. S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack, R.A.Fastnacht, R.Ramesh, L.H.Chen. *Science*, **264**, 413 (1994)
36. M.Pissas, G.Kallias, E.Devlin, A.Simopoulos, D.Niarchos. *J. Appl. Phys.*, **81**, 5770 (1997)
37. J.W.Lynn, R.W.Erwin, J.A.Borchers, Q.Huang, A.Santoro, J.L.Peng, Z.Y.Li. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4046 (1996)
38. J.C.Loudon, N.D.Mathur, P.A.Midgley. *Nature (London)*, **420**, 797 (2002)
39. P.F.S.Razavi, G.Gross, H.-U.Habermeier, O.Lebedev, S.Amelinckx, G.Van Tendeloo, A.Vigliante. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 155 (2000)
40. K.H.Ahn, T.Lookman, A.R.Bishop. *Nature (London)*, **428**, 401 (2004)
41. C.Renner, G.Aeppli, B.-G.Kim, Y.-A.Soh, S.-W.Cheong. *Nature (London)*, **416**, 518 (2002)
42. C.Israel, M.J.Calderón, N.D.Mathur. *Mater. Today*, **10** (10), 24 (2007)
43. L.Zhang, C.Israel, A.Biswas, R.L.Greene, A.de Lozanne. *Science*, **298**, 805 (2002)
44. W.Wu, C.Israel, N.Hur, S.Park, S.-W.Cheong, A.de Lozanne. *Nat. Mater.*, **5**, 881 (2006)
45. P.Levy, F.Parisi, L.Granja, E.Indelicato, G.Polla. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 137001 (2002)

46. C.Sealy. *Mater. Today*, **9**, 10 (2006)
47. J.Z.Sun, W.J.Gallagher, P.R.Duncombe, L.Krusin-Elbaum, R.A.Altman, A.Gupta, Y.Lu, G.Q.Gong, G.Xiao. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3266 (1996)
48. Y.Ishii, H.Yamada, H.Sato, H.Akoh. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 042509 (2006)
49. S.A.Wolf, D.D.Awshalom, R.A.Burman, J.M.Daughton, S.von Molnár, M.L.Roukes, A.Y.Chtchelkanov, D.M.Treger. *Science*, **294**, 1488 (2001)
50. A.Ney, C.Pumpuch, B.Koch, K.H.Plog. *Nature (London)*, **425**, 485 (2003)
51. J.S.Moodera, P.Le Claire. *Nat. Mater.*, **2**, 707 (2003)
52. J.Mathon, A.Umerskii. *Phys. Rev. B*, **63**, 220403 (2001)
53. S.Yuasa, T.Nagahama, A.Fukushima, Y.Suzuki, K.Ando. *Nat. Mater.*, **3**, 868 (2004)
54. M.Bowen, V.Cros, F.Petroff, A.Fert, C.M.Boubeta, J.L.Costa-Krämer, J.V.Angueta, A.Cebollada, F.Briones, J.M.de Teresa, L.Morellón, M.R.Ibarra, F.Güell, F.Peiró, A.Cornet. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1655 (2001)
55. L.E.Hueso, J.M.Pruneda, V.Ferrari, G.Burnell, J.P.Valdés-Herrera, B.D.Simons, P.B.Littlewood, E.Artacho, A.Fert, N.D.Mathur. *Nature (London)*, **445**, 410 (2007)
56. M.Gajek, M.Bibes, S.Fusil, K.Bouzehouane, J.Fontcuberta, A.Barthélémy, A.Fert. *Nat. Mater.*, **6**, 296 (2007)
57. S.Chettopadhyay, P.Ayyub, V.R.Patkar, M.Multani. *Phys. Rev. Condens. Mater.*, **52**, 13177 (1995)
58. Z.L.Wang. *Mater. Today*, **10** (5), 20 (2007)
59. Z.W.Pan, Z.R.Dai, Z.L.Wang. *Science*, **291**, 1947 (2001)
60. J.Zhou, N.S.Zu, Z.L.Wang. *Adv. Mater.*, **18**, 2432 (2006)
61. P.D.Yang. *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 323 (2002)
62. P.X.Gao, Y.Ding, Z.L.Wang. *Nano Lett.*, **3**, 1315 (2003)
63. X.F.Duan, Y.Huang, R.Agarwal, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **421**, 241 (2003)
64. G.F.Zheng, F.Patolsky, Y.Cui, W.U.Wang, C.M.Lieber. *Nat. Biotechnol.*, **23**, 1294 (2005)
65. J.Song, J.Zhou, J.L.Wang. *Nano Lett.*, **6**, 1656 (2006)
66. W.L.Huges, Z.L.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2886 (2003)
67. B.A.Buchine, W.L.Huges, F.L.Degertekin, Z.L.Wang. *Nano Lett.*, **6**, 1155 (2006)
68. R.Krimholtz, D.A.Leedom, G.L.Matthaei. *Electron. Lett.*, **6**, 398. (1970),
69. С.В.Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, Москва, 1971
70. A.E.Clark, B.F.De Savage, E.R.Callen. *J. Appl. Phys.*, **35**, 1028 (1964)
71. P.de V.du Plesis. *Phylos. Mag.*, **18**, 1968 (1968)
72. K.B.Hathaway, A.E.Clark. *MRS Bull.*, **18**, 34 (1993)
73. E.du T.de Lasheiserie. *Magnetostriction: Theory and Application of Magnetoelasticity*. Chemical Rubber Corp., Ann Arbor, MI, 1993
74. N.Srisukhumbowornchai, S.Guruswamy. *J. Appl. Phys.*, **90**, 5680 (2001)
75. D.C.Jiles, J.B.Toelke. *Phys. Status Solidi A*, **147**, 535 (1995)
76. W.D.Armstrong. *J. Appl. Phys.*, **81**, 3548 (1997)
77. C.P.Henry, D.Bono, J.Feuchtwanger, S.M.Allen, R.C.O'Handley. *J. Appl. Phys.*, **91**, 7810 (2002)
78. C.P.Bean, D.S.Rodbell. *Phys. Rev.*, **126**, 104 (1962)
79. И.П.Суздаlev. *Физика тв. тела*, **12**, 988 (1970)
80. I.P.Suzdalev, V.N.Buravtsev, V.K.Imshennik, Yu.V.Maksimov, V.V.Matveev, S.V.Novichikhin, A.X.Trautwein, H.Winkler. *Z. Phys. D*, **37**, 55 (1996)
81. И.П.Суздаlev, П.К.Суздаlev. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001)
82. И.П.Суздаlev, В.Н.Буравцев, В.К.Имшенник, С.В.Новичихин. *Хим. физика*, **12**, 555 (1993)
83. И.П.Суздаlev, А.С.Планинда, В.Н.Буравцев, Ю.В.Максимов, С.И.Рейман, В.И.Хромов, Д.А.Дмитриев. *Хим. физика*, **17**, 104 (1998)
84. И.П.Суздаlev, Ю.В.Максимов, С.В.Новичихин, В.Н.Буравцев, В.К.Имшенник, В.В.Матвеев. *Хим. физика*, **19**, 105 (2000)
85. И.П.Суздаlev, Ю.В.Максимов, С.В.Новичихин, В.Н.Буравцев, А.Г.Казакевич, В.К.Имшенник, В.В.Матвеев. *Коллоид. журн.*, **62**, 257 (2000)
86. I.P.Suzdalev, V.N.Buravtsev, V.K.Imshennik, Yu.V.Maksimov. *Scr. Mater.*, **44**, 1937 (2001)
87. И.П.Суздаlev, В.Н.Буравцев, Ю.В.Максимов, А.А.Жаров, В.К.Имшенник, С.В.Новичихин, В.В.Матвеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1848 (2003)
88. I.P.Suzdalev, V.N.Buravtsev, Yu.V.Maksimov, A.A.Zharov, V.K.Imshennik, S.V.Novichikhin, V.V.Matveev. *J. Nanopart. Res.*, **5**, 485 (2003)
89. К.Тейлор, М.Дарби. *Физика редкоземельных соединений*. Мир, Москва, 1974
90. А.В.Шевельков. *Успехи химии*, **77**, 3 (2008)
91. R.Venkatasubramanian, E.Sivola, T.Colpitts, B.O'Quinn. *Nature (London)*, **413**, 597 (2001)
92. C.B.Vining. *Nature (London)*, **413**, 577 (2001)
93. G.S.Nolas, J.Sharp, H.J.Goldsmit. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. Springer-Verlag, Berlin, 2001
94. *Frontiers in Materials Technologies*. (Eds M.A.Meyers, O.T.Inal). Elsevier, Amsterdam, 1985
95. L.D.Hicks, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **47**, 12727 (1993)
96. L.D.Hicks, T.C.Harman, X.Sun, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **53**, R10493 (1996)
97. H.Ohta, S.W.Kim, Y.Mune, T.Mizoguchi, K.Nomura, S.Ohta, T.Nomura, Y.Nakanishi, Y.Ikuhara, M.Hirano, H.Hosono, K.Koumoto. *Nat. Mater.*, **6**, 129 (2007)
98. J.Wood. *Mater. Today*, **10**, 15 (2007)
99. H.Ohta. *Mater. Today*, **10**, 44 (2007)
100. G.H.Jonker. *Phyl. Res. Rep.*, **23**, 131 (1968)
101. J.Maier. *Nat. Mater.*, **4**, 805 (2005)
102. A.S.Aricò, P.Bruce, B.Scrosati, J.-M.Tarascon, W.van Schalkwijk. *Nat. Mater.*, **4**, 306 (2005)
103. C.Jiang, E.Hosono, H.Zhou. *Nano Today*, **1**, 26 (2006)
104. P.Poizot, S.Laruelle, S.Grugeon, L.Dupont, J.-M.Tarascon. *Nature (London)*, **407**, 496 (2000)
105. J.Jamnic. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 5215 (2003)
106. Y.F.Zhukovskii, P.Balaya, E.A.Kotomin, J.Maier. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 058302 (2006)
107. L.Kavan. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1375 (1999)
108. Y.S.Hu. *Adv. Mater.*, **18**, 1421 (2006)
109. L.Kavan. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1000 (2003)
110. T.Kudo. *Solid State Ionics*, **152–153**, 833 (2002)
111. M.Hubino, K.Abe, M.Mochizuki, M.Miyayama. *J. Power Sources*, **126**, 139 (2004)
112. H.Kawaoka, M.Hibino, H.Zhou, I.Honma. *J. Power Sources*, **125**, 85 (2004)
113. E.Hosono, S.Fujihara, I.Honma, M.Ichihara, H.Zhou. *Electrochem. Commun.*, **8**, 284 (2006)
114. E.Hosono, S.Fujihara, I.Honma, M.Ichihara, H.Zhou. *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1273 (2006)
115. E.Hosono. *International Meeting of Lithium Batteries*. Biarritz, France, 2006
116. I.Moriguchi. *Adv. Mater.*, **18**, 69 (2006)
117. S.Yang. *Solid State Ionics*, **90**, 281 (1996)
118. M.Holzappel, H.Buqa, W.Scheifele, P.Novak, F.-M.Petrat. *Chem. Commun.*, 1556 (2005)
119. D.R.Smith, W.J.Padilla, D.C.Vier, S.C.Nemat-Nasser, S.Schultz. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4184 (2000)
120. В.Г.Веселаго. *Успехи физ. наук*, **10**, 509 (1968)
121. M.C.K.Wiltshire. *Science*, **291**, 849 (2001)
122. T.J.Yen. *Science*, **303**, 1494 (2004)
123. C.Enkrich, M.Wegener, S.Linden, S.Burger, L.Zschiedrich, F.Schmidt, J.F.Zon, Th.Koschny, C.M.Soukoulis. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 203901 (2005)
124. E.Hecht. *Optics (4th Edition)*. Addison-Wesley, Massachusetts, USA, 2001
125. W.J.Padilla, D.N.Basov, D.R.Smith. *Mater. Today*, **9**, 28 (2006)

126. J.B.Pendry. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, **47**, 2075 (1999)
127. S.Linden, C.Enkrich, H.Wegener, T.Zhou, T.Koschy, C.M.Soukolis. *Science*, **306**, 1351 (2004)
128. T.M.Grzegorzczak. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, **53**, 1443 (2005)
129. D.R.Smith, D.C.Vier, W.Padilla, S.C.Nemat-Nasser, S.Schultz. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1425 (1999)
130. R.A.Shelby, D.R.Smith, S.Schultz. *Science*, **292**, 77 (2001)
131. S.Zhang, W.Fan, N.C.Panoiu, K.S.Panoiu, K.J.Malloy, R.M.Osgood, S.R.J.Brueck. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 137404 (2005)
132. A.Pimenov, A.Loidl, K.Przyslupski, B.Dabrowskii. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 247009 (2005)
133. W.J.Padilla, A.J.Taylor, C.Highstrete, M.Lee, R.D.Averitt. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 107401 (2006)
134. C.L.Holloway, E.F.Kuester, J.Baker-Jarvis, P.Kobos. *IEEE, Trans. Antennas Propag.*, **51**, 2596 (2003)

MULTIFUNCTIONAL NANOMATERIALS

I.P.Suzdalev

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)938–2156*

Nanomaterials for which one can follow the mutual influence of electric, magnetic, thermal, and optical properties, specifically, multiferroics, spintronics, piezoelectrics, magnetostrictors, thermo- and chemoelectrics and metamaterials are considered. Examples of nanodevices using multifunctional nanomaterials are given.

Bibliography — 134 references.

Received 16th October 2008