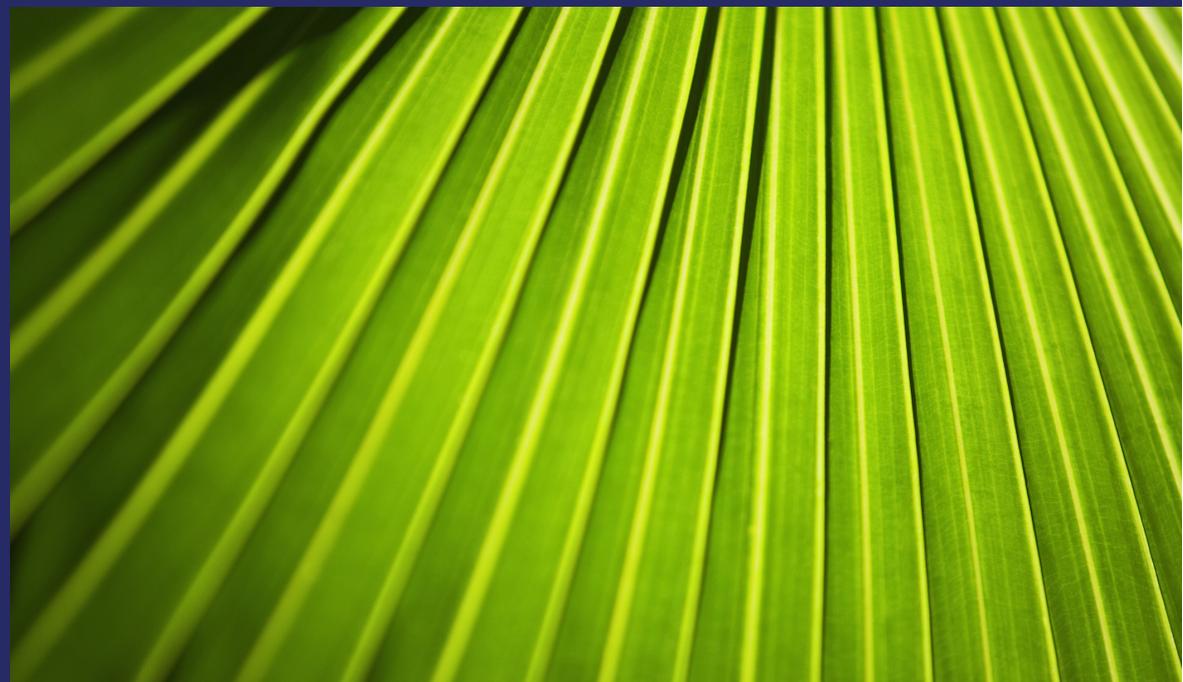


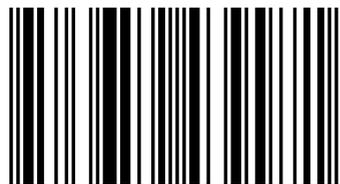
Часть 2 монографии включает в себя некоторые аспекты переноса токовых возбуждений сквозь неидеальные гетероструктуры. В книге рассмотрены особенности токопереноса сквозь гетероструктуры с дефектными оксидными слоями, в частности, туннельные структуры на основе иттрий-бариевого купрата. Исследованы различные аспекты направленного синтеза наноструктурированных материалов, свойства которых могут регулироваться путём лазерного воздействия, рассмотрена локальная проблема наноструктурированной модификации поверхности в различных временных диапазонах. Изучены электронные характеристики металлов с неоднородной электрон-фононной связью в приповерхностной области.

Фотонные и электронные возбуждения



Сергей Аракелян

Работа выполнена сотрудниками Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАНУ и Владимирского государственного университета в рамках совместного проекта НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований № 0112U004002



978-3-659-43997-1

Аракелян, Бойло, Белоголовский

Сергей Аракелян
Ирина Бойло
Михаил Белоголовский

Фотонные и электронные возбуждения в неидеальных сверхрешетках. Ч. 2

 **LAMBERT**
Academic Publishing

ВВЕДЕНИЕ

Значительная часть современных устройств микроэлектроники основана на эффекте квантовомеханического туннелирования сквозь классически запрещенную область, которая формируется сверхтонкой пленкой диэлектрика. При этом в качестве изолятора обычно применяются бинарные окислы простых металлов, из которых наиболее популярным в структурах металл – изолятор – металл является оксид алюминия. До сих пор основной моделью, используемой при анализе процессов токопереноса сквозь такие слои, оставалось приближение пространственно однородного потенциального барьера с фиксированными параметрами, которые при достаточно малых напряжениях смещения оставались постоянными. Однако в последнее время стало ясно, что такой подход является недостаточным. Дальнейшее уменьшение толщины изолирующего слоя, который обычно находится в аморфном состоянии, показало, что он не является однородным и в нем существенную роль играют дефектные состояния. Во-вторых, круг используемых для создания туннельного барьера материалов значительно расширился и включает в себя сейчас не только бинарные оксиды простых металлов, но и сложные окислы переходных металлов со сравнительно высокой проводимостью, свойства которых в значительной мере определяются состоянием кислородной подсистемы и поэтому являются существенно неоднородными даже при достаточно больших толщинах. В-третьих, оказалось, что электрические характеристики таких слоев могут радикально зависеть от пропускаемого через них электрического тока, что привело к появлению нового базового элемента микро- и наноэлектроники – мемристора [1]. Наконец, существенное уменьшение толщин диэлектрических слоев показало необходимость учета эффектов неравновесности в туннельных системах, что представляется принципиально важным в случае гибридных структур с ферромагнитными и сверхпроводящими обкладками. Все это потребовало пересмотра существующих теоретических представлений об эффекте электронного туннелирования в твердотельных структурах с неоднородными оксидными слоями.

Основные отличия наноструктурного состояния вещества, от микро- до макроструктурного, можно свести к двум основным факторам.

Первый заключается в том, что отношение количества поверхностных молекул к их числу в объеме рассматриваемого объекта больше или

соизмеримо с единицей, поэтому физико-химические свойства, в основном, определяются поверхностными молекулами.

Вторым, не менее существенным фактором является сама величина объема наночастицы, вернее, количество атомов, заключенных в этом объеме. Возникает эффект размерного квантования состояний и энергетических уровней, как это обычно происходит для любой физической системы при соответствующем ограничении ее объема в определенном масштабе, сравнимом с характерными расстояниями, реализующимися в системе сил взаимодействия, например, при лазерно-индуцированном возбуждении наноструктур/нанокластеров. Этот процесс, по сути, является результатом структурных фазовых переходов, которые могут реализовывать и переход к фрактальным структурам. Важная особенность именно лазерных методов наведения подобных структур – управляемая их топология на поверхности твердого тела, что в целом определяет физико-химические свойства получаемых таким образом материалов и тонких пленок.

Часть 2 монографии включает в себя некоторые аспекты переноса токовых возбуждений сквозь неидеальные гетероструктуры. В частности, первый раздел раскрывает особенности токопереноса сквозь гетероструктуры с дефектными оксидными слоями, через туннельные структуры на основе иттрий-бариевого купрата. Во втором разделе исследованы различные аспекты направленного синтеза наноструктурированных материалов, свойства которых могут регулироваться путём лазерного воздействия, рассмотрена локальная проблема наноструктурированной модификации поверхности в различных временных диапазонах – от непрерывного лазерного воздействия и плавления в миллисекундном (10^{-3} с) масштабе времени до фемтосекундной (10^{-15} с) лазерной абляции с развитием нестационарных лазерно-плазменных комплексных процессов при вырывании вещества с поверхности образца. Третий раздел посвящен изучению электронных характеристик металлов с неоднородной электрон-фононной связью в приповерхностной области.

Представленные в монографии результаты отражают спектр интересов авторов. Работа выполнена в рамках совместного проекта НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований № 0112U004002, а также международного проекта “LIMACONA” (FP7-PEOPLE-2013-IRSES).

1 ЗАРЯДОВЫЕ И СПИНОВЫЕ ТОКИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

1.1. Упругие и неупругие туннельные процессы в дефектных оксидных слоях.

Прохождение заряда сквозь ультратонкий разупорядоченный слой изолятора. В стандартной квантовомеханической теории [2] при анализе эффектов столкновения частицы с локальным потенциалом рассеяния обычно вводят амплитуду вероятности рассеяния на этом объекте r и амплитуду вероятности t того, что частица не испытает никакого рассеяния. Соответствующие вероятности $R = |r|^2$ и $D = |t|^2$, причем $D + R = 1$. Заметим, что амплитуды вероятности r и t часто являются функциями энергии ε и углов падения Θ . При анализе туннелирования сквозь потенциальный барьер в планарной структуре металл – изолятор – металл можно ввести аналогичные величины $R(\varepsilon, \theta)$ и $D(\varepsilon, \theta)$, где энергия электрона ε будет отсчитываться от уровня Ферми, а угол Θ от нормали к границам раздела металлических и диэлектрической плоскостей. В рассматриваемом случае энергия ε будет считаться очень малой по сравнению с высотой барьера и энергией Ферми, поэтому мы будем пренебрегать зависимостью R и D от ε . Отношение поперечных размеров планарных МИМ переходов к толщине диэлектрика d практически всегда является огромным числом, в результате чего происходит усреднение $R(\Theta)$ и $D(\Theta)$ по очень большому числу реализаций. Если речь идет о сильно разупорядоченной пленке изолятора, тогда при заданном Θ вероятность $D(\Theta)$, которую часто (по аналогии с оптикой) называют прозрачностью барьера, будет разной в различных его точках. Представим себе, что нами построена гистограмма различных реализаций $D(\Theta)$. Какой функцией распределения $\rho(D)$ описывается такая гистограмма, и может ли она быть универсальной (т.е. не зависеть от угла Θ , толщины d диэлектрика, его микроскопических характеристик и пр.)?

Чтобы ответить на этот вопрос, заметим, что мы будем рассматривать ультратонкие слои оксидов, толщина которых порядка нескольких межатомных расстояний и в которых присутствует большое число упруго рассеивающих центров. В этом случае проходимость электроном пути внутри непроводящего оксида будет очень сильно меняться от точки к точке и, к тому же, будет сильно меняться высота барьера $V_B(x)$. Обратим внимание на то, что в

стандартной теории туннелирования рассматриваются два предельных случая [3]: (а) зеркальный, при котором углы падения, прохождения и отражения электронов от барьера совпадают, и (б) диффузный, когда эти углы никак не связаны друг с другом. Первый предел справедлив в случае идеально параллельных стенок изолирующей пленки, что возможно только в случае очень толстых слоев диэлектрика. В рассматриваемых нами ультратонких прослойках с неизбежностью выполняется диффузное приближение. Тем не менее, в обоих случаях традиционно полагают прозрачность барьера постоянной величиной, не зависящей от углов $D(\theta) \equiv D_0 = \text{const}$ [4]. Именно это приближение, которое игнорирует наличие распределения $\rho(D)$, полагая его дельта-функцией, и является причиной рассогласования между теорией и экспериментом в оценках транспортных характеристик разупорядоченных оксидных слоев, поскольку оно существенно занижает те значения параметра D , которые определяют величину квантовомеханического туннельного тока сквозь них. Таким образом, мы обращаем внимание на то, что последовательный анализ эффекта токопереноса через «грязные» наноразмерные слои диэлектрика должен базироваться не только на диффузном приближении, но и принимать во внимание структуру функции распределения $\rho(D)$.

Поскольку речь идет о сверхтонких диэлектриках, толщины которых существенно меньше характерных размеров металлических электродов, то, следуя работе [5], мы аппроксимируем потенциал оксидного слоя $V_B(x)$ одномерной дельта-функцией $V_B(x) = H\delta(x)$, где координата x берется вдоль траектории частицы внутри барьера, а параметр H очень сильно меняется от точки к точке. Сшивая волновые функции металлических электродов слева и справа от барьера $H\delta(x)$, мы получим, что амплитуда вероятности отражения

$r = Z/(i - Z)$ и прохождения $t = i/(i - Z)$ [6], где $Z = \int_0^d V_B(x) dx / (\hbar v_F)$, $v_F = \hbar k_F / m$ - фермиевская скорость электронов в обкладках туннельного перехода (предполагается одинаковой для двух металлов). Прозрачность такого барьера – однозначная функция параметра Z

$$D(Z) = |t|^2 = \frac{1}{1 + Z^2}. \quad (1.1)$$

Поскольку параметр Z пропорционален произведению двух хаотически меняющихся в пространстве величин d и H , то он будет еще в большей мере

усредняться внутри «грязного» оксидного слоя и в результате окажется более-менее равномерно распределенным от нуля до единицы с вероятностью $\rho(Z) = 2\hbar\bar{G}/e^2$. В этой формуле \bar{G} - макроскопическая, экспериментально измеряемая проводимость гетероструктуры, равная $\bar{G} = 2e^2 \int_0^\infty \rho(Z)D(Z)dZ/h$.

Перейдем теперь от распределения $\rho(Z)$ к $\rho(D) = \rho(Z) \cdot dZ(D)/dD$ и получим, что распределение вероятностей переноса заряда через ультратонкий хаотически разупорядоченный потенциальный барьер представляет собой функцию с двумя максимумами при $D = 0$ и $D = 1$:

$$\rho(D) = \frac{\hbar\bar{G}}{e^2} \frac{1}{D^{3/2}(1-D)^{1/2}}. \quad (1.2)$$

Данный результат был получен в 1997 году Шепом и Бауэром [7] в рамках следующих приближений. Авторы предположили, что толщина интерфейса между двумя металлическими электродами намного меньше фермиевской длины волны λ_F в них, и он является «грязным». Таким образом, вывод соотношения (1.2) в работе Шепа-Бауэра [7] - это всего лишь частный случай более общего результата, который, как видно из формулы (1.1), означает следующее: формула (1.2) будет справедлива всегда, когда прозрачность является функцией параметра Z , и этот параметр равномерно распределен от нуля до бесконечности, что означает равномерно распределенное произведение высоты потенциального барьера H на путь d , который проходит туннелирующий электрон в классически запрещенной области. При этих условиях функция $\rho(D)$ не зависит ни от каких микроскопических свойств интерфейса, т.е. является универсальной [8].

Универсальный характер туннельных кривых. Наиболее удобный способ проверить, действительно ли соотношение (1.2) выполняется в наноразмерных «грязных» пленках оксидов, заключается в создании «сэндвича» металл - изолятор – металл и измерении его транспортных характеристик. Их расчет будет выполнен в рамках известного подхода Ландауэра-Буттикера [9,10], согласно которому транспортные свойства квантово-когерентного мезоскопического проводника, включая его проводимость и шумовые характеристики, полностью определяются набором коэффициентов прохождения t_i , которые представляют собой собственные значения матрицы рассеяния t , связывающей состояния электронов,

движущихся к проводнику, с соответствующими состояниями электронов, которые движутся от него. Индекс i отвечает различным каналам проводимости. Например, в трехмерном планарном МІМ туннельном переходе с наноразмерной оксидной прослойкой изолятора І индекс i соответствует разным углам падения Θ , которые электронные импульсы образуют с нормалью к границам раздела слоев. При этом предполагается, что электроны движутся вне проводника по идеальным (без всякого рассеяния в них) проводам, которые связывают исследуемый проводник с двумя резервуарами с химическими потенциалами μ_1 и μ_2 . Внутри этих резервуаров электронные состояния испытывают множество неупругих столкновений, в результате чего «теряют» память о своих квантовомеханических фазах.

В этом случае проводимость мезоскопического образца (его характерный размер меньше той длины, на которой электрон теряет свою фазовую память из-за процессов неупругого электрон-фононного и электрон-электронного рассеяний), к которому приложена разность потенциалов $eV = \mu_1 - \mu_2$, определяется формулой Ландауэра [9]

$$G(V) = \frac{2e^2}{h} \sum_i D_i(\varepsilon = eV) \quad (1.3)$$

Подчеркнем, что речь идет о дифференциальной проводимости, т.е. производной тока I по напряжению V $G(V) = dI(V)/dV$ при очень малых напряжениях смещения. Введем теперь функцию распределения собственных значений D_i матрицы перехода \mathbf{tt}^\dagger $\rho(D) = \left\langle \sum_i \delta(D - D_i) \right\rangle$, знание которой достаточно для того, чтобы вычислить среднее значение любой характеристики $f(D)$, которая является функцией D ,

$$\bar{f} = \sum_i f_i(D) = \int dD f(D) \rho(D). \quad (1.4)$$

Заметим, что линейная статистика справедлива, в частности, для дифференциальной проводимости (1.3), которая пропорциональна D , и для мощности дробового шума S , которая (в единицах $2e|V|(2e^2/h)$) равна $S(D) = D(1 - D)$ [11].

Поскольку соотношение (1.2) содержит величину усредненной проводимости \bar{G} , то сами по себе измерения дифференциальной проводимости МІМ перехода не могут дать никакой дополнительной информации. Для его экспериментальной проверки необходимо изменить спектр элементарных

возбуждений одного из электродов без изменения свойств диэлектрической прослойки. Проще всего это можно сделать, переведя его в сверхпроводящее (S) состояние, оставив второй электрод в нормальном (N). При этом, как будет показано далее, экспериментально измеряемые вольт-амперные кривые NIS перехода радикально зависят от прозрачности D наноразмерного оксидного слоя. Тогда усредненная характеристика $\bar{I}(V) = \sum_i I_i(V) = \int dDI(V, D)\rho(D)$ может служить надежным свидетельством в пользу справедливости формулы (1.2).

Особенностью непосредственных N/S контактов без разделяющего нормальный металл и сверхпроводник туннельного барьера является наличие так называемого андреевского отражения электроноподобной (e) квазичастицы в дырочную (h) и наоборот с амплитудой вероятности [6]

$$r^{eh(he)}(\Theta) = \frac{(\varepsilon + i\delta) - \text{sign}(\varepsilon)\sqrt{(\varepsilon + i\delta)^2 - \Delta^2(\Theta)}}{|\Delta(\Theta)|} \exp(\mp i\Phi(\Theta)), \quad (1.5)$$

где δ - бесконечно малая положительная величина, $|\Delta(\Theta)|$ и $\Phi(\Theta)$ - зависящие от направления модуль и фаза сверхпроводящего параметра порядка. Конкретная зависимость от углов этих двух величин определяется той симметрией параметра порядка $\Delta(\Theta)$, которая реализуется в данном сверхпроводнике. В традиционных материалах с s -волновой симметрией фаза постоянна $\Phi(\Theta) = \text{const}$ и может быть положена равной нулю, а зависимость $|\Delta(\Theta)|$ является слабой и в большинстве случаев может считаться константой $|\Delta(\Theta)| = \Delta_s$. В сверхпроводниках d -типа, каковыми являются, например, купратные соединения со структурой перовскита, параметр порядка зависит от угла Θ в ab -плоскости элементарной ячейки $\Delta(\Theta) = \Delta_d \cos(2(\Theta - \alpha))$, где α - угол между выбранным направлением, от которого отсчитывается угол Θ , и направлением, вдоль которого параметр порядка максимален.

Для расчета транспортных свойств N-I-S трехслойной системы удобно, как было показано в работе [6], ввести вспомогательный нормальный (n) слой пренебрежимо малой толщины. Простейшее одномерное приближение для плотности тока J через такой N-I-n/S переход имеет вид разности двух потоков, движущихся слева направо и справа налево

$$J(V) = \frac{e}{2\pi} \sum_{i,s} \int_{-\infty}^{\infty} dk \cdot v_g \cdot D_{i,s}(\varepsilon) [f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)], \quad (1.6)$$

где индекс s задает направление спина электрона, $v_g = d\varepsilon/d(\hbar k)$ - групповая скорость, $f_{L,R}(\varepsilon) = [1 + \exp(\varepsilon/k_B T)]^{-1}$ - фермиевские функции распределения в левом (L) и правом (R) резервуарах, которые зависят от температуры T , энергия электрона, как и выше, отсчитывается от уровня Ферми. Сумма по i в уравнении (1.6), как и в (1.3), предполагает суммирование по всем каналам электронного транспорта через данную гетероструктуру, в частности, означает суммирование по электронным состояниям в металлических электродах, и поэтому окончательный результат для плотности тока оказывается пропорциональным произведению плотностей электронных состояний в двух металлических пленках [4].

Когда имеется вырождение по спину, то после перехода от волновых векторов k к энергии имеем

$$J(V) = \frac{2e}{h} \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \cdot D_i(\varepsilon) [f(\varepsilon - eV) - f(\varepsilon)], \quad (1.7)$$

а в случае очень низких температур получим

$$J(V) = \frac{2e}{h} \sum_i \int_0^{eV} d\varepsilon \cdot D_i(\varepsilon)$$

или для дифференциальной проводимости мезоскопического объекта

$$G(V) = \frac{2e^2}{h} \sum_i D_i(\varepsilon = eV). \quad (1.8)$$

В основе предложенного в работе [6] метода расчета транспортных характеристик многослойных гетероструктур со сверхпроводниками лежит фейнмановский принцип суперпозиции амплитуд вероятностей альтернативных возможностей осуществления определенного события. Для нахождения вероятности прохождения электрона из левого нормального резервуара в сверхпроводник через I-n/ переходную область с нормальной p металлической прослойкой, удобно рассчитывать не вероятность прохождения электрона через структуру, а вероятности возврата в исходную точку электронов из левого нормального резервуара, которые движутся слева направо и отражаются от I-n/ области. Имеется два типа таких отражений – в электронное состояние $R_i^{ee}(\varepsilon)$ и в дырочное состояние $R_i^{eh}(\varepsilon)$. Тогда полная вероятность пройти из нормального металлического электрода в сверхпроводящий

$$D_i(\varepsilon) = 1 + R_i^{eh}(\varepsilon) - R_i^{ee}(\varepsilon) \quad (1.9)$$

и, следовательно, естественным обобщением формулы (1.8) на случай N-I-S перехода будет выражение

$$G(V) = \frac{2e^2}{h} \sum_i \left[1 - |R_i^{ee}(\varepsilon = eV)|^2 + |R_i^{eh}(\varepsilon = eV)|^2 \right]. \quad (1.10)$$

Рассчитаем теперь амплитуду вероятности рассеяния $R^{ee}(\varepsilon)$ в (1.10) для планарной N-I-n/S структуры с помощью фейнмановского подхода к квантовой механике [12]. Существует бесконечное множество путей отражения от I-n/переходной области, каждый из которых характеризуется своей амплитудой вероятности. Ограничимся приближением свободных электронов в металлических слоях, тогда электронные траектории будут представлять собой отдельные прямолинейные сегменты, границы которых расположены на соответствующих интерфейсах. Найдем полную вероятность отражения электрона в электрон $R^{ee}(\varepsilon)$ (см. рис. 1.1а). Приведем первые два примера возможных электронных траекторий, амплитуды вероятности которых надо суммировать. Простейший вариант – это отражение налетающего слева электрона от потенциального барьера с амплитудой вероятности $r^e = Z/(i - Z)$.

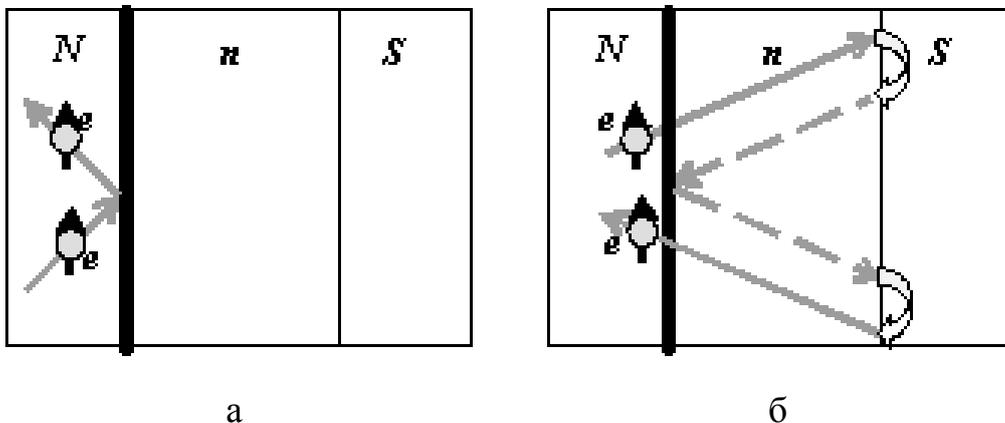


Рис. 1.1. Схематическое изображение процессов рассеяния квазичастичного электронного возбуждения в электрон в N-I-n/S гетероструктуре с изолирующим барьером I и границей раздела n/S: (а) - отражение от барьера; (б) – туннелирование через барьер с последующими двумя андреевскими отражениями. Сплошные линии соответствуют электронным возбуждениям, а штриховые - дырочным. Фигурными стрелками показаны процессы андреевского отражения электрона в дырку и обратно.

Если электрон протуннелировал сквозь диэлектрическую прослойку с амплитудой $t^e = i/(i - Z)$, тогда он может отразиться от границы со сверхпроводником и превратиться в дырку, которая отразится от барьера с

амплитудой вероятности $r^h = r^{e*} = -Z/(i+Z)$, затем превратится в электрон вследствие андреевского отражения от n/S границы и вернется в исходный электрод через барьер I с амплитудой $t^e = i/(i-Z)$ (рис. 1.1б). Все последующие варианты включают в себя дополнительные отражения от барьера и границы со сверхпроводником. Полная амплитуда вероятности отражения электрона в электронное состояние будет представлять собой сумму всех амплитуд

$$\begin{aligned}
 R^{ee} &= r^e + t^e r^{eh} r^h r^{he} t^e + t^e r^{eh} r^h r^{he} r^e r^{eh} r^h r^{he} t^e + \dots = \\
 &= r^e + \frac{t^e r^h r^{he} r^{he} t^e}{1 - r^h r^{he} r^{eh} r^e}.
 \end{aligned}
 \tag{1.11}$$

Вычислим аналогичным образом амплитуду вероятности рассеяния $R^{eh}(\varepsilon)$ в (1.10) для планарной N-I-n/S структуры. В данном случае самым элементарным является процесс, показанный на рис. 1.2а.

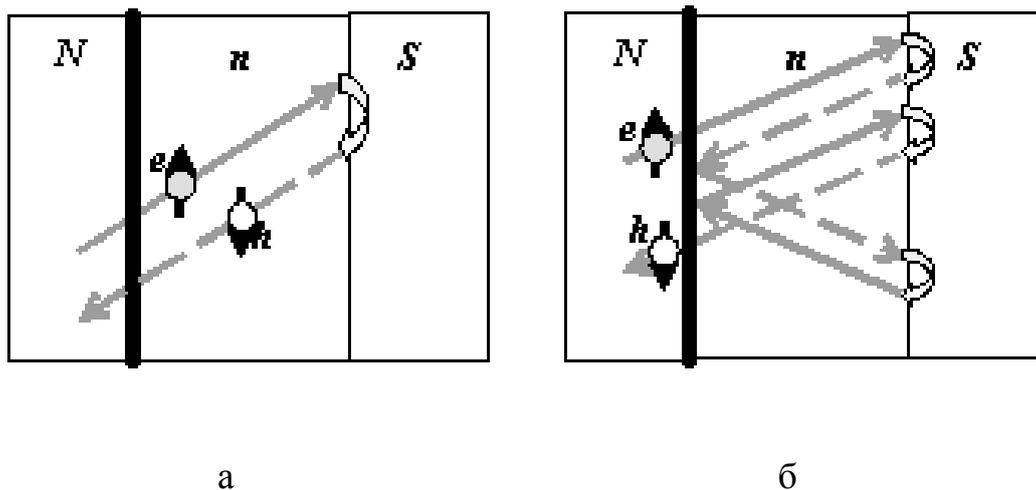


Рис. 1.2. Схематическое изображение процессов рассеяния квазичастичного электронного возбуждения в дырочное в N-I-n/S гетероструктуре с изолирующим барьером I и границей раздела n/S: (а) – андреевское отражение от n/S границы; (б) – тот же процесс с двумя дополнительными андреевскими отражениями. Сплошные линии соответствуют электронным возбуждениям, а штриховые - дырочным. Фигурными стрелками показаны процессы андреевского отражения электрона в дырку и обратно.

Он включает в себя прохождение электрона через барьер I с амплитудой $t^e = i/(i-Z)$, его андреевское отражение в дырку от n/S границы, и туннелирование дырки через барьер I в исходный электрод с амплитудой

$t^h = t^{e*} = i/(i + Z)$. Все последующие возможные пути включают в себя дополнительные андреевские отражения электрона и дырки от границы со сверхпроводником и отражения дырки от барьера с амплитудой вероятности $r^h = -Z/(i + Z)$. (первый из этих процессов показан на рис. 1.2б). Сумма всех амплитуд вероятности дает

$$R^{eh} = t^e r^{eh} t^h + t^e r^{eh} r^h r^{he} r^e r^{eh} t^h + \dots = \frac{t^e r^{eh} t^h}{1 - r^h r^{he} r^{eh} r^e}. \quad (1.12)$$

Рассчитав амплитуды вероятностей $R^{eh}(\varepsilon)$ и $R^{ee}(\varepsilon)$, мы можем подставить их в выражение для $D(\varepsilon)$ (1.9) и, наконец, вычислить квазичастичный ток в рассматриваемой гетероструктуре по формуле (1.7) для разных значений параметра Z , определяющего интенсивность туннельного барьера (рис. 1.3).

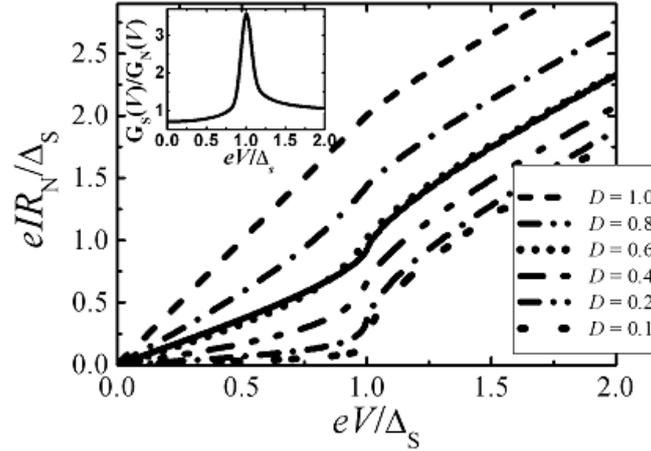


Рис. 1.3. Вольт-амперные характеристики N-I-S туннельного перехода для различных значений прозрачности $D = (1 + Z^2)^{-1}$ изолирующей I прослойки. Результат усреднения этих кривых с помощью универсального распределения (1.2) показан сплошной жирной линией; e - элементарный заряд, R_N - сопротивление контакта в нормальном состоянии, Δ_s - энергетическая щель сверхпроводника s-типа, температура $T = 0$: параметр δ в формуле (1.5) полагался равным $0.1 \Delta_s$. На вставке показана дифференциальная проводимость N-I-S туннельного контакта с распределением прозрачностей барьера (1.2).

Полученные вольт-амперные кривые, как уже отмечалось выше, существенно зависят от параметра Z . Поэтому усредненный результат будет отражать структуру распределения локальной прозрачности барьера $\rho(D)$, где $D = (1 + Z^2)^{-1}$. Соответствующая усредненная вольт-амперная характеристика

для трехслойной N-I-S структуры с разупорядоченным барьерным слоем, распределение прозрачностей которого описывается формулой (1.2), и сверхпроводником с s -типом спаривания показана на рис. 1.3 сплошной линией (температура полагалась равной нулю). Там же на вставке представлена производная усредненной $I - V$ кривой.

Любопытно, что усредненные $I - V$ и $G - V$ зависимости (сплошные кривые) довольно близки к рассчитанным кривым для фиксированной прозрачности барьера $D = 0.5 - 0.6$. Поэтому соответствующие данные для сверхтонкого оксидного слоя могут быть ошибочно интерпретированы как наличие аномально низкого потенциального барьера необычной физической природы (см., например, анализ туннельных результатов для высокотемпературных сверхпроводников [13]). На рис. 1.4 показано влияние температуры на усредненные вольт-амперные кривые N-I-S переходов (расчет по формуле (1.7)).

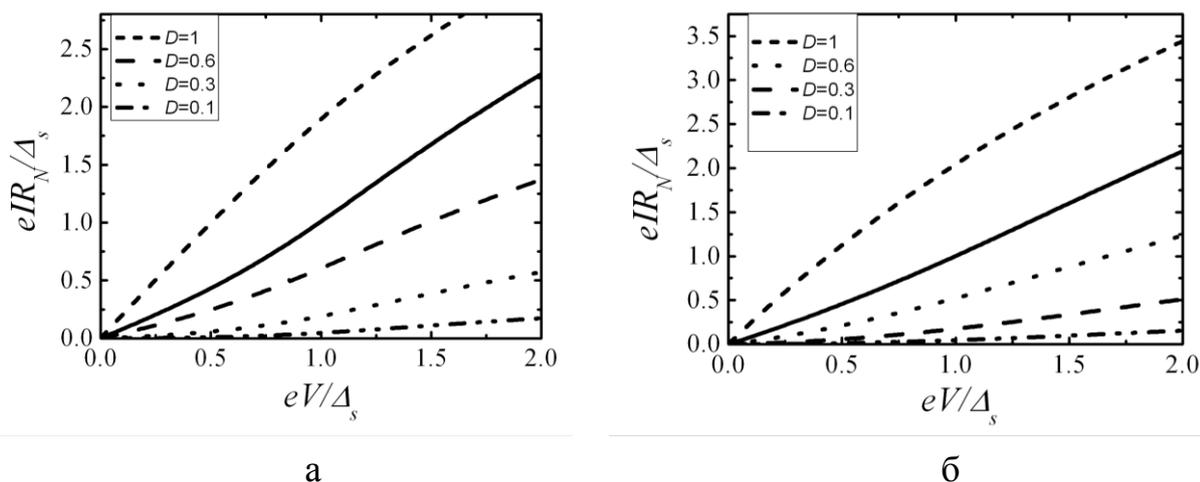


Рис. 1.4. Влияние температуры на вольт-амперные характеристики N-I-S туннельных переходов для различных значений прозрачности $D = (1 + Z^2)^{-1}$ изолирующей прослойки: (а) – при $T = 4.2$ К, (б) – при $T = 6.2$ К. Результат усреднения этих кривых с помощью универсального распределения (1.2) показан сплошной жирной линией; e – элементарный заряд, R_N – сопротивление контакта в нормальном состоянии, Δ_s – энергетическая щель сверхпроводника s -типа.

Рассмотрим теперь сверхпроводники с d -типом спаривания, когда угловая зависимость параметра порядка играет существенную роль (к ним относятся купраты и, по-видимому, другие высокотемпературные сверхпроводящие соединения [14]). В этом случае предыдущие расчеты должны быть

модифицированы заменой постоянного значения энергетической щели Δ_s в формуле (1.5) на $\Delta(\Theta) = \Delta_d \cos(2(\Theta - \alpha))$ с углом α , который отсчитывается от направления, вдоль которого щель максимальна. Результаты расчетов приведены на рис. 1.5.

Обратим внимание на то, что особенность проводимости контакта в области значений параметра энергетической щели Δ_d в зависимости усредненной дифференциальной проводимости от напряжения для контакта с d -волновым сверхпроводником на вставке к рис. 1.5 существенно размыта по сравнению со сверхпроводником s -типа из-за существенной угловой зависимости $\Delta(\Theta)$.

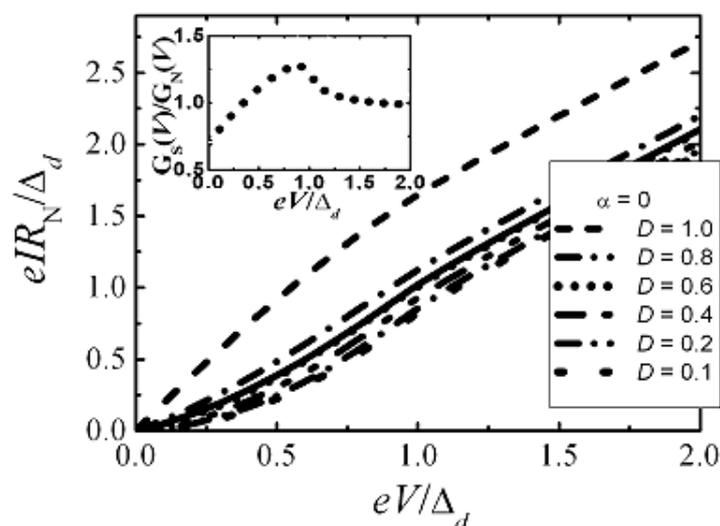


Рис. 1.5. Вольт-амперные характеристики N-I-S туннельного перехода со сверхпроводником d -типа для различных значений прозрачности D изолирующей I прослойки. Результат усреднения этих кривых с помощью универсального распределения (1.2) показан сплошной жирной линией; e - элементарный заряд, R_N - сопротивление контакта в нормальном состоянии, Δ_d - сверхпроводящий параметр порядка, температура $T = 0$: параметр δ в формуле (1.5) полагался равным $0.1 \Delta_s$. На вставке показана дифференциальная проводимость указанного туннельного контакта с распределением прозрачностей барьера (1.2).

Покажем далее, что дополнительную информацию относительно характера токопереноса через сильно разупорядоченные ультратонкие слои оксидов можно получить из исследований зависимости спектральной плотности дробового шума (флуктуаций напряжения и тока, обусловленных дискретностью носителей электрического заряда) от приложенного к контакту напряжения $S(V)$. В принципе, эта функция зависит еще и от частоты ω . Далее

мы ограничимся анализом низкочастотного предела при вычислении спектральной плотности шума $S(V, \omega \rightarrow 0)$, которая представляет собой фурье-образ корреляционной функции $S(t-t') = \langle \Delta I(t) \Delta I(t') \rangle$. При этом результаты расчетов мы представим в виде соответствующей зависимости фактора Фано $F(V)$, который является отношением $S(V)$ в рассматриваемой гетероструктуре к пуассоновскому пределу $S_p(V)$ [15].

Как хорошо известно [15], в общем случае при $\omega \rightarrow 0$ спектральная плотность шума представляет собой сумму двух слагаемых $S_{\text{eq}}(V)$ и $S_{\text{non-eq}}(V)$. Первое из них - это вклад равновесных флуктуаций, обусловленных тепловым движением носителей тока в данной структуре, а второе появляется только при конечном напряжении и квадратичным образом зависит от разности функций распределения в двух резервуарах:

$$S_{\text{non-eq}}(V) = \frac{2e^2}{h} \sum_{i,s} \int_0^\infty d\varepsilon D_{i,s}(\varepsilon, V) [1 - D_{i,\sigma}(\varepsilon, V)] (f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon))^2. \quad (1.13)$$

Далее под $S(V)$ мы будем понимать эту часть спектральной плотности шума, называемого дробовым шумом, и для очень низких температур из (1.13) получим, что

$$S(V) = \frac{2e^2}{h} \sum_{i,s} \int_0^{eV} d\varepsilon D_{i,s}(\varepsilon, V) [1 - D_{i,s}(\varepsilon, V)]. \quad (1.14)$$

Если прозрачности различных каналов проводимости $D_i \ll 1$, то из (1.14) мы получим известный пуассоновский предел:

$$S_p(V) = \frac{2e^2}{h} \sum_{i,s} \int_0^{eV} d\varepsilon D_{i,s}(\varepsilon, V). \quad (1.15)$$

Для не очень малых значений прозрачностей $D_i \leq 1$ дробовой шум (1.14) меньше пуассоновского предела, и в этом случае введенный выше фактор Фано $F(V) = S(V)/S_p(V) < 1$. Сравнивая (1.14) и (1.15), мы находим, что фактор Фано меняется от нуля, когда $D_i \equiv 1$, т.е. все каналы полностью открыты, до единицы, когда все $D_i \ll 1$. Таким образом, измерение данного параметра позволяет сделать вывод о характере электронного транспорта через исследуемую мезоскопическую систему.

В туннельных гетероструктурах со сверхпроводящими обкладками и с достаточно высокой прозрачностью барьера дробовой шум усиливается из-за процессов андреевского отражения, которые приводят к дополнительным

флуктуациям в канале рассеяния электрон-дырка. Он может увеличиваться вдвое при переходе одной из обкладок в сверхпроводящее состояние, что будет свидетельствовать о транспорте двух электронов сквозь потенциальный барьер. Спектральная плотность дробового шума в единицах $2e|V|(2e^2/h)$ при температурах, близких к нулю, может быть вычислена по формуле

$$S(V) = \left[1 - |R^{ee}(\varepsilon = eV)|^2 \right] \cdot |R^{ee}(\varepsilon = eV)|^2 + |R^{eh}(\varepsilon = eV)|^2 \cdot \left[1 - |R^{eh}(\varepsilon = eV)|^2 \right] + 2 \cdot |R^{ee}(\varepsilon = eV)|^2 \cdot |R^{eh}(\varepsilon = eV)|^2 \quad (1.16)$$

Вычисления вероятностей соответствующих процессов полностью идентичны приведенным выше для вольт-амперных характеристик, поэтому мы приводим на рис. 1.6 окончательный результат для N-I-S туннельных переходов со сверхпроводником *s*-типа (а) и *d*-типа (б).

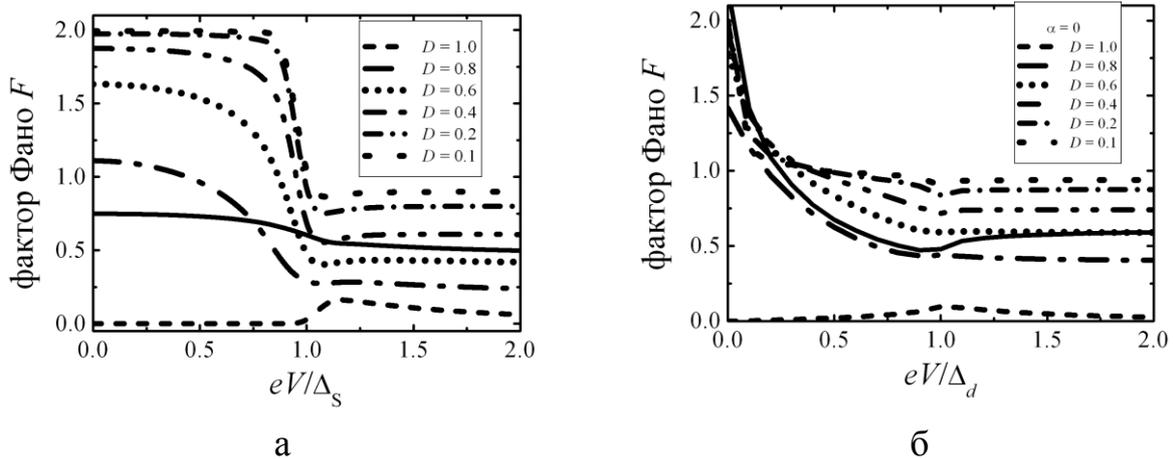


Рис. 1.6. Зависимость от напряжения V фактора Фано F для N-I-S туннельных переходов со сверхпроводником *s*-типа (а) и сверхпроводником *d*-типа (б) для различных значений прозрачности D изолирующей *I* прослойки. Результат усреднения этих кривых с помощью универсального распределения (1.2) показан сплошной жирной линией; Δ_s - энергетическая щель сверхпроводника *s*-типа, Δ_d - параметр энергетической щели сверхпроводника *d*-типа; температура $T = 0$.

На рис. 1.6 видно, что область напряжений с одновременным прохождением двух электронов через N-I-S структуру мала при *d*-волновом спаривании, в то время как в контакте со сверхпроводником *s*-типа при напряжениях $V < \Delta/e$ фактор Фано может быть равен двум в довольно широкой области напряжений. Дело в том, что когерентность прохождения двух электронов в случае сверхпроводника *d*-типа нарушается вследствие разброса значений

энергетической щели $\Delta(\Theta)$. При $V > \Delta/e$ в обоих случаях фактор Фано стремится к постоянной величине, которая составляет примерно половину пуассоновского значения S_p . Для открытого туннельного контакта $D=1$ дробовой шум исчезает, и фактор Фано стремится к нулю. Эти выводы теории могут быть проверены на практике, и именно совместные исследования дифференциальной проводимости и дробового шума позволят получить достаточно полную информацию о физической природе транспортных свойств туннельных гетероструктур со сверхтонкой оксидной прослойкой в диэлектрическом состоянии.

Остановимся теперь на физической природе соотношения (1.2), которое, как ясно из его вывода, является результатом предположения о равномерном

распределении параметра $Z = \int_0^d V_B(x) dx / (\hbar v_F)$. Последнее фактически означает

равномерное распределение произведения высоты потенциального барьера на путь, который проходит туннелирующий электрон в классически запрещенной области. В сильно разупорядоченном оксидном слое (в частности, таковым является приповерхностный слой сложных оксидов переходных металлов [16]) такой путь может существенно превосходить номинальную толщину диэлектрической прослойки из-за упругих подбарьерных столкновений носителей заряда с дефектами кристаллической структуры. Кроме того, для достаточно тонких слоев становится ощутимым разброс по толщине, который может варьироваться из-за ступенчатого характера атомной структуры, настолько, что неоднородность рельефа возникает уже на атомных масштабах. Обратим внимание на то, что приведенная интерпретация универсальности распределения (1.2) основана на предположении о доминирующей роли упругих туннельных процессов без потери энергии, которое справедливо только для разупорядоченных диэлектрических слоев толщиной порядка одного нанометра. С ростом толщины d таких слоев, как будет показано в следующей части работы, все более существенную роль начинают играть процессы неупругого туннелирования, учет которых приводит к аномальной зависимости туннельного тока от напряжения.

Эффект неупругого туннелирования электронов между дефектными центрами внутри диэлектрических слоёв. При увеличении толщины диэлектрического слоя, разделяющего два проводника, от значений порядка

одного нанометра до размеров порядка десяти и более нанометров, наблюдается еще один аномальный эффект. Зависимость проводимости МИМ образца от поданного на него напряжения V , как и следует из стандартной теории туннелирования, имеет степенной характер $G(V) = G(0) + \gamma V^n$ ($G(0)$ и γ – константы), однако вместо ожидаемого значения $n = 2$ наблюдается $n \approx 1.3 - 1.6$. Поскольку необычные величины показателя степени были обнаружены в довольно «грязных» слоях изолятора, то естественно связать их с существованием в исследуемых объектах дефектных центров. Существование таких центров в разупорядоченных оксидах было подтверждено экспериментально. Так, например, на поверхности манганитов наблюдалось сосуществование неоднородно распределенных металлических и изолирующих областей [17]. Наноразмерные металлические включения были обнаружены в приповерхностных диэлектрических слоях, образующихся естественным образом на поверхности высокотемпературных сверхпроводящих оксидов [18].

Из теории электронного транспорта в объемных сильно неупорядоченных материалах известно, что электронные состояния в «грязных» системах, вообще говоря, локализованы, и их волновые функции затухают экспоненциально $\propto \exp(-\kappa x)$ на характерных расстояниях порядка так называемой локализационной длины κ^{-1} . Если толщина барьерного слоя d между двумя проводящими слоями больше κ^{-1} , тогда при достаточно низких температурах основным механизмом электронного транспорта является прыжковая проводимость, при которой электрон переходит скачком из одного локализованного состояния в другое (скажем, из 1 в 2), которые находятся на расстоянии l внутри барьера [19]. Необычная температурная зависимость такого процесса, известная как закон Мотта $T^{-1/4}$, описывает поведение широкого класса диэлектрических и полупроводниковых материалов.

В обсуждаемом случае предполагается, что толщина неоднородного оксидного слоя d в структурах металл – изолятор – металл превосходит локализационную длину. Поэтому, если выше единственным механизмом электронного транспорта между металлическими обкладками считалось упругое туннелирование заряда без потери энергии ϵ , то при наличии дефектных локализованных состояний возникает новая возможность перехода из одного электрода в другой путем неупругого туннелирования из одного локализованного состояния в другое.

Сравним упругий и неупругий процесс туннелирования подробнее, ограничиваясь при этом случаем очень низких температур. Поскольку вероятность туннелирования электрона затухает экспоненциально с ростом расстояния l , которое он проходит, то основной вклад в туннельный ток будут вносить электронные траектории, нормальные к границам раздела, т.е. данная задача является фактически одномерной.

При упругом туннелировании вероятность $D_{el}(\varepsilon) \propto \exp(-2\kappa l)$, и соответствующий вклад в туннельный ток равен

$$I_{el}(V) = \int_0^{eV} D_{el}(\varepsilon) d\varepsilon = \text{const} \cdot \exp(-2\kappa l) \cdot eV, \quad (1.17)$$

где параметр κ определяется разностью высоты потенциального барьера и энергии электрона ε ; обе энергии, как и выше, отсчитываются от фермиевской энергии электронов в равновесном состоянии; изменением средней высоты барьера $\bar{\varphi}$ с напряжением мы пренебрегаем. Тогда дифференциальная проводимость - это постоянная величина, не зависящая от V ,

$$G_{el}(V) = \frac{dI_{el}(V)}{dV} = \text{const} \cdot e \cdot \exp(-2\kappa l). \quad (1.18)$$

Зависимость упругой части проводимости от V возникает при учете изменения $\bar{\varphi}$ с ростом напряжения. Простой расчет [3] показывает, что для барьера, который при $V = 0$ имеет трапецеидальную форму, зависимость $G_{el}(V)$ является аналитической функцией и поэтому может быть представлена в виде разложения по степеням отношения $eV/\bar{\varphi}$

$$G_{el}(V) = G(0) + c_1(eV/\bar{\varphi}) + c_2(eV/\bar{\varphi})^2 + \dots \quad (1.19)$$

Однако, наряду с туннелированием электрона без изменения его энергии, возможен также неупругий процесс с испусканием фонона с энергией E , в результате чего электрон из состояния с энергией ε_1 переходит в состояние с меньшей энергией $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 - E$. Число неупругих процессов при фиксированной разности энергий начального ε_1 и конечного ε_2 состояний пропорционально соответствующему значению функции электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2 F(E)$, которая определяется спектром колебаний кристаллической решетки $F(E)$ и параметром α^2 , интенсивностью взаимодействия с ними электронной подсистемы, последний, вообще говоря, также является функцией E [3,4]. При этом в большинстве случаев основной вклад в зависимость $\alpha^2 F(E)$ от E

вносит именно функция $F(E)$ [20]. Тогда для фиксированных ε_1 и $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ полная вероятность неупругого перехода из состояния 1 в 2, при котором на испускание фонона с произвольной энергией $E \leq \Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ теряется энергия от 0 до $\Delta\varepsilon$, пропорциональна

$$D_{inel} \propto \exp(-2\kappa l) \int_0^{\Delta\varepsilon} \alpha^2 F(E) dE, \quad (1.20)$$

а соответствующий вклад в туннельный ток

$$I_{inel}(V) = \int_0^{eV} d\varepsilon_1 \int_0^{\varepsilon_1} d\varepsilon_2 D_{inel}(\varepsilon_1, \varepsilon_2). \quad (1.21)$$

Из уравнения (1.21) получим выражение для неупругой составляющей дифференциальной проводимости

$$G_{inel}(V) = \frac{dI_{inel}(V)}{dV} = \int_0^{eV} d\varepsilon_2 D_{inel}(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \text{const} \cdot e \cdot \exp(-2\kappa l) \cdot \int_0^{eV} dE \alpha^2 F(E). \quad (1.22)$$

Этот вклад в дифференциальную проводимость является четным по напряжению, поэтому для того, чтобы выделить в экспериментальных кривых $G(V)$ добавку $G_{inel}(V)$, необходимо вычислять четную по напряжению часть дифференциальной проводимости $G^{(+)}(V) = [G(V) + G(-V)]/2$, которая и будет обсуждаться в дальнейшем.

Дифференциальная проводимость туннельных структур с дефектными центрами внутри диэлектрической прослойки. Обсудим теперь аналитическую зависимость четной части дифференциальной проводимости ММ туннельного контакта от напряжения для различной микроструктуры переходной области I толщиной d между двумя металлическими М электродами при температурах, малых по сравнению с поданным напряжением. Если изолирующая прослойка не содержит дефектов, тогда электрон туннелирует непосредственно из одного электрода в другой или упругим образом, или с испусканием фонона. В первом случае следует учесть зависимость параметра κ от поданного напряжения, и тогда четная часть $G_{el}^{(+)}(V)$ оказывается пропорциональной V^2 [21], как было указано выше. Во втором случае из (1.20) находим, что

$$G_{inel}^{(+)}(V) \propto \exp(-2\kappa d) \int_0^{|V|} \alpha^2 F(E) dE. \quad (1.23)$$

Предположим теперь, что внутри барьера имеется один дефектный слой, расстояние l которого от одного из электродов флуктуирует. Для упругих процессов зависимость $G_{el}^{(+)}(V)$ будет по-прежнему квадратичной. Если же один из двух прыжков является неупругим, и его вероятность описывается формулой (1.23), а второй – упругим с вероятностью, пропорциональной $\exp(-2\kappa(d-l))$, тогда суммарное сопротивление будет зависеть от вида функции $\alpha^2 F(E)$ (наличие двух разных участков внутри I слоя может быть связано с его неоднородностью, которая возникает в процессе деградации приповерхностного слоя сложного металла [22,23,24]). Его минимальное значение достигается в том случае, когда вероятности двух процессов совпадают [25,21]. Приравнивая их, находим условие, которое определяет значения l , соответствующие максимальному вкладу в туннельный ток:

$$D^{\max}(\Delta\varepsilon) \propto \exp(-2\kappa(d/2)) \left(\int_0^{\Delta\varepsilon} \alpha^2 F(E) dE \right)^{1/2}.$$

Множитель $d/2$ в экспоненте отражает тот факт, что электрон проходит два участка внутри потенциального барьера, а не туннелирует непосредственно из одного металлического электрода в другой. Суммарный неупругий вклад в $G_{inel}^{(+)}(V)$ можно найти, проинтегрировав $D^{\max}(\Delta\varepsilon)$ по $\Delta\varepsilon$ от нуля до eV . Соответственно, неупругий вклад в дифференциальную проводимость

$$G_{inel}^{(+)}(V) \propto \exp(-\kappa d) \int_0^{e|V|} \left(\int_0^{\varepsilon} \alpha^2 F(E) dE \right)^{1/2} d\varepsilon. \quad (1.24)$$

Рассмотрим далее задачу о туннелировании через диэлектрический промежуток с двумя дефектными состояниями внутри него (их координаты x_1 и x_2). Следуя работе [25], предположим, что переход электронов из металлических электродов в эти состояния происходит без потери энергии, в то время как между локализованными состояниями имеет место неупругий туннельный процесс. Кроме того, считаем, что внутри каждого из них происходит полное усреднение квантовомеханической фазы, в результате чего суммарное сопротивление барьера с двумя дефектами внутри него равно сумме сопротивлений трех отдельных участков, показанных на рис. 1.7. Максимальная вероятность отвечает тому случаю, когда вероятности отдельных процессов $D_1 \propto \exp(-2\kappa x_1)$, $D_3 \propto \exp(-2\kappa(d-x_2))$ и

$$D_2 \propto \exp(-2\kappa l) \int_0^{\Delta\epsilon} \alpha^2 F(E) dE, \quad (1.25)$$

где $E \leq (\epsilon_1 - \epsilon_2)$ - энергия испускаемого фонона, совпадают [21].

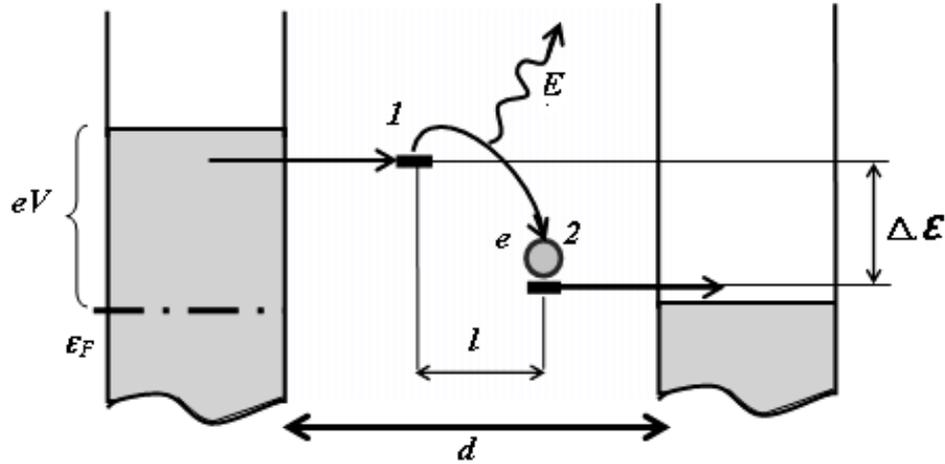


Рис. 1.7. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая процесс неупругого туннелирования электрона (e) из локализованного состояния 1 в состояние 2 (их координаты x_1 и x_2) внутри дефектной диэлектрической прослойки толщиной d на расстоянии $l = x_2 - x_1$ друг от друга между двумя металлическими электродами, к которым приложено напряжение V ; ось x направлена по нормали к поверхностям раздела. Предполагается, что первый и последний участки электрон проходит посредством упругого туннелирования, а туннелирование через второй участок сопровождается испусканием фононного возбуждения с энергией E .

Далее предположим, что внутри диэлектрического слоя, размеры которого в поперечных нормальном направлении являются макроскопическими, имеется множество дефектных локализованных состояний, и поэтому электронное туннелирование сквозь него может осуществляться самыми различными способами, из которых для нас важными являются те, которые приводят к максимуму туннельной проводимости. Как было указано выше, для таких оптимальных траекторий должно выполняться условие $D_1^{\text{opt}} = D_2^{\text{opt}} = D_3^{\text{opt}}$, т.е. $x_1 = (d-l)/2$, $x_2 = (d+l)/2$, а величина l зависит от энергии испускаемого фонона и должна определяться при каждом фиксированном значении $\Delta\epsilon$ из условия

$$\exp(-2\kappa l) \int_0^{\Delta\epsilon} \alpha^2 F(E) dE = \exp(-2\kappa(d-l)/2).$$

Из последнего равенства находим, что

$$D_2^{\text{opt}}(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \text{const} \cdot \exp(-2\kappa d/3) \left(\int_0^{\Delta\varepsilon} \alpha^2 F(E) dE \right)^{1/3}. \quad (1.26)$$

Множитель $\exp(-2\kappa d/3)$ в уравнении (1.26) отражает тот факт, что электрон проходит три участка внутри потенциального барьера, а не туннелирует непосредственно из одного металлического электрода в другой. Заметим также, что при достаточно больших d фактор $\exp(-2\kappa d/3)$ намного превышает экспоненциальный множитель $\exp(-2\kappa d)$, и это обстоятельство объясняет тот факт, почему неупругое туннелирование через дефекты в барьере является доминирующим механизмом в неупорядоченных оксидных слоях, толщина которых достаточна для существования внутри них локализованных состояний. Полный ток через туннельный барьер при достаточно низких температурах может быть рассчитан суммированием вкладов всех оптимальных путей внутри него. Для этого предположим, что энергии дефектных состояний равномерно распределены, и, значит, для различных путей энергия первого дефекта ε_1 может меняться от 0 до eV , в то время как энергия второго дефекта $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$. Тогда полный ток, включающий в себя неупругий переход между состояниями 1 и 2, может быть найден по формуле (1.21) с учетом того, что $D_{\text{inel}}(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = D_2^{\text{opt}}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)/3$.

Окончательно для случая, показанного на рис. 1.7, получим, что

$$G_{\text{inel}}^{(+)}(V) \propto \exp\left(-\frac{2}{3}\kappa d\right) \int_0^{e|V|} \left(\int_0^{\varepsilon} \alpha^2 F(E) dE \right)^{1/3} d\varepsilon. \quad (1.27)$$

Подобным же образом могут быть рассмотрены и более сложные ситуации.

Дальнейшая задача состоит в нахождении функции $\alpha^2 F(E)$, либо ее адекватной аппроксимации. В работе [25], в которой впервые рассматривалась задача о неупругом туннелировании через систему двух центров внутри потенциального барьера, было использовано дебаевское приближение $\omega = v_s q$ для зависимости частоты фононного возбуждения ω от волнового вектора q , где v_s - скорость звука. Однако, как показывает эксперимент [26], степенная зависимость $G_{\text{inel}}(V)$ с показателем степени, близким к 1.33, наблюдается до напряжений, по крайней мере, равных 100 мВ и выше, что намного превосходит область применимости дебаевского приближения. По нашему мнению, в данном случае совпадение экспериментальных зависимостей с

теорией [25] является случайным. На самом деле, необходимо учитывать реальный вид функции электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2 F(E)$ для исследуемого материала. Для многокомпонентных материалов, в частности, сложных оксидов переходных металлов, функция $\alpha^2 F(E)$ за пределами дебаевского приближения мало меняется с энергией E и при не слишком маленьких E может быть аппроксимирована константой. Чтобы убедиться, что такое предположение справедливо для манганитов, достаточно взглянуть на реальную фононную плотность состояний $F(E)$ соединения $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ из работы [27] и принять во внимание тот факт, что, как известно из туннельных данных для многокомпонентных сверхпроводящих соединений [20], зависимость от энергии константы электрон-фононной связи $\alpha^2(E)$ в сложных соединениях является довольно слабой, и поэтому ее можно считать константой, т.е. в соотношении (1.26) достаточно положить $\int_0^{\Delta\varepsilon} \alpha^2 F(E) dE \approx \alpha^2 \int_0^{\Delta\varepsilon} F(E) dE$. Тогда из уравнения (1.27) находим $G_{\text{inel}}^{(+)}(V) \propto V^{4/3}$, что в точности соответствует результату Глазмана-Матвеева [25]. Подчеркнем, что результаты двух принципиально различных приближений $\alpha^2 F(E)$ совпадают только для описанной выше двухдефектной конфигурации. В других случаях, когда исследуется область сравнительно больших энергий, где неприменим звуковой закон дисперсии для фононных возбуждений, необходимо использовать общие выражения с произвольной функцией электрон-фононного взаимодействия, которые могут быть получены несложным образом для любой заданной конфигурации дефектов.

Таким образом, качественный анализ зависимости четной части проводимости от напряжения для туннельных переходов на основе многокомпонентных материалов возможен на основе простого приближения $\alpha^2 F(E) \approx \text{const} \theta(\bar{E} - E)$ (здесь \bar{E} - максимальная энергия фононных возбуждений), которое с точностью не хуже 20 процентов описывает измеренные экспериментально спектры колебаний их кристаллических решеток в области основных фононных частот. Тогда $G^{(+)}(V)$ представляет собой степенную функцию напряжения $G^{(+)}(V) = G(0) + \alpha V^n$ с показателем степени n . Измерение кривой $G^{(+)}(V)$ и нахождение параметра n с помощью формулы

$$n = d \ln(G^{(+)}(V) - G^{(+)}(0)) / d \ln V \quad (1.28)$$

может быть эффективным методом выяснения физической микроструктуры туннельного барьера [28]. Примеры реализации этого подхода на практике приведены ниже.

Туннельный анализ микроструктуры приповерхностных слоев проводящих материалов YBaCuO и NdSrMnO. Рассмотрим в качестве примера использование предложенного подхода для анализа микроструктуры плохопроводящих приповерхностных слоев пленок манганитов и купратов. Хорошо известно (см., например, [16]), что из-за диффузии кислорода вблизи поверхности перовскитных соединений возникает наноразмерная обедненная кислородом область, которая, в принципе, может служить естественным барьером для электронов, туннелирующих из металлического острия в сложный оксид. Обсудим результаты двух измерений контактов, образованных сложными оксидами с серебром. Первые были выполнены для манганитов при температуре 77 К [26], а вторые - для купратов в несверхпроводящем состоянии при 100 К [29]. Они показали, что проводимость данных соединений была металлической в объеме и диэлектрической на поверхности. Возникновение сверхтонкого слоя изолятора вблизи поверхности, обусловленное диффузией кислородных вакансий, позволило создать туннельные переходы металл – изолятор - металл путем напыления металлической пленки непосредственно на оксид или формирования с ним микроконтакта. Более того, в результате воздействия на контакт импульсов высоких электрических напряжений, его сопротивление контролируемым образом могло принимать два существенно различных значения. Выясним с помощью предлагаемой методики, чем отличалась микроструктура приконтактной области в обоих случаях.

На рис. 1.8 приведены зависимости показателя степени n от V в кривых $G^{(+)}(V)$ для контактов с манганитом $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ [26] и купратом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, [29] до и после приложения импульса величиной порядка одного вольта. При этом измеренные в этих работах туннельные характеристики вначале сглаживались, находилась функция $G^{(+)}(V)$, которая затем дифференцировалась для определения зависимости $n(V)$ согласно соотношению (1.28).

С учетом указанного выше приближения для функции $\alpha^2 F(E)$ находим, что $n=1$ соответствует неупругому туннелированию из одного металлического электрода в другой без промежуточных состояний, $n=4/3$ - симметричному

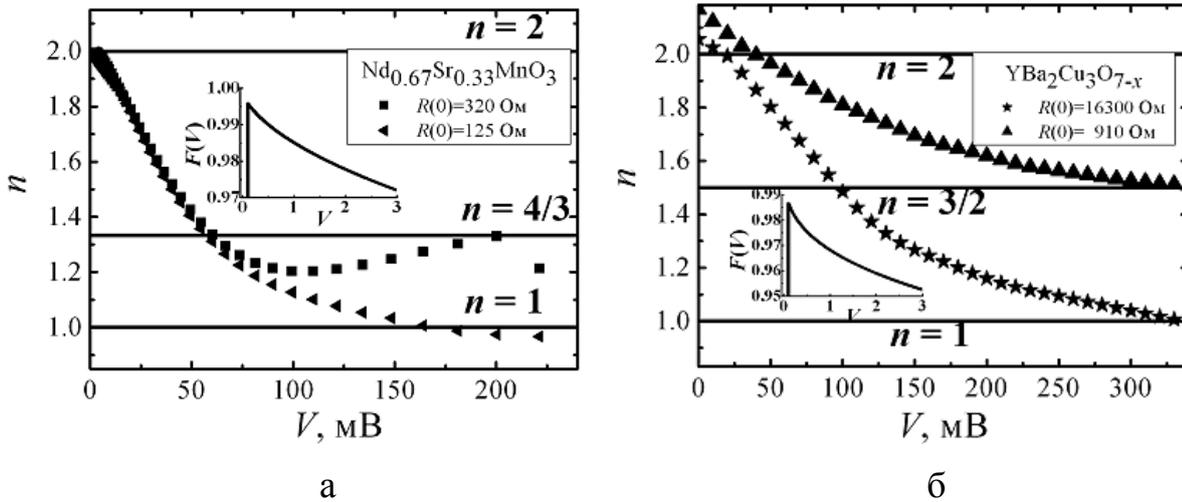


Рис. 1.8. Зависимость показателя степени n от напряжения для контактов Ag с пленками $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ [26] ($T = 77$ K) (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [29] ($T = 100$ K) (б) до и после приложения к ним импульса отрицательного напряжения порядка одного вольта, в результате чего сопротивление в нуле напряжений $R(0) = R(V = 0)$ существенно уменьшалось. На вставках показана зависимость от напряжения V фактора Фано F для туннельных переходов с изолирующей прослойкой, содержащей дупримесные (а) и однопримесные каналы проводимости (б).

процессу с участием двух локализованных состояний, $n = 3/2$ -несимметричному прохождению электрона сквозь барьер с одним локализованным центром внутри него и, наконец, $n = 2$ - стандартному упругому туннелированию.

Из рис. 1.8 следует, что в обоих случаях присутствуют два туннельных процесса – упругий и неупругий. Рассмотрим вначале контакт с манганитом $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$. Хотя его сопротивления в двух резистивных состояниях R_{\min} и R_{\max} отличаются всего лишь в два раза, тем не менее, отчетливо видны различия в характере поведения $n(V)$. Меньшее сопротивление R_{\min} отвечает неупругому туннелированию из одного металлического электрода в другой, когда $n = 1$, а большее – барьеру с двумя дефектными слоями ($n = 4/3$). Из-за фактора $\exp(-2\kappa d/3)$ сопротивление такого барьера ненамного больше R_{\min} . Для контакта с купратом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, сопротивления которого существенно отличаются в двух резистивных состояниях R_{\min} и R_{\max} , состояние с большим сопротивлением отвечает неупругому туннелированию без промежуточных локализованных состояний ($n = 1$), а состояние с меньшим сопротивлением – барьеру с одним дефектным слоем ($n = 3/2$). В последнем случае

приповерхностный слой более асимметричный, чем в случае манганитов, из-за неоднородного распределения кислородных вакансий вблизи поверхности сложного оксида [29].

Итак, в результате анализа имеющихся экспериментальных данных был сделан вывод о существовании в приповерхностном слое сложных оксидов переходных металлов дефектных состояний: металлических гранул, вакансий кислорода либо иных неоднородностей микроструктуры. Таким образом, нахождение функции $n(V)$ в туннельных экспериментах со сложными проводящими материалами и ее последующий анализ позволяет получить дополнительную и принципиально важную информацию о микроструктуре их приповерхностных слоев.

Более полную информацию о характере движения носителей тока через мезоскопическую гетероструктуру могут дать совместные измерения дифференциальной проводимости и спектральной плотности дробового шума (см. вставки к рис. 1.8). Зависимость фактора Фано $F(V) = S(V)/S_p(V)$ от напряжения демонстрирует тот факт, что наличие нескольких последовательных дефектных состояний в приповерхностном диэлектрическом слое, сквозь которые туннелирует электрон, уменьшает токовые флуктуации в системе. Этот вывод является достаточно общим. Он означает, что неупругие туннельные переходы между двумя металлическими электродами понижают величину спектральной мощности дробового шума, поскольку поведение системы приближается к классическому.

Таким образом, в данном подразделе предложен общий подход к расчёту транспортных характеристик гетероструктур с наноразмерными разупорядоченными прослойками изолятора, основанный на учёте эффектов упругого и неупругого туннелирования, в рамках которого теоретически показано, что в «грязных» и неоднородных по толщине диэлектрических слоях порядка нанометра функция распределения вероятности переноса заряда через них является универсальной, т.е. не зависит от их микроскопических параметров. Математически этот вывод обусловлен равновероятным распределением произведения высоты потенциального барьера на путь, который проходит электрон в тонком слое изолятора. Физически он связан с наличием в таких образцах разупорядоченной подсистемы кислородных вакансий и приводит к возникновению нежелательных токов утечки в полупроводниковых и сверхпроводниковых устройствах. Представленные совместные расчеты дифференциальной проводимости и дробового шума для

таких объектов позволяют получить достаточно полную информацию о физической природе транспортных свойств неидеальных туннельных гетероструктур со сверхтонкой оксидной прослойкой.

С учетом эффекта неупругого туннелирования между дефектными центрами, обобщая теорию Глазмана-Матвеева [25] на случай произвольного фононного спектра и произвольной конфигурации локализованных состояний в барьере, можно объяснить аномальную (с нецелым показателем степени) зависимость дифференциальной проводимости МІМ контактов от напряжения при туннелировании носителей тока через разупорядоченные пленки изолятора толщиной порядка нескольких нанометров и выше. Новый метод анализа приповерхностной микроструктуры сложных оксидов заключается в нахождении показателя степени в зависимости дифференциальной проводимости туннельных переходов от напряжения, характеризующего число локализованных состояний внутри барьера, вовлеченных в процесс токопереноса.

1.2. Эффект переключений электрических сопротивлений в туннельных структурах с дефектными оксидными слоями

Физические механизмы эффекта резистивных переключений в туннельных гетероструктурах с оксидными слоями. В настоящее время во всем мире идет активный поиск принципиально новых физических принципов, которые позволили бы создать дешевую универсальную память с высокой степенью интеграции. В этом отношении практическую ценность приобретает эффект резистивных переключений в оксидах переходных металлов, который возникает при подаче высоких напряжений смещения на гетерокontakt, образованный металлическими электродами и очень тонкой пленкой оксида. В основополагающей работе 2008 года [1], которая послужила толчком к развитию резистивной памяти с произвольным доступом, предлагалось использовать для создания переключающего устройства бинарные соединения переходных металлов, в частности, диоксид титана. В нашей статье [30], опубликованной в том же году вскоре после выхода в свет публикации [1], мы обратили внимание на то, что для реализации аналогичного бистабильного электронного переключения можно использовать не трех-, а двухслойные контакты на основе четырехкомпонентных оксидов. В принципе, подобные явления уже наблюдались ранее в контактах на основе купратов [31,32] и

манганитов [26], однако какой-либо теоретический анализ этого эффекта и сопоставление данных для разных соединений с кислородом отсутствовало. В нашей работе [30] исследовались контакты, образованные острием из серебра и объемным образцом сложного оксида переходного металла, полученным с помощью стандартной керамической технологии. Было изучено три соединения – манганит $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO), обладающий колоссальной магниторезистивностью вблизи комнатной температуры, высокотемпературный купратный сверхпроводник $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (BSCCO) с температурой перехода $T_c \approx 103$ К, и безмедное соединение $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ (BPBO), не содержащее атомов переходных элементов, с рекордной для этого класса сверхпроводников температурой $T_c \approx 13$ К.

Обратим внимание на три обстоятельства, отличающие наши результаты от таковых для бинарных соединений [1]. Во-первых, в последнем случае оксиды были изоляторами, в которых примесная проводимость возникала в результате появления кислородных вакансий, в то время как изученные нами четырехкомпонентные соединения - хорошие проводники. Во-вторых, если в традиционных трехслойных МИМ образцах [1] полярность напряжений, при которых происходит переход от низко- к высокорезистивному состоянию, соответствовала отрицательному потенциалу на инжекторе, то в данном случае он был положительным. И, наконец, в отличие от предыдущих измерений [1], изученные нами образцы, помимо резистивных переключений, обладали еще и дополнительными функциональными особенностями, в частности, колоссальным магнитосопротивлением и сверхпроводимостью при сравнительно высоких температурах, что позволяет создавать на основе таких контактов новые устройства с повышенной функциональностью.

Что касается первых двух обстоятельств, то их можно объяснить как результат электромиграционных процессов в наноразмерной окрестности интерфейса, разделяющего серебро и металлооксид. При этом сами оксиды служат вторым электродом в гетероструктуре типа металл-изолятор-металл, где роль изолятора выполняет очень тонкий плохо проводящий слой, который образуется на поверхности сложных металлооксидов. Появление вблизи этого слоя вакансий кислорода приводит к резкому ухудшению электропроводящих свойств оксида, в результате чего сопротивление контакта резко возрастает.

Эффект резистивных переключений является универсальным для сложных оксидов переходных металлов, причем, что важно, переключения носят биполярный характер, тогда как в простых бинарных оксидах наблюдается как

биполярное, так и униполярное поведение вольт-амперных характеристик [33, 34,35]. Полярности напряжений, при которых происходят переключения, указывают на то, что они связаны с движением кислородных вакансий, а их величина свидетельствует о том, что электромиграционные процессы происходят в наноразмерной окрестности интерфейса металл - оксид. Описать их можно с помощью простой модели дрейфа кислородных вакансий под действием переменного электрического поля E , которая подобна той, которая была предложена в статье [1], однако учитывает и принципиальное отличие. Оно заключается в том, что двухкомпонентные оксиды из [1] в объемном виде являются изоляторами, в то время как рассматриваемые нами соединения переходных металлов и кислорода – проводники.

Следуя работе [1], предположим, что активная зона размером L , в которой происходят электромиграционные процессы, состоит из двух одномерных пространственно разделенных участков – с низким ρ_{on} и высоким ρ_{off} удельными сопротивлениями. Тогда общее сопротивление активной зоны равно $R = \rho_{on} [L - w(t)] + \rho_{off} w(t)$, где $w(t)$ - зависящая от времени t ширина второго участка. При прохождении через образец тока $I(t)$ кислородные вакансии дрейфуют со скоростью $dw(t)/dt$, пропорциональной напряженности электрического поля на втором участке с большим количеством кислородных вакансий $\frac{dw(t)}{dt} = \mu_v I(t) \rho_{off} F(w(t))$, где μ_v - подвижность кислородных вакансий, функция $F(w(t))$, вид которой, вообще говоря, неизвестен, учитывает тот факт, что их скорость дрейфа максимальна в середине активной зоны и обращается в нуль по краям. Предположим, что на образец подано переменное напряжение вида $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$, и перейдем к безразмерным переменным $x(t) = w(t)/L$, $T = t/(L^2 / \mu_v U_0)$, $\Omega = L^2 \omega / \mu_v U_0$ и $i(t) = I(t) \rho_{off} L / U_0$. В результате получим систему двух уравнений

$$i(t) = \frac{\sin(\Omega T)}{\rho_{on} / \rho_{off} (1 - x(T)) + x(T)} ; \quad \frac{dx(T)}{dT} = i(T) F(x(T)), \quad (1.29)$$

которая определяет изменение ширины второго участка, а, значит, и изменение полного сопротивления R . Результаты численных расчетов для разных Ω приведены на рис. 1.9.

Качественное согласие рассчитанных кривых с экспериментальными, несмотря на крайне упрощенную модель, дает возможность говорить об адекватности основного предположения относительно электромиграционного

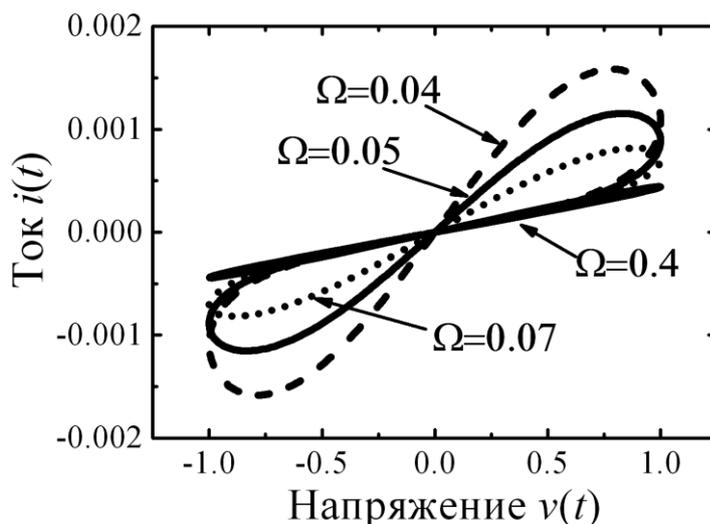


Рис. 1.9. Расчетные вольт-амперные характеристики контакта металла со сложным оксидом переходных металлов. Ток и напряжение измеряются в приведенных единицах $i(t) = I(t)\rho_{\text{off}}L/U_0$ и $u(t) = U(t)/U_0$, отношение удельных сопротивлений полагалось равным $\rho_{\text{off}} / \rho_{\text{on}} = 100$, а функция $F(x(t))$ имела вид $F(x(t)) = 4x(t)[1 - x(t)]$ [30].

механизма гистерезисных явлений в измеренных вольт-амперных кривых, и позволяет надеяться на то, что модель, учитывающая особенности конкретного оксида, позволит количественно описать эффект резистивных переключений в контакте металла с ним. Моделирование данного эффекта в контактах на основе иттрий-бариевого купрата реализовано в следующем подразделе.

Моделирование эффекта резистивных переключений в гетероструктурах на основе *c*-ориентированной пленки YBaCuO. Рассмотрим детально процессы, происходящие в подсистеме кислородных вакансий иттрий-бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-c}$ (YBCO), предложим более конкретную модель и сравним ее выводы с экспериментальными данными для YBCO образцов, выращенных в направлении оси *c*. Эти материалы можно рассматривать как химически устойчивое четырехкомпонентное соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с кислородными вакансиями, число которых в пересчете на одну ячейку $0 < c < 1$ [36]. При концентрациях вакансий выше $c = 0.7$ данный купрат является антиферромагнитным изолятором, а ниже $c = 0.7$ - это проводник. Когда *c* меньше 0.65, в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-c}$ ниже 90 К возникает сверхпроводимость, причем оптимум достигается при $c < 0.3$. Границы этих участков не строго

фиксированы, а зависят еще и от условий приготовления образца. В соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ кислород отсутствует в Cu-O цепочках вдоль оси b , и такое соединение является непроводящим. Анализировались именно образцы, выращенные в направлении оси c , поскольку в этом случае существует приближенная формула, которая определяет зависимость удельного сопротивления ρ образца от средней концентрации в нем кислородных вакансий c : $\rho(c) = \rho_0 \exp(c/c_0)$, где эмпирический параметр $c_0 \approx 0.2$ [37]. Далее мы будем полагать, что распределение вакансий по образцу будет неоднородным уже в начальный момент (на что однозначно указывают различные эксперименты [31]), и останется таковым, меняясь в пространстве и во времени, после подачи на контакт металла с купратом переменного электрического поля. При этом мы ограничимся, как и ранее, одномерной моделью и предположим, что локальное значение $\rho(x,t)$ удельного сопротивления однозначно определяется локальной величиной $c(x,t)$, причем связь между ними задается следующим соотношением

$$\rho(x,t) = \rho_0 \exp[c(x,t)/c_0]. \quad (1.30)$$

Соответственно будет меняться во времени и полное сопротивление оксида толщиной L

$$R(t) = \int_0^L \rho(x,t) dx. \quad (1.31)$$

Какова же природа изменения $c(x,t)$ в результате приложения к оксиду переменного электрического поля E ? Для ответа на этот вопрос рассмотрим дрейф заряженных вакансий кислорода в поле E , который носит активационный характер и связан с преодолением локальных потенциальных барьеров со средней высотой U . Рассмотрим два узла в кристаллической решетке, которые находятся на расстоянии a друг от друга. Скорость дрейфа вакансии $v_{\text{др}}(x,t) = a(r_{1 \rightarrow 2} - r_{2 \rightarrow 1})$, где $r_{1 \rightarrow 2(2 \rightarrow 1)}$ - вероятность того, что за единицу времени она переместится из узла 1 в соседний узел 2 (или из 2 в 1), преодолев потенциальный барьер. Если $E = 0$, тогда $r_{1 \rightarrow 2} = r_{2 \rightarrow 1}$. Однако во внешнем поле $E \neq 0$ возникает перекося барьеров, и тогда прыжки в одном из направлений (скажем, $1 \rightarrow 2$) происходят с большей вероятностью, чем прыжки в обратном (рис. 1.10):

$$r_{1 \rightarrow 2} = v \exp(-(U - qaE)/k_B T); \quad r_{2 \rightarrow 1} = v \exp(-(U + qaE)/k_B T),$$

где q – заряд вакансии, E – локальная напряженность электрического поля, a – параметр решетки, ν – частота попыток преодолеть барьер. При этом возникает движение вакансий в определенном направлении и, как результат, средняя скорость дрейфа заряженных вакансий v_{dr} равна

$$v_{dr} = 2a\nu \exp(-U/k_B T) \text{sh}(qaE/k_B T). \quad (1.32)$$

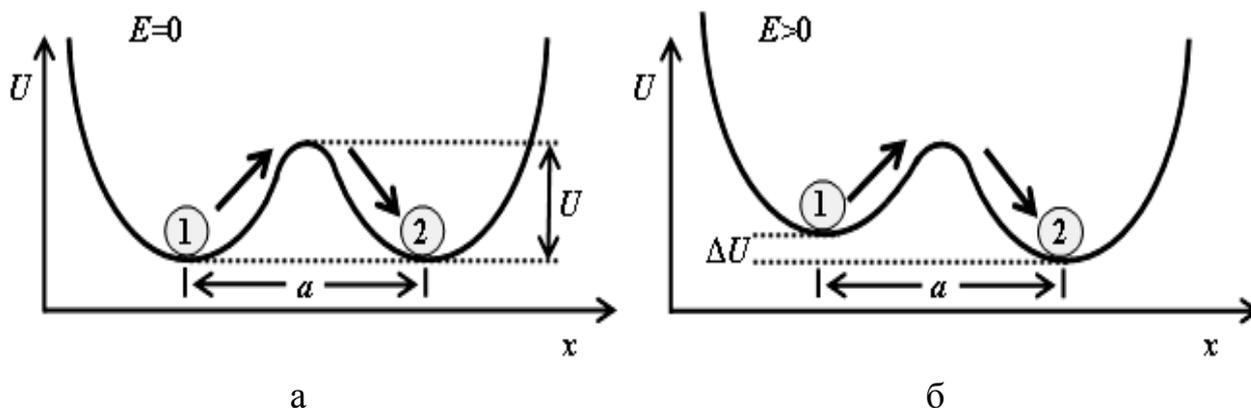


Рис. 1.10. Активационный характер движения заряженных вакансий кислорода: электрическое поле отсутствует, $E=0$ (слева) и $E>0$ (справа). Приложение поля уменьшает высоту эффективного потенциального барьера на величину $\Delta U=qaE$.

Соответственно, поток вакансий равен

$$J(x,t) = 2avc(x,t) \exp(-U/k_B T) \text{sh}(qaE(x,t)/k_B T). \quad (1.33)$$

Заметим, что в случае достаточно малых электрических полей, когда $qaE \ll k_B T$, из уравнения (1.32) следует стандартная формула для линейного дрейфа ионов $v_{dr} = 2qa^2\nu(k_B T)^{-1} \exp(-U/k_B T)E = \mu E$ со средней ионной подвижностью μ

$$\mu = 2qa^2\nu \exp(-U/k_B T)/k_B T. \quad (1.34)$$

Следствием требования сохранения числа вакансий в объеме образца является уравнение непрерывности, которое и описывает эволюцию концентрации вакансий кислорода в материале $\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} = 0$. Учитывая тот факт, что вакансии могут «залечиваться» за счет междоузельных атомов кислорода или, напротив, возникать в объеме из-за противоположного процесса, дополним уравнение непрерывности релаксационным слагаемым, которое описывает тенденцию возврата неравновесного распределения

вакансий в исходное состояние с концентрацией $c_{in}(x)$. В результате, получаем следующее дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} + 2av \exp(-U/k_B T) \frac{\partial}{\partial x} (c(x,t) \operatorname{sh}(qaE(x,t)/k_B T)) = -\frac{c(x,t) - c_{in}(x)}{\tau}, \quad (1.35)$$

где τ - характерное время релаксации, а необходимое для решения начальное условие имеет вид $c(x,t=0) = c_{in}(x)$. Граничное условие для распределения $c(x,t)$ должно определяться физическими условиями задачи на противоположной интерфейсу поверхности иттрий-бариевого купрата с координатой $x=0$. Как уже указывалось выше, размеры области, в которой происходят существенные изменения концентрации вакансий, порядка нанометров. Если же толщина пленки YBCO L намного превосходит эту величину, тогда вблизи противоположной границы концентрация $c(x \rightarrow 0, t)$ практически не меняется со временем и почти постоянна в пространстве. Соответствующее граничное значение в этом случае можно найти, исходя из измерений физических характеристик образца, например, его локальной проводимости, знание которой позволяет найти из соотношения (1.30) значение граничной концентрации. Ориентированные вдоль оси c пленки YBCO, которые исследовались нами совместно со словацкими коллегами, имели толщину 200 нм [29]. Измерения зависимости их сопротивления от температуры показали, что ниже 90 К они переходили в сверхпроводящее состояние. Это означает, что концентрация вакансий в них, в основном, была близкой к оптимальной. Поэтому в наших расчетах, результаты которых сравнивались затем с экспериментом, мы использовали граничное условие $c(x=0, t) \equiv 0.24$.

Прежде чем перейти к результатам численных симуляций, заметим, что в наших экспериментах [29,38] использовался источник тока $I(t)$, причем подаваемый на образец сигнал имел синусоидальную форму со слегка обрезанными максимумом и минимумом, как это показано на вставке к рис. 1.11. Это означает, что локальные значения напряженности электрического поля $E(x,t)$ зависели от локальных значений удельного сопротивления (сопротивления образца, пересчитанного на единицу длины) $E(x,t) = \rho(x,t)I(t)$. Последнее определяется локальной концентрацией кислородных вакансий $\rho(x,t) = \rho_0 \exp[c(x,t)/c_0]$ (1.30). Значит, уравнение (1.35) представляет собой нелинейное дифференциальное уравнение в частных производных, которое

необходимо решать при заданной функции $I(t)$, начальном $c(x, t=0) = c_{in}(x)$ и граничном $c(x=0, t) \equiv \text{const}$ условиях. Для удобства введем безразмерные параметры $\alpha = 2avT_0 \exp(-U/k_B T)/L$, $\beta = q\rho_0 a I_{\max}/k_B T$, где I_{\max} и T_0 - амплитуда и период переменного тока, который пропускается сквозь контакт металла с купратом (в наших работах [29,38] они менялись в пределах 15-30 минут и $10^{-4} - 10^{-3}$ А).

На рис. 1.11 в качестве примера показана расчетная I - V кривая для контакта металл-УВСО вместе с формой пропускаемого через него тока $I(t)$, которая имитирует соответствующую экспериментальную зависимость, и изменением концентрации кислородных вакансий во времени. Предполагалось, что релаксация пространственного распределения вакансий к исходному $c_{in}(x)$ происходит за времена, огромные по сравнению с периодом зависимости $I(t)$.

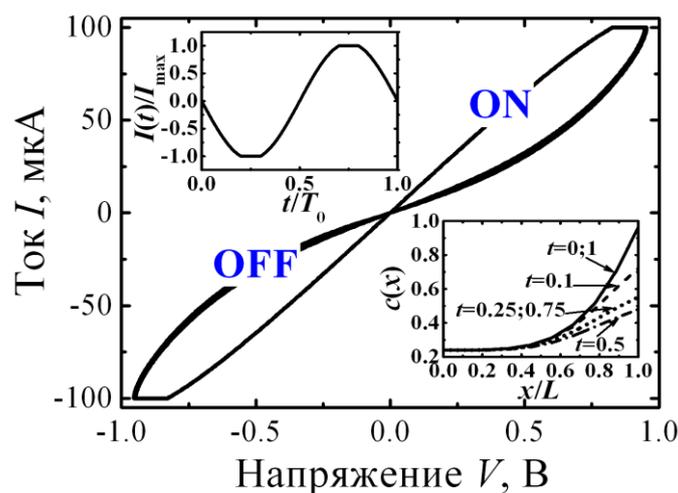


Рис. 1.11. Расчетная вольт-амперная характеристика гетероконтакта на основе иттрий-бариевого купрата со временем релаксации системы к равновесному состоянию $\tau/T_0=1000$ и сопротивлением $\rho_0 L=1500$ Ом, параметр $\alpha=0.02$ и $\beta=1$, период подаваемого сигнала и его максимальное значение равны, соответственно, $T_0 = 10^3$ с и $I_{\max} = 100$ мкА. На верхней вставке показана форма подаваемого сигнала $I(t)$, на нижней вставке - пространственно-неоднородная концентрация вакансий в различные моменты времени t .

В полном соответствии с экспериментальными данными кривая $I(V)$ демонстрирует гистерезис, т.е. двужначную зависимость тока от напряжения. Имеющиеся две ветви соответствуют двум внутренним состояниям контакта:

высокорезистивному OFF и низкорезистивному ON, показанным на рис. 1.11. Система, исходно находящаяся в высокорезистивном состоянии OFF, при определенных отрицательных значениях переменного тока $I(t)$, достаточных для переключения устройства в низкорезистивное состояние ON, переходит в него (см. рис. 1.12б, где показана зависимость проводимости контакта от напряжения). При этом напряжение, возникающее на контакте, меняется скачком, хотя ток остается постоянным (рис. 1.11). Затем переменный ток растет до тех пор, пока снова не происходит переключение опять в OFF состояние.

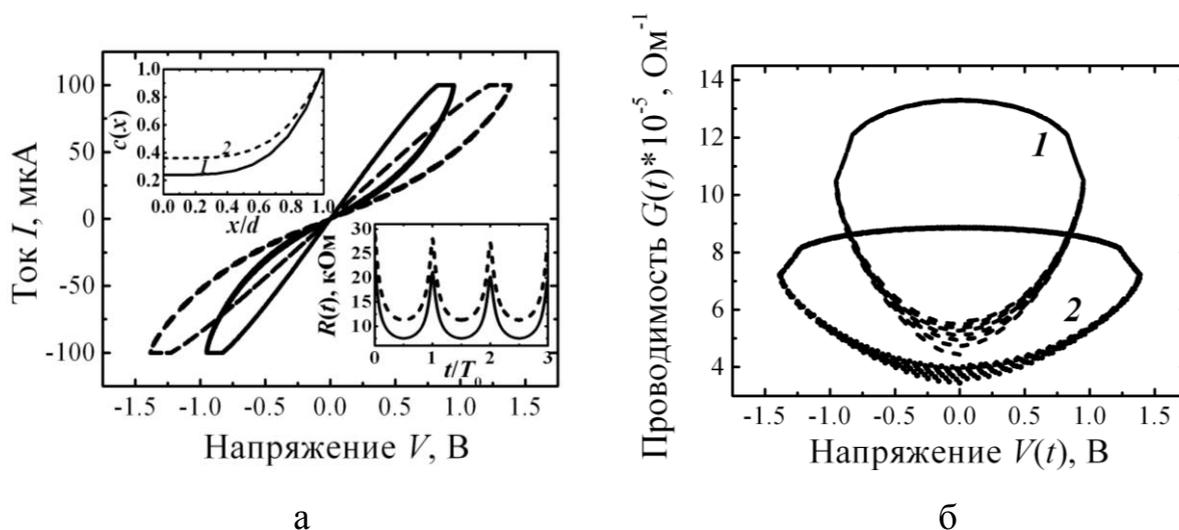


Рис. 1.12. Зависимости транспортного тока (а) и проводимости (б) от напряжения для контакта на основе YBCO с различными начальными распределениями кислородных вакансий: 1 - $c_{in}(x)=0.24+0.76x^4$, 2 - $c_{in}(x)=0.36+0.64x^4$ (показаны на верхней вставке). Нижняя вставка демонстрирует изменения во времени сопротивления контактов. Остальные параметры совпадают с указанными в подписи к рис. 1.11.

Рис. 1.12 демонстрирует также влияние начального распределения кислородных вакансий. Более пологие функции $c_{in}(x)$ приводят к меньшим отношениям сопротивлений в OFF и ON состояниях. Если исходное распределение вакансий постоянно в пространстве (например, пленка купрата имеет нанометровую толщину), тогда, как следует из уравнения (1.35), никаких переключений наблюдаться не будет.

На рис. 1.13 показаны результаты численного моделирования на основе уравнения (1.35), которые хорошо согласуются не только качественно, но и количественно с экспериментальной кривой [29], для которой значение максимального тока было равным $I_{max} = 2$ мА.

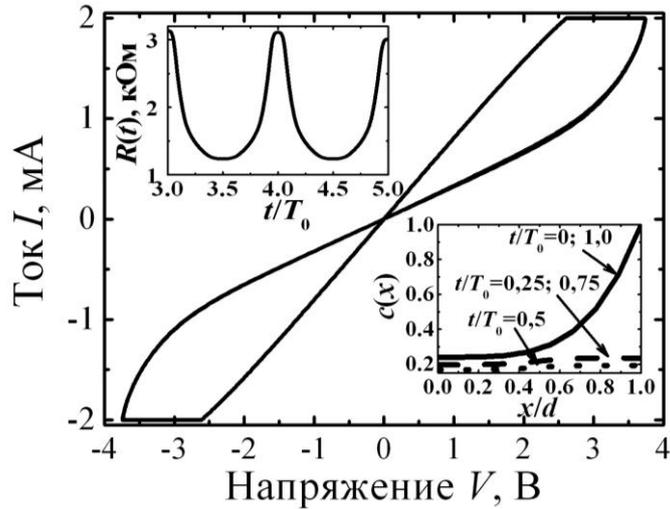


Рис. 1.13. Расчетные вольт-амперные характеристики планарных контактов на основе *c*-ориентированной пленки итрий-бариевого купрата с временем релаксации $\tau/T_0=1000$ и сопротивлением $\rho_0 L=500\text{ Ом}$, параметрами $\alpha=0.03$ и $\beta=1$, период и максимальное значение подаваемого сигнала равны $T_0=10^3\text{ с}$ и $I_{\text{max}}=2\text{ мА}$, соответственно. Начальная концентрация вакансий выбрана в виде $c_{\text{in}}(x)=0.24+0.76x^4$; ее эволюция во времени показана на нижней вставке. Верхняя вставка демонстрирует изменение во времени сопротивления контакта $R(t)$.

Наша модель резистивных переключений в контактах со сложными оксидами переходных металлов исходит из предположения об изменении распределения кислородных вакансий под действием внешнего поля (см. нижнюю вставку к рис. 1.13) и, как результат, изменения сопротивления приконтактной области (см. верхнюю вставку к рис. 1.13). Детальный анализ эффекта резистивных переключений в контактах металлического инжектора со сложными оксидами переходных металлов показал, что переключения контактного сопротивления являются следствием локальных изменений сопротивления материала, обусловленных электромиграцией кислородных вакансий в наноразмерной области вблизи интерфейса металл – оксид в результате приложения внешнего электрического поля.

1.3. Взаимосвязь электрического сопротивления контакта и спиновой поляризации туннельного тока

Явление спиновой инжекции в контактах ферромагнитного металла со сверхпроводником, разделённых тонким оксидным слоем. Один из наиболее перспективных объектов исследования для практических целей спинтроники является контакт ферромагнитного (FS) и сверхпроводящего (S) металлов с принципиально отличающимися друг от друга спектрами квазичастичных возбуждений [39]. Создание потенциальных барьеров высокой прозрачности с помощью сверхтонких изолирующих (I) слоёв открывает новые возможности для реализации и исследования неравновесных процессов в FIS контактах, в частности, спиновой неравновесности в результате интенсивной инжекции квазичастиц из ферромагнитного металла в немагнитный проводник. Отличие стационарного распределения электронных состояний от равновесного в этом случае определяется балансом между инжекцией и скоростями релаксационных процессов, связанных с рассеянием электронов на примесях и фононах, роль которых заключается в восстановлении термического равновесия. Особое значение при этом имеет тот факт, что при сравнительно малых напряжениях V и температурах T характерные времена релаксации электронного спина τ_{sf} , в результате которой восстанавливается равновесное состояние спиновой подсистемы, на несколько порядков превосходят характерные времена релаксации электронного импульса τ , которые в металлах имеют величину порядка 10^{-14} с [40]. Это обстоятельство и является основным преимуществом спинтронных устройств по сравнению с традиционными электронными, так как именно величина τ_{sf} задает промежуток времени, доступный для различных манипуляций со спином. В данной работе мы исследуем контакт зонного ферромагнетика со сверхпроводящей плёнкой, толщина которой мала по сравнению с характерной длиной, на которой происходит переворот электронного спина. Для создания туннельного контакта высокой прозрачности между ними находится сверхтонкая плёнка изолятора. Как было показано впервые в работе [41], наличие туннельного барьера между металлическими берегами позволяет существенно повысить эффективность спиновой инжекции квазичастиц из магнитного в немагнитный электрод.

Прозрачность оксидного барьера между ферромагнитным и сверхпроводящим электродами $D=1/(1+Z^2)$ [42], где $Z=H/hv_F$ - эффективная высота барьера в сформированном контакте ферромагнитного металла со

сверхпроводником, толщина которого меньше длины релаксации электронного спина l_{sf} (неравновесная ситуация, когда внутри сверхпроводника электрон не может перевернуть свой спин), можно определить из измерений проводимости туннельного контакта в нормальном состоянии, то есть, при достаточно высоких напряжениях (см. [4]):

$$G_{NN} = \frac{e^2}{h} A \sum_{\sigma} \int \frac{d^2 k_{\parallel}}{(2\pi)^2} D_{\sigma} = \frac{e^2}{h} \frac{k_F^2 A}{2\pi} D,$$

где A - площадь туннельного контакта. Отсюда $R_{NN} = \frac{h}{e^2} \frac{2\pi}{k_F^2 A} D^{-1}$.

Прозрачность изолирующего оксидного слоя

$$D = \frac{(h/e^2)}{R_{NN}} \frac{2\pi}{k_F^2 A}. \quad (1.36)$$

В случае сверхтонкого оксидного слоя толщиной порядка одного нанометра разброс его локальных прозрачностей учитывается с помощью функции распределения Шепа-Бауэра (см. формулу (1.2)) [7]. При этом, граничные значения прозрачности D , вообще говоря, должны определяться в каждом конкретном случае, исходя из экспериментальных данных.

Когда прозрачность оксидного слоя, разделяющего ферромагнитный и сверхпроводящий электроды, $D^2 \ll D$, мы имеем дело с туннельным пределом. Именно в контактах такого типа, образованных ферромагнитным сплавом Гейслера и сверхпроводящим свинцом с s -типом симметрии параметра порядка был впервые обнаружен эффект роста дифференциального сопротивления [43], который удалось связать с высокой степенью поляризации туннельного тока из ферромагнитного металла. При этом в работе [43] был реализован туннельный предел, когда эффективная высота тонкого оксидного барьера, сформировавшегося естественным путем на поверхности ферромагнитного металла, $Z \rightarrow \infty$.

Поляризация электронов проводимости в ферромагнитном электроде определяется следующим образом

$$P = \frac{N_{\uparrow}^{(F)}(0)v_{F\uparrow} - N_{\downarrow}^{(F)}(0)v_{F\downarrow}}{N_{\uparrow}^{(F)}(0)v_{F\uparrow} + N_{\downarrow}^{(F)}(0)v_{F\downarrow}} \quad (1.37)$$

Обсудим возможность создания неравновесности по энергии и по спину в обсуждаемом контакте ферромагнитного металла со сверхпроводником. Для этого следует сравнить характерные времена релаксации по энергии τ_{ϵ} и по

спину τ_{sf} со средним промежутком времени между двумя последовательными процессами электронного туннелирования τ_T . Заметим, что после процесса туннелирования до момента релаксации (по энергии или по спину) электрон проходит путь, равный l_e или l_{sf} , соответственно. В этом случае его влияние на следующий протуннелировавший электрон будет заметным лишь в том случае, когда тот окажется на расстоянии менее l_e (либо l_{sf}) от данного, т.е. попадет на участок туннельного контакта площадью $S_{\epsilon, sf} = l_{\epsilon, sf}^2$. Таким образом, для различных релаксационных процессов величина искомого промежутка времени τ_T между двумя последовательными процессами электронного туннелирования отличается и может быть рассчитана в каждом конкретном случае по формуле [43]

$$\tau_T^{(\epsilon, sf)} = \frac{e}{I \cdot (S_{\epsilon, sf} / A)}.$$

Из приведенных выше соображений следует, что равновесное распределение электронов по энергии (и по спину) будет успевать восстанавливаться в металлическом электроде только тогда, когда $\tau_T^{(\epsilon, sf)} > \tau_e(\tau_{sf})$. В противном же случае в исследуемой системе возникает неравновесность. Как правило, в промежутке между двумя последовательными процессами туннелирования заряда в таком переходе полностью восстанавливается равновесие по энергии в электронной подсистеме вследствие достаточно быстрых процессов энергетической релаксации. Однако чрезвычайно важным является учет неравновесности в спиновой подсистеме достаточно тонкого сверхпроводника (подробный анализ релаксационных процессов на примере контакта ферромагнитного сплава Гейслера с тонкой плёнкой сверхпроводящего свинца приведён в [43]).

Моделирование процессов инжекции электронного спина из ферромагнитного металла в свинец и YBaCuO. Неравновесное распределение спинов: протуннелировавших в сверхпроводник электронов со спином вверх становится больше, чем электронов со спином вниз. Это приводит к тому, что уровни химических потенциалов двух электронных подсистем раздвигаются, и эффективные химические потенциалы двух электронных подсистем с разными спинами становятся разными [44].

Вычислим спиновый ток, т.е. разность между количеством электронов со спином вверх и спином вниз, которые проходят в единицу времени через интерфейс FIS контакта, а также их сумму - полный туннельный ток в рассматриваемой системе.

Токи двух спиновых подсистем имеют следующий вид:

$$J_{\uparrow}(V) = C_{\uparrow} \int_0^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon, Z) \left[f(\varepsilon - eV) - g_{\uparrow}(\varepsilon) + g_{\downarrow}(\varepsilon) - f(\varepsilon + eV) \right],$$

$$J_{\downarrow}(V) = C_{\downarrow} \int_0^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon, Z) \left[f(\varepsilon - eV) - g_{\downarrow}(\varepsilon) + g_{\uparrow}(\varepsilon) - f(\varepsilon + eV) \right],$$

где функция распределения $g_{\uparrow(\downarrow)}(\varepsilon)$ в сверхпроводнике оказывается различной для электронов со спином вверх и со спином вниз, и включает в себя эффективный потенциал $\mu_{\uparrow(\downarrow)}$ - разный для двух подсистем электронов. Здесь в явном виде указана зависимость прозрачности барьера D от параметра Z , который характеризует эффективность рассеяния электронов потенциальным барьером. Константы C_{\uparrow} и C_{\downarrow} пропорциональны соответствующим плотностям электронных состояний со спином вверх и со спином вниз, а также скоростям электронов проводимости на поверхности Ферми для соответствующей группы электронов со спином вверх и вниз. Их отношение $C_{\uparrow} / C_{\downarrow} = N_{\uparrow}^{(F)}(0) v_{F\uparrow} / N_{\downarrow}^{(F)}(0) v_{F\downarrow}$.

Полная плотность тока - это сумма двух выражений $J_s(V)$ и $J_{-s}(V)$, а плотность спинового тока - их разность. Если считать, что барьер немагнитный и, соответственно, вероятность прохождения электрона $D(\varepsilon)$ из нормального ферромагнитного электрода в сверхпроводящий не зависит от спина s , а, кроме того, предположить, что вероятность $D(\varepsilon)$ является функцией энергии ε и зависит от эффективной высоты потенциального барьера Z , тогда вероятность туннелирования в F-I-S переходе равна $D(\varepsilon, Z) = 1 + R^{eh}(\varepsilon, Z) - R^{ee}(\varepsilon, Z)$. Обратим внимание на то, что в ферромагнитном металле плотности электронных состояний на уровне Ферми $N_s^{(F)}(0) \neq N_{-s}^{(F)}(0)$ из-за стонеровского расщепления электронных состояний, а в сверхпроводнике они совпадают.

В результате для полного зарядового тока, который представляет собой сумму токов двух спиновых подсистем, находим, что

$$J(V) = \sum_s C_s \int_0^\infty d\varepsilon \cdot D(\varepsilon, Z) [f(\varepsilon - eV) - g_s(\varepsilon) + g_{-s}(\varepsilon) - f(\varepsilon + eV)], \quad (1.38)$$

а для спинового тока, который является разностью токов двух подсистем электронов с различными направлениями спинов,

$$J_s(V) = \sum_s s C_s \int_0^\infty d\varepsilon \cdot D(\varepsilon, Z) [f(\varepsilon - eV) - g_s(\varepsilon) + g_{-s}(\varepsilon) - f(\varepsilon + eV)]. \quad (1.39)$$

В этих формулах спиновые индексы s принимают значения $+1(\uparrow)$ и $-1(\downarrow)$.

Обсудим теперь отличие неравновесного распределения $g(\varepsilon)$ от равновесного распределения Ферми-Дирака $f(\varepsilon)$. Из-за того, что число электронов, протуннелировавших из F-электрода, со спином вверх существенно превышает число электронов со спином вниз, естественно предположить, что в сверхпроводящей пленке возникает раздвижка $\delta\mu$ химических потенциалов электронных подзон с противоположными направлениями спинов $\mu_{\uparrow(\downarrow)} = \mu_s \pm \delta\mu$, где μ_s - химический потенциал сверхпроводящего электрода в отсутствие тока инжекции [45]. При этом предполагается, что сами неравновесные функции $g(\varepsilon)$ являются однородными внутри сверхпроводника и имеют тот же аналитический вид, что и фермиевские функции $f(\varepsilon)$.

При $V \ll \Delta/e$ зависимость зарядового тока (1.38) от напряжения можно считать линейной [4]. В этом случае удобно ввести функцию

$$\chi(T, Z) = 2 \int_0^\infty D(\varepsilon, Z) (-\partial f(\varepsilon) / \partial \varepsilon) d\varepsilon, \quad \text{которая в туннельном пределе } Z \gg 1$$

представляет собой известную функцию Йосиды $\chi(T) = 2 \int_\Delta^\infty N_T(\varepsilon) (-\partial f(\varepsilon) / \partial \varepsilon) d\varepsilon$,

где туннельная плотность состояний $N_T(\varepsilon) = |\varepsilon| / \sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2}$. Если эффекты неравновесности отсутствуют, тогда сопротивление туннельного перехода в сверхпроводящем состоянии R_{NS} в области очень малых по сравнению с энергетической щелью напряжений выражается через сопротивление той же структуры в нормальном состоянии R_{NN} простым соотношением $R_{NS} = R_{NN} / \chi(T)$.

В сверхпроводнике спиновый ток должен обратиться в нуль, тогда из формулы (1.39) для спинового тока мы находим, что

$$I_s = (C_\uparrow - C_\downarrow) \chi(T, Z) eV - (C_\uparrow + C_\downarrow) \chi(T, Z) \delta\mu. \quad (1.40)$$

(заметим, что при выводе соотношения (1.40) мы полагали, что раздвижка фермиевских функций $\delta\mu$ намного меньше величины энергетической щели Δ

[43]) Из этого условия мы можем найти $\delta\mu: \delta\mu = \frac{C_{\uparrow} - C_{\downarrow}}{C_{\uparrow} + C_{\downarrow}} eV$, а, значит, и

величину туннельного тока из ферромагнитного металла в сверхпроводник

$$I = \frac{4C_{\uparrow}C_{\downarrow}}{C_{\uparrow} + C_{\downarrow}} \chi(T, Z) eV, \text{ откуда}$$

$$R_{\text{FS}}(T) = \frac{C_{\uparrow} + C_{\downarrow}}{4e\chi(T, Z)C_{\uparrow}C_{\downarrow}}. \quad (1.41)$$

Предположим, что этот же переход переведен в нормальное состояние повышением температуры выше критической. Согласно работе [46] влияние спин-орбитального взаимодействия на спин инжектированного в металл электрона резко усиливается по мере увеличения его энергии и температуры образца (это должно приводить к радикальному уменьшению времени τ_{sf}). Кроме того, необходимо принять во внимание, что в нормальном состоянии (в отличие от сверхпроводящего) неспаренные электроны с одинаковыми направлениями спинов участвуют в процессе токопереноса. В таких условиях эффект спиновой блокировки исчезает, и для FIN гетероструктуры из (1.38) следует простое соотношение $I_{\text{FN}} = (C_{\uparrow} + C_{\downarrow})eV$ с сопротивлением перехода в нормальном состоянии $R_{\text{NN}} = 1/(C_{\uparrow} + C_{\downarrow})e$. С помощью формулы (1.41) находим, что

$$\frac{R_{\text{FS}}}{R_{\text{NN}}}(T) = \frac{(C_{\uparrow} + C_{\downarrow})^2}{4\chi(T, Z)C_{\uparrow}C_{\downarrow}} = \frac{(C_{\uparrow}/C_{\downarrow} + 1)^2}{4\chi(T, Z)(C_{\uparrow}/C_{\downarrow})^2}.$$

Данное соотношение с учётом формулы (1.37) может быть преобразовано к виду

$$\frac{R_{\text{FS}}}{R_{\text{NN}}}(T) = \frac{1}{(1 - P^2)\chi(T, Z)}, \quad (1.42)$$

где величина P определяет степень спиновой поляризации электронов проводимости в ферромагнитном инжекторе.

Полученная формула (1.42) и является нашим основным результатом, поскольку позволяет из измерений отношения сопротивлений в сверхпроводящем и нормальном состояниях туннельного перехода, образованного пленками зонного ферромагнетика и сверхпроводника, определить спиновую поляризацию P в ферромагнитном электроде. Заметим,

что в случае $P \leq 1$ знаменатель в (1.42) является очень малой величиной, и, независимо от величины Z , сопротивление перехода ферромагнитный металл – изолятор – металл в сверхпроводящем состоянии будет выше сопротивления того же контакта в нормальном состоянии [43].

Далее нами были рассчитаны функции $\chi(T, Z)$ и отношения $R_{FS}(T)/R_{NN}$ для контакта ферромагнитного металла со сверхпроводниками s - и d -типа для различных значений эффективной высоты потенциального барьера Z между ними и температур в зависимости от величины спиновой поляризации в инжекторе P . На рис. 1.14 приведены зависимости $\chi(T, Z)$ от температуры при некоторых определенных значениях Z и соответствующие кривые R_{FS}/R_{NN} для фиксированной температуры $T = 0.6T_c$, где T_c – критическая температура сверхпроводящего перехода металлической пленки, в которой реализуется неравновесное распределение электронов по спину.

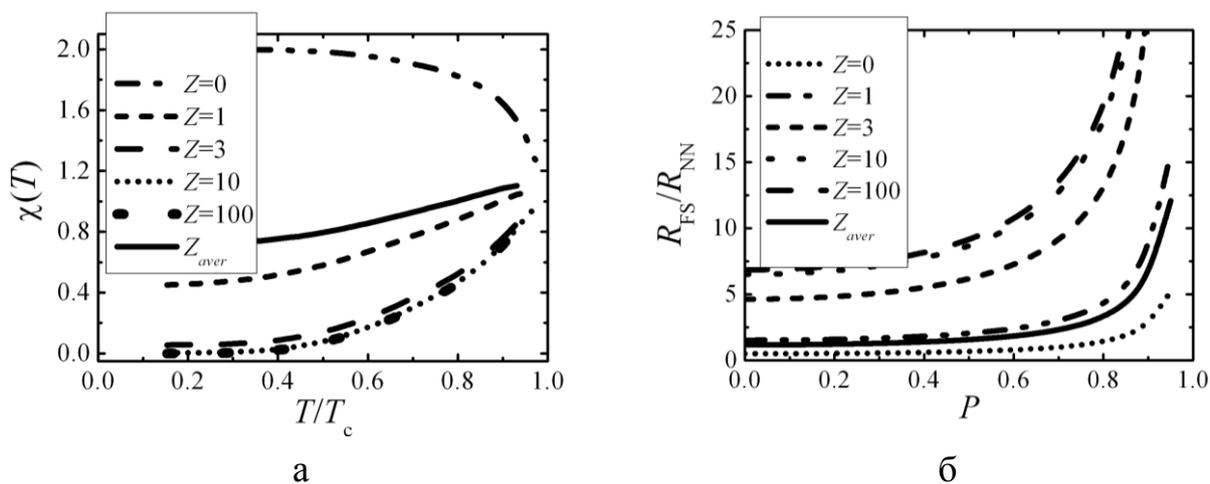


Рис. 1.14. Зависимости от температуры функции $\chi(T, Z)$ (а) и зависимости от степени спиновой поляризации электронов в инжекторе отношения дифференциальных сопротивлений R_{FS}/R_{NN} FIS контакта (параметр порядка в сверхпроводнике имеет s -волновую симметрию) при фиксированной температуре $T = 0.6T_c$ (б). Соответствующие значения эффективной высоты потенциального барьера Z указаны на рисунках. Кроме того, там же показаны результаты расчетов для универсального распределения прозрачностей (1.2) (сплошные линии - Z_{aver}).

На рис. 1.14 показаны рассчитанные кривые, иллюстрирующие взаимосвязь между сопротивлением контакта и поляризацией для оксидных слоёв различной прозрачности. Представлена также кривая для очень неоднородного слоя изолятора, в котором распределение прозрачностей удовлетворяет

соотношению (1.2). Заметим, что в соответствии с выводами работы [41], наиболее эффективная инжекция спина возникает в контактах ферромагнитного металла со сверхпроводником, разделенных изолирующим оксидным слоем малой прозрачности.

Далее на рис. 1.15 показана зависимость отношения сопротивления R_{FS}/R_{NN} контакта ферромагнетик – изолятор - s -волновой сверхпроводник от поляризации P при различных температурах. В качестве примера рассматривался туннельный предел, когда эффективная высота барьера $Z \rightarrow \infty$.

Легко видеть, что эффект роста сопротивления перехода существенно зависит от температуры, и при сравнительно небольших P лучше использовать низкие (по сравнению с критической) температуры, а при P , сравнимых с единицей, температуры, близкие к T_c сверхпроводника.

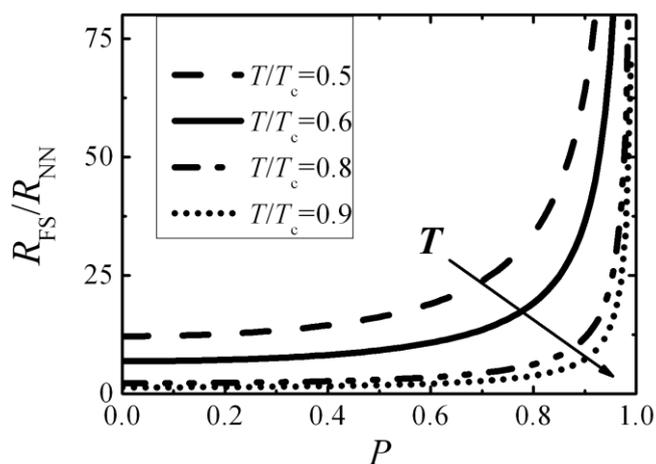


Рис. 1.15. Зависимость отношения R_{FS}/R_{NN} от величины спиновой поляризации P при различных температурах для контактов ферромагнетик-изолятор-сверхпроводник в туннельном пределе $D = 1/(1 + Z^2) \rightarrow 0$.

Помимо сверхпроводников с s -волновой симметрией сверхпроводящего параметра порядка, нами рассматривались и сверхпроводники d -типа, к которым относятся, в частности, высокотемпературные купратные соединения со структурой перовскита. В этом случае получаемые результаты зависят уже не только от эффективности потенциального барьера, но и от ориентации пленки высокотемпературного сверхпроводника. Чтобы ограничиться принципиальной стороной вопроса, мы исследуем только случай $\alpha = 0$, который соответствует угловой зависимости параметра порядка для

электронных и дырочных квазичастиц $\Delta(\Theta_{+(-)}) = \Delta_d \cos(2\Theta)$. Более того, мы рассмотрим только туннельный предел $Z \rightarrow \infty$, когда, как известно [3], выражение для $D(\varepsilon, Z)$ может быть получено в аналитическом виде

$D(\varepsilon, Z \rightarrow \infty) = |\varepsilon| / \sqrt{\varepsilon^2 - |\Delta(\Theta_{+(-)})|^2}$. С учетом этих приближений для зарядового тока получим, что

$$J(V) = \sum_s \frac{C_s}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\Theta \int_{\Delta(\Theta)}^{\infty} d\varepsilon N_T(\Theta, \varepsilon) [f(\varepsilon - eV) - g_s(\varepsilon) + g_{-s}(\varepsilon) - f(\varepsilon + eV)].$$

Из равенства нулю спинового тока $J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$ на границе ферромагнетика со сверхпроводником мы, как и выше, находим $\delta\mu$ и определяем, соответственно, взаимосвязь между отношением дифференциального сопротивления контакта R_{FS} к сопротивлению того же контакта в нормальном состоянии R_{NN} и спиновой поляризацией туннельного тока P . При этом функция $\chi(T)$, которая (подчеркнем еще раз) для контакта со сверхпроводником d -типа рассчитывалась в туннельном пределе $D = 1/(1 + Z^2) \rightarrow 0$, принимает вид:

$$\chi_d(T, Z \rightarrow \infty) = \frac{2}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\Theta \int_{\Delta(\Theta)}^{\infty} N_T(\Theta, \varepsilon) (-\partial f(\varepsilon) / \partial \varepsilon) d\varepsilon.$$

В результате для отношения сопротивлений R_{FS} / R_{NN} мы получаем тот же результат (1.42), что и для отношения сопротивлений при спиновой инжекции в сверхпроводник s -типа, но с новой функцией $\chi_d(T)$. Далее на рис. 1.16 приведены результаты соответствующих расчетов зависимости отношения R_{FS} / R_{NN} от величины спиновой поляризации в ферромагнитном инжекторе. Насколько нам известно, такие эксперименты до сих пор не проводились, поэтому следует подчеркнуть, что из-за угловой зависимости параметра порядка сопротивления R_{FS} в данном случае должны быть измерены при еще более низких напряжениях $V \ll \Delta(T, \Theta) / e$, чем в случае s -волновых сверхпроводников.

Таким образом, исследованы эффекты спиновой инжекции в туннельных контактах ферромагнитного металла со сверхпроводниками Pb с s - и YBaCuO с d -волновой симметрией сверхпроводящего параметра порядка, разделённых сверхтонким слоем изолятора, прозрачность которого может варьироваться в широких пределах. Показано, что возникновение неравновесного (по спину) состояния в электронной подсистеме сверхпроводящего слоя, толщина

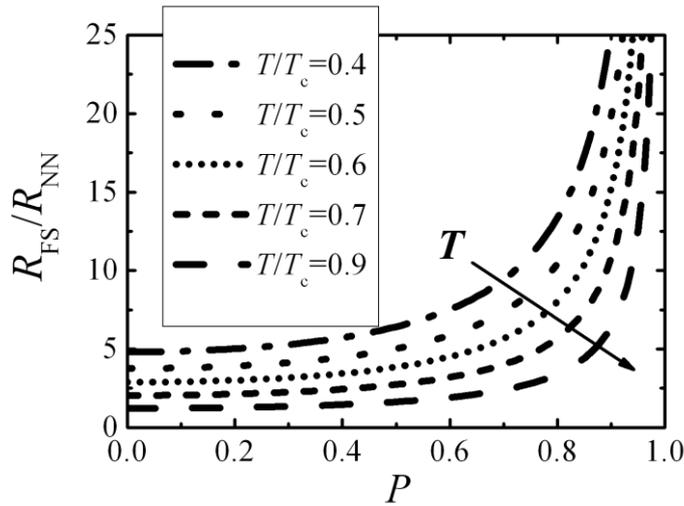


Рис. 1.16. Зависимость отношения R_{FS}/R_{NN} от величины спиновой поляризации P при различных температурах T для контактов ферромагнитного инжектора с d -волновым сверхпроводником в туннельном пределе, когда нормаль к туннельному барьеру совпадает с направлением, в котором параметр щели максимален ($\alpha = 0$).

которого мала по сравнению с длиной переворота электронного спина, приводит к росту дифференциального сопротивления туннельного перехода. Обнаружено, что этот эффект существенно зависит от температуры и от прозрачности тонкого изолирующего слоя, разделяющего металлические электроды. Анализ соответствующих вольт-амперных характеристик FIS туннельного контакта, в частности, измерение дифференциального сопротивления в нуле напряжений и одновременно эффективной высоты потенциального барьера по формуле (1.36) позволяет определить спиновую поляризацию электронов проводимости в ферромагнитном инжекторе.

2 ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР – КОРРЕЛИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ И АНАЛОГИ

Введение. Среди закономерностей, свойственных макроскопическим телам, состоящим из огромного числа частиц (атомов, молекул, ионов и т.д.), есть такие, которые не зависят от конкретного механизма взаимодействия частиц тела. Они выражаются универсальными соотношениями, связывающими между собой фундаментальные макроскопические характеристики произвольного тела [47].

При этом, в соответствии с базовым термодинамическим принципом, описание такой макроскопической системы с колоссальным числом степеней свободы/микрообъектов возможно с помощью конечного числа измеримых макропараметров (температура, давление, объем, масса, концентрация и т.п.). Соотношение между ними (в т.ч. – неравенства) составляют содержание равновесной термодинамики однородных (гомогенных) систем.

Она может строиться на статистической основе, и тогда речь уже идет о неоднородных (гетерогенных) средах, неравновесных процессах, динамике развития сильных флуктуаций и т.д. Учет спектральной интенсивности спонтанных флуктуаций в соответствии с флуктуационно-диссипационной теоремой для равновесных термодинамических состояний позволяет описывать обобщенные отклики (восприимчивости, в т.ч. нелинейные), физической системы на внешнее воздействие (диссипативное ее поведение).

Это позволяет также обосновать основные постулаты термодинамики как проявление асимптотических свойств замкнутых макроскопических систем на больших временах. Данный подход на динамической основе классической и, в общем случае квантовой, механики и электродинамики был развит в работах академика Н.Н.Боголюбова и учеников его школы [48]. Следование именно такой последовательности изложения материала – наиболее соответствует современной нанонауке.

Дальнейшее обобщение теории происходит с учетом квантовых закономерностей в таких системах, в первую очередь, связанных с квазичастицами – квантовыми коллективными возбуждениями в конденсированной среде.

Это позволяет существенно продвинуться в понимании различных фазовых состояний вещества (газ, жидкость, твердое тело, плазма и другие (промежуточные) состояния) и переходах разного рода между этими

макроскопически однородными состояниями при изменении соответствующего управляющего параметра (например, температуры тела).

В рамках изучения неравновесных открытых систем и нелинейных волновых процессов в них удастся выйти не только за пределы стандартной термодинамики и статической теории для описания, в частности, метастабильных состояний среды и искусственно созданных новых материалов – метаматериалов с удивительными свойствами, но и сформулировать фундаментальные динамические принципы, являющиеся основой всего современного естествознания в целом (ср. с [49]).

Возвращаясь к простым закономерностям, важным для понимания наноструктурирования различных веществ, отметим, что ключевыми вопросами являются процессы фазовых превращений вещества – фазовые переходы разных типов – и условия/механизмы их реализации. Для наносистем важны все типы традиционных фазовых переходов между различными агрегатными состояниями (с дальним и ближним порядками и стохастическими состояниями), но доминирующую роль играют кристаллические твердые тела, обладающие регулярной решеточной структурой (ср. с [50]).

В этом случае процесс кристаллообразования представляет собой зарождение новой фазы в гомо- или гетерогенной системе. В простейшем случае она представляет собой двухфазную однокомпонентную систему. Кристаллическая фаза характеризуется периодическим (трансляционным) распределением вещества в пространстве, т.е. с точки зрения симметрии является состоянием решетки твердого тела с дальним порядком. Другая фаза – жидкая – обладает только ближним порядком.

Переход из твердой фазы в жидкую и обратно происходит при определенной температуре. Поскольку при этом совершается переход, сопровождающийся изменением порядка в системе, а также выделением или поглощением количества теплоты, содержащегося в системе, то температура перехода определяется в рамках принципов термодинамики.

Однако, существующие модели зарождения наноструктур – как термодинамические, статистические, так и структурные, рассматриваемые на атомно-молекулярном уровне, – не объясняют зарождения порядка, трансляционной симметрии и последующих процессов роста с сохранением самоподобия, т.е. всего того, что характеризует кристаллическое состояние и его образование.

Практически важный процесс роста отдельных граней, основанный на дефектах и деформациях, исследован достаточно полно к настоящему времени; в то же время факт постоянства углов, т.е. проблема согласования роста граней, является трудно решаемой задачей [50].

Принципиальная проблема всей физики конденсированных сред, – в какой взаимосвязи находятся их микро- и макросвойства – с помощью методов лазерного воздействия получает эффективный инструмент для своего решения путем направленного синтеза разномасштабных структур кластерного типа с определенным уровнем корреляции их составляющих компонент, который определяет степень соответствия и подобия макро- микросвойств.

В прикладном аспекте, речь идет о синтезе наноструктурированных материалов и элементов с требуемыми функциональными и конструкционными свойствами для различных приложений. Эти свойства могут регулироваться с помощью лазерного воздействия на любом этапе создания таких материалов и даже динамически варьироваться в процессе их использования под разные задачи.

Основная проблема современного этапа развития нанотехнологий – огромный объем, подчас, чисто эмпирической информации и набор фактов (в т.ч. с многочисленными экспериментальными зависимостями и картинками, очень конкретными и в очень узких специфических сегментах исследований), которые не всегда обосновываются в рамках фундаментальных подходов с учетом последних достижений и приоритетов современных ключевых разделов физической науки.

В настоящей работе акцент делается именно на обсуждении базовых и принципиальных эффектов и явлений, лежащих в основе синтеза наноструктурированных систем и их уникальных физико-химических свойств. Многочисленные фактические данные в этой области практически не рассматриваются – их легко можно найти в приводимых литературных ссылках.

2.1. Базовые физические принципы современной нано- фемтофотоники

Они могут быть сгруппированы следующим образом.

Первое. Для нанонауки главным является не сам размер наночастиц (в стандартных случаях, обычно, от 10 (и/или 1) до 100 нм), а тот факт, что термодинамические, кинетические/транспортные и структурные свойства

материалов могут кардинально меняться в зависимости от диапазона изменения размеров наночастиц, их составляющих. Эта принципиальная зависимость определяется химической природой и морфологией частиц, межфазными границами на поверхности и внутри образца, разными типами сил связи и другими факторами.

На микроуровне речь идет о следующих взаимодействиях – электрон-электронном, электрон-фононном, фонон-фононном, а при наличии света к ним добавляются и взаимодействия с фотонами. Каждое из этих взаимодействий, приводящих к образованию связанных состояний разной природы, имеет свой характерный пространственный масштаб реализации, поэтому «включается» для разных размеров наночастиц, приводя к разным состояниям вещества.

Второе. Данные размерные эффекты, аналогичные явлениям в гетерогенных системах, могут быть двух типов, во-первых, слаборазмерными, т.е. когда реализуется аддитивное влияние поверхностей раздела между частицами, действуют стерические факторы и т.д. Но нас сейчас больше интересует второй тип – сильноразмерные эффекты, когда речь идет об истинных фазовых переходах.

Такие фазовые переходы могут определяться разными управляющими термодинамическими параметрами.

Для конденсированных сред, обычно, это температурные фазовые переходы с управляющим параметром – определенной температурой T , при которой образуется новая фаза.

В роли такого параметра может выступать и внешнее поле, например, магнитное \vec{H} , что хорошо известно, в частности, для жидких кристаллов (переход Фредерикса в ориентированных нематических жидких кристаллах), которые демонстрируют структурные фазовые переходы.

Более необычным является проявляющаяся в оптическом эксперименте зависимость наблюдаемого агрегатного состояния вещества от длительности воздействующего лазерного импульса, когда из-за нестационарности процесса взаимодействия лазерного излучения с веществом равновесная фазовая диаграмма состояния вещества (не только температурная) не успевает проявиться, и наблюдается особая траектория его трансформации в зависимости от временного масштаба воздействия и инерционности процессов взаимодействия света с веществом.

В этом же ряду явлений лежит и обсуждаемый фазовый переход как функция от размера наночастиц, из которых состоит материал. Новое состояние

среды здесь возникает для определенного размера наночастиц и/или характерного масштаба их ассоциации в кластеры. Но в случае лазерного воздействия на среду при таком индуцировании ее разных состояний появляется много новых (по сравнению со стандартной термодинамикой) эффектов, в первую очередь, динамических, с уникальной кинетикой.

Третье. Физические следствия размерного фазового перехода могут быть двоякого типа в зависимости от динамического состояния системы и уровня флуктуаций в ней. При этом, основные закономерности возникающих состояний определяются как классическими, так и квантовыми эффектами, а также явлениями (в т.ч. нелинейными) электродинамики.

Для равновесных (устойчивых) состояний материала возникающая дисперсность среды приводит к преодолению энергетического барьера между разными фазовыми состояниями однородного вещества при изменении размера наночастиц – поэтому происходит истинный фазовый переход. Роль флуктуаций среды при этом может сводиться не только к развитию кинетических процессов, но и к возбуждению сильной нелинейности в среде.

Для неравновесных (неустойчивых) состояний материала скорость развития кинетических процессов, происходящих в системе, начинает существенно зависеть от размера наночастиц и определяет, с одной стороны, время перехода в устойчивое состояние, т.е. достижение определенного фазового состояния вещества. С другой стороны, – могут реализовываться условия, характерные для неравновесных открытых систем с явлениями самоорганизации и появлением новых объектов, в т.ч. 3D-структур.

Лазерный эксперимент и здесь приводит к своей динамической и резонансной специфике, усиливая те или иные эффекты, в т.ч. за счет нелинейного взаимодействия, и в зависимости от их времени включения.

Структурные закономерности образования нанообъектов включают в себя следующие вопросы.

Механизмы собственно лазерного индуцирования наноструктур на поверхности твердого тела могут быть разными в зависимости от условий эксперимента, но все они классифицируются в рамках аналогии с технологиями эпитаксиального роста кристаллов на вспомогательной подложке с учетом различных взаимоотношений между силами взаимодействия атом-атом, атом-подложка, разного типа атомов друг с другом и т.д. В рамках данного подхода существует 3 базовых механизма синтеза наноструктур: (1) послойное образование наноструктур, (2) синтез в виде упорядоченных островков

(кластеров) на общем атомарном слое на подложке, (3) образование на подложке изолированных островков. Конкретный тип возникающей наноструктуры зависит от количественных параметров, характеризующих плотность свободной энергии материала, его упругую энергию, энергию лазерного взаимодействия с наночастицами и т.д. [51].

Если говорить о конструировании нанокластеров, то с использованием лазерно-плазменных методов возможен синтез данных нанообъектов на основе подходов, аналогичных технологиям их создания в плазме разного типа: кластерной плазме, магнетонной плазме, пылевой плазме, а также в условиях неидеальной экстремально горячей плазмы (см. [52]). Для мощных фемтосекундных лазерных импульсов речь идет фактически о комбинации всех перечисленных выше технологий получения нанокластеров с доминированием сверхбыстрых механизмов, требующих высокую лазерную интенсивность.

Функция распределения кластеров, представляющих метастабильную структуру вещества (в зависимости от числа входящих в них наночастиц), является промежуточной между двумя устойчивыми состояниями – газово-агрегатным состоянием вещества и твердым телом. При этом речь может идти об образовании как твердотельных кластеров, так и кластеров в жидких фазах в случае коллоидных систем. Число наночастиц в квазиустойчивом кластере может быть определено в рамках оболочечной модели (по аналогии с атомными оболочками в Периодической системе Менделеева) для типичных пространственных конфигураций среды, которые характеризуются соответствующими магическими числами (по числу наночастиц), определяющими устойчивые оболочки.

Разумеется, в значительной степени кластеростроение зависит от материала подложки, которая в доминирующей степени определяет поверхностную морфологию возникающих нанокластерных структур.

При лазерно-индуцированных процессах большое значение имеет, кроме того, бесконтактный механизм коллективной связи между атомами в кластере, определяемый собственно лазерным излучением при его взаимодействии с ансамблем атомов (аналог действия Ван-дер-Ваальсовых сил).

Учет всех этих факторов приводит к соответствующей 3D-топологии кластерных нанообъектов, формы которых могут трансформироваться в зависимости от магических чисел (сферы, эллипсоиды разных типов с последовательными переходами от одной модификации к другой в зависимости от числа наночастиц в кластере).

Важный эффект – взаимодействие/слипание кластеров друг с другом, например, в жидкой среде при их синтезе в коллоидной системе. При этом основные этапы от зарождения до исчезновения кластеров включают в себя, соответственно, следующую последовательность: рост самих частиц, их агломерацию, спонтанное упорядочение частиц в рамках кластерной структуры, динамический отклик структуры на внешнее воздействие (в частности, «раскачивание» флуктуаций) и в итоге – деградацию кластера, т.е. распад его на отдельные несвязанные частицы, как это реализуется в газе (ср. с [52]).

На процесс кластерообразования сильно влияет наличие различных примесных частиц и их миграция из-за эффектов мобильности, в частности, на поверхности подложки при формировании наноструктур. Это может приводить к разному морфологическому упорядочиванию во времени для наночастиц, консолидирующихся в кластер. При этом квазистабильные связанные состояния этих наночастиц определяют эволюцию кластеров в зависимости от начальной функции распределения наночастиц по их размерам.

Масштабирование и воспроизведение кластерных структур определенного типа, т.е. однородность распределения нанокластеров по их размерам, определяются конкретными условиями синтеза и обычно требуют специальных мер (методов селекции) для получения однородного – по размерам – коллектива нанокластеров. Лазерное излучение позволяет это делать с высокой эффективностью и управляемым образом.

С помощью лазерных методов кластеростроения данная процедура производится непосредственно в процессе синтеза кластерных нанообъектов в достаточной степени под необходимые требования их однородности. Развитие всех этих технологий получения нанокластеров и составляет суть современной фемто- нанофотоники в данной области.

Решение существующих здесь проблем позволит ответить современным вызовам создания новых технологий для заданного синтеза наномикроструктур на поверхности различных материалов, который осуществляется с помощью лазерного излучения с различными характеристиками и в рамках модифицируемых условий эксперимента.

Лазерные подходы к управлению данными технологическими процессами, особенно принципиально – в реальном масштабе времени, – основываются как на фундаментальных принципах кластерообразования [53], так и в аспекте лазерной обработки материалов [54]. Это соответственно приводит, во-первых,

к лазерно-индуцированным наноструктурам с управляемой поверхностной топологией, определяющей требуемые физико-химические свойства полученных образцов. Во-вторых, – к кардинальному улучшению прочности материалов и их износостойкости за счет заданного поверхностного наноструктурирования.

В проблеме создания функциональных наноматериалов на поверхности твердых тел и тонких пленок важны различные масштабы образующихся наноструктур, которые определяются лазерно-индуцированными динамическими неустойчивостями (как в пространстве, так и во времени), возникающими микро- и нанопериодическими фиксированными структурами, а также возбуждением мультистабильных стохастических состояний, включая образование фрактальных пространственных образов.

При этом, во-первых, последовательный лазерный нагрев, расплав материала и его дальнейшее остывание могут реализовываться при воздействии от непрерывного лазерного излучения до импульсного – вплоть до наносекундных длительностей – с образованием структур с пространственным масштабом от нескольких микрон до нескольких десятков нанометров. Во-вторых, для лазерных импульсов более короткой длительности (от наносекунд до фемтосекунд) механизмы синтеза наноструктур связаны с выбросом вещества под лазерным воздействием – абляцией; они приводят к наноструктурам с характерными размерами от нескольких десятков нанометров до 10 нанометров. Здесь речь может идти как об их образовании на самой облучаемой поверхности (мишени), так и при осаждении вещества на расположенной в регулируемых условиях и геометриях эксперимента дополнительной подложке из разных материалов.

В аспекте решения задач по разработке новых физических принципов создания элементной базы для микроэлектроники методы фемто-нанофотоники являются перспективными для решения задач по перекрыванию частотно-пространственных областей всех доступных на сегодняшний день различных технологий производства вычислительных элементов для устройств хранения и обработки информации в пространственных масштабах от нанометров до миллиметров, а в частотном диапазоне – с характеристиками от килогерц до терагерц [55].

Механизмы лазерного синтеза наноструктур как на поверхности твердого тела, так и в возбуждаемой лазерным пучком плазме, а также в сложных, например коллоидных, системах в той или иной степени связаны с

технологическими процессами лазерной обработки материалов [54] и размерными эффектами (ср. с [56]).

Для этих задач возникает конкуренция между различными физическими эффектами, связанными с прохождением и отражением лазерного пучка при облучении обрабатываемой (в т.ч. многослойной) поверхности, с возбуждением в ней коллективных движений, с поглощением (в т.ч. резонансным и при определенной геометрии) света в веществе и др.

Такая конкуренция часто приводит к неустойчивым во времени и периодическим процессам взаимодействия сфокусированного лазерного излучения с веществом, и наблюдаются автокорреляционные состояния среды (обычно, с частотой колебаний 10^2 - 10^4 Гц и вариациями температуры $\Delta T \sim 500$ К при лазерной интенсивности до 10^{10} Вт/см²).

Если речь идет о тепловых явлениях (нагрев, расплав и дальнейшее остывание), а также о дефектно-деформационных и ударных взаимодействиях, то в зависимости от интенсивности лазерного излучения, его длительности и типа обрабатываемого материала, а также его начального состояния, степень и эффективность лазерного воздействия может быть разной, приводя к различным динамическим режимам – как стационарным, так и стохастическим.

В условиях определенных зон лазерного воздействия, которые классифицируются в зависимости от наличия плазменного факела, возникающего непосредственно над обрабатываемой поверхностью, до характеристик (глубина и др.) индуцируемого лазерным излучением кратера внутри образца со сложным составом (расплавленный материал, газодинамические каналы, вторичные процессы воздействия) могут реализовываться разные технологические режимы обработки, каждый – со своими коэффициентами передачи энергии от лазерного пучка к обрабатываемому материалу.

Для наноструктурирования наиболее важны размерная микро-нанообработка и создание (при расплаве) сквозных отверстий разной формы и глубины. При этом принципиальным становится управляемое, с требуемой морфологией, наноструктурирование материалов, которое зависит как от собственно параметров лазерного пучка и его характеристик, так и от геометрии лазерного эксперимента и состояния материала.

Реализация заданных технологических условий лазерного синтеза наноструктур и является ключевым пунктом использования лазеров для такого

типа задач, обеспечивающим их высокую конкурентность по отношению к другим методам нанотехнологий.

Весьма перспективным, именно в плане выбора управляемого режима синтеза наноструктур, является комбинированное/совместное воздействие на вещество лазерного излучения и статических (магнитных и электрических) полей, а также ультразвуковых источников (обычно с частотой – до 22 кГц).

В частности, последние дают эффективный инструмент регулирования гидродинамическими течениями (во временном масштабе порядка 10^{-4} с) в ванне расплава образца, где наряду с термокапиллярными вихрями и пограничными эффектами (они характерны для чисто лазерного воздействия при расплаве вещества), также возникают вихревые слои, происходит кавитационный отрыв вихрей от вихревого слоя, и появляются новые термокапиллярные течения (ср. с. [54]).

Все это позволяет говорить, действительно, об уникальных возможностях лазерных технологий получения управляемым образом наноструктурированных материалов и тонких пленок из разных исходных веществ с заданными физико-химическими и функционально-конструкционными свойствами. Данные процессы и составляют область приложения современных методов фемто- нанофотоники для создания новых элементов и практических устройств на основе наноструктурированных материалов.

2.2. Лазерные методы получения наноструктурированных материалов

В данном подразделе рассматриваются механизмы формирования наноструктурированных покрытий при осаждении частиц из лазерно-индуцированной плазмы; анализируются способы управления морфологическими свойствами формируемых наноструктур и их диагностика современными методами.

Другая группа обсуждаемых вопросов – наноструктурирование материалов с включениями наночастиц в основную матрицу вещества и/или на поверхность, которые являются перспективными материалами для использования в различных областях наноэлектроники и фотоники в качестве термоэлектрических элементов, детекторов, источников излучения, элементов памяти, солнечных батарей и т.д. Физико-химические свойства таких

наноматериалов зависят от размера включенных наночастиц, их расположения, что позволяет управлять их свойствами в заданном направлении.

Не менее важной задачей является управляемое размещение наноразмерных элементов на поверхности (как проводящей, так и диэлектрической) твердой подложки. Существующие методы прецизионного/поатомного переноса вещества технологически сложны и дороги (молекулярно-лучевая эпитаксия, атомная литография, атомно-силовые методы). Более того, они сильно лимитированы при выборе рабочего материала.

В связи с этими двумя факторами методы лазерного управляемого синтеза наноструктурированных поверхностей (тонкие пленки, поверхность твердого тела) являются одними из наиболее быстро развивающихся инструментов современных микро- нанoeлектроники и фотоники, позволяющих получать широкий класс наноструктурированных материалов, с требуемой топологией расположения наночастиц благодаря соответствующей траектории движения лазерного луча по поверхности подложки. Однако, наиболее распространенные методы лазерного осаждения наночастиц, такие как, LDMS – laser deposition of metals from solutions, LIFT – laser-induced forward transfer, LCVD – laser chemical vacuum deposition и др. позволяют получать только пленки металлических частиц (в основном меди и золота) [57].

Поэтому исследование и разработка новых подходов и методов в реализации задач по заданному формированию наноструктурированных покрытий при локальном лазерном воздействии является принципиальной задачей для разработки новых физических принципов создания современной элементной базы нанoeлектроники, фотоники и оптотехники.

Мы кратко обсудим существующие оригинальные подходы к решению проблемы получения металлических и/или полупроводниковых наноразмерных частиц и управляемого их осаждения на твердые поверхности разной природы при помощи лазерного излучения.

Развитие методов синтеза и исследования физических свойств объектов в области пространственного наноразмерного масштаба позволяют считать наноструктурированные материалы, проявляющие необычные свойства и рекордные характеристики, приоритетным направлением как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. В основе такого представления лежит важный факт, что с каждым свойством вещества связан некоторый характерный критический пространственный параметр определенного явления: длина свободного пробега электрона, расстояние тепловой диффузии, размер

домена или доменной стенки, диаметра Франка-Рида для скольжения дислокаций, длина волны де Бройля для электрона и/или других частиц и т.п.

В наноструктурах комбинация этих параметров может проявляться различными способами, что аналогично фазовым превращениям вещества. Но в данном случае роль термодинамического параметра, управляющего состоянием среды, фактически выполняет размер синтезируемых наноструктур; важен также и способ их получения.

Это приводит к уникальным возможностям для разработки новых физических принципов создания технологий будущего – нанотехнологий, т.е. производству материалов и изделий с необычными/рекордными характеристиками, которые состоят из различного типа структур с размерами менее 100 нм.

Но, несмотря на значительный прогресс, достигнутый в области нанотехнологий, до сих пор отсутствуют эффективные подходы для управления механизмом образования и роста наноструктур с заданной морфологией. В конечном итоге они должны привести к направленному синтезу материалов с заданными физико-химическими свойствами.

Рассмотрим лазерные способы управляемого синтеза наноразмерных поверхностных наноструктур с учетом их слабых и сильных сторон и возможности дальнейшего использования.

Особая роль здесь принадлежит исследованию различных механизмов синтеза углеродных наноструктур. Это важно не только для определения оптимальных условий синтеза при разработке новых технологий получения данных наноструктур, но и для понимания физических принципов, на основе которых реализуются процессы самоорганизации в других (помимо чисто углеродных) наносистемах. Данные явления самоорганизации имеют фундаментальное значение для создания новых материалов nanoиндустрии, особенно в композициях углерода с нанопорошками различных металлов.

Действительно, развитие подобных методов и технологий, именно в части получения углеродных наноструктур с примесями различных металлов, – одно из принципиальных направлений современной нанофотоники. Это связано с тем, что образующиеся наноструктуры существенно зависят от параметров лазерного излучения – длины волны, длительности импульса, формы пучка, – что дает возможность заданного их синтеза (с соответствующей морфологией). Поэтому микро- и наноструктурированные углеродные пленки и покрытия – перспективный класс современных материалов, обладающий широким

спектром свойств. Одним из актуальных методов получения наноструктурированных материалов является индуцированное лазерное осаждение с мишени.

Лазерное напыление пленок с использованием импульсных лазеров обеспечивает высокую скорость зарождения зародышей, что позволяет напылять тонкие сплошные пленки (~10 нм и менее), а наличие большой доли возбужденных атомов позволяет понизить температуру эпитаксиального роста. Использование непрерывного лазерного излучения позволяет достигать стационарного режима синтеза наноструктур.

Таким образом, появляется возможность решения принципиальной проблемы по синтезу новых материалов с требуемой морфологией, что позволит варьировать физико-механическими свойствами. Поскольку лазеры охватывают большой диапазон значений данных управляющих параметров (с возможностью их динамического изменения), то можно рассчитывать на генерацию разнообразных классов наноструктур – как поверхностных, так и объемных.

В современных нанотехнологиях используются достаточно много методов получения наночастиц. Основные методы получения наночастиц можно разделить на три группы. Первая объединяет методы механического диспергирования (дробление, прессование и т.д.). Ко второй группе относятся методы физического диспергирования (распыление расплава, испарение с последующей конденсацией и др.). К третьей группе относятся методы химического диспергирования, в которых наночастицы получаются в результате химических реакций окисления или восстановления.

Данные методы используют различные механизмы формирования наночастиц: механизм «снизу-вверх» и «сверху-вниз». Эти механизмы отличаются тем, что в первом случае формирование наночастиц связано с процессом зарождения и ростом новой фазы. Во втором случае процесс формирования наночастиц происходит из массивного образца в более мелкие составляющие этого же образца.

В настоящее время основными направлениями лазерного синтеза наноструктурированных материалов являются методы физического и химического осаждения из газовой плазмы, из коллоидных систем, а также формирование структур из расплавов веществ и при твердофазной модификации образцов.

Кратко перечислим основные существующие здесь подходы, которые связаны со следующими технологиями.

Возбуждение лазерной плазмы. При описании процесса воздействия лазерного излучения на твердые непрозрачные тела целесообразно выделить 3 стадии: нагревание без изменения фазового состояния; плавление и испарение; ионизация испаряемого вещества и образование плазмы. В зависимости от условий эксперимента практически возможны случаи, когда реализуется только первая стадия, либо когда в одном импульсе лазерного излучения реализуются все три стадии и их нельзя четко разделить во времени [54].

Результат воздействия лазерного излучения на вещество зависит, помимо длины волны лазерного излучения λ и длительности лазерного импульса $\tau_{л}$, главным образом, от поверхностной плотности потока излучения

$$q = \frac{Q}{S\tau_{л}},$$

где Q — энергия лазерного излучения в импульсе, S — площадь лазерного пучка на поверхности твердотельной мишени, на которую фокусируется излучение лазера, $\tau_{л}$ - длительность импульса.

Явления без фазовых изменений материала, например, для углеродной мишени, происходят при воздействии $10^4 < q < 10^5$ Вт/см².

Нагревание поверхностного слоя мишени осуществляется при передаче падающей энергии лазерного излучения от электронной оболочки к решетке с учетом коэффициента отражения и работы выхода материала. Поверхность мишени могут покидать нейтральные атомы, электроны и ионы в результате термоэмиссии. В этом случае частицы получают от твердого тела энергию, компенсирующую энергию связи. Нейтральные и заряженные частицы образуют парогазовое облако над областью воздействия.

С увеличением плотности потока излучения на поверхности материала осуществляются фазовые переходы и наблюдаются плавление и испарение. Данные явления характерны для критической плотности потока излучения $q \sim 10^6 - 10^8$ Вт/см² (зависящей от теплофизических характеристик облучаемого вещества). Облако пара, возникающее на пути излучения перед нагреваемой поверхностью, эффективно поглощает излучение, экранируя нагреваемую поверхность от источника излучения. Вследствие этого пары могут быть ионизованы и происходит образование плазмы (плазма может образовываться и

непосредственно, минуя стадии плавления и испарения твердого тела). Температура образованной таким воздействием $q \leq 10^6$ Вт/см² плазмы относительно невелика $\sim 10^3$ К.

В случае большой интенсивности падающего излучения плазма образуется непосредственно при взаимодействии излучения с твердым телом. Для этого необходимо, чтобы энергия излучения, поглощенная поверхностью твердого тела, превышала энергию ионизации вещества. Такие условия могут быть реализованы при $q \geq 10^8$ Вт/см². Процесс ионизации происходит при столкновениях электронов, ускоренных полем излучения, с нейтральными частицами. Большая плотность нейтральных частиц ($\sim 10^{22}$ см⁻³) и большая интенсивность лазерного излучения (10^8 Вт/см²) обеспечивают большую скорость ионизации за время $\tau_{и} \sim 10^{-9}$ с. При увеличении интенсивности лазерного излучения время ионизации уменьшается обратно пропорционально интенсивности.

Большая температура в области пространства, где образуется плазма, обуславливает локальное повышение давления. Простая верхняя оценка, сделанная в предположении, что за время нагревания объем нагреваемого вещества существенно не увеличивается, дает давление около 10^5 атм при температуре $\sim 10^5$ К. При таких значениях образованная плазма должна быстро разлетаться, причем, во всяком случае на начальной стадии, процесс разлета не зависит от давления окружающего газа, т.к. начальное давление в плазме очень велико. Типичное время жизни плазменного факела – до 10^{-6} с. Типичный размер плазменного факела гораздо больше глубины, на которую нагревается тело, и поперечного размера нагреваемой области.

При $q \sim 10^9$ Вт/см² происходит образование волн напряжения большой амплитуды в твердом теле. Аналогично ударной волне такие волны напряжения изменяют суб- и микроструктуру, т.е. параметры кристаллической решетки. Это приводит к изменению механических свойств вещества, что успешно применяется для повышения прочности и твердости некоторых металлов и сплавов и для увеличения их предела усталости.

Образование пространственно-неоднородных структур из жидкой фазы. Получение наноструктур в поле лазерного излучения ($q \sim 10^6$ - 10^7 Вт/см²) возможно на поверхности образца из расплава различных материалов. Сейчас мы кратко остановимся на уникальной реализации этой процедуры для углеродосодержащих материалов при образовании жидкой фазы углерода

внутри области лазерного воздействия; облучение образца производилось в атмосферном воздухе и давлении, близким к 1 атм [58]. При этом внутри лазерной каверны и за пределами области лазерного воздействия обнаруживаются несколько типов структур, отличающихся друг от друга.

Первое, зарождение квазидоменов связано с процессом кристаллизации расплава.

Второе, формирование группировок «нанопиков» вблизи кольцевых структур остывшего расплава определяется процессом микроплавления и массопереноса. Обнаружено, что формирование групп «нанопиков» вне области воздействия связано с другим процессом - осаждением горячих паров углерода на холодную поверхность.

Третье, физическим механизмом, ответственным за образование микропор, является неустойчивость Рэлея-Тейлора в расплаве углерода. При образовании жидкой фазы углерода начинается активное испарение с ее поверхности, что приводит к образованию интенсивного плазменно-эрозионного факела над областью лазерного воздействия. С увеличением давления газ из окружающей атмосферы, который можно считать, в соответствующей модели двуслойной жидкости, легкой жидкостью, начинает проникать в тяжелую жидкость – расплав. В начальный момент развития неустойчивости на поверхности удается зафиксировать движение капиллярных волн, которые в дальнейшем распадаются, и начинается более активное взаимное проникновение жидкостей, что приводит к образованию «пористых» структур в расплаве. Анализ поверхности показывает, что диаметральный размер «пор» практически не изменяется и составляет 5 мкм.

Таким образом, для данного режима воздействия по механизму развития неустойчивостей Рэлея-Тейлора возможно только микроструктурирование поверхности мишени.

Лазерная абляция. В большинстве работ под лазерной абляцией подразумевается процесс разрушения твердого вещества, аналогичный испарению или сублимации. Можно выделить три отличительные (ограничительные) черты этого процесса [59]: (1) абляция непосредственно связана с поглощением лазерной энергии в материале; (2) абляция может, в принципе, протекать в вакууме или инертной среде; (3) результатом лазерной абляции является формирование парогазового облака продуктов абляции. В силу этих ограничений к лазерной абляции не относят процессы, связанные с

механическим разрушением вещества под действием ударной волны, возбуждаемой лазером в газе или жидкости, процесса плазменного и химического травления (хотя и стимулированные лазерным излучением) и процессы механического разрушения, происходящие при поглощении энергии в разрушаемом материале, если конечные продукты не образуют парогазового облака.

Рельеф поверхности может меняться в результате лазерной абляции из твердой фазы и без плавления материала. Такой механизм массопереноса характерен для графита, алмаза, алмазных пленок, некоторых полимеров и керамики [60].

Абляция вещества сопровождается большим числом сопутствующих эффектов (конденсацией пара, диспергированием жидкой фазы и др.), многие из которых представляют как технологический интерес (например, осаждение тонких пленок, получение нанокластеров и др.), так и фундаментальный – в аспекте конкуренции различных процессов нелинейной динамики и выживания доминирующего признака. Энциклопедический современный обзор по лазерной абляции приведён в недавно вышедшей монографии [61].

Лазерная абляция широко используется для получения наночастиц и нанокластеров в облаке продуктов абляции. Это хорошо контролируемый и поэтому перспективный для многих технологических применений процесс (ср. с [62,63]). Данное направление рассматривается как одно из альтернативных и сравнительно простых решений процесса наноапыления на различные твердые поверхности.

Для многих процессов лазерной абляции характерно удаление или разрушение твердого тела с формированием парогазового облака. Такая сублимация происходит без фазы плавления; вещество осаждается непосредственно на поверхность образца, образуя микро-наноструктурированный слой. В результате лазерной абляции в парогазовом облаке образуются наночастицы и/или нанокластеры. Управление образованием таких частиц определяется начальными профилями плотности энергии лазерного излучения и давлением в парогазовом облаке, которые оказывают существенное влияние на формирующиеся нанокластеры и их распределение по поверхности (геометрическое и по размерам).

Лазерная абляция материала в жидкостях. Лазерная абляция с поверхности мишени, когда она помещена в жидкость, позволяет получать

коллоидные растворы и формировать на поверхности мишени различные микро– наноструктуры. Формирование таких поверхностных структур происходит за счет высокой температуры и обратного действия давления паров мишени, возникающих из-за оптического пробоя в поле лазерного излучения (ср. с [64]). Действительно, при оптическом пробое формируется парогазовое облако непосредственно над поверхностью мишени, из которого в жидкую среду вылетают микро- наночастицы расплавленного материала, образуя коллоидный раствор. В зависимости от геометрии эксперимента из этого раствора можно осаждавать эти частицы на определенную поверхность, в т.ч. и управляемым способом при некоторых дополнительных условиях (например, с помощью квазистатического электрического/магнитного поля).

Для получения упорядоченных подобных структур можно использовать многоимпульсную лазерную абляцию с перемещающимся лазерным пучком. Данный сканирующий режим позволяет получать на поверхности мишени, помещенной в коллоидный раствор, микрокунусы, период которых растет с увеличением диаметра воздействующего лазерного пучка на поверхности мишени. Это является особенностью лазерной абляции материала в жидкостях в отличие от структур, образующихся при лазерной абляции материала в вакууме, для которых период возникающих структур определяется лишь константами самого материала (коэффициент поверхностного натяжения расплава и т.д.) (см., напр., [65]).

Для образования наноструктур на поверхности металлов – титана, никеля, вольфрама, молибдена – при их лазерной абляции в жидкости используются пико- и фемтосекундное лазерное излучение (ср. с [66]). В результате облучения на поверхности мишени формируются наноструктуры, поперечный размер которых составляет 50-200нм в зависимости от материала мишени.

Морфология и плотность расположения получаемых таким методом наноструктур зависит как от интенсивности падающего излучения, так и от числа и длительности лазерных импульсов, воздействующих на среду. Физические механизмы, ответственные за процессы такой абляции, должны основываться и на размерных эффектах поглощения, рассеяния (в т.ч. многократного с «локализацией» фотонов), нестационарных явлениях массопереноса и теплопередачи и др. (ср. с [56]).

В связи с этим отметим работу [67], где под действием фемтосекундного лазерного излучения (фактически – в одном импульсе) наблюдалось

образование микрократеров на поверхности титана в условиях быстрого охлаждения. Последнее достигалось использованием в качестве жидкости, в которую помещался образец титана, жидкого азота. В этих условиях, по-видимому, основной механизм образования кратеров – процессы многократной филаментации.

Лазерное осаждение металлов из растворов. В настоящее время, в связи с развитием новых технологий в нанoeлектронике и фотонике, возникла необходимость нанесения металлических структур на диэлектрические подложки без применения масок, шаблонов и т.д. Однако, стандартные методы получения таких структур требуют многоступенчатого процесса и имеют малый процент выхода. Поэтому создание новых методов, в частности, лазерного синтеза на поверхности подложки металлических наномикроструктур с заданными морфологическими свойствами на основе химических реакций восстановления или разложения, представляют особый интерес.

Один из таких альтернативных методов получения металлических структур – метод лазерного осаждения металлов из растворов (ЛОМР). Он также основан на химических реакциях восстановления или разложения, но основной его особенностью является то, что процесс восстановления или разложения происходит только в области непосредственного воздействия лазерного излучения, которое перемещается по поверхности мишени и позволяет синтезировать пространственно протяженные наноструктуры.

При этом три фактора могут влиять на процессы восстановления металла при ЛОМР (ср. с [68]). К первой группе относятся физические факторы: длина волны и мощность лазерного излучения, температура окружающей среды и раствора, а также скорость сканирования лазерного пучка по поверхности подложки. Ко второй группе относятся химические факторы: составы раствора, концентрация компонент, а также химические реакции, которые происходят в растворе. К третьей группе относятся сами свойства поверхности осаждения: структура поверхности подложки, наличие реакционных центров, фазовый состав и химические свойства подложки.

В этом аспекте работы по данному направлению ведутся с подбором оптимальных параметров, как по составу химического раствора, так и по характеристикам лазерного воздействия на раствор, а также по увеличению эффективности активации поверхности диэлектрика.

Активация поверхности подложки. Как уже отмечалось, формирование наноструктурированного осажденного слоя зависит от рельефа поверхности подложки (ср. с [69]). Поэтому для осаждения применяются различные способы активации поверхности (фото- электрохимический метод, метод активации поверхности физическим и /или химическим воздействием на подложку и др.). В методе ЛОМР локализованное лазерное воздействие объединяет эти способы, что создает универсальный механизм осаждения.

Действительно, под внешним лазерным воздействием на подложке образуются активные центры, в которых осуществляется процесс передачи электрона из раствора к иону металла. После такой передачи электрона металл восстанавливается, становясь катализатором для дальнейшего автокаталитического процесса осаждения. Данный процесс происходит до полного расходования компонент в растворе.

Если не активировать поверхность подложки, то добиться качественного осаждения трудно. В результате локального лазерного воздействия на поверхности подложки возникают дефекты, где образуются неравновесные, метастабильные структуры. Такие структуры стимулируют процесс переноса электронов к окислителю от восстановителя [70].

Сама физика лазерного воздействия в экспериментах такого типа связана с перестройкой поверхностной структуры материала на атомном уровне и изменением электронной конфигурации. Процесс активации диэлектрических поверхностей подложек может происходить по трем механизмам (ср. с [63]). В первом механизме при быстром воздействии лазерным излучением происходит быстрый нагрев, который приводит к потере атомов кислорода в оксидных подложках. Это приводит к образованию метастабильных вакансий кислорода, которые и являются центрами кристаллизации. Во втором механизме вследствие лазерного воздействия происходит процесс расширения и сжатия материала, что приводит к изменению зонной структуры подложки. Такое изменение приводит к «искривлению» энергетических зон диэлектрической подложки, что ведет к ее активации. По третьему механизму активация подложки происходит при образовании кластерных структур с высокой электропроводностью. При такой электропроводности заряд от восстановителя может передаваться иону металла.

Кроме того, под физическим механизмом воздействия подразумеваются механические, электрические и др. взаимодействия, включая лазерное воздействие. Поскольку обработанная поверхность приобретает особые

свойства, которые проявляются при образовании дефектов структуры со своим значением свободной энергии и с наличием поверхностного заряда, то данные области притягивают ионы металлов из растворов и происходит электрохимическое восстановление металла именно на обработанных поверхностях.

На аблированных поверхностях происходит обратное осаждение частиц металла, плотность которых составляет 10^7 см^{-2} , а в процессе слипания частиц (коалесценции) происходит образование непрерывной металлической пленки.

Формирование металлических структур из растворов возможно также при наличии механических напряжений, которые возникают в результате лазерной абляции. Эти напряжения можно снять только отжигом образца, поэтому процесс химического осаждения идет до обеднения раствора.

Лазерные методы получения полупроводниковых наночастиц.

Получение полупроводниковых наноматериалов особенно перспективно в связи с тем, что они обладают квантово-размерными эффектами, которые возникают для частиц с размером меньше радиуса Бора экситона– от 2 до 10 нм. Они включают 10^3 - 10^5 атомов (ср. с [71,72,73]).

Полупроводниковые наночастицы могут быть получены химическим путем в растворах и стабилизированы органическими лигандами, которые определяют связь частиц с поверхностью. Используя относительно дешевые методы химического синтеза без вакуумных установок, можно варьировать количество получившихся полупроводниковых наночастиц, что актуально для разработки солнечных батарей нового поколения, светодиодов, люминесцентных меток и др.

Получающиеся полупроводниковые наночастицы могут быть организованы в разные структуры по определенным кристаллографическим плоскостям, в частности, по типу ядро/оболочка, где ядро покрыто широкозонным полупроводником (ср. с [74]). Удастся также получить полупроводниковые наночастицы с разделением фотовозбужденных носителей заряда, поскольку электроны и дырки находятся в разных частях наночастицы. Варьируя параметрами образующихся полупроводниковых наноструктур, можно управлять модификацией различных свойств, в том числе и оптических.

Полупроводниковые наночастицы от 2 до 10 нм фактически являются квантовыми точками, в которых движение заряда ограничено по трем пространственным координатам. Такое ограничение приводит к вырождению

энергетического спектра, и образуются дискретные уровни. При этом размерные эффекты возникают при определенном размере наночастицы, которым принято считать радиус Бора экситона в конкретном материале [71,73]:

$$a_B = a_0 \frac{\varepsilon m_0}{\mu},$$

где a_0 – истинный радиус Бора для электрона в атоме, ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника, m_0 – масса покоя электрона, μ – приведенная масса экситона

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h},$$

m_e – масса электрона, m_h – масса дырки.

Типичное значение a_B находится в области нанометровых размеров от 1 до 15 нм. При таких размерах полупроводниковые наночастицы обладают выраженными кванто-размерными эффектами. Если радиус образовавшейся наночастицы меньше a_B , то энергия экситона в объемном материале много меньше энергии экситона в полупроводниковой наночастице.

В большинстве случаев химические методы получения полупроводниковых наночастиц связаны с использованием неполярных растворителей в присутствии соответствующих стабилизаторов. При этом в нагретый неполярный растворитель с соответствующим стабилизатором вводится реагент. В результате происходит химическая реакция и образуется перенасыщенный раствор, что приводит к образованию зародышей новой фазы. Образование новой фазы (нуклеация) приводит к снижению степени перенасыщения раствора, что приводит к узкому распределению наночастиц по размерам, проявляющемуся в соответствующей функции распределения.

Формирование субмикронных и наноструктур на поверхности углеродосодержащих материалов под действием лазерного излучения. Возможности образования микро- и наноструктур на поверхности углеродосодержащих образцов под действием лазерного излучения представляет отдельный интерес. Данное направление, связанное с углеродосодержащими материалами разного типа, является в настоящее время одним из специализированных и наиболее активно развивающихся направлений лазерной физики [75,76]. Это связано с тем, что свойства

образующихся наноструктур и их модификаций (разные аллотропные формы углерода) существенно зависят от схемы эксперимента и параметров лазерного излучения (длина волны, длительность импульса, форма пучка). Разработанные в последнее время лазерные системы позволяют охватить большой диапазон этих характеристик, что позволяет рассчитывать на генерацию наноструктур с заданными свойствами для такого принципиального для физики материала, каким является углерод.

В нанокластеростроении, наравне с металлическими, полупроводниковыми, молекулярными кластерами, а также кластерами инертных газов именно углеродные наноструктуры из-за уникальной природы углеродной связи и ее важной роли в формировании органических молекул играют особую роль в приложениях.

Действительно, для развития новой техники на основе наноструктур требуется получение не одиночных структур, а их высокоселектированных групп. В настоящее время для оптической техники (фотодетекторы, источники излучения, холодные катоды и т.д.), активно применяются тонкие пленки из одностенных нанотрубок и фуллеренов C_{60} , углеродные нановолокна. Для изменения трибологических свойств и износостойкости применяются алмазоподобные покрытия и пленки аморфного углерода. Перспективы практического использования графена, по-видимому, обладают наибольшим приоритетом при решении проблемы высокотемпературной сверхпроводимости.

Для создания таких материалов все большее применение получают методы лазерного синтеза и управления процессами генерации наноструктур. Лазерное излучение позволяет управлять не только скоростью протекания процессов, но и производить селекцию наночастиц. Это удаётся сделать с помощью стандартных характеристик лазерного эксперимента – длины волны лазерного излучения, его интенсивности, длительности лазерного импульса и, в целом, геометрии эксперимента с участием дополнительных внешних полей (квазистатических магнитных и электрических, а также акустических).

Например, с целью изучения возможного управляющего воздействия внешнего электрического поля на синтез и создания более благоприятных условий для процесса самоорганизации одностенных углеродных нанотрубок иногда используют постоянное электрическое поле, которое создается между различными элементами конструкции в объеме реактора, расположенного от мишени до диафрагмы.

Анализ литературных и экспериментальных данных позволяет утверждать,

что формирование упорядоченных групп наноструктур в процессе осаждения частиц углерода в воздухе достаточно просто реализовать с выполнением необходимых требований к качеству получаемого нанообъекта. Поэтому наиболее интересным направлением с точки зрения удешевления производства и получения новых углеродных материалов является развитие техники воздействия на углеродосодержащие материалы именно в атмосферном воздухе.

Это позволяет сформулировать направления подобных исследований [76]:

(1) лазерно-индуцированные процессы на поверхности углеродосодержащих материалов в атмосферном воздухе и при давлении, близком к атмосферному;

(2) формирование устойчивых во времени субмикронных структур и наноструктур на поверхности углерода с разной морфологией.

х х х

Таким образом, исследования последнего времени показывают, что генерация наноструктур с использованием лазерных источников излучения в качестве катализаторов реакции или управляющих параметров позволяет применять более эффективные и простые схемы, чем стандартные – вакуумные - технологии.

В частности, лазерно-плазмохимический метод для получения тонких пленок и высокодисперсных порошков представляется одним из наиболее перспективных, поскольку позволяет получать наночастицы с размером от 10 до 200 нм. Использование лазерно-генерируемой плазмы позволяет повысить чистоту получаемых частиц и уменьшить разброс в распределении геометрических размеров получаемых порошков и пленок. Применение вакуумной техники и сред из инертных газов, хотя и дает возможность увеличить процентный выход наноструктур, но существенно увеличивает стоимость производства. Кроме того, использование лазерных систем с различными характеристиками позволяет варьировать морфологические свойства генерируемых структур. Дополнительное изменение средней лазерной мощности также влияет на процесс формирования наноструктур при осаждении на холодную поверхность.

2.3. Образование кластеров. Основные физические следствия для наноструктурированных материалов

Эволюция формирования твердотельных структур, начиная с атомов и заканчивая монокристаллическими образцами, может быть представлена в виде следующих стадий [52,53]:

При образовании кластеров возможны взаимодействия различного рода - частица-частица, кластер-частица, кластер-кластер. Для кластеров из наночастиц, которые, в свою очередь, состоят из сравнительно небольшого (до нескольких тысяч) числа атомов, механизмы взаимодействия становятся еще более сложными из-за атом-атомного взаимодействия между элементами отдельных частиц. Особое значение имеют результаты по наноструктурированию слоев на поверхности подложки, происходящему при осаждении частиц из лазерно-индуцированной плазмы по механизму лазерной абляции. В этом последнем случае основной механизм – взаимодействие отдельных атомов в пылевой и/или кластерной плазме.

Далее, оценить пороговый размер частиц, при котором начинается образование кластеров, например, для определенности – в коллоидных системах, можно исходя из механизма структурирования дисперсных систем при ближней коагуляции, когда молекулярные силы сцепления f_c между частицами становятся сравнимыми с собственным весом образующихся структур в дисперсной фазе. Это приводит к соотношению [53]:

$$f_c \approx \rho_{eff} d_c^3 g,$$

где ρ_{eff} – отнесенная плотность частиц, d_c – эффективный диаметр частиц, g – ускорение свободного падения.

Например, для частиц никеля диаметром 100 нм в дисперсной фазе сила межмолекулярного взаимодействия может быть оценена в диапазоне $f_c \approx 10^{-8}$ - 10^{-7} Н [53]. Изменение плотности для этих частиц не должно быть существенным по сравнению с массивным твердым телом того же состава и составляет для никеля $\rho_{eff} = 8.91 \cdot 10^3$ кг/м³. Вес кластера, сформированного из частиц никеля, можно оценить в диапазоне 10^{-20} - 10^{-19} Н. Однако, при дальнейшем увеличении размеров кластеров их вес значительным образом увеличивается, достигая значений 10^{-9} - 10^{-8} Н уже для частиц размерами 500-900 нм. Поэтому более крупные кластерные формирования неустойчивы, и после лазерного воздействия через 3-5 часов не наблюдаются в коллоидной системе.

Обсуждаемый процесс образования кластерных структур можно проверить косвенным образом при многократном лазерном воздействии на одну и ту же область подложки. В этом случае при формировании кластеров будут увеличиваться их размеры; при этом кластеры должны активно осаждаться на поверхность подложки. Это и приводит к изменению морфологии осажденного слоя и его физических свойств.

Кратко остановимся на механизме агрегации.

Речь идёт в основном об агрегации под действием физических факторов, в частности, из-за нагревания системы лазерным излучением в условиях быстрой агрегации (коагуляции), при которой все сближения частиц, находящихся в броуновском движении, заканчиваются их слипанием. Поэтому процесс агрегации идёт по механизму последовательных столкновений частиц.

Анализ данной задачи может быть проведен в рамках ряда моделей статистической физики. Они подробно проанализированы в [53] в аспекте общих принципов физико-химической эволюции твердого тела от масштаба наночастиц, их агломерации и упорядочения до условий распада.

Отметим, в связи с этим, что, поскольку нанокластерные структуры являются метастабильными фазами, то функция распределения наночастиц по размерам меняется во времени. Например, для насыщенного раствора (в стадии так называемого оствальдова созревания) – последовательно от узкого с явно выраженным максимумом распределения в начальный момент (t_0) в окрестности некоторого характеристического размера частиц l_0 до широкого со значительно меньшим значением среднего (при $t_k \gg t_0$) с характерным размером l_k . Типичные значения этих параметров: $l_0 \sim 20 \text{ нм} \pm 5\%$, $l_k \sim 100 \text{ нм} \pm 20\%$. Это является следствием распространенной особенности развития наносистем – запаздыванием упорядочения по сравнению с укрупнением частиц.

Принципиальная задача в изучении такого эволюционного маршрута наносистем – определение значений t_0 , t_k и l_0 , l_k (и их ширин) для каждого конкретного случая. В частности, развиваются методы молекулярной динамики для моделирования структуры пористых сред и многофазных материалов (см., напр., [77]). При этом расчет проводится на основе событийно-управляемого алгоритма при движении частиц в соответствии с кинетической теорией. Максимальный размер кластера может оцениваться из разных условий, в частности, по заполнению составляющими кластер частицами некоторого фиксированного объема или по числу предполагаемых столкновений и/или по возникающему/допустимому давлению в системе.

При этом существуют условия, когда процессы распада агрегатов и их образования уравниваются. Выявление всех этих условий – отдельная задача, которую мы не будем обсуждать в настоящей работе.

Кроме того, при воздействии лазерного излучения помимо собственного теплового механизма (усложненного условиями температурного градиента, обусловленного конечным размером лазерного пучка) возможен и механический (вибрационный) механизм агрегации из-за воздействия последовательности лазерных импульсов (частота их следования, например, в экспериментах с коллоидными системами – ~ 25 кГц).

Важно, что в определенных случаях даже коллоидные системы ведут себя аналогично твердым телам и могут проявлять как упругие, так и эластичные свойства. Такое наложение свойств особенно важно в нестационарных условиях при кратковременных воздействиях, что соответствует лазерному эксперименту, когда имеют значения различные времена включения для разных процессов/механизмов.

Различие в величине доминирующего размера образующихся наночастиц на поверхности твердого тела и в коллоидном растворе можно связать с тем, что в жидкости основной механизм формирования наночастиц связан с силами поверхностного натяжения. При этом эффективная масса твердых частиц определяется при их движении также и массой вовлекаемой в это движение жидкости. Принципиально, что в жидкой среде могут возникать очень большие локальные давления (МПа и ГПа) и температуры (более 5000 К) из-за взрывного характера испарения, образования ударных волн и локализации частицы в определенном месте [61].

Все эти механизмы агрегации достаточно универсальны и, конечно, требуют дополнительных исследований. Но и в рамках проведенного обсуждения становятся понятны физические процессы, ответственные за кластеризацию в дисперсной (наноструктурированной) среде.

Рассмотрим простую физическую картину образования кластеров, которые являются промежуточным состоянием вещества при переходе от атомного газа к конденсированной среде.

Процесс роста и разрушения металлических кластеров в плазме в присутствии атомного пара происходит по очевидной схеме [52,53]:



где M – атом металла, M_n – кластер, состоящий из n атомов.

Термодинамическое равновесие кластерной плазмы – между кластером и атомным паром (в каждой точке) – не исключает неравновесности по отношению к процессам роста и испарения кластеров; она определяется балансом между прилипанием и испарением атомов. Это позволяет оценить критический размер $N_{кр}$ (в единицах плотности атомов) кластера, который соответствует минимуму равновесной функции распределения кластеров по размерам: $N_{кр} = N_s \exp((\varepsilon_0 - \varepsilon_n)/k_B T)$, где ε_0 – энергия связи атомов, не входящих в кластер, ε_n – энергия связи атомов с макроскопической поверхностью кластера, N_s – равновесная плотность атомов, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Фактически речь идёт о двухуровневой модели. При этом размер кластера разный для жидкого и твердого его состояния.

В первом случае рост кластеров происходит непрерывным образом (ε_n монотонно зависит от размера кластера). Во втором – скачками в соответствии с так называемыми магическими числами, определяющими оболочечную модель кластера, в которой максимальные значения энергии связи атомов в кластере ε_n относятся к замкнутым оболочкам. Это приводит (из-за роста кластера с возвращениями – со скачками между оболочками) к существенному увеличению характерного времени его роста.

Предельные случаи больших и малых кластеров, о которых идет речь, – макроскопический образец и атомный газ, соответственно. В этом аспекте говорят о том, что кластерная материя – промежуточная/метастабильная фаза между твердотельными и атомными средами.

Температура плавления кластера заметно зависит от размера кластера. Так, например, для кластеров натрия температура плавления кластера изменяется в пределах 288-303К в зависимости от числа атомов в кластере – соответственно от 923 до 10 179. Обычный натрий плавится при 371 К. Эти размерные эффекты нагрева, плавления и испарения с учетом скорости остывания наночастиц могут быть проанализированы с использованием теории Ми [56] для каждой фиксированной деятельности лазерного импульса и частоты их следования.

Далее, мы перечислим ряд принципиальных для кластеров физических параметров, известных из литературы (см. [52,53]). В частности, необходимо определить характерные кинематические параметры с размерностью длины, которые полезны при анализе кластерообразования за счет процессов переноса разномасштабных объектов – атомов/частиц/кластеров.

Речь идет о следующих трех параметрах – длине свободного пробега частицы в атомном газе $\lambda_c \sim (V/N)^{1/3}$, V – объем, N – число частиц), ее радиусе r

(модель сферической частицы с числом n_a атомов) и, для заряженных (равномерно по поверхности) объектов, – критическом/доминирующем размере $r_{кр}$ кластера, при котором тепловые процессы (энергия $k_B T$) конкурируют с кулоновским взаимодействием зарядов в кластере (энергия $z^2 e^2 / 2r$, где z – заряд кластера).

В модели кластера как жидкой заряженной капли радиуса r порог его неустойчивости (малые деформации/колебания в рамках неустойчивости Рэля) определяется конкуренцией поверхностной энергии ($4\pi r^2 \sigma$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения) и энергии кулоновского взаимодействия.

Оценка их величин приведена в конце подраздела. Отмеченные параметры определяют различные режимы кластерообразования в зависимости от соотношения между ними при условии достижения минимума энергетического состояния.

При этом можно говорить о трех типах эффектов, которые возникают в наноструктурированных материалах и отличают их от исходных массивных образцов. Первое, – это квантоворазмерные эффекты для нанообъектов с размерами, сравнимыми с длиной волны де Бройля, что проявляется для наноструктур размером менее 10 нм с высокой плотностью их массивов (не менее 10^{11} см⁻²). Второе, – поверхностные эффекты, приводящие к новым электронным и фононным состояниям из-за сильно развитой поверхности, большой площади раздела фаз и прочности их границ раздела, способствующей увеличению стойкости наноструктур к деформациям. Третье, – эффекты локального поля, определяемые размерами, формой и упорядоченностью нанообъектов в структуре материала, напрямую определяющие физико-химические свойства материалов и их уникальные свойства.

Кроме того, здесь возникают высокоэффективные процессы теплопередачи между наноструктурами за счет сильного увеличения (на порядки) радиационной передачи тепла неоднородными волнами между близкими нанообъектами. Речь идет об эффектах ближнего поля на расстояниях $d < \lambda_T$, $\lambda_T = c\hbar/k_B T$ – характерная длина волны теплового излучения (эффект туннелирования фотонов), которая даже при высоких температурах ($T \sim 1000$ К) составляет величину не менее нескольких микрон.

При относительном движении нанообъектов радиационная передача тепла сопровождается бесконтактным трением (трение Ван-дер-Ваальса), природа которого связана с квантовыми флуктуациями, но она доминирует на расстояниях не более 1 нм.

Феноменологическое описание этих эффектов возможно в модели эффективной среды, когда ансамбль нанокластеров рассматривается как новая среда с эффективными макроскопическими параметрами (диэлектрической проницаемостью, механическими, тепловыми и др. характеристиками). В термодинамике материалов с такими структурами температура плавления значительно ниже, чем у соответствующих массивных образцов. Что касается их механических свойств, то размерные эффекты в нанокластерах приводят к их кардинальному изменению, когда совпадают размеры кластера и некоторой характерной длины $d_{кр}$ для конкретного явления в массивной среде [52].

В частности, такая важная характеристика вещества, как твердость для нанокристаллических металлических покрытий и/или пленок напрямую связана с размером и формой – топологией – наноструктуры. Так, при $d_{кр} \sim 10$ нм происходит фазовый переход с резким увеличением твердости (вплоть до 40 ГПа). При этом важна предыстория получения наноструктуры – из-за того, что она представляет собой метастабильную фазу. Термическая устойчивость и сохранение уникальных свойств во времени связаны с изначальной температурой изготовления наноструктурированной пленки, которая не должна превышать некоторое критическое значение.

Другая характеристика материала – вязкость, препятствует разрушению, – увеличение вязкости определяется способностью наноструктур приостанавливать процесс распространения трещин в материале. Отсутствие трещин – следствие формирования стабильной наноструктуры из-за процессов самоорганизации.

С другой стороны, типичное представление кластеров как изолированных объектов характерно для кластерных невзаимодействующих пучков: размер кластеров в пучках – порядка нескольких десятков нанометров с количеством атомов от 10^3 до 10^6 [52,53].

В такой кластерной материи локализованные в пространстве кластерные объекты, при их достаточном возбуждении, распадаются (за времена $10^{-12} - 10^{-13}$ с), превращаясь в полностью ионизированную плазму, которая неустойчива и разлетается за времена $10^{-9} - 10^{-10}$ с (для характерного размера кластера 10 нм с числом атомов 10^4) со скоростью разлета образовавшихся ионов $10^7 - 10^8$ см/с.

Это определяет требования к условиям лазерных экспериментов с кластерами (степень возбуждения, время воздействия, периодичность следования лазерных импульсов, расстояние от облучаемой мишени до подложки, на поверхность которой осуществляется осаждение, и др.).

Например, ионизация (удаление электронов) кластера (как у отдельных его атомов и ионов, так и в целом) требует воздействия фемтосекундных лазерных импульсов с интенсивностью не менее 10^{16} Вт/см².

Однако, с ростом размера кластера степень его ионизации в заданном лазерном поле падает (например, для ксенона доля электронов, покидающих кластер в лазерном поле интенсивности 10^{17} Вт/см², уменьшается с уровня 100% до 16% при увеличении размера кластера (в числах атомов) от 10^3 до 10^6 атомов, соответственно). В этом случае становятся существенными прямые столкновения двух кластерных пучков: их необходимо учитывать при длинах этих пучков не менее 10 мкм.

Следует также отметить, что, поскольку рассматриваемые металлические кластеры находятся в плазме, то речь идет фактически о трехтемпературной системе, в которой температура кластера $T_{\text{кл}}$ лежит между электронной температурой T_e и газовой температурой T : $T < T_{\text{кл}} < T_e$. Она может быть определена в стационарном случае из соотношения [73]:

$$T_{\text{кл}} = (T + \xi T_e) / (1 + \xi),$$

где ξ – некий коэффициент, определяемый относительными параметрами электронной и атомной систем. В нашем обсуждении мы не различаем эти параметры, считая $T_{\text{кл}} \approx T$.

Рассматриваемый подход приводит к тому, что кластеры (как жидкие, так и твердые) содержат большую часть атомов только при неравновесных условиях, – например, в неоднородной плазме с температурным градиентом. Эти условия характерны для лазерного эксперимента, в котором возбуждается плазменный факел непосредственно над облучаемой поверхностью.

Действительно, возникновение градиента температуры ΔT в плазме, индуцированной лазерным пучком, приводит к градиенту плотности ΔN металлических атомов с увеличением N по мере охлаждения плазмы (ср. с [54,56]): $\Delta N = (\varepsilon_0 / T^2) N \Delta T$.

В рамках простой модели, если не учитывать неустойчивость к распаду самих кластеров, кластеры растут в холодной области этой лазерно-индуцируемой плазмы (т.е. здесь идет локализация металла), а испаряются – в горячей. Хотя между этими областями возникает поток кластеров (для простоты считаем, что лазерное излучение действует непрерывно) и устанавливается стационарное равновесное распределение кластеров за счет такого их транспорта, но в случае связанности основной части атомов металла в кластерах именно этот процесс образования кластеров является

доминирующим. При малых давлениях пара и в отсутствие химических соединений атомов металла с окружающими атомами (буферный газ), всегда присутствующими в лазерной плазме (возбуждаемой над образцами, находящимися в воздухе), этому соответствует условие $N_b \gg N$, где $N_b = nN_{c1}$ – полная плотность связанных атомов в кластерах, n – среднее число атомов в кластере, N_{c1} – плотность кластеров, N – плотность свободных атомов (ее можно считать совпадающей с плотностью в насыщенном паре при заданной температуре).

В этом случае для незаряженных атомов доминирующий механизм роста кластеров – коагуляция, соответствующая схеме [52]



где индексы определяют число атомов, образующих кластер. Данный режим можно рассматривать как вторую ступень образования кластеров в плазме, изначально стартовавшего с атомного пара (соотношения (2.1)). Этот процесс продолжается, пока не произойдет зарядка кластеров. Если коагуляция нежелательна, то реализуют условия, когда кластеры получаются в виде пучка.

Важную роль для обоих режимов играет наличие буферного газа (атомы А), который, как уже отмечалось, в лазерном эксперименте в воздухе всегда присутствует. Тогда реализуется схема [52]:



определяющая образование двухатомных молекул металла, которые являются центрами конденсации при дальнейшем росте кластеров.

Благодаря высокой удельной поверхностной энергии и связанной с этим высокой реакционной способности кластеров, находящихся в газе или плазме (пылевая плазма), функция распределения кластеров по размерам должна изменяться во времени из-за происходящих процессов объединения. Такая высокая реакционная способность позволяет получать различные металлические пленки даже на поверхности отдельных частиц, например, в условиях пылевой плазмы [52].

Однако, пучки нейтральных твердых кластеров, которые возникают, например, в лазерных экспериментах (при лазерной абляции) и используются при напылении пленок на твердую поверхность, состоят из кластеров практически одинаковых размеров (но для разных материалов – различных). Это связано с магическими числами атомов в кластере, определяющими его устойчивые оболочки. Такие кластеры в процессе осаждения формируют на твердой поверхности пористую пленку. При этом каждый кластер в ней

частично сохраняет свою индивидуальность, и вся система в целом представляет собой фрактальную структуру.

Магические нанокластеры с целиком заполненными оболочками являются наиболее стабильными образованиями для большинства металлов; их числа заполнения соответствуют последовательности 8, 20, 40, 58, 92, 132, 138 ... [52,53]. Данные металлические кластеры обладают сферической симметрией, поэтому их электронные состояния определяются значениями орбитального момента L и радиального квантового числа n . Незаполненность энергетической оболочки приводит к отклонению формы кластера от сферической (искажение Яна-Теллера) и расщеплению энергетических уровней с данным L , которые классифицируются его проекциями с квантовыми числами m . Реальная картина уровней кластеров – не эквидистантна; в результате – электронные состояния сильно вырождены и близко расположены. Это приводит к гигантскому (по сравнению с объемными образцами) спариванию нанокластеров с противоположными значениями проекций углового момента $\pm m$ – аналог куперовских пар электронов в сверхпроводимости, – что должно приводить к высокотемпературной (вплоть до комнатных температур) сверхпроводимости в таких кластерных системах. Необходимое условие для этого – малая разность энергий между высшей заполненной и низшей незанятой оболочками при высокой степени вырождения для больших L – выполняется, например, для кластеров Ga_{56} и Zn_{84} с числом атомов в кластере 168. Особенно сильно этот эффект должен проявляться при нанесении кластеров на твердую поверхность (тонкие пленки с разрывами) в условиях их туннельной связи (аналог джозефсоновских переходов).

Отдельного обсуждения требуют вопросы устойчивости наноструктур кластерного типа. Считаем, что формирование кластеров (независимо от метода их формирования – в однородном атомном паре и/или жидком растворе) происходит за счет присоединения атомов к поверхности кластера и/или удаления атомов с этой поверхности [73]. При этом баланс между данными двумя процессами определяет термодинамическое равновесие и приводит к существованию некоторого критического размера кластера.

Зарядка кластеров также происходит в результате аналогичных процессов переноса – прилипания электронов и/или ионов (как положительных, так и отрицательных), но уже при наличии ионизованного газа и/или соответствующего компонента электролита (ср. с [78]).

В рамках данного подхода для заряженных (равномерно по поверхности) кластерных объектов вернёмся к вопросу об их устойчивости. Во-первых, оценим критический размер $r_{кр}$ кластера, при котором тепловые процессы (энергия $k_B T$) конкурируют с кулоновским взаимодействием/отталкиванием одноименных зарядов в кластере (энергия $z^2 e^2 / 2r$, где e – элементарный заряд электрона, z – заряд кластера в единицах (числе) электронных зарядов). Последний параметр находится из равенства приведенных значений энергий и определяется соотношением:

$$r \equiv r_{кр} = z^2 e^2 / 2k_B T \quad (2.4)$$

Оценка значения доминирующего размера кластера $r_{кр}$ при комнатной температуре (для $z \sim 1$) приводит к величине порядка 10 нм ($10^4 - 10^5$ атомов), т.е. при $r > r_{кр}$ кластеры должны быть устойчивы по отношению к тепловым флуктуациям для данной температуры в присутствии кулоновского отталкивания, что соответствует большинству экспериментальных условий существования наночастиц. При этом для $r \gg r_{кр}$ заряд кластера может быть большим ($z \gg 1$), хотя таких частиц должно быть немного.

Во-вторых, в упомянутой модели кластера как жидкой заряженной капли радиуса r порог его неустойчивости (рассматриваем малые деформации/колебания в рамках неустойчивости Рэлея) определяется конкуренцией поверхностной энергии ($4\pi r^2 \sigma$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения) – схлопывание капли - и энергии кулоновского взаимодействия/отталкивания зарядов (внутренних) в кластере ($z^2 e^2 / 2r$). Поэтому для соответствующего размерного параметра имеем:

$$r_{неуст} = (z^2 e^2 / 8\pi\sigma)^{1/3}, \quad (2.5)$$

который определяет порог неустойчивости кластера.

Для $\sigma \approx 1.74 \cdot 10^3$ дн/см (как в массивном проводящем образце Ni) приходим (для $z \sim 1$) к оценке $r_{неуст} \sim 1$ нм, т.е. кластер становится неустойчивым только в случае очень малых размеров, когда он разрушается под действием внутренних электрических полей.

В целом, для кластеров с короткодействующим взаимодействием проблема электрической неустойчивости именно металлических кластеров не является столь существенной (в отличие от кластеров инертного газа, для которых энергия на одну связь относительно мала, поэтому они разрушаются при слабых внутренних электрических полях) [52].

2.4. Электропроводимость наноструктурированных слоёв

Особенностью рассматриваемых наноструктурированных материалов кластерного типа является увеличение проводимости за счет поверхностной проводимости, связанной с границами наночастиц. Данный эффект аналогичен усилению роли дефектов в проводимости нанокомпозитов (определяется их морфологией), которая увеличивается в поликристаллических образцах по сравнению с монокристаллами и пропорциональна концентрации дефектов. При этом вклад поверхностной проводимости возрастает обратно пропорционально толщине поверхностного слоя (пленки), т.е. в структурах с малыми размерами проводящих частиц она доминирует (ср. с [78]). Поскольку наличие «пустот» в наноструктурированном материале эквивалентно появлению границ «проводник/наночастица-изолятор», то в случае повышенной проводимости материала наночастиц вблизи таких границ (вдоль границ) должна возрастать проводимость самой наноструктуры.

Далее, различные примеси и дефекты, принципиальные для транспортных свойств в материале, приводят к эффектам неупругого рассеяния (на фононах), определяющим реальную дрейфовую скорость V_g частиц в транспортных явлениях (в нашем случае – электропроводности во внешнем электрическом поле E). В рамках кинетического уравнения Больцмана величина V_g определяется в виде [73]:

$$V_g = q\tau_p(E)E/m_{\text{эф}}(E) = \mu E, \quad (2.6)$$

где q – электрический заряд частицы, $\tau_p(E)$ – время релаксации, в течение которого функция распределения частиц по скоростям/импульсу переходит в равновесное состояние после выключения поля E . Без поля E член в правой части (2.6) обычно называют подвижностью носителей заряда. Для нанообъектов значение μ может возрастать на много порядков по сравнению с массивными образцами, и механизмы миграции зарядов носят коллективный характер.

Для полупроводников V_g с увеличением E увеличивается только до некоторого максимального значения (не более $(1-3)\cdot 10^7$ см/с при $T=300\text{K}$), а затем может даже уменьшаться (из-за рассеяния на оптических фононах).

Существуют и другие дополнительные механизмы уменьшения подвижности зарядов в (2.6). Они связаны с энергетическими диаграммами/параметрами конкретных атомов, когда $\tau_p(E)$ в (2.6) определяется

уже не импульсом, а энергией. Эти эффекты проявляются при энергиях электронов выше 0.3 эВ [73].

Когда поле E является импульсным, то на общей плавной зависимости для $V_g(E)$ могут наблюдаться «всплески» (в разы), определяющие «баллистический» режим распространения (на промежутке времени $10^{-12} - 10^{-13}$ с). Это соответствует пространственному масштабу неоднородности проводящего слоя порядка 100 нм.

Если говорить о практическом использовании данного эффекта, то длительность этого «всплеска» достаточна для его существования за все время пролета заряженной частицы через образовавшуюся субмикронную структуру. Это и есть баллистический транспорт в полупроводниках.

Интересный эффект в такой системе, по сути представляющей собой конденсатор емкости C (туннельный переход между двумя металлическими контактами), – возможная «кулоновская блокада» при прохождении/туннелировании одноименно заряженных частиц через границу барьера/потенциальной ямы, т.е. отсутствие тока в данной структуре при приложении внешнего напряжения вследствие кулоновского отталкивания этих частиц. Это дает возможность управления электропроводностью.

Оценка минимального требуемого значения энергии (при одноэлектронном туннелировании для преодоления кулоновского барьера) определяется соотношением $\Delta E_K = hG/C$ (где G – проводимость туннельного перехода, $G = 2q^2/h$; обратная величина $1/G$ – квантовое сопротивление). Отсюда получается требование на разность потенциалов (управляющий параметр) $U_{КБ} = q/(2C)$, которую надо приложить к переходу [73]. Соответственно, для емкости имеем оценку для проявления кулоновской блокады $C < q^2/2k_B T$. Последняя оценка приводит к значению для электронов (при $T = 300$ К) $C < 10^{-18}$ Ф.

Для реальных устройств с электронной проводимостью – это трудно реализуемое условие в одноэлектронном режиме (из-за всегда существующих в системе паразитных емкостей, превышающих данное значение и шунтирующих эффект). Однако, в модели малой проводящей частицы/наночастицы с $q \gg e$, отделенной туннельными переходами от контактов, достижение подобного режима, аналогичного одноэлектронному режиму, возможно. Для заряженных кластеров, если суммарный их заряд не намного больше, чем одноэлектронный заряд, данная оценка по порядку величины остается в силе.

Кратко остановимся на температурной зависимости сопротивления в неоднородных системах/наноструктурах. Например, в наногетероструктурах

(InAs/GaAs) на пороге образования (в зависимости от концентрации InAs) квантовых наноточек (при комнатных температурах) характерна в целом металлическая зависимость для электросопротивления – уменьшение с ростом температуры. Для сформированных двумерных слоев квантовых точек (эффективный размер квантовой точки – радиус локализации – 53 нм) удельное сопротивление близко к значению кванта сопротивления $h/2e^2$, а в короткопериодных сверхрешетках – существенно меньше этого значения [73]. При этом в первом случае, для температур ниже 200К, зависимость имеет резкий скачкообразный характер – изменение на порядок величины. Эти эффекты могут проявляться и в кластерных наноструктурах.

Для другой системы – композитов проводник-изолятор, например металл-оксидный расплав – значения электрического сопротивления может уменьшаться в сотни раз для железоуглеродистого и боросодержащего расплавов в присутствии оксидных расплавов (шлаков) при незначительным нагреве (порядка 10%) [78].

Поэтому и в рассматриваемых нами комплексных наноструктурах электропроводность может резко изменяться с вариацией температуры. В лазерном эксперименте это может быть связано с лазерным нагревом, при котором возникновение градиента температуры приводит к градиенту плотности атомов, образующих кластер. Кроме того, здесь возникают высокоэффективные процессы теплопередачи между наноструктурами за счет сильного увеличения (на порядки) радиационной передачи тепла неоднородными волнами между близкими нанообъектами из-за эффектов ближнего поля (соответствующие оценки были приведены в подразделе 2.3).

С другой стороны, степень неоднородности материала определяется размером наночастиц, т.е. с его уменьшением должна возрастать проводимость (падает сопротивление). Описание обсуждаемых эффектов возможно в рамках теории перколяции, фиксирующей порог проводимости – резкое ее изменение – при определенном значении концентрации проводящих наночастиц.

Такое управляемое – в требуемом темпе – уменьшение электрического сопротивления вполне реально при различных соотношениях между неоднородностями в наноструктурированных материалах, т.е. в зависимости от рассмотренных управляющих параметров задачи.

В связи с этим температурные зависимости для электропроводности в наноструктурах требуют отдельного исследования (как отмечалось выше, речь идет фактически о трехтемпературной системе, в которой температура кластера

лежит между электронной температурой и газовой температурой для атомов, из которых образовался кластер).

Отметим также, что, как хорошо известно, наличие границ в многокомпонентной системе (наноструктурированные материалы) эквивалентно наличию примесей в однородной среде, которые понижают температуру фазовых структурных превращений, что влияет на электропроводимость. Более того, температурный фактор соответствует термодинамическим – в данном случае размерным – параметрам транспортных свойств в наноструктурированных материалах.

При использовании лазерных методов получения наноструктур можно ожидать, что при формировании на поверхности диэлектрической подложки отдельных металлических кластеров будет происходить существенное падение величины электросопротивления. Действительно, хотя в структуре осажденного слоя будут присутствовать лакуны, но из-за близкого расположения/перекрывания элементов кластера друг к другу возможно эффективное прохождение тока по данной структуре.

Для этих эффектов важно влияние морфологии осажденного слоя, – аномально низкое значение коэффициента диффузии в образцах с фрактальными кластерными наноструктурами (ср. с [79,80]), который напрямую определяет подвижность зарядов, т.е. проводимость нанослоя.

С другой стороны, определенную роль начинают играть механизмы отмеченной кулоновской блокады. Они могут ограничивать перенос заряда в наноструктуре при реальных измерениях, что, очевидно, не учитывается в простых расчетах.

Действительно, возможность проявления этого эффекта именно для кластерной системы определяется, во-первых, тем, что ее заряд может быть значительно больше элементарного заряда электрона. Поэтому величина требуемой емкости, необходимой для проявления кулоновской блокады, возрастает.

Во-вторых, – сама морфология наноструктуры способствует реализации контактов между кластерными структурами на поверхности твердой подложки (аналог туннельных переходов для одиночных электронов), в данном случае – в виде параллельной последовательности множества переходов, для которой паразитная емкость системы уже не шунтирует емкость этих переходов. Однако этот вопрос требует более детального исследования.

Обсуждаемая тенденция к уменьшению сопротивления в подобных кластерных наноструктурах делает перспективным получение проводящих контактов со свойствами, близкими к сверхпроводникам при комнатной температуре. Следует отметить, что в самой проблеме высокотемпературной сверхпроводимости, которая интенсивно исследовалась для керамических систем, центральный вопрос – устойчивость такой неоднородной слоистой системы не удалось разрешить. В этом аспекте кластерные периодические структуры на поверхности твердого тела являются вполне стабильными.

Далее, в зависимости от типа границ (разные их модификации могут существовать одновременно для данной неоднородной структуры) и их размеров кинетические параметры возникающих структур могут сильно изменяться.

В рамках рассматриваемых представлений подвижность μ носителей зарядов q в соотношении (2.6) может быть связана с электропроводностью σ_e неоднородной структуры соотношением (ср. с [73]):

$$\sigma = \sigma_{e0} + 3 \sum_i q \mu_i n_i / n_{0i} (\Lambda / L_a) (f / (1 - f)), \quad (2.7)$$

где σ_{e0} – электропроводность однородного массивного образца, индекс суммирования i указывает на i -й подвижный дефект, n_{0i} , n_i – среднее арифметическое значение концентрации дефектов i -го сорта, соответственно в объеме и на поверхности, Λ – эффективная толщина слоя проводящих частиц, L_a – размер наночастицы, $(1-f)$ – доля проводящих частиц в слое, f – доля непроводящих частиц («пустот» в нашем случае) в слое.

Соотношение (2.7) применимо в предельных случаях $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow 1$. Возможность использования такого эффекта требует дополнительных исследований.

Здесь необходимо также учитывать оболочечные модели кластерных структур с соответствующими магическими числами, которые определяют пространственные группы симметрии для кластеров и могут приводить к возникновению корреляций между нанокластерами (их спариванию), а в результате – к высокотемпературным (вплоть до комнатных температур) эффектам сверхпроводимости [81].

Особенно сильно этот эффект должен проявляться при нанесении кластеров на твердую поверхность (тонкие пленки с разрывами и перекрытиями) в условиях их туннельной связи (аналог джозефсоновских переходов).

Такое спаривание для кластеров может происходить не зависимо от ориентации спина – за счет изменения объема образующейся из двух нанокластеров единой структуры энергетически выгодным может оказаться изменение спиновского состояния в соответствии с принципом Паули. Более того, в отличие от атомных систем состояния кластеров с возбужденными оболочками может быть термодинамически устойчивым [52].

При этом важны динамические свойства кластерообразования, когда эволюция процессов с разными характерными временными масштабами приводит к разным стадиям (и маршрутам) зарождения и роста кластерных наноструктур, их агломератов и твердого тела в целом, в каждой из которых транспортные электрические свойства имеют свою специфику и соответствующие времена релаксации.

В частности, необходимо проанализировать упомянутые особенности развития наносистем, связанные с запаздыванием упорядочения (стабилизирует наноструктуру) по сравнению с укрупнением самих наночастиц, образующих наноструктуру [52,53]. Для наноструктур с примесными носителями это явление играет важную роль.

2.5. Роль поверхностных эффектов в развитии структурных фазовых переходов при наноструктурировании материалов

Рассмотрим простую термодинамическую модель образования точечных дефектов на поверхности образца как переходную реакцию от начального состояния (индекс «*i*») к конечному (индекс «*j*») [82]:



где A_i – число крупнозернистых изначальных блочных структур *i*-типа на поверхности образца с концентрацией v_i ; B_j и μ_j – то же самое для конечных (после лазерного воздействия) дефектов/вакансий при диспергировании среды и формировании наноструктур при лазерном воздействии.

В термодинамическом описании с изменением концентрации вакансий/дефектов, т.е. феноменологически – с диспергированностью вещества, можно связать изменение свободной энергии ΔF , которое определяется выражением (по аналогии с [82,83,84]):

$$\Delta F = \Delta F_0 + \left(\sum_j \mu_j \delta F_j - \sum_i v_i \delta F_i \right) \quad (2.9a)$$

$$\Delta F = -k_B T \ln R, \quad (2.9б)$$

где ΔF_0 – изменение свободной энергии в исходном (массивном) образце при нагреве лазерным излучением (T – температура, k_B – постоянная Больцмана, R – константа равновесия, рассчитываемая статистическими методами). Второй член в правой части (в скобках) – изменение свободной энергии из-за поверхностной энергии и энергии дефектов в условиях дополнительного диспергирования поверхности образца после лазерного воздействия.

При этом концентрация вакансий/дефектов следующим образом зависит от размеров Λ образующихся наночастиц

$$C_\Lambda = C \exp[(2\sigma/\Lambda)(\Delta V/k_B T)], \quad (2.10)$$

где C – изначальная концентрация вакансий (до лазерного воздействия), ΔV – изменение объема при замене атома в образце на вакансию/дефект, σ – коэффициент, определяющий дисперсность среды (для коллоидной системы и/или расплава – это коэффициент поверхностного натяжения). В экспериментах модификация поверхности и образование наночастиц происходят часто в твердой фазе без плавления поверхности.

При малых значениях Λ (размере наночастиц) вклад роста концентрации вакансий становится определяющим, а сама величина Λ – размерности длины – играет роль термодинамического параметра, приводящего к фазовому переходу, – в данном случае, в зависимости от размера образующихся частиц (как температура при тепловых фазовых переходах).

При диспергировании среды изменение свободной энергии

$$\delta F_j = (2M\sigma/\rho_j)N_A\Lambda_j - k_B T(C_\Lambda - C), \quad (2.11)$$

где M – молярная масса, ρ_j – плотность среды, C_Λ – плотность вакансий на атом согласно (2.4), N_A – число Авогадро.

При хорошо развитой дисперсности с малым Λ_j и $C_\Lambda \gg C$ имеем из (2.11) $\delta F_j < 0$; тогда, согласно (2.9а), при образовании наноструктур устойчивое конечное состояние требует выполнения условия $\Delta F - \Delta F_0 < 0$, т.е. член $\sum_j \mu_j \delta F_j < 0$ играет доминирующую роль в скобках (2.9а), и, действительно, процесс (2.8) приводит к энергетически более выгодному состоянию – происходит скачок, связанный с истинным фазовым переходом к наноструктурированной поверхности образца.

С помощью соотношений (2.9а), (2.11) из (2.9б) можно получить связь константы равновесия R с дисперсностью Λ [82]:

$$R = R_0 \left\{ \frac{2}{N_A} \left[\sum_i v_i \frac{\sigma_i M_i}{\rho_i R_i} - \sum_j \mu_j \frac{\sigma_j M_j}{\rho_j R_j} \right] \frac{1}{k_B T} - \sum_i v_i (C_{\Lambda,i} - C_i) + \sum_j \mu_j (C_{\Lambda,j} - C_j) \right\}. \quad (2.12)$$

Последнее соотношение важно при определении кинетики процесса (2.1), т.е. когда требуется определить влияние диспергирования системы на скорость процесса её перехода к наноструктурированному состоянию.

Для установившегося процесса достаточно подтверждения факта возможности истинного размерного фазового перехода для образца к состоянию с наноструктурированной поверхностью, причем такой, – и это принципиально, – когда систему можно описать как двухуровневую. Последнее, как отмечалось выше, – следствие пространственной неоднородности/периодичности структуры, возникающей на поверхности образца (наличие холмов и впадин).

Если говорить о самом факте образования поверхностного заряда в нанокластерах, то он связан с различием энергий образования индивидуальных неоднородностей (дефектов). Этот самопроизвольный равновесный процесс является общей причиной образования поверхностного заряда в различных изолированных структурах/частицах [78].

В аспекте выяснения физики структурных фазовых переходов при лазерном синтезе наночастиц более подробно остановимся на размерных эффектах.

Как уже отмечалось, обычно фазовые переходы связываются с температурными эффектами, где термодинамический параметр – температура. Это верно, когда объемный вклад F_v в свободную энергию – доминирующий (для подчеркивания роли температурного фактора далее будем здесь пользоваться обозначением $F_v(T)$).

Наличие вклада поверхностной энергии $F_s = \sigma(\vec{n})ds$, где $\sigma(\vec{n})$ – поверхностное натяжение, зависящее от направления единичного вектора (\vec{n}), нормального к поверхности s (см. напр. [47,48,82,84]), приводит к размерным эффектам для термодинамических величин. Это происходит, когда объемный вклад в свободную энергию становится меньше поверхностного. Тогда устойчивой может стать новая фаза, не проявляющаяся в крупнозернистых образцах. При этом должна возникать такая деформация кристаллической структуры, при которой суммарная поверхностная энергия уменьшается.

Обычно, это связано с плотной упакованностью возникающей структуры, для которой предпочтительной, как можно показать, является гексагональная

структура [52,53]. При этом важную роль могут играть, во-первых, кластеры – частицы, содержащие менее нескольких тысяч атомов. Во-вторых, – границы раздела компактированных нанокристаллических материалов, в которых возникают различные дефекты (например, вакансии и/или свободные объемы), концентрация которых может быть достаточно высокой и определять термодинамическое состояние системы в целом.

В отличие от изотропной жидкой фазы, в твердой (кристаллической) фазе существуют два независимых способа увеличения площади поверхности. Во-первых, – благодаря возрастанию числа поверхностных частиц и, во-вторых, – за счет упругой деформации кристалла. Второй фактор проявляется только в твердом теле.

Эти два поверхностных вклада в изменение термодинамического потенциала ΔF – свободную энергию – системы можно представить в простом виде:

$$\Delta F_s = \sigma(6V / L) + \Delta F_s^{\text{упр}}, \quad L = \frac{6V}{A} \quad (2.13)$$

где A , V , L – площадь поверхности, объем и характерный линейный размер неоднородности, соответственно, σ – поверхностная энергия кристалла, зависящая от формы составляющих его частиц (в жидкости она совпадает с поверхностным натяжением).

В наноструктурах возникают свои особенности, связанные, во-первых, с поверхностными эффектами, вклад которых тем сильнее, чем больше дисперсность среды. Во-вторых, – с размерными эффектами другой природы – с фундаментальными квантоворазмерными эффектами для нанообъектов, размеры которых сопоставимы с длиной волны де Бройля (до 10 нм). Определенную роль играют сильные локальные поля в наносреде, которые определяются материалом, конкретными размерами, формами и упорядоченностью нанообъектов.

Нас будут интересовать размерные эффекты, связанные с переходом от массивных (крупнозернистых) образцов к образцам с развитой поверхностью изолированных наночастиц.

Если в массивных образцах (характерный пространственный масштаб крупной зернистости в них – a) при некоторой температуре устойчивой является фаза 1 (по сравнению с фазой 2), т.е. $F_v(T)^{(1)} < F_v(T)^{(2)}$, то в наноструктурированных образцах (характерный размер частиц Λ), когда необходим учет $F_s(\Lambda)$, может реализоваться соотношение:

$$F_v(T)^{(2)} + F_s(\Lambda)^{(2)} < F_v(T)^{(1)} + F_s(a)^{(1)}, \quad (2.14)$$

где $a \gg \Lambda$, т.е. фаза 2 становится энергетически более выгодной – устойчивой. При постоянных температуре и давлении термодинамические свойства характеризуются изобарно-изотермическим потенциалом – изменением при фазовых превращениях энергии Гиббса, которая и входит во все приводимые ниже соотношения.

Простое соотношение (2.14) поясняет принципиальный результат – роль температурных эффектов может стать пренебрежимой, когда

$$F_s(\Lambda) < 0, \quad |F_s(\Lambda)| \gg |F_v(T)| \quad (2.15)$$

Обычно в термодинамике макроструктур это возможно при низких температурах, когда выполняется принципиальное требование – тепловые (максвелловские) эффекты пренебрежимы; тогда проявляются квантовые состояния вещества, например, Бозе-Эйнштейновская конденсация (БЭК). При этом ключевой эффект – возникающие в равновесной системе квантовые корреляции (когерентные состояния).

В случае (2.15) фактически речь может идти о реализации аналогичного БЭК случая, когда выполняется принципиальное требование – тепловые эффекты не играют существенной роли. Здесь речь идет не об аддитивном влиянии поверхности на общие свойства образца, а о сильных фазовых размерных эффектах, когда наблюдаются качественные изменения свойств вещества.

В этом аспекте возникновение неклассических состояний среды можно связать с корреляцией между наночастицами, например, из-за концентрации частиц с определенным размером (обычно, малым), которые становятся доминирующими, и можно говорить, по-нашему мнению, об аналоге БЭК, но уже высокотемпературном.

В целом, подавление температурного влияния всегда возможно за счет более сильных эффектов другой природы (в т.ч. из-за внешних полей, например, как в случае с нематическими жидкими кристаллами (см., напр., [85]). При этом ключевым фактором является слабое влияние тепловых флуктуаций на упорядочение, возникающее в системе по разным причинам (в нашем случае – из-за размерных эффектов). Тем не менее, температурные флуктуации будут определять скорость процесса перехода к такому коррелированному состоянию.

В конечном итоге все зависит от поведения энергетических параметров задачи. Например, при химических процессах – от энергии активации. При её

многократном снижении из-за диспергирования среды константа скорости перехода к такому коррелированному состоянию должна резко возрастать.

Физический механизм возникновения именно коррелированного состояния наночастиц определенного размера, а не просто совокупности изолированных частиц одного размера, связан с нелокальной природой их синтеза. Такой механизм можно обсуждать в рамках дефектно-деформационной теории модификации поверхности твердого тела под воздействием лазерного излучения [86,87], когда термодинамическая стабильность наночастиц обеспечивается присутствием термодинамически равновесных дефектов.

Именно специфика лазерного воздействия позволяет говорить о фазовом размерном эффекте, когда при уменьшении размера частиц и образовании наночастиц происходит как стабилизация высокотемпературной фазы, так и образование новой фазы (многоатомные кластерные структуры), не характерной для крупнозернистых массивных образцов.

В аспекте аналогии с БЭК нас интересуют именно квантовые размерные эффекты, когда размер образующихся наночастиц/нанокластеров сравним с длиной волны де Бройля элементарных возбуждений. В случае поляритонных систем эти эффекты рассматривались, например, в [88,89]. В данном случае речь может идти о характерном пространственном масштабе задачи – периоде дефекто-деформационной решетки.

Обычно, такие явления наиболее четко проявляются для наночастиц размером меньше 10 нм с высокой плотностью их массива порядка 10^{12} см^{-2} [52,53]. Но, во-первых, принципиальным является совпадение размера нанобъектов и некоторой критической длины, характеризующей определенное свойство вещества. Во-вторых, сильное влияние оказывает предыстория процесса наноструктурирования образца, особенно в случае поверхностных эффектов. В этом аспекте лазерное наноструктурирование поверхности, о котором идёт речь, позволяет говорить о фазовых размерных эффектах не только в случае, когда они обусловлены коллективным взаимодействием всех атомов в каждой наночастице, но и о прямой корреляции различных наночастиц из-за нелокальности взаимодействия, приводящего к пространственно периодическим поверхностным структурам, возникающим в лазерном поле.

Важной характеристикой этих явлений является наличие двух «пороговых значений» размера наночастиц Λ_1 и Λ_2 , $\Lambda_1 < \Lambda_2$: при движении в сторону уменьшения размера наночастиц Λ сначала, когда $\Lambda < \Lambda_2$, происходит

самопроизвольное образование нанокристаллических блоков; далее, когда становится $\Lambda < \Lambda_1$, – происходит фазовый переход в ансамбль кластеров с коррелированными наночастицами в каждом кластере.

При $\Lambda_1 < \Lambda < \Lambda_2$ можно говорить о размытом характере фазового перехода; при $\Lambda < \Lambda_1$ – о проявляющейся в рентгеновских картинках аморфной среде. Ниже мы их будем классифицировать, соответственно, как *l*-ветвь ($\Lambda_1 < \Lambda < \Lambda_2$) и *s*-ветвь ($\Lambda < \Lambda_1$) при образовании ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по их размерам (ср. с [87,90,91]).

Они могут быть объяснены, с одной стороны, статистическим разбросом возможных состояний, слабоотличающихся по энергии, в ансамблях малых наночастиц и связанной с ним неопределенностью равновесного состояния (*s*-ветвь), а с другой, – влиянием межкристаллитных границ и случайной упаковкой наночастиц в кристаллической структуре (*l*-ветвь).

В экспериментах с композитными материалами (присутствуют два компонента – (а), (б)) дополнительно возникают особенности проявления размерных эффектов, связанных, во-первых, с межфазным поверхностным взаимодействием и, во-вторых, с эффектом самодиспергирования при спекании композита [83].

В первом случае это приводит к появлению дополнительных членов в термодинамическом потенциале, связанных с энергией межфазной границы между двумя – (а), (б) – компонентами и их упругих напряжений. Значения этих членов в термодинамическом потенциале определяются площадью поверхности контакта компонент; они возрастают с увеличением площади.

Во втором случае может происходить как уменьшение, так и увеличение поверхности контакта фаз из-за различия коэффициентов самодиффузии и поверхностного натяжения $\sigma_{(a)}$, $\sigma_{(б)}$ у разных разноплавких компонент. Последнее может приводить к необычному эффекту – самодиспергированию легкоплавкого компонента, если другой компонент находится в нанокристаллическом состоянии.

Такая же картина верна, когда один из компонент (тугоплавкий – (а)) – подложка, т.е. мы имеем механизм роста наноструктурированной пленки материала (б) на подложке (а), которая изначально была в нанокристаллическом состоянии. В итоге образуется двухфазный нанокомпозит. Условием для этого служит требование «смачивания», когда $\sigma_{(a)} > \sigma_{(б)}$.

Стабильность такого композита зависит от стабильного контакта между фазами, определяемого энергией адгезии, абсолютное значение которой должно

быть достаточно высоким. Последнее условие реализуется при наличии дефектов и деформаций в системе, что эффективно приводит к появлению «сильных» граничных условий. Это явление аналогично эффекту, когда шероховатость поверхности улучшает её смачивание.

Сделаем два принципиальных замечания.

Первое, поскольку в пределах своей устойчивости при данной температуре кластер представляет стабильную структуру, то можно говорить о коррелированных состояниях атомов в нем, для которых энергия тепловых колебаний/флуктуаций ($k_B T$) меньше энергии связи ε_n атомов в кластере, определяющей замкнутую n -оболочечную структуру кластера ($k_B T < \varepsilon_n$). Это соответствует пределу низких температур, для которых квантовые состояния ε_n можно считать аналогом БЭК. Важно, что, как уже говорилось, проблема электрической неустойчивости таких металлических кластеров в случае их заряженности не является существенной для короткодействующего взаимодействия атомов и не приводит к заметным эффектам.

Второе, наличие магических чисел, соответствующих заполненным оболочкам кластера, должно приводить для функции распределения кластеров по размерам к появлению соответствующих максимумов, ширина которых тем больше, чем больше размер кластера (больше номер оболочки).

В связи с этими замечаниями более подробно остановимся на квантовых фазовых переходах в кластерах.

Квантовые эффекты в кластерах, как в системах связанных атомов, могут реализовываться благодаря разделению двух типов возбуждений – конфигурационного (относительно медленного) и быстрого колебательного (теплого). Именно благодаря такому разделению квантовые фазовые переходы (реализующиеся обычно при нулевых температурах) могут проявляться в свойствах системы и при конечных (комнатных) температурах.

Далее, в рамках оболочечной модели, из-за большого числа частиц в кластере имеется плотное распределение квантовых уровней по энергии. Поэтому из-за взаимодействия с окружением, а также из-за конечности температуры, все состояния атомов в кластере – смешанные. В связи с этим они должны описываться с помощью матрицы плотности $\rho(q',q)$. Это позволяет установить аналогию между классическими и квантовыми фазовыми переходами в аспекте общих терминов описания вероятности p_i обнаружения системы в определенном энергетическом ε_i - состоянии (ср. с [81]).

Действительно, в классическом случае имеем: $p_i = \exp(-\varepsilon_i/k_B T)/Z$, где Z – статистическая сумма, определяемая из условия нормировки $\sum_i p_i = 1$: $Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T)$. В квантовом случае аналогичные соотношения – $p_i = w_{ii}$, $w_{ij} = \rho_{ij}/\sum_i \rho_{ii}$, $\sum_i w_{ii} = 1$. Для высоких температур $w_{ii} = \exp(-\varepsilon_i/k_B T)/Z$, где $Z = \int \rho(q, q) dq = \text{Sp}[\rho(q', q)]$.

Однако, в отличие от классического случая, в квантовой системе каждый из элементов w_{ii} ($i \neq 0$) не стремится экспоненциально к нулю, а приближается к некой константе, которая определяется ε_i , размерами и свойствами системы, но не зависит от T . При этом классически возбужденными являются только моды (энергетические состояния) с частотами $\omega_i \leq k_B T/\hbar$ и большими числами заполнения. Квантовые процессы доминируют для мод $\omega_i > k_B T/\hbar$ с малыми числами заполнения. Для них важным параметром является корреляционная длина ξ , которая определяет масштаб когерентности в системе квантовых объектов.

При квантовых фазовых переходах поведение квантовой системы в окрестности точки перехода (при конечном T) в пространстве размерности a аналогично поведению классической системы в пространстве большей размерности $A = a + b > a$, где b – некий критический индекс фазового перехода, определяющий ход зависимости вблизи данного перехода. При этом ход зависимости $\xi \sim (\hbar c/k_B T)^{1/b}$ имеет смысл среднего размера квантовых флуктуаций.

Для удельной поверхностной энергии E_{os} кластеров имеем соотношение: $E_{os}(n) = (E_0 n + E)/n^{2/3}$, где E_0 – энергия связи на один атом, E – полная энергия кластера, n – число атомов в кластере (в приближении парного взаимодействия связанных атомов и при условии, что число атомов на поверхности кластера мало по сравнению с полным числом атомов в нем). Считаем, что атомы твердого кластера распределены по оболочкам, атомы ребер и/или вершин пространственных геометрических структур кластера также дают вклад в его энергию, а оптимальные пространственные конфигурации кластеров соответствуют магическим числам атомов в кластере.

В случае макроскопического ансамбля частиц с отталкиванием регулярная пространственная структура разбивается на отдельные домены – твердые кластеры гранецентрированной и гексагональной структуры, хаотично ориентированные в пространстве, но связанные друг с другом. На границах соседних кластеров образуются пустоты/вакансии. Корреляция реализуется на расстояниях порядка размера кластера.

Само наличие пустот – принципиально в данной модели: объем и форма этих пустот (они, по сути, – возмущенные вакансии) меняются во времени и

определяют число конфигурационных состояний кластера, т.е. параметры фазового перехода и сами свойства кластера.

Таким образом, однородность пространственного распределения не является необходимым требованием для существования определенной фазы из-за присутствия пустот (в отличие от классической термодинамики, где тепловое движение частиц усредняет состояния в конфигурационном пространстве на поверхности потенциальной энергии системы, в которой происходит фазовый переход).

В рамках решеточной модели фазовый переход от компактного распределения атомов к беспорядочному происходит при критической температуре [52,81]

$$T_{\text{кр}} = \frac{q\varepsilon_0}{2} + \left[\frac{\ln\left(\frac{1}{c_{\kappa}}\right)}{1-c_{\kappa}} + \frac{\ln\left(\frac{1}{1-c_{\kappa}}\right)}{c_{\kappa}} \right]^{-1},$$

где q – число ближайших соседей для внутреннего атома в упорядоченной фазе (координационное число), ε_0 – энергия одной связи, $c_{\kappa}=n_1/n$ – концентрация атомов (n_1 – число атомов в узлах кристаллической решетки, n – полное число узлов, где могут находиться атомы).

В системах с отталкиванием происходит фазовый переход «твердое тело – жидкость», и он связан (при высоких давлениях) с изменением плотности системы, т.е. координационного числа q . Ширина области фазового перехода $\sim 1/n$. При $n \rightarrow \infty$ происходит скачок.

Ещё раз подчеркнем, что именно в кластерах (связанные атомы) состояние с возбужденными оболочками (т.е. конфигурационное возбужденное состояние) термодинамически более устойчиво (кинетическая энергия отдельного атома мала по сравнению с энергией возбуждения), т.е. характеризуется большим статистическим весом. В обычных атомах с возбужденными электронными оболочками ситуация обратная.

Таким образом, проведенное обсуждение показывает, что макроскопическая корреляция возможна в системе наночастиц в условиях существования равновесных поверхностных дефектов и пространственных структур. Поэтому коррелированное состояние образовавшихся наночастиц можно считать равновесным, что принципиально для состояний, аналогичных БЭК.

Хотя процессы диффузии, определяющие транспортные свойства в такой системе, могут существенно влиять на происходящие явления, разрушая, в частности, коррелированное состояние наночастиц, но, во-первых, подвижность дефектов весьма мала, по крайней мере, в диффузном слое вблизи границы, а также при уменьшении масштабов задачи до наноразмеров (ср. с [79,80]). Кроме того, во-вторых, при наличии изначальной пространственной структуры на поверхности образца (дефектно-деформационной природы, например) диффузионные процессы будут способствовать установлению соответствующего регулярного макropорядка в ансамбле наночастиц (масштабирование структуры).

В следующем подразделе мы продолжим обсуждение условия возникновения корреляции в наноструктурированной системе.

2.6. Аналогия с коррелированными состояниями конденсированной среды

Рассматриваемые поверхностные неоднородные наноструктуры фрактального/кластерного типа можно считать квантовым объектом, когда длина волны де Бройля входящих в него частиц/атомов $\lambda_{дБ} = h(mk_B T)^{-1/2}$ становится сравнимой с его размером r (аналогично размеру зерен в композитах). Отсюда можно оценить верхнюю границу температуры T , до которой квантовые эффекты, действительно, могут проявляться [73]:

$$T \leq \frac{h^2}{mk_B r^2}, \quad (2.16)$$

где m – масса частицы/атома, r – ее размер, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка.

Оценка (2.16) для атомов требует низких температур (вблизи абсолютного нуля). Однако, в случае электронной проводимости ключевой вопрос в оценке (2.16), – что является эффективной массой m электрона в данной наноструктурированной среде.

Действительно, длина волны де Бройля (в нм) для электрона может быть представлена в виде [81]:

$$\lambda_{дБ} = h/p \approx (15.4/(m_{эфф}/m_0)E_{кин})^{1/2}, \quad (2.17)$$

где $m_{эфф}$ – эффективная масса электрона в твердом теле, m_0 – масса электрона в вакууме, $E_{кин}$ – кинетическая энергия электрона (в эВ).

Поскольку для полупроводников $m_{\text{эфф}}/m_0 \sim 0.1$, а $E_{\text{кин}} = 0.025 \text{ эВ}$ (при комнатной температуре), то из (2.17) имеем $\lambda_{\text{дБ}} = 25 \text{ нм}$ (для металлов $\lambda_{\text{дБ}}$ обычно не более 1 нм).

Таким образом, в этих условиях наноструктуры, действительно, можно считать квантовым объектом в аспекте транспортных/электропроводных свойств (аналогично можно полагать, что и для атомных полупроводниковых материалов выражение для $\lambda_{\text{дБ}}$ сохраняет тот же вид, т.е. зависит также от отношения атомных масс в вакууме и в среде – массы квазичастиц в последнем случае).

Далее, при зернистом расположении наноструктур на подложке, где между ними имеются «пустоты» (в зависимости от контуров проводящих «капель» и их эволюции), речь, фактически, идет об устойчивом массиве квантовых точек на подложке с характерными размерами порядка 50 нм. Поэтому транспортные/электропроводящие свойства могут демонстрировать квантовые эффекты (характерные для систем с пониженной размерностью), в т.ч. связанные с параметрами возникающих квантовых ям и барьеров, эффектами сверхрешеток, резонансного туннелирования и др. [81]. При этом необходимо учитывать не только направления вдоль поверхности (латеральные), но и перпендикулярно к ней (вертикальные – в зависимости от высоты кластера).

Хотя для проявления данных квантовых эффектов принципиальное значение имеет величина эффективной массы $m_{\text{эфф}}$ в соотношении (2.17), но необходимо учитывать, что в разных направлениях она может быть разной и определяется анизотропией образовавшейся поверхностной полупроводниковой наноструктуры (решеточного типа). Например, на поверхности пленки одноатомного полупроводника германия для разных ее ориентаций эти отличия могут составлять десятки раз [73], что создает дополнительные особенности в проявлении квантовых свойств рассматриваемых структур.

С учетом возможности возникновения «составных» квазичастиц в обсуждаемой неоднородной наноструктуре (аналог композитных материалов) кардинально (и пороговым образом) могут меняться свойства коллектива частиц – в частности, их туннелирование аналогично эффектам сверхпроводимости и сверхтекучести, в т.ч. при комнатной температуре. При этом электропроводность зависит от объемной доли проводящей фазы (степенная зависимость), прямо пропорциональна толщине проводящего слоя и концентрации неоднородностей, обратно пропорциональна их размеру [78,73].

Коррелированное состояние ансамбля наночастиц. Коррелированное состояние системы наночастиц будем представлять как аналог когерентного состояния типа бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК). При этом условиях низкой температуры вблизи абсолютного нуля, которой соответствуют значения импульса частиц $p \sim 0$, будем считать условия энергетической «ловушки» из-за поверхностных эффектов, подавляющих температурные факторы, для наночастиц фиксированного размера a_0 , а соответствующие «числа заполнения», – число наночастиц размером a_0 – обозначим n_{a_0} .

Важным является хорошо известный в кинетической теории газов факт, что, если есть общее для всех наночастиц направленное движение с определенной скоростью (например, из-за геометрии лазерного эксперимента при его воздействии на систему), то в отсутствии взаимодействия между частицами это распределение не будет изменяться во времени. При наличии взаимодействия между частицами (каким бы малым оно ни было) первоначальное распределение по скоростям/импульсам вследствие столкновений будет изменяться и, в конце концов, установится равновесное распределение. Действие столкновительного эффекта можно резко усилить введением буферного газа, с помощью которого осуществляется форсированный переход к равновесному состоянию (термализация в терминах теории квантовых фазовых переходов).

Это верно и для распределения частиц по размерам в случае их лазерного синтеза. Нетривиальным фактом в эксперименте (см. [90]) является то, что подобное равновесное состояние, но уже для распределения частиц по размерам (в поле непрерывного лазера), имеет явно выраженный пик при определенном размере частиц (s -ветвь).

Рассмотрим простую статистическую модель ансамбля возникающих в процессе лазерного воздействия наночастиц в рамках стандартного подхода статистической (квантовой) механики. Речь идёт о большом каноническом ансамбле, в котором среднее число наночастиц определяется внешними условиями, в которых находится система (в нашем эксперименте – геометрией лазерного эксперимента). При этом она представляется как бозе-газ из N бесспиновых тождественных твердых сфер с массой m и диаметром a в условиях бинарных столкновений в объеме V при наличии граничного условия обращения в нуль волновой функции Ψ системы, когда любая пара частиц сближается на расстояние $r \leq a$: $\Psi(r \leq a) = 0$.

Пренебрегаем взаимодействием между наночастицами (нейтральные частицы), масса которых настолько мала, что их состояние существенно определяется только энергетическими факторами задачи (минимизацией полной/свободной энергии) без локализации в определенных пространственных областях Δx (например, в узлах кристаллической решетки), т.е. $\Delta x \rightarrow \infty$.

В соответствии с принципом неопределенности значения энергии наночастицы определяется с точностью ΔE порядка $\frac{\Delta E}{k_B} \sim \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{\Delta x} \right)^2$, где k_B – постоянная Больцмана, т.е. в условиях данной модели – энергия наночастицы фиксирована.

Характерные параметры задачи с размерностью длины, во-первых, – тепловая длина волны $\lambda_{дБ} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$ (длина волны де Бройля частицы с массой m и энергией $k_B T$), и, во-вторых, – среднее расстояние между частицами $\nu^{1/3} = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$. Нас будет интересовать случай возникновения корреляций в системе, т.е. когда $\lambda_{дБ} \sim \nu^{1/3} \gg R$, где R – радиус влияния потенциала взаимодействия частиц. В этом подходе a является длиной рассеяния частицы на усредненном влиянии потенциала взаимодействия ($a \sim R$).

В рассматриваемом приближении гамильтониан H системы может быть заменен эффективным гамильтонианом [73,81]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=0}^N \nabla_i^2 + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \sum_{i < j} \delta(r_i - r_j) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} r_{ij}. \quad (2.18)$$

Вид гамильтониана (2.18) соответствует более общему случаю, чем система типа модели среды из твердых сфер: в системе имеется конечный радиус взаимодействия между частицами, но он не приводит к образованию связанных (химически связанных) состояний. Однако, коррелированные состояния различных частиц могут возникать.

Ограничиваясь приближением с точностью до величины порядка a (малые возмущения), когда второе слагаемое в (2.18) представляется в виде $\frac{4\pi a \hbar^2}{m} \sum_{i < j} \delta(r_i - r_j)$, нетрудно получить для уровней энергии с точностью до членов первой степени по a [73]:

$$E_n = \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p + \frac{4\pi a \hbar^2}{mV} \left(N^2 - \frac{1}{2} \sum_p n_p^2 \right), \quad (2.19)$$

где n_p – число бозонов с импульсом p (числа заполнения в импульсном пространстве), и считается, что $a/v^{1/3} \ll 1$, $ka \ll 1$ (k – волновое число относительного движения любой пары частиц), т.е. в системе отсутствуют частицы с большим импульсом.

Для энергии основного состояния на одну частицу (аналог БЭК, когда в (2.19) все $n_p=0$ для $p \neq 0$, а $n_0=N$ для $p=0$), имеем для нашего случая

$$E_0 / N = \frac{2\pi a \hbar^2}{m v} = \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 2\pi a \rho, \quad (2.20)$$

где $\rho=m/v$ – массовая плотность.

Таким образом, энергия основного состояния (как и при БЭК) пропорциональна длине рассеяния a – в нашем случае это размер образующихся наночастиц, – и массовой плотности, т.е. плотности образовавшихся наноструктур.

Как и в обычном бозе-газе, состоящем из твердых сфер, эксперимент [90] обнаружил существование двух фаз (s - и l -ветви) с термодинамическими параметрами a_0 и a_1 . Первая s -фаза (a_0) – ей соответствует выражение (6.20) – является аналогом конденсированной фазы, а вторая l -фаза (a_1) – нормальной/газовой фазе. В последнем случае выражение (2.19) трансформируется в соотношение (ср. с [73,81])

$$\frac{E_n}{N} = \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 4\pi a \rho \left[1 - \frac{1}{2} \sum_p \frac{n_p^2}{N} \right]. \quad (2.21)$$

Из (2.21) следует, что чем больше n_p ($p \neq 0$) – в нашем случае это аналог n_a , – тем больше отрицательный вклад второго члена, т.е. пространственное отталкивание (модель твердых сфер) ведет к притяжению в пространстве импульсов.

В отсутствие притягивающего взаимодействия в рассматриваемой системе не образуется связанного состояния. Оно может возникать при агрегации наночастиц, что приведет к появлению третьей фазы с характерным размером таких образований a_3 . Обычно это происходит при лазерном синтезе наночастиц из коллоидного раствора. В этом последнем случае можно проводить аналогию с состоянием жидкого гелия при λ - переходе.

Аналогия с квантовыми фазовыми переходами. Квантовые фазовые переходы, например, в модели электронного газа, приводят при наличии беспорядка к локализации. Обычно это связывают с областью низких температур.

Однако, из-за наличия взаимодействия с внешним окружением квантовая система всегда находится в смешанном состоянии, и ее квантовые энергетические уровни очень плотно распределены. Поэтому неоднозначность измерения ее энергии интерпретируется как следствие флуктуаций, приводящих к тому, что даже при нулевой температуре такая незамкнутая квантовая система находится в смешанном состоянии.

Важно, что интервал энергии, в котором происходят квантовые флуктуации, не зависит от температуры, что является следствием соотношения неопределенности «энергия – время».

Относительный вклад тепловых и квантовых флуктуаций определяется тем, что первые проявляются в диапазоне энергий $\Delta E \leq k_B T$, обычно – с большими числами заполнения, а вторые – при $\Delta E > k_B T$ с малыми числами заполнения. При низких температурах роль квантовых процессов возрастает по этой причине; увеличиваются и соответствующие числа заполнения.

Нас будет интересовать вопрос – как квантовые фазовые переходы все же проявляются в свойствах макроскопической системы, находящейся при конечной температуре. При этом ключевой параметр – нарушение когерентности в системе квантовых частиц, которое происходит на длине дефазировки $l_{\text{дф}} \sim 1/\Delta E$ при $l > l_{\text{дф}}$, имеющий смысл среднего размера квантовых флуктуаций.

Аналогию нетемпературных фазовых переходов с квантовыми фазовыми переходами можно строить, исходя именно из этих представлений, т.е. вводя характерный энергетический параметр ΔE . Будем находиться в рамках концепции кластерных систем, т.е. ансамблей большого числа связанных частиц (атомов) с парным взаимодействием (для макроскопических систем – число атомов является бесконечным). В модели идеального газа такое парное взаимодействие соответствует бинарным столкновениям.

В данной системе могут происходить два типа возбуждений – конфигурационное (структурное) и колебательное (тепловое), которые (мы считаем) разделяются. При этом тепловое движение является равновесным, соответствующим определенной температуре T .

Можно показать, что для конфигурационных возбуждений одной из устойчивых структур (с плотной упаковкой и доминированием короткодействующих сил) является гексагональная структура, для которой можно сформулировать метод построения – сборки. Важным параметром является определение поверхностной энергии, которая характеризует энергетику кластера и имеет минимум для оптимальной (гексагональной, в частности) структуры.

В пределе большого кластера (число составляющих его атомов $n \rightarrow \infty$) эта поверхностная энергия пропорциональна $n^{2/3}$. Для удельной (на одну частицу) поверхностной энергии E_{os} можно получить следующее соотношение [73,78,81], приводимое в подразделе 6.5:

$$E_{os}(n) = \frac{E_0 n + E}{n^{2/3}}, \quad (2.22)$$

где E – полная энергия кластера, E_0 – ее удельное значение. Эти два энергетических параметра в рамках данного модельного представления определяются числом связей (K) между ближайшими соседями.

Соотношение (2.22) верно в отсутствие тепловых флуктуаций (т.е. при $T \rightarrow 0$). Последнее требование физически означает, что характерная энергия связей превосходит энергию тепловых флуктуаций, т.е. важно не само по себе условие $T \rightarrow 0$, а устойчивость структуры среды к влиянию температурных факторов.

Такое обобщение (2.22) позволяет говорить для наночастиц о сохранении корреляции, в частности, в кластерных системах, и при высоких (комнатных) температурах – аналог притяжения между атомами при низких температурах в условиях БЭК.

В рамках другой модели, когда в макроскопическом ансамбле частиц превалирует отталкивание между ними, – модель твердых сфер (радиуса r) идеального газа, – ключевым параметром для распределения частиц системы является плотность упаковки [73,78,81]:

$$\varphi = \frac{4\pi r^3}{3n} \cdot N, \quad (2.23)$$

где N – плотность сферических частиц в системе, n – число частиц в кластере.

В этом случае образующиеся кластеры с гексагональной структурой хаотично ориентированы в пространстве, но, тем не менее, – они являются связанными/коррелированными (без химической связи). При этом на границах соседних кластеров образуются вакансии.

Увеличение внешнего давления в такой системе приводит к неустойчивости. В результате, корреляции между частицами реализуются только на расстояниях порядка размера кластера. В рамках решеточной модели, когда частицы организованы определенным образом в пространстве, ширина области фазового перехода от упорядоченного (коррелированного) состояния (большая энергия связи частиц) к хаотическому (большая энтропия) обратно пропорциональна числу частиц в системе $1/n$, и при $n \rightarrow \infty$ происходит скачок. Данный фазовый переход сильно зависит от упаковки частиц, которая в случае частиц с отталкиванием (твердые сферы) соответствует некоррелированным состояниям в системе, когда реализуется хаотическое распределение частиц.

Обычно рассматриваемые структурные фазовые переходы в больших кластерах приводят к относительно малым изменениям термодинамических параметров кластеров на фоне значений, определяемых тепловым движением частиц.

Однако, наличие вакансий, о которых речь шла выше, позволяет разделять конфигурационное (структурное) и колебательное (температурное) движения. Такие вакансии могут менять во времени свой объем и форму, и тем самым определять агрегатное состояние кластера.

Данная концепция фазового перехода не требует однородности пространственного распределения частиц в образующейся фазе. Поэтому возникновение коррелированных состояний в системе можно рассматривать в аспекте образования и разрушения вакансий – элементарных конфигурационных возбуждений – за фиксированные временные интервалы. Параметры этих вакансий и определяют параметры фазового перехода и свойства возникшего кластера.

В связи с этим еще раз подчеркнем возможность интересного квантового эффекта при спаривании различных кластеров с учетом оболочечной модели. Ограничения на взаимную ориентацию спинов, существующие для квантовых состояний ферми-систем, могут сниматься за счет «самопроизвольной» переориентации спиновых состояний для образования разрешенных состояний (уменьшение суммарного спина с образованием бозе-системы). Это может происходить и по чисто геометрическим факторам из-за более выгодного энергетического состояния интегрированного образовавшегося агломерата в связи с происходящим в этом случае изменением объема связанной структуры по сравнению с аддитивным объемом независимых частиц (модификация вакансий).

2.7. Кинетический подход к анализу физических механизмов, ответственных за лазерно-индуцированное формирование ансамбля наночастиц

При действии лазерного излучения (например, в эксперименте с $\lambda=1.06$ мкм, т.е. когда энергия кванта $E_1 = 1.2$ эВ) на поверхность материала в случае стационарного/квазистационарного воздействия без плавления (при плотности излучения на образце – не более 10^5 Вт/см²) необходимо учитывать явления нагрева и испарения частиц (в поверхностном слое толщиной 0.1 мкм), которые приводят при дальнейшем охлаждении к образованию наноструктур. Эффектами эпитаксиальной реструктуризации (перекристаллизация твердой фазы), которые также идут без расплавления в этом подходе, пренебрегаем (они требуют более длительного нагрева в каждой точке).

Для полупроводниковых эпитаксиальных пленок, например, и структур PbTe/CaF₂/Si (толщина 1.6 мкм) характерная ширина запрещенной зоны $\Delta E=0.29-0.32$ эВ, т.е. $E_1 \gg \Delta E$, и в зоне проводимости температуру электронов (T_e) и решетки (ионов) T_i можно считать одинаковой: $T_1 \approx T_i = T_o$.

Далее, в зоне проводимости последующий нагрев реализуется по обычным физическим закономерностям для тепловых эффектов в твердых телах. Считаем процесс равновесным/локально равновесным (в слоях и пленках – оценка времени проникновения теплового потока на всю глубину образца составляет миллисекунды). Таким образом, речь идет фактически о процессах, определяющих размерную обработку пленок с формированием определенных топологических пленочных структур.

При увеличении температуры образца и, соответственно, увеличении вследствие этого испарения, во-первых, повышается коэффициент проходящего излучения через образовавшийся плазменный сгусток; во-вторых, возрастает интенсивность поглощения в образце, что приводит к увеличению его температуры и степени ионизации атомов.

Такой двухэтапный процесс может приводить к бимодальной структуре образовавшегося ансамбля наночастиц (ср. с [86,90]).

Действительно, на первом этапе значительную долю испаренного материала составляет мелкодисперсная фракция вещества образца с радиусом частиц ~ 10 нм.

Второй этап может сопровождаться дополнительным усилением процесса из-за появившихся (на первом этапе) поверхностных

неоднородностей/шероховатостей, которые приводят к резкому возрастанию локальной поглотительной способности такой поверхности и образованию ионизированной плазмы на появившихся выступах.

В этом случае (стационарное разрушение) основная доля поглощаемой лазерной энергии идет на испарение материала и увеличение внутренней энергии возникающих фракций/наноструктур (поэтому плавления не происходит). При последующем охлаждении возникает неоднородная структура – наноструктурированная поверхность.

При более детальном подходе, когда учитываются физические процессы с учетом влияния валентной зоны полупроводника, обсуждение проведем в рамках статистических явлений переноса для электронного газа.

Согласно кинетической теории [48,49,81] для системы с числом частиц $N \gg 1$ в объеме V интервал между энергетическими уровнями очень мал:

$$\Delta E_n \sim \varepsilon^{-1/3}, \quad (2.24)$$

где ε – средняя энергия, приходящаяся на одну частицу.

Для микроскопических состояний, реализующихся для данного макроскопического состояния с параметрами ε , V , N , величина ε определяется с точностью значения энергетического «слоя» $\delta\varepsilon$:

$$\Delta E_n \leq \delta\varepsilon < \varepsilon N^{1-\alpha}, \quad (2.25)$$

где $\alpha > 1$.

В квантовомеханической теории возмущений любые квантовые переходы для частицы между состояниями E_n происходят за такое характерное квантовое время τ , которое удовлетворяет условию:

$$\hbar/E_n \ll \tau \ll \hbar/\delta E_n, \quad (2.26)$$

где δE_n – интервал энергии для состояний, входящих в энергетический слой $\delta\varepsilon$.

Ограничения для τ снизу (левая часть неравенства) в соотношении (2.26) обеспечивает макроскопический смысл энергии и возможность ее использования как термодинамического параметра.

С другой стороны, ограничение в (2.26) для τ сверху (правая часть неравенства) дает возможность использовать кинетический подход в рамках статистической теории по механизму явлений переноса. В нашем случае значение δE_n соответствует ширине запрещенной зоны ΔE .

Формализуем данный анализ в терминах интеграла столкновений следующим образом [81]. Будем считать, что исследуемая статистическая система состоит из двух типов частиц – легкой (тип 1 – отдельная частица, –

например изолированные атомы), с массой m_1 и тяжелой (тип 2 – ансамбль частиц, образующих в итоге агломерат и нанокластер) с массой m_2 ; $m_2 \gg m_1$.

В рассматриваемой статистической системе особенность изолированных частиц m_1 никак не проявляется – остаются только ограничения, связанные с начальным (в исходном образце) и конечным (после лазерного испарения) состояниями частиц, участвующих в процессах их рассеяния на других частицах решётки (соответствующие импульсы $\vec{p} \rightarrow \vec{p}'$). Для простоты будем считать число частиц обоих типов одинаковым – $n_1 = n_2 = n$ (в случае атомов (ионы, электроны) это обеспечивает их нейтральность по заряду).

В этих условиях (и из-за вырожденности компоненты из изолированных частиц) ширины квазиравновесных распределений по импульсам для легких и тяжелых частиц, соответственно $f_1(p)$ и $f_2(p)$ (для определенности – в одномерном случае – вдоль оси x), существенно отличаются друг от друга:

$$((\overline{\Delta v_x})_1^2)^{1/2} \gg ((\overline{\Delta v_x})_2^2)^{1/2} \quad (2.27)$$

$$\frac{\sqrt{\varepsilon_0 / m_1}}{\sqrt{k_B T / m_2}} \gg 1,$$

где ε_0 – энергия, соответствующая минимальной энергии связи частицы в образовавшемся кластере, $\varepsilon_0 \gg k_B T$ – постоянная Больцмана, T – температура (для комнатной температуры $k_B T \sim 3 \cdot 10^{-2}$ эВ). Это означает, что $f_2(v_x)$ имеет резкий пик в области малых $|v_x| \leq \sqrt{k_B T / m_2}$, а $f_1(v_x)$ – столообразную зависимость, уменьшающуюся до нуля для $v_x \geq \sqrt{\varepsilon_0 / m_1}$.

Такое распределение по компонентам скоростей означает, что в конкретной геометрии эксперимента изолированные частицы (частицы типа 1) можно считать однородно распределенным в объеме газом, а тяжелые частицы (частицы типа 2) будут группироваться в пространстве и образовывать локализованные кластеры (определяется геометрией эксперимента). Подобная группировка, но менее выраженная, происходит и для легких частиц вблизи $v_x = 0$, что приводит к образованию кластеров из частиц больших размеров, чем исходные частицы типа 1.

Интересно, что здесь можно говорить об аналогии с рассеянием электронов (изолированных частиц в нашем случае) на длинноволновых колебаниях кристаллической решетки (кластерах наночастиц), что обычно происходит в области низких температур. При этом пренебрежимо влияние легких частиц (электронов) на образовавшиеся кластеры наночастиц, в которых возникают

сильные корреляции наночастиц, практически слабо зависящие от температуры.

В рамках подобной аналогии с электронной системой, в которой зона проводимости (аналог частиц типа 2 – s -ветвь и валентная зона (аналог частиц типа 1 – l -ветвь) отделена энергетической щелью Δ , можно оценить радиус корреляции $R_{корр}$, определяющий размер кластеров.

Действительно, $R_{корр}$ можно оценить из квантового соотношения:

$$R_{корр} \sim \frac{\hbar}{2} \frac{1}{\Delta p}$$

где Δp – неопределенность/размытие по импульсу, которое определяется из соотношения $\Delta p \approx \Delta \sqrt{m_1 / 2\varepsilon_0}$.

$$\text{Таким образом, } R_{корр} \sim \frac{\hbar}{2} \frac{1}{\Delta} \sqrt{\varepsilon_0 / m_1}.$$

Для бозе-подобной ферми-системы (комплексы ферми-частиц с целым значением спина) при низких температурах оценка $R_{корр}$ приводит к значению порядка 3 нм.

Заключение. При рассмотрении физических процессов в наноструктурированных материалах необходимо говорить о трех типах эффектов, которые возникают в них и отличают их от массивных (исходных) образцов.

Первое, – это квантоворазмерные эффекты для нанообъектов с размерами, сравнимыми с длиной волны де Бройля, что проявляется для наноструктур размером менее 10 нм (число атомов $<10^3$) с высокой поверхностной плотностью массивов наночастиц (не менее 10^{11} см^{-2}).

Второе, – поверхностные эффекты (включая дефекты поверхности, увеличение концентрации которых связано с образованием двойного электрического слоя и появлением сильного электрического поля на границах этих дефектов), приводящие к новым электронным и фононным состояниям из-за сильно развитой поверхности, большой площади раздела фаз и прочности их границ раздела, способствующей увеличению стойкости наноструктур к деформациям. Сюда следует отнести и дефекты поверхности, увеличение концентрации которых связано с образованием двойного электрического слоя и появлением сильного электрического поля на границах этих дефектов.

Третье, – эффекты локального поля, определяемые размерами, формой и упорядоченностью нанообъектов в структуре материала, напрямую

определяющие физико-химические свойства наноматериалов и их уникальные свойства.

Все эти эффекты требуют детального исследования в связи с разработкой новых лазерных методов создания наноструктурированных материалов с управляемыми свойствами – одной из основных проблем современных нанотехнологий. Несмотря на то, что изучению лазерных и лазерно-плазменных способов формирования стабильных наноструктурированных пленок и покрытий как в фундаментальном, так и в прикладном аспекте придается большое значение, задача создания в заданном направлении конструкционных и функциональных наноматериалов еще далеко не решена.

Действительно, с одной стороны, само исследование физических эффектов взаимодействия низкоразмерных элементов в пространственной структуре, имеющей ограничения в одном или нескольких направлениях в наномасштабном диапазоне, позволяет реализовать новые механизмы управления синтезом наноструктурированных материалов. С другой стороны, разработка функциональных технологий проектирования наносистем открывает новые перспективы для задач нано- и микроэлектроники, фотоники и оптоинформатики.

Поэтому методы лазерного управления такими процессами являются одними из наиболее быстро развивающихся инструментов современных нанотехнологий, позволяющих получать широкий класс наноструктурированных материалов с требуемыми свойствами за счет вариаций спектрального состава, длительности лазерного воздействия и его интенсивности в различных схемах. В частности, к достоинствам методов лазерного осаждения для получения тонких наноструктурированных пленок относятся их универсальность по отношению к материалу, высокая селективность, возможность практического исключения посторонних примесей, реализация управления процессом непосредственно во время лазерного воздействия. Однако, недостатком предлагаемых методов является низкая эффективность генерации наночастиц/наноструктур при лазерном воздействии на вещество.

Увеличение эффективности синтеза нанообъектов можно добиться за счет использования лазеров с короткой и сверхкороткой длительностью импульсов. В то же время, возможности применения непрерывного лазерного излучения далеко не исчерпаны и позволяют достигать положительных результатов в аспекте получения равновесных наномодифицированных материалов.

В данной части книги рассмотрен ряд схем процесса осаждения частиц из плазменно-эрозионного факела для получения наноструктур с управляемой морфологией как при импульсно-периодическом, в т.ч. фемтосекундном лазерном воздействии, так и при непрерывном лазерном воздействии с возможностью управления процессом направленного распространения аблированного вещества мишени. При этом определены условия лазерного синтеза наноструктур различного типа. Однако, акцент сделан на выяснении фундаментальных физических явлений, лежащих в основе таких процессов, что позволяет разрабатывать новые физические принципы создания различных практических устройств.

Все это и составляет область исследований отдельно сложившегося современного направления фемто- нанофотоники, которое бурно развивается в настоящее время и, безусловно, приведет к новым прорывным результатам фундаментального и прикладного характера.

3 ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОВ С НЕОДНОРОДНОЙ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЙ СВЯЗЬЮ В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ

3.1. Введение

Как было указано в предыдущей главе, к числу основных отличий наноструктурированных материалов от массивных относятся, в частности, необычные приповерхностные свойства, которые приводят к возникновению новых электронных и фононных состояний. В проводящих объектах металлические свойства обычно ухудшаются в прилегающих к поверхности слоях, что наблюдается и у обычных металлов, например, у медных проводников с поперечными размерами менее 50 нм, которые используются в схемах высокой интеграции в качестве межсоединений, был обнаружен почти стопроцентный рост сопротивления [92]. Ослабление проводящих свойств из-за дополнительного рассеяния носителей тока поверхностью в простых металлах является довольно универсальным результатом. Этот эффект достаточно хорошо изучен, в то время как исследованию электрон-фононной связи вблизи металлических поверхностей уделено гораздо меньше внимания. Основная причина, как было указано в обзоре [93], заключается в недостаточной чувствительности существующих экспериментальных методик и отсутствии должной мотивации. В то же время, хорошо известно, что именно взаимодействие электронов проводимости с колебаниями кристаллической решетки является тем механизмом, который приводит к возникновению куперовских пар и их бозе-конденсации в традиционных сверхпроводниках. Поэтому транспортный ток через туннельный контакт металла (M) со сверхпроводником (S) очень чувствителен к состоянию поверхности, в частности, к пространственным изменениям энергетической щели Δ . В подавляющем большинстве случаев она уменьшается вблизи поверхности по сравнению со своим значением в объеме, что, в частности, может быть обусловлено уменьшением силы электрон-фононной связи. Если сверхпроводимость полностью подавлена в окрестности M/S интерфейса, то мы получаем M-I-N/S структуру, для которой измеренные туннельные кривые будут радикально отличаться от таковых для ожидаемого M-I-S перехода. В том случае, когда приповерхностная N-область неупорядочена, принципиальные особенности кривой $G(V)$ могут быть поняты в рамках простейшей одномерной MINI'S модели, в которой второй барьер I'

эффективным образом учитывает процессы упругого рассеяния в N-прослойке [94]. В данной главе мы рассмотрим два характерных примера влияния тонкого приповерхностного слоя с подавленным электрон-фононным взаимодействием на туннельные характеристики M-I-S образцов: (1) изменение фононных особенностей в туннельных кривых сверхпроводника с *s*-волновой симметрией параметра порядка и (2) подавление амплитуды когерентного пика в дифференциальной проводимости туннельного контакта со сверхпроводником *d*-типа.

Следует подчеркнуть, что в общем случае, утверждение о подавлении сверхпроводящих свойств S-слоя вблизи поверхности не является универсальным, и в некоторых случаях, судя по косвенным данным, имеет место не уменьшение, а рост сверхпроводящих параметров. Так, например, T_c некоторых сверхпроводников возрастает в контакте с несверхпроводящим материалом (в частности, в сверхтонких пленках свинца, покрытых серебром, [95] и в бислоях с высокотемпературными сверхпроводниками [96]). Обычно этот эффект связывают с изменением кулоновского экранирования вблизи двумерного дефекта - поверхности образца [95] и/или пространственным распределением электронного заряда в окрестности интерфейса [96], однако, в принципе, возможен и другой сценарий, предложенный еще в 1968 году Стронжином и др. [97]. Он предполагает усиление электрон-фононной связи в приграничной области сверхпроводника и, по-видимому, является основной причиной гигантского роста сверхпроводящих параметров в слое FeSe толщиной в один атомный слой на SrTiO₃ подложке [98]. Во второй части данной главы мы выясним возможность такого механизма для **поверхности сверхпроводника с вакуумом**.

К моменту начала данных исследований было известно, что и с математической [99], и с физической [100] точки зрения наличие разветвленной проводящей сети в приповерхностной области может приводить к радикальному изменению ее свойств даже при отсутствии другого контактирующего материала. Так, например, можно ожидать, что результатом ее разупорядочения будет смягчение локального фононного спектра и, соответственно, усиление взаимодействия носителей тока с колебаниями решетки в данной области. Наша задача заключалась в том, чтобы, во-первых, предложить удобный для детальных исследований материал, поверхность которого (в отличие от объема) представляла бы собой существенно неупорядоченную структуру, и, во-вторых, проанализировать имеющиеся и

получить новые экспериментальные данные относительно силы электрон-фононного взаимодействия в объеме и на поверхности таких образцов. Что касается экспериментальных методик, то недавно [101] было установлено, что проверить предположение о формировании на поверхности проводника сильно неупорядоченного (аморфного) состояния можно путем исследования динамической неоднородности, которая является одним из основных свойств, отличающих неупорядоченные твердотельные системы от кристаллических [102,103]. Она проявляется, в частности, в том, что их релаксация к равновесному состоянию после воздействия внешнего возмущения в значительной мере определяется предысторией системы [104] (этот эффект наблюдался, например, в неупорядоченной вихревой системе в сверхпроводниках 2-го рода [105]). Качественное объяснение эффекта заключается в том, что, в целом, энергия конечной разупорядоченной системы имеет множество локальных минимумов, которые она проходит на пути к глобальному минимуму. Они соответствуют различным метастабильным конфигурациям, уход из которых и переход к следующему локальному энергетическому минимуму связан с преодолением энергетического барьера, высота которого U определяет время пребывания в данном метастабильном состоянии [106]. Динамическая неоднородность системы является следствием специфического разброса времен релаксации $P(\lambda) \sim 1/\lambda$, который характерен для большого числа различных физических объектов – электронных, спиновых стекол, гранулированных структур и пр. [106]. В случае классической динамики его происхождение связано с экспоненциальной зависимостью λ от U для термического возбуждения $\lambda \sim \exp(-U/k_B T)$ и практически однородным разбросом барьерных высот U в пространстве и времени $P(U) = 1/(U_{\max} - U_{\min})$, где U_{\max} и U_{\min} задают область изменения параметра U , которая, во всяком случае, существенно превосходит величину $k_B T$ [104]. Доказать наличие сильно разупорядоченного состояния в непосредственной окрестности поверхности исследуемого материала, где предполагается рост электрон-фононного взаимодействия, можно, анализируя нелинейную динамику соответствующих физических характеристик. Для этой цели были использованы кольцевые токи в узком приповерхностном слое сверхпроводника шириной порядка длины когерентности $\xi(T)$ в магнитных полях выше третьего критического $H_{c3}(T)$.

3.2. Туннельные характеристики сверхпроводников с подавленным на поверхности параметром порядка

Рассмотрим вначале обычный сверхпроводник s -типа, вблизи поверхности которого имеется неупорядоченный нормальный слой, и выясним, каким образом процессы упругого рассеяния электронов в этом слое влияют на туннельные характеристики (как указано выше, они будут учитываться путем введения дополнительного барьера на N/S границе). Проанализируем изменение дифференциальной проводимости M-I-N/S переходов в окрестности напряжений, соответствующих критическим точкам ван Хофа ω_c в спектре колебаний кристаллической решетки сверхпроводящего электрода. Как показано в работе [107], в собственно-энергетической части S-металла со щелью Δ_s вблизи напряжений $V_k = (\omega_c + \Delta_s)/e$ возникают нелинейные добавки, которые приводят к аномальному поведению туннельной проводимости M-I-S перехода $G_S(V) = G_0 \operatorname{Re} \left\{ (eV) / \sqrt{(eV)^2 - \Delta^2(\omega = eV)} \right\}$, где $\Delta(\omega)$ - комплексный параметр энергетической щели. Воспользуемся далее неравенством $\omega \gg |\Delta(\omega)|$, справедливым при энергиях $\omega \sim \omega_k$, и получим, что

$$\frac{\delta G_{\text{MIS}}(V)}{G_0} = \frac{\operatorname{Re} \Delta_s^{e1}(\omega_k) \operatorname{Re} \delta \Delta_s^{e1}(eV) - \operatorname{Im} \Delta_s^{e1}(\omega_k) \operatorname{Im} \delta \Delta_s^{e1}(eV)}{\omega_k^2}, \quad (3.1)$$

$\delta \Delta_s^{e1}(\varepsilon)$ описывает изменение комплексного параметра энергетической щели $\Delta(\omega)$ S-металла в окрестности $\omega = \omega_k$.

Если две пленки N/S контакта разделены потенциальным барьером, вероятность прохождения которого значительно меньше единицы, тогда влияние сверхпроводящего слоя на нормальный можно рассматривать, используя самосогласованную теорию возмущений Макмиллана [108]. При этом собственно-энергетическая часть электронных возбуждений в приповерхностном N-слое $\hat{\Sigma}_N(\omega)$ определяется выражением

$$\hat{\Sigma}_N(\omega) = [Z_N(\omega) - 1] \omega \hat{I} + \varphi_N(\omega) \hat{\tau}_1 = \hat{\Sigma}_N^{e1}(\omega) + T^2 \sum_n \hat{G}_{S_n}(\omega). \quad (3.2)$$

Здесь $Z_N(\omega)$ — функция перенормировки; $\varphi_N(\omega)$ описывает куперовское спаривание в нормальном слое, приведенном в контакт со сверхпроводником; \hat{I} и $\hat{\tau}_1$ — единичная и одна из матриц Паули;

T — туннельный матричный элемент, описывающий перенос квазичастиц из одной обкладки N/S -контакта в другую;

$\hat{\Sigma}_N^{el}(\omega)$ — вклад электрон-фононного и электрон-электронного взаимодействий, определяемый стандартными уравнениями Элиашберга [4];

$\hat{G}_{S_n}(\omega)$ — матричная функция Грина электрона в сверхпроводящей пленке, суммирование ведется по всем состояниям в S -слое с той же энергией. Вводя параметр щели $\Delta(\omega) = \varphi(\omega)/Z(\omega)$, из (3.2) находим связь между $\Delta_N(\omega)$ и $\Delta_S(\omega)$

$$\Delta_N(\omega) = i\Gamma\Delta_S(\omega) / \left[Z_N(\omega)\sqrt{\omega^2 - \Delta_S^2(\omega)} + i\Gamma \right], \quad (3.3)$$

где $\Gamma = |T|^2 A d_S n_S$ (обычно параметр Γ мал по сравнению с фононными энергиями ω_c [3]); A , d_S и n_S - площадь, толщина и плотность электронных состояний на поверхности Ферми S -слоя, соответственно; сверхпроводящие корреляции в изолированной N -пленке считаем ничтожно малыми по сравнению со сверхпроводником, т.е. $\varphi_N^{el}(\omega) \equiv 0$.

С помощью (3.3) получим следующее выражение для аномального вклада в дифференциальную проводимость $M-I-N/S$ перехода [3]

$$\frac{\delta G_{MIN/S}(V)}{G_0} = - \frac{\text{Re} h_N(\omega_k) \text{Re} \delta \Delta_S^{el}(eV) - \text{Im} h_N(\omega_k) \text{Im} \delta \Delta_S^{el}(eV)}{\omega_k^2}, \quad (3.4)$$

где $h_N(\omega) = \Gamma^2 \Delta_S(\omega) / [Z_N(\omega)\omega + i\Gamma]^2$, напряжение V предполагается близким к величине ω_k/e . Из полученных формул следует, что производные $dG(V)/dV$ в обоих случаях ведут себя нелинейным образом (логарифмически расходятся при $eV = \omega_k$ [107]), однако знаки соответствующих особенностей в (3.1) и (3.4) противоположны. Значит, та часть кривой для $M-I-N/S$ перехода, которая отвечает фононам сверхпроводника, является «перевернутой» по отношению к своему «привычному» виду, что и было обнаружено экспериментально в работе [109].

Таким образом, характер отражения фононного спектра сверхпроводника s -типа в его туннельных характеристиках может

служить хорошим экспериментальным критерием наличия деградированного слоя на его поверхности.

Перейдем к сверхпроводнику d -типа (для определенности, купрату) с поверхностью, покрытой тончайшим нормальным слоем, диффузно рассеивающим туннелирующие электроны. Наиболее существенным в этом случае будет эффект подавления когерентного пика вблизи $V=0$ при туннелировании в направлении (110) ab -плоскости, который является следствием интерференции квазичастиц, принадлежащих к участкам ферми-поверхности с разными знаками параметра порядка.

Для того, чтобы рассчитать соответствующие кривые, в работе [110] мы предложили объединить основанный на теории рассеяния подход к электронному транспорту в многослойных гетероструктурах [6] с расчетами [111] коэффициентов андреевского отражения от сверхпроводника d -типа со сверхтонким диффузно-рассеивающим нормальным слоем на его поверхности. Авторы последней работы вычислили зависимость от углов коэффициентов $a(\theta) = ir^{hc}(\theta)$ и $b(\theta) = ir^{eh}(\theta)$. Параметром p , контролирующим степень диффузного рассеяния на поверхности d -волнового сверхпроводника, было отношение толщины нормального приповерхностного слоя d к упругой длине свободного пробега l : если $d \ll l$, то влияние нормального слоя будет ничтожным, если же $d \gg l$, тогда эффект, связанный с угловой зависимостью параметра порядка $\Delta(\theta)$ в d -волновом сверхпроводнике, полностью исчезает.

Следует подчеркнуть, что предложенный нами подход, хотя и не является полностью самосогласованным, однако позволяет получать достоверные результаты для любой сложной гетероструктуры, в которой одна из обкладок – это сверхпроводник d -типа.

На рис. 3.1 приведены результаты численных расчетов для $N-I_1-N-I_2-S$ гетероструктуры с барьерами высокой прозрачности. Обратим внимание на то, что рост параметра p ведет к подавлению пика при $V=0$, хотя андреевское связанное состояние при конечном напряжении наблюдается и при достаточно больших толщинах l .

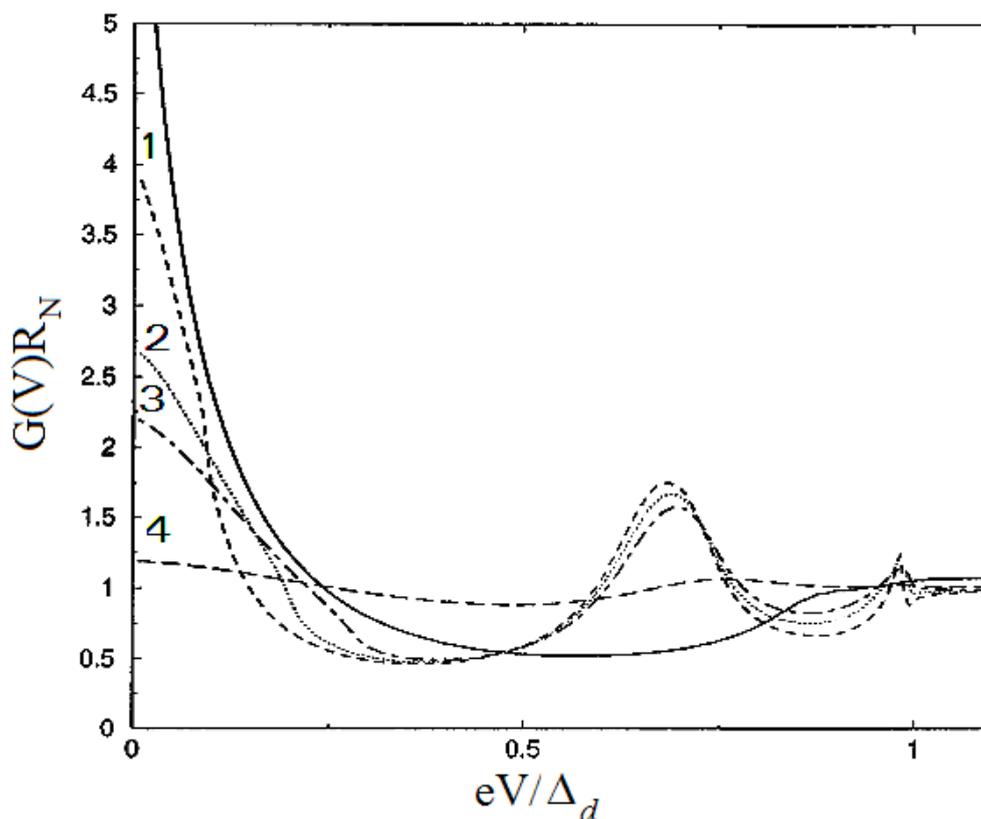


Рис. 3.1. Нормированная дифференциальная проводимость N-I₁-N-I₂-S структуры с разбросом толщин нормальной прослойки от $d_N = 0.15\xi_0$ до $0.45\xi_0$; температура $T = 0$, прозрачности барьеров $D_1 = 0.2$ и $D_2 = 0.5$, параметр p равен 0.01, 0.05, 0.1 и 0.75 (кривые 1, 2, 3 и 4). Сплошная линия соответствует отсутствию диффузного рассеяния на поверхности S-слоя.

3.3. Усиление электрон-фононной связи на поверхности додекаборида циркония

Еще до открытия высокотемпературной сверхпроводимости было известно, что для сложных оксидов переходных металлов, к которым относятся купраты, характерна атомная нестехиометрия, которая существенно влияет на все структурно-чувствительные свойства. Это связано с тем, что стехиометрию в катионных подрешетках удается задавать и контролировать (правда, не всегда с необходимой точностью) на стадиях твердофазного синтеза, в то время как кислородная стехиометрия определяется обычно внешними термодинамическими условиями синтеза и последующей термообработки материала (температурой и давлением кислорода в газе). При этом взаимосвязь T , P и состава оксида зачастую неизвестна и не контролируется должным образом, что и приводит к невоспроизводимости структурно-чувствительных

свойств [112]. Более того, эти материалы, вообще говоря, механически нестабильны, сильно разупорядочены и демонстрируют фазовую сепарацию наноразмерных масштабов. Поэтому для описания свойств керамических сверхпроводников с высокой T_c Филлипс [112] предложил перколяционную модель с самоорганизацией, которая принимает во внимание наличие в керамических купратах сетки проводящих путей. При этом он сохранил основное предположение теории БКШ о формировании куперовских пар за счет электрон-фононного взаимодействия, но отказался от континуального подхода к электронному транспорту, полагая, что тот осуществляется только вдоль определенных перколяционных путей. Хотя такой сценарий вряд ли можно считать универсальным, он, несомненно, может быть справедливым для механически нестабильных систем. По-видимому, именно такой механизм увеличения сверхпроводящих параметров реализуется на практике при напылении металлической пленки на холодную подложку, в результате чего она кристаллизуется в аморфном состоянии (известные примеры – алюминий и вольфрам). Еще более привлекательной (с фундаментальной и прикладной точек зрения) представляется идея создания системы, в которой нестабильность возникает на поверхности образца при сохранении внутри него кристаллического порядка. Для этого необходимо, во-первых, иметь такой металл, который обладал бы в объеме высокой кристаллической симметрией и был стойким к механическим, термическим и химическим воздействиям. В этом случае предсказанная Филлипсом неупорядоченная структура может образоваться только на поверхности монокристалла [113]. Вторым условием является его механическая нестабильность при комнатной температуре и ниже, которая и должна обеспечить появление в приповерхностной области сложной самоорганизующейся системы перколяционных путей.

Наиболее приемлемыми для решения первой задачи были бы материалы, которые относятся к особому классу проводников - «ковалентным металлам». Отличительной особенностью последних является наличие в металлическом состоянии прочных ковалентных связей между атомами, благодаря чему они обладают чрезвычайно высокой механической прочностью по сравнению с традиционными проводниками. В качестве примера можно привести допированные бором алмаз, кремний и карбид кремния (критические температуры сверхпроводящего перехода $T_c = 10; 0,35$ и $1,4$ К, соответственно), клатраты $(\text{Na,Ba})_x\text{Si}_{46}$ с $T_c \approx 8$ К, допированные щелочными металлами фуллерены с $T_c \approx 20$ К, а также графитоподобные слоистые соединения CaC_6 и

YbC_6 с $T_c \approx 11$ К (см. обзор [114]). Помимо ковалентного межатомного взаимодействия, общим для всех перечисленных материалов является наличие хотя бы одного легкого элемента (в основном, бор и углерод). Мы выбрали в качестве объекта исследований додекаборид циркония ZrB_{12} с критической температурой $T_c \cong 6$ К, интенсивное изучение которого началось менее 10 лет тому назад, после того, как в Институте проблем материаловедения НАНУ в группе Ю.Б. Падерно были впервые в мире синтезированы большие высококачественные монокристаллы данного соединения [115]. Использование ZrB_{12} в качестве модельного объекта позволяет решить и вторую задачу о механической неустойчивости данного соединения при низких температурах. Действительно, как следует из его фазовой диаграммы, этот материал стабилен только в узком температурном интервале выше 2000 К [116]. Хотя этот состав может быть сохранен вплоть до комнатной температуры [115,117], он будет находиться при этом в метастабильном состоянии, что согласно [113], способствует возникновению на его поверхности сложной перколяционной структуры. Чтобы продемонстрировать уникальность додекаборида циркония ZrB_{12} , одновременно с ним исследовались и монокристаллы гексаборида иттрия YB_6 , который, на первый взгляд, должны были обладать сходными свойствами из-за подобия кристаллической структуры, химической связи и примерно той же $T_c = 6 - 7$ К. В обоих случаях базовыми структурными элементами являются устойчивые кластеры атомов бора. В гексабориде иттрия они образуют простую CsCl решетку (Y занимает позиции Cs, а кластеры B_6 - Cl). Структуру ZrB_{12} с элементарной ячейкой из 52 атомов можно формально представить как простую структуру типа NaCl, где атомы Zr занимают позиции натрия, а икосаэдры B_{12} центрированы на позициях хлора [116]. Единственным существенным отличием является тот факт, что YB_6 термодинамически стабилен в широкой области температур от очень высоких до комнатных [118], и, значит, будет вести себя и в объеме, и на поверхности стандартным образом. Последующие эксперименты подтвердили это предположение.

Для того, чтобы продемонстрировать принадлежность ZrB_{12} к классу ковалентных металлов, нами были выполнены численные расчеты его электронной структуры с помощью неэмпирического метода линейаризованных присоединенных плоских волн, который был реализован в программе Wien2k [119]. Он заключается в решении известных уравнений Кона-Шема [120] для электронной плотности основного состояния. В целом, использованный нами подход основан на теории функционала электронной плотности и приближении

локальной спиновой плотности, когда элементарная ячейка разделяется на неперекрывающиеся атомные сферы с атомно-подобными волновыми функциями, и промежуточную область, в которой используется разложение плоской волны. Решение уравнений Кона-Шема разлагается в ряд в этом комбинированном базисе, коэффициенты которого определяются с помощью вариационного принципа Рэля-Ритца. При этом для обменно-корреляционного потенциала нами использовалось обобщенное градиентное приближение в виде, предложенном в работе [121]. Найденная с помощью программы Wien2k зонная структура додекаборида циркония сравнивались с соответствующими данными, полученными для ZrB_{12} Шеином и Ивановским [122], которые использовали скалярно-релятивистский самосогласованный полно-потенциальный метод линейных muffin-tin орбиталей с тем же приближением для обменно-корреляционных эффектов, что и у нас.

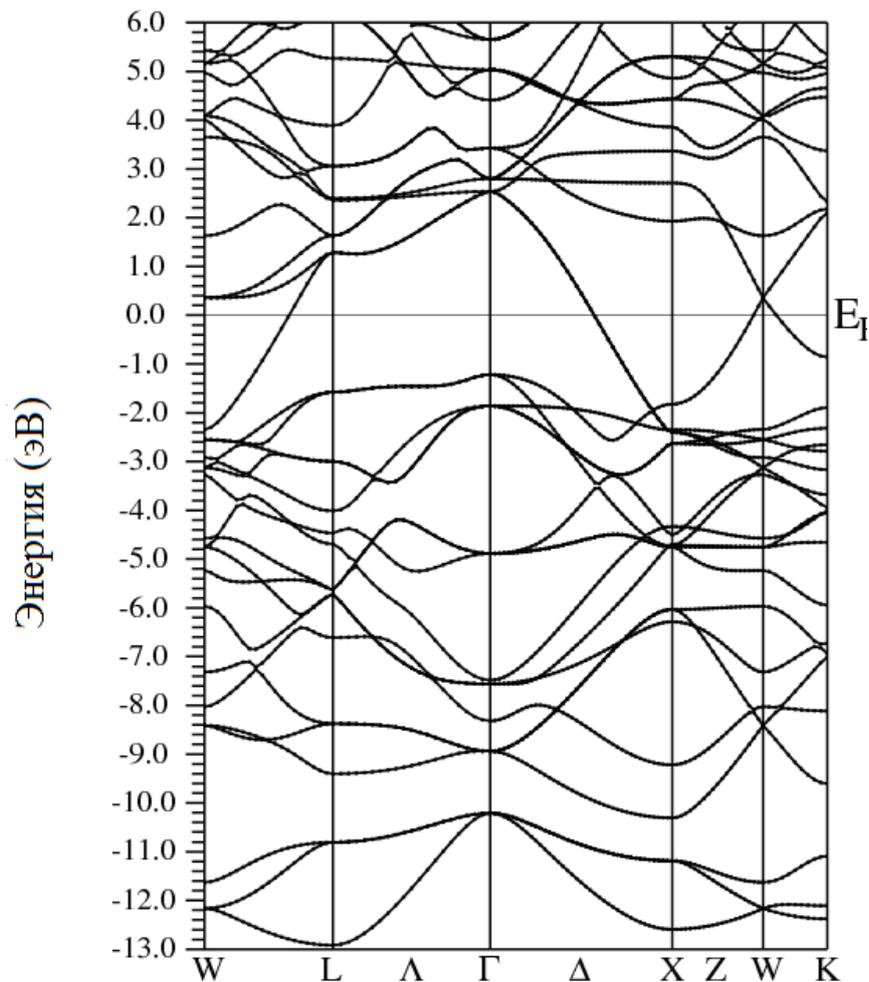


Рис. 3.2. Зонная структура додекаборида циркония, рассчитанная с помощью неэмпирического метода линеаризованных присоединенных плоских волн [123].

Сопоставление данных разных квантово-механических вычислительных методов с принципиально иными подходами к выбору базисных волновых функций представляется важным для установления достоверности получаемых результатов. Несмотря на принципиальные отличия методов, рассчитанная нами зонная структура ZrB_{12} [123] (рис. 3.2), в целом, подобна результатам работы [122]. Следует подчеркнуть, что в обоих случаях уровень Ферми находится в зоне проводимости, и в его непосредственной окрестности энергетические зоны подобны зонам в модели свободных электронов. Именно эта область энергий определяет основные сверхпроводящие характеристики металла в объеме, которые в случае ZrB_{12} (как было установлено в работе [124]) полностью соответствуют стандартным результатам теории БКШ.

На рис. 3.3 показана полная плотность электронных состояний для ZrB_{12} , которая также хорошо согласуется с результатами работы [122]. Так, например, полная плотность состояний на уровне Ферми согласно [122] равна примерно $1,7/(eV \cdot \text{unit cell})$, в то время как найденное нами значение – около $1,4/(eV \cdot \text{unit cell})$. Такое совпадение демонстрирует достоверность полученных данных.

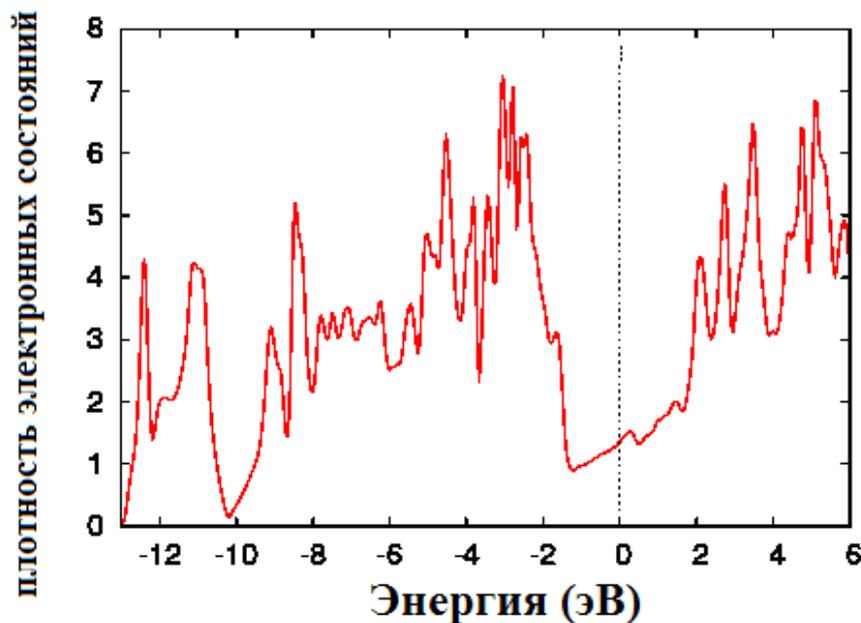


Рис. 3.3. Полная плотность электронных состояний в додекабориде циркония [123].

Рассчитанные в [123] парциальные плотности состояний для подрешеток бора и циркония указывают на то, что электронные состояния на уровне Ферми ZrB_{12} , в основном, сформированы $2p$ орбиталями атомов бора и $4d$ орбиталями атомов циркония с малой степенью гибридизации, что согласуется с предположением о ковалентном характере связей В-В (в отличие от связей Zr-

В) и указывает на то, что додекаборид циркония, действительно, относится к классу ковалентных металлов.

Наиболее убедительным доказательством последнего являются карты пространственного распределения электронного заряда в плоскостях (001), приведенные на рис. 3.4 и 3.5 (эффективные заряды Zr и В рассчитывались для соответствующих ячеек Вигнера-Зейтца). Первая из них, показанная на рис. 3.4, отвечает плоскости (001) с пятью Zr и восемью В ионами.

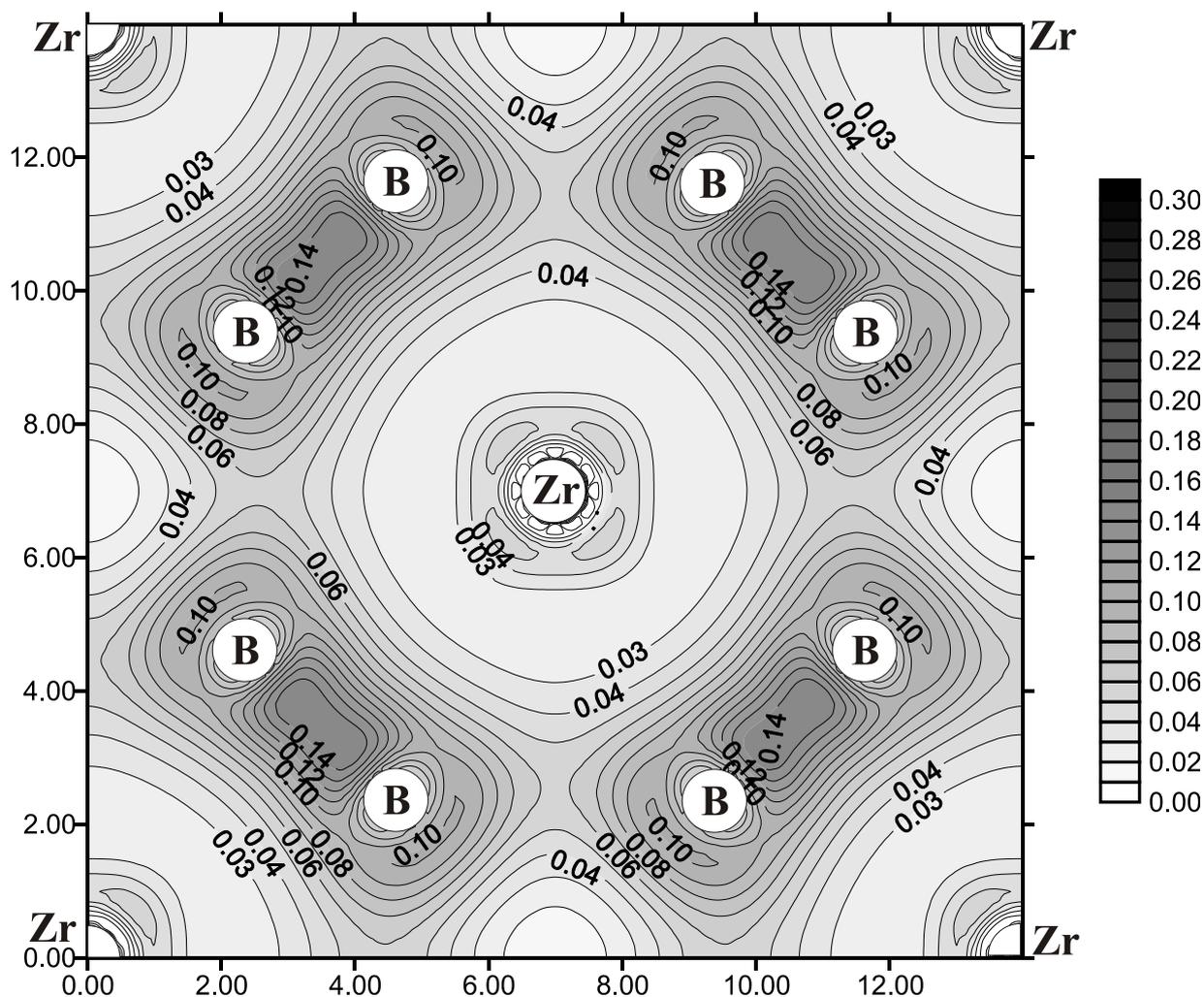


Рис. 3.4. Распределение электронной плотности в плоскости (001), проходящей через пять атомов Zr и восемь атомов В. Здесь и на рис. 3.5 расстояния даны в атомных единицах, а плотность заряда - в $e/(a.u.)^3$ [123].

Вторая карта (рис. 3.5) демонстрирует распределение электронной плотности в параллельной плоскости, которая сдвинута вдоль оси z и полностью характеризует подрешетку бора, поскольку содержит только атомы В.

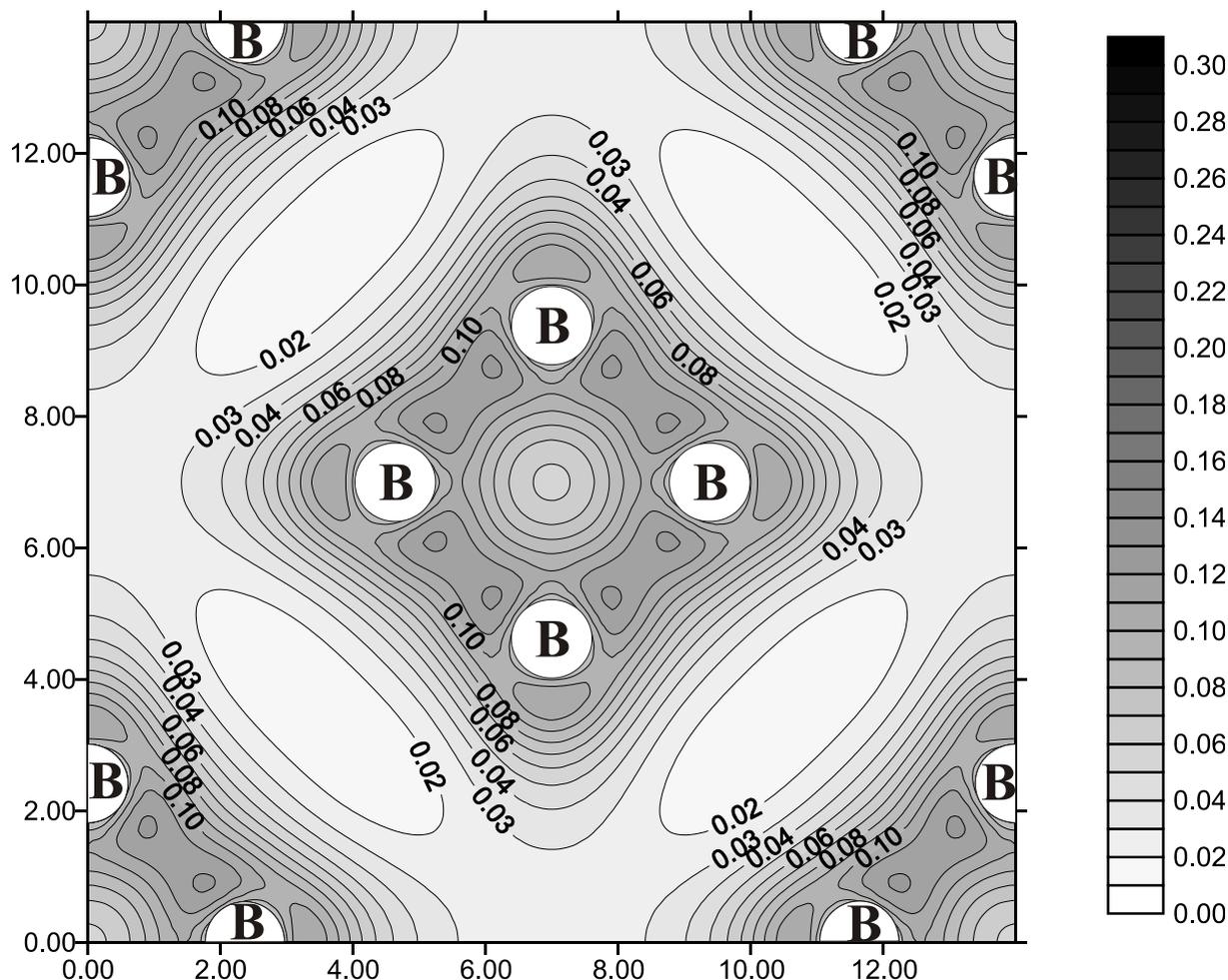


Рис. 3.5. Распределение электронной плотности в плоскости (001), проходящей через шестнадцать атомов В [123].

Распределение заряда $\rho(\mathbf{r})$ наглядно демонстрирует тот факт, что на В-В ковалентную связь между ближайшими внутри- и межкластерными атомами приходится значительная часть заряда, в то время как и в центре икосаэдров B_{12} , и в непосредственной окрестности атомов циркония локальный заряд падает до ничтожно малых величин. Различный характер химических связей в подрешетках Zr и В и между ними подтверждает высказанную в работе [125] идею об абсолютно разных вкладах в фоннный спектр ZrB_{12} – квази-дебаевского от подрешетки бора и колебаний ионов Zr с частотой, которая очень слабо зависит от волнового вектора (приближение Эйнштейна). В то же время, следует отнестись с осторожностью к предположению авторов [125] о том, что сверхпроводящие свойства ZrB_{12} определяются, в основном, этими низкочастотными колебаниями ионов Zr, поскольку данные рис. 3.4 и 3.5

указывают на то, что основной электронный транспорт осуществляется внутри подрешетки бора.

Высокое качество монокристаллов ZrB_{12} и YB_6 , выращенных в ИПМ НАНУ [115], позволило провести комплексные исследования этих материалов и сравнить их объемные и приповерхностные свойства. Первые эксперименты были выполнены нами в 2004 году [124] и включали в себя две методики: туннельную спектроскопию в сверхпроводящем состоянии, которая позволила определить значение параметра порядка на поверхности образца, и измерения с помощью СКВИД-магнетометра зависимости намагниченности образца от внешнего магнитного поля при температурах выше 4,2 К. Туннельные измерения показали, что на поверхности додекаборид циркония – сильно-связанный сверхпроводник с отношением $2\Delta_0/k_B T_c$, равным 4.75, существенно превосходящим величину 3,52, которая следует из теории БКШ, основанной на предположении о слабой электрон-фононной связи [126]. В то же время магнитные измерения, которые дают информацию об объемных свойствах сверхпроводника, оказались в полном согласии с выводами теории БКШ. Для того, чтобы объяснить это противоречие, в работе [124] было выдвинуто предположение о том, что электрон-фононная связь на поверхности монокристаллов ZrB_{12} сильнее, чем в объеме. Еще одно подтверждение этому было получено в работе [127], где нами исследовалась температурная зависимость глубины проникновения магнитного поля $\lambda(T)$ в сверхпроводящий ZrB_{12} . Для того, чтобы увеличить поверхностный вклад в магнитную восприимчивость, монокристалл размалывался, и полученная смесь мелких гранул просеивалась через сито с отверстиями размером 10 микрон. С помощью сканирующего электронного микроскопа было определено распределение гранул по размерам, которое использовалось для расчета теоретической зависимости намагниченности образца от температуры. Сравнение расчетной и измеренной $\lambda(T)$ позволило определить значение энергетической щели $\Delta_0 = \Delta(T=0)$, а, значит, вычислить отношение $2\Delta_0/k_B T_c$, которое оказалось равным 4.77. Подгонка под эмпирическую зависимость $\lambda^{-2}(T)/\lambda^{-2}(0) = 1 - (T/T_c)^n$ дала значение $n = 3.65$, которое соответствовало сильно-связанным сверхпроводникам, где показатель степени n близок к четырем [128]. Помимо указанных двух работ, в других группах монокристаллы додекаборида циркония изучались методом контактной спектроскопии [129], были определены его термодинамические характеристики

[125] и значения низкотемпературной намагниченности [120]. В итоге, полностью подтвердилась наша гипотеза о том, что ZrB_{12} – это первый известный металл с усилением электрон-фононного взаимодействия в приповерхностной области.

Столь же детальные исследования были выполнены и для монокристаллов гексаборида иттрия. Были определены его термодинамические характеристики [130], намагниченность [130,131] и туннельные спектры [131]. Кроме того, имелись измеренные еще в 80-х годах прошлого века туннельные характеристики поликристаллического YB_6 [132,133]. Оказалось, что YB_6 является полной противоположностью ZrB_{12} и представляет собой стандартный металл с подавленным на поверхности сверхпроводящим параметром порядка, который хорошо описывается теорией БКШ. Все результаты, полученные для этих двух исследованных материалов, сведены вместе в таблице 3.1 [123].

На наш взгляд, данные табл. 3.1 убедительно свидетельствуют о том, что объемные свойства додекаборида циркония находятся в хорошем согласии с теорией БКШ, в то время как его поверхностные характеристики могут быть поняты только в рамках сильно-связанной теории [3]. Напротив, гексаборид иттрия и в объеме, и на поверхности – это сверхпроводник с промежуточной силой электрон-фононной связи.

Таблица 3.1.

Объемные и поверхностные характеристики сверхпроводящих боридов ZrB_{12} и YB_6 .

Параметр	Объемная (о) или поверхностная (п) характеристика	ZrB_{12}	YB_6	БКШ теория
скачок теплоемкости при T_c^a	о	1.66 [120]	2.02 [130]	1.43
$1+\lambda_{e-ph}$ (из γ_n) ^b	о	1.18– 1.19 [120]	1.86–2.14 [130]	≥ 1.00
$D(t)$, температурная зависимость H_c^b	о	около нуля [124]	как у сильно- связанных сверх- проводников [130]	около нуля [134]

$2\Delta_0/k_B T_c$ (из формулы Токсена [135]) ^Г	о	3.4	4.0	3.52
$2\Delta_0/k_B T_c$ (данные туннельной спектроскопии)	п	4.75 [124]	3.59 [131] 3.96 [132] 4.02 [133]	3.52
λ_{e-ph} (восстановлена из туннельных данных) ^Д	п	-	0.9 [133]	≥ 0
$2\Delta_0/k_B T_c$ (данные контактной спектроскопии)	п	4.8 [129]	-	3.52
$2\Delta_0/k_B T_c$ (измерения глубины проникновения магнитного поля)	п	4.77 [127]	-	3.52

^а $\Delta C/\gamma_n T_c$, скачок теплоемкости; γ_n , коэффициент при линейном слагаемом в температурной зависимости электронной теплоемкости при $T \rightarrow 0$, измеренной в нормальном состоянии;

^б λ_{e-ph} , константа электрон-фононной связи, найденная из γ_n ;

^в функция $D(t)=h-(1-t^2)$ – хороший индикатор силы электрон-фононного взаимодействия [134], H_c , термодинамическое критическое магнитное поле, $h=H_c(T)/H_c(0)$, $t=T/T_c$;

^Г $2\Delta_0/k_B T_c$, - наилучший индикатор силы электрон-фононного взаимодействия [134], эмпирическая формула Токсена $\frac{2\Delta_0}{T_c} = -\frac{2T_c}{H_c(0)} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}$ [135], данные по намагниченности взяты из работ [124] для ZrB_{12} и [131] для YB_6 .

^Д λ_{e-ph} , константа электрон-фононной связи, восстановленная из туннельной плотности состояний сверхпроводника методом Макмиллана-Роуэлла [4].

3.4. Экспериментальная проверка

Еще одна экспериментальная проверка гипотезы о сильной наноразмерной разупорядоченности на поверхности додекаборида циркония ставила своей целью доказательство наличия в этой области медленных и пространственно

неоднородных динамических явлений [102]. Перевод сверхпроводника в состояние поверхностной сверхпроводимости в магнитных полях, превышающих второе критическое H_{c2} , позволяет, в принципе, отделить динамику поверхностных процессов от объемных, поскольку в этом случае незатухающие токи протекают лишь в очень узком пояске вблизи поверхности сверхпроводника. Соответствующие эксперименты на монокристаллах додекаборида циркония были выполнены в работе [136], где измерялась магнитная восприимчивость на переменном токе, а их физическая интерпретация была дана в работе [131]. Дополнительное переменное магнитное поле небольшой амплитуды и частоты возмущало исходное метастабильное состояние, а зависимость от частоты магнитной восприимчивости $\chi(\omega)$ позволяла выяснить характер распределения времен релаксации приповерхностных токов.

При температурах измерений около 4.5 К основным процессом релаксации могло быть только квантовое туннелирование сквозь квазиклассические потенциальные барьеры, отделяющие траектории, по которым протекают приповерхностные незатухающие токи, друг от друга. Тепловая активация могла играть существенную роль только для очень низких барьеров. Распределение прозрачностей барьеров имеет вид $P(D) \sim 1/D$, и, значит, спектральная плотность флуктуаций приповерхностного тока $S(\omega)$ должна быть обратно пропорциональна угловой частоте ω . Подаваемая на образец частота переменного магнитного поля в эксперименте [136] менялась от нескольких герц до одного килогерца, при этом выполнялось неравенство $\hbar\omega \ll k_B T$. Тогда, в соответствии с флуктуационно-диссипационной теоремой [137, § 124], имеем

$$S(\omega) = \frac{2k_B T}{\omega} \chi''(\omega), \quad (3.5)$$

где $\chi''(\omega)$ - мнимая часть магнитной восприимчивости. Таким образом, если мы, действительно, имеем дело с неупорядоченной системой приповерхностных токов, тогда мнимая часть восприимчивости должна очень слабо зависеть от частоты в интервале от 1 до 10^3 Гц, а ее реальная часть, в соответствии с соотношением Крамерса-Кронига, быть функцией $\ln \omega$. Этот результат и наблюдался в эксперименте [136], указывая, тем самым, на справедливость предположения о наличии на поверхности монокристалла ZrB_{12} наноразмерной перколяционной сетки.

В заключение отметим, что додекаборид циркония может найти применение в качестве материала для изготовления сверхпроводящих микрорезонаторов, поскольку обладает улучшенными приповерхностными характеристиками, достаточно высоким сопротивлением в нормальном состоянии, хорошей механической прочностью и высокой стойкостью к химическим воздействиям (ср. со свойствами пленок нитрида титана, используемыми для той же цели [138]).

3.5. Заключение.

В данной главе исследовано теоретически влияние приповерхностной деградации сверхпроводника на форму его туннельных характеристик. Показано, что характер отражения фононного спектра сверхпроводника s -типа в дифференциальной проводимости может служить хорошим экспериментальным критерием деградации его поверхности. Результаты численных расчетов для сверхпроводника d -типа показали, что наличие у него диффузно рассеивающей поверхности приводит к подавлению когерентного пика в дифференциальной проводимости при нулевом напряжении, хотя андреевское связанное состояние при конечном напряжении смещения наблюдается и при достаточно больших толщинах нормального поверхностного слоя.

Нами предложен и на примере додекаборида циркония реализован экспериментально метод получения сверхпроводящих материалов с улучшенными приповерхностными характеристиками, основанный на использовании механической нестабильности данного соединения при комнатной температуре и ниже, в результате чего в его приповерхностной области возникает сложная самоорганизующаяся система перколяционных путей.

С помощью неэмпирического метода линеаризованных присоединенных плоских волн рассчитаны зонная структура, полная и парциальные плотности электронных состояний, а также распределение электронной плотности в додекабориде циркония. Установлено, что электронные состояния на уровне Ферми, в основном, сформированы $2p$ орбиталями атомов бора и $4d$ орбиталями атомов циркония с малой степенью гибридизации. Показано, что ZrB_{12} принадлежит к классу частично ковалентных соединений переходных металлов с легкими элементами, где ближайшие внутри- и межкластерные

атомы бора образуют строго направленные ковалентные связи, благодаря чему обеспечивается высокая механическая прочность материала.

Сравнительный анализ монокристаллов додекаборида циркония (неустойчив при комнатной температуре) и гексаборида иттрия YB_6 (устойчив при комнатной температуре) убедительно свидетельствует о том, что объемные свойства ZrB_{12} находятся в хорошем согласии с теорией БКШ, в то время как его поверхностные характеристики могут быть поняты только в рамках сильно-связанной теории сверхпроводимости. Напротив, YB_6 и в объеме, и на поверхности представляет собой сверхпроводник с промежуточной силой электрон-фононной связи.

Перевод додекаборида циркония в состояние поверхностной сверхпроводимости в магнитных полях, превышающих второе критическое, позволил отделить динамику поверхностных процессов от объемных. Обнаружено, что мнимая часть магнитной восприимчивости ZrB_{12} очень слабо зависит от частоты в интервале от 1 до 10^3 Гц. Показано теоретически, что этот результат является следствием возникновения на поверхности монокристаллов додекаборида циркония разупорядоченной системы квазиклассических потенциальных барьеров, отделяющих друг от друга перколяционные траектории, по которым протекают приповерхностные незатухающие токи.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.V. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, et al., *Nature*, **453** (2008) 80.
2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Изд. третье, Наука, Главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1974.
3. В.М. Свистунов, М.А. Белоголовский, *Туннельная спектроскопия квазичастичных возбуждений в металлах*, Наук. думка, Киев, 1986.
4. E.L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy, Second Edition*, Oxford University Press, New York, 2011.
5. G.E. Blonder, M. Tinkham, T.M. Klapwijk, *Phys. Rev. B.*, **25** (1982) 4515.
6. M. Belogolovskii, M. Grajcar, P. Kúš, et al., *Phys. Rev. B.*, **59** (1999) 9617.
7. K.M. Schep and G.E.W. Bauer, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 3015.
8. М.А. Белоголовский, И.В. Бойло, В.Е. Шатерник, *Успехи физики металлов*, **12** (2011) 157.
9. R. Landauer, *Philosophical Magazine*, **21** (1970) 863.
10. M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, et al., *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 6207.
11. M. Büttiker, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 2901.
12. Р. Фейнман, А. Хибс, *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, Мир, Москва, 1968.
13. J.R. Kirtley, *International Journal of Modern Physics B*, **4** (1990) 201.
14. D. Daghero, M. Tortello, G.A. Ummarino, et al., *Reports on Progress in Physics*, **74** (2011) 124509.
15. Ya.M. Blanter, M. Buttiker, *Physics Reports*, **336** (2000) 1.
16. М.Ю. Куприянов, К.К. Лихарев, *Успехи физических наук*, **160** (1990) 49.
17. S. Singh, M.R. Fitzsimmons, H. Jeen, et al., *Cond-mat.mtrl-sci*, 2012. (Preprint / arXiv:1201.4211v1 [cond-mat. mtrl-sci]).
18. S. Graser, P.J. Hirschfeld, T. Kopp, et al., *Nature Physics*, **6** (2010) 609.
19. N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979.
20. Göran Grimvall, *The Electron-Phonon Interaction in Metals*, North-Holland, New York, 1981 (Selected Topics in Solid State Physics; V. 16).
21. Y. Xu, D. Ephron, and M.R. Beasley, *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 2843.
22. G.J. la O', Y. Shao-Horn, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009) B816.
23. Rüdiger-A. Eichel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 368.

24. Dawn A. Bonnell, *Progress in Surface Science*, **57** (1998) 187.
25. Л.И. Глазман, К.А. Матвеев, *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*, **94** (1988) 332.
26. V.M. Svistunov, V.N. Leonova, M.A. Belogolovskii, et al., *Mod. Phys. Lett. B*, **22** (2008) 2811.
27. С.Р. Adams, J.W. Lynn, V.N. Smolyaninova, et al., *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 134414.
28. И.В. Бойло, М.А. Белоголовский, *Письма в Журнал технической физики*, **38** (2012) 76.
29. S.Yu. Larkin, I.V. Boylo, M.A. Belogolovskii, et al., 17th International Symposium. "Nanostructures: Physics and Technology", 22-26. 06.2009: Proceedings. - Minsk, Belarus, 2009. P. 272.
30. В.В. Пермяков, М.А. Москаленко, Ю.Ф. Ревенко и др., *Вісник Донецького університету, сер. А: Природничі науки*, **2** (2008) 197.
31. A. Plecenik, M. Grajcar, P. Seidel, et al., *Studies of High Temperature Superconductors*, ed. by A. Narlikar, Nova Science Publisher, New York, 1996.
32. L.F. Rybaltchenko, N.L. Bobrov, V.V. Fisun, et al., *European Physical Journal B*, **10** (1999) 475.
33. C. Acha, *Physica B: Condensed Matter*, **404** (2009) 2746.
34. A. Plecenik, M. Tomasek, T. Plecenik, et al., *Applied Surface Science*, **256** (2010) 5684.
35. C. Kügeler, J. Zhang, S. Hoffmann-Eifert, et al., *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **29** (2011) 01AD01.
36. В.М. Свистунов, М.А. Белоголовский, А.И. Хачатуров, *Успехи физических наук*, **163** (1993) 61.
37. K. Yamamoto, B.M. Lairson, J.C. Bravman, et al., *Journal of Applied Physics*, **69** (1991) 7189.
38. T. Plecenik, M. Tomášek, M. Belogolovskii, et al., *Journal of Applied Physics*, **111** (2012) 056106.
39. V.N. Krivoruchko, E.A. Koshina, *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 014521.
40. J. Fabian, S. Das Sarma, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **17** (1999) 1708.
41. E.I. Rashba, *Semiconductor Science and Technology*, **23** (2008) 114015.
42. T.M. Klapwijk, *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, **17** (2004) 593.

43. Э.М. Руденко, И.В. Короташ, Ю.В. Кудрявцев и др., Физика низких температур, **36** (2010) 234.
44. А.Г. Аронов, Письма в ЖЭТФ, **24** (1976) 37.
45. C.S. Owen, D.J. Scalapino, Physical Review Letters, **28** (1972) 1559.
46. J. Fabian, S. Das Sarma, Physical Review Letters, **83** (1999) 1211.
47. М.А. Леонтович, Введение в термодинамику. Статистическая физика, Наука, Москва, 1983.
48. Н.Н. Боголюбов, Избранные труды по статистической физике, изд. Московского университета, Москва, 1979.
49. В.М. Куни, Статистическая физика и термодинамика, Наука, Главная ред. физ.-мат. лит., Москва, 1984.
50. В.Г. Рау, Практический курс математики и общей теории статистики, Высшая школа, Москва, 2006.
51. Ю.И. Головин, Основы нанотехнологий, Машиностроение, Москва, 2012.
52. В.К. Воронов, А.В. Подоплелов, Р.З. Сагдеев, Физика на переломе тысячелетий: Физические основы нанотехнологий, Книжный дом «Либроком», Москва, 2011.
53. И.В. Мелихов, Физико-химическая эволюция твердого вещества, Бионом, Лаборатория знаний, Москва, 2012.
54. А. Г. Григорьянц, И. Н. Шиганов, А. И. Мисюров, Технологические процессы лазерной обработки, Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, 2006.
55. В.В. Климов, Наноплазмоника, Физмалит, Москва, 2009.
56. Л. Новотный, Б. Хехт, Основы нанооптики, Физмалит, Москва, 2009 (Пер. с англ./Под. ред. В.В. Самарцева).
57. А.Н. Жерихин, Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Серия: Современные проблемы лазерной физики, ВИНТИ, Москва, 1990.
58. Д.В. Абрамов, С.М. Аракелян, А.Ф. Галкин и др., Письма в ЖЭТФ, **84** (2006) 315.
59. С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук, УФН, **172** (2002) 301.
60. В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский, А.Г. Гнедовец и др., ФХОМ, **4** (2009) 39.
61. Guowei Yang, ed. Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials, Pan Stanford Publishing, 2012.
62. J.C. Miller, Laser Ablation: Principles and Applications, Springer-Verlag, Berlin, 1994 (Springer Series in Mater. Sci., V. 28).

63. А.А. Антипов, С.М. Аракелян, С.В.Кутровская, и др., Перспективные материалы, **10** (2011) 182.
64. Д.В. Абрамов, М.Н. Герке, А.О. Кучерик, и др., Квантовая электроника, **37** (2007) 1051.
65. А.А. Antipov, S.M. Arakelian, S.V. Kutrovskaya и др., Physics Procedia, **5** (2010) 221.
66. С.М. Аракелян, М.Н. Герке, С.В. Кутровская, и др., Перспективные материалы, **10** (2011) 175.
67. Д.В. Абрамов, С.М. Аракелян, С.А. Маков, и др., Письма в ЖТФ, **39** (2013) 14.
68. М.Н. Герке, С.В. Кутровская, А.О. Кучерик и др., Квантовая электроника, **37** (2008) 73.
69. Д.В. Абрамов, С.М. Аракелян, А.Ф. Галкин и др., Нано- и микросистемная техника, **4** (2007) 39.
70. Д.В. Абрамов, М.Н. Герке, А.О. Кучерик и др., Квантовая электроника, **37** (2007) 1051.
71. Е.В. Бармина, Э. Стратакис, К. Фотакис и др., Квантовая электроника, **40** (2010) 1012.
72. Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин, УФН, **1** (1996) 3.
73. В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин, Основы наноэлектроники, Логос, Москва, 2006.
74. А.А. Антипов, С.М. Аракелян, С.В. Кутровская и др., Российские нанотехнологии, **6** (2011) 64.
75. Э.И. Асиновский, А.В. Кириллин, А.В. Костановский, УФН, **172** (2002) 931.
76. Ю.В. Лозовик, А.М. Попов, УФН, **167** (1997) 151.
77. M. Skoge, A. Donev, F.H. Stillinger et al., Phys. Rev. E, **74** (2006) 041127.
78. В.А. Астапенко, С.М. Мовнин, Ю.Ю. Протасов, Фотоэлектроника, ч.2, Изд-во «Янус – К», Москва, 2011.
79. А.А. Антипов, С.М. Аракелян, С.В.Кутровская, и др., Перспективные материалы, **10** (2011) 200.
80. А.А. Антипов, С.М. Аракелян, С.В. Кутровская, и др., Нано- и микросистемная техника, **3** (2011) 4.
81. И.А. Квасников, Введение в теорию электропроводимости и сверхпроводимости, Книжный дом «Либроком», Москва, 2010.
82. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Конденсированные среды и межфазные границы, **10** (2008) 213.

83. Н.Ф. Уваров, Композиционные твердые электролиты, Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2008.
84. Б.Б. Страуман, Фазовые переходы на границах зерен, Наука, Москва, 2003.
85. С.М. Аракелян, Ю.С. Чилингарян, Нелинейная оптика жидких кристаллов, Наука, Главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1984.
86. В.И. Емельянов, Квантовая электроника, **6** (2008) 36.
87. В.И. Емельянов, С.В. Винценц, Г.С. Плотников, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **11** (2007) 55.
88. I.Yu. Chestnov, A.P. Alodjants, S.M. Arakelian et al., Phys. Rev. A, **85** (2012) 053648.
89. A.P. Alodjants, I.Yu. Chestnov, S.M. Arakelian, European Physical Journal Special Topics, **217** (2013) 177.
90. А.А. Антипов, С.М. Аракелян, В.И. Емельянов и др., Квантовая Электроника, **41** (2011) 735.
91. А.А. Антипов, С.М. Аракелян, В.И. Емельянов и др., Квантовая электроника, **41** (2011) 441.
92. R.L. Graham, G.B. Alers, T. Mountsier et al., Applied Physics Letters, **96** (2010) 042116.
93. J. Kröger, Reports on Progress in Physics, **69** (2006) 899.
94. W. Poirier, D. Mailly, M. Sanquer, Physical Review Letters, **79** (1997) 2105.
95. O. Bourgeois, A. Frydman, R.C. Dynes, Physical Review Letters, **88** (2002) 186403.
96. O. Yuli, I. Asulin, O. Millo et al., Physical Review Letters, **101** (2008) 057005.
97. M. Strongin, O.F. Kammerer, J.E. Crow et al., Physical Review Letters, **21** (1968) 1320.
98. Q.-Y. Wang, Z. Li, W.-H. Zhang et al., Chinese Physics Letters, **29** (2012) 037402.
99. T. Aste, R. Gramatica, T. Di Matteo, Physical Review E, **86** (2012) 036109.
100. J.C. Phillips, Physical Review B, **71** (2005) 184505.
101. L. Berthier, G. Biroli, Reviews of Modern Physics, **83** (2011) 587.
102. L. Berthier, Physics, **4** (2011) 42.
103. K. Trachenko, Journal of Physics: Condensed Matter, **23** (2011) 366003.
104. A. Amir, Y. Oreg, Y. Imry, Annual Review of Condensed Matter Physics, **2** (2011) 235.
105. X. Du, G. Li, E.Y. Andrei et al., Nature Physics, **3** (2007) 111.

106. J.P. Bouchaud, *Journal de Physique I France*, **2** (1992) 1705.
107. D.J. Scalapino, P.W. Anderson, *Physical Review*, **133** (1964) A921.
108. В.М. Свистунов, М.А. Белоголовский, *Физика низких температур*, **3** (1977) 869.
109. J.M. Rowell, W.L. McMillan, *Physical Review Letters*, **16** (1966) 453.
110. М. Belogolovskii, A. Golubov, M. Grajcar et al., *Physica C: Superconductivity*, **357-360** (2001) 1592.
111. А.А. Golubov, М.Ю. Курпrianov, *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, **69** (1999) 242.
112. J.C. Phillips, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **23** (2010) 1267.
113. J.C. Phillips, *Chemical Physics Letters*, **473** (2009) 274.
114. X. Blase, E. Bustarret, C. Chapelier et al., *Nature Materials*, **8** (2009) 375.
115. Yu.B. Paderno, A.B. Layshchenko, V.B. Filippov et al., IPMS NAS Ukraine. “Science for materials in the frontier of centuries: advantages and challenges”, 4-8. 11.2002: Conference proceedings. – Kiev, Ukraine, 2002. P. 34.
116. A. Leithe-Jasper, A. Sato, T. Tanaka, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, **217** (2002) 319.
117. H.M. Chen, F. Zheng, H.S. Liu et al., *Journal of Alloys and Compounds*, **468** (2009) 209.
118. S. Otani, M.M. Korsukova, T. Mitsuhashi et al., *Journal of Crystal Growth*, **217** (2000) 378.
119. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen et al., WIEN2K, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
120. Y. Wang, R. Lortz, Yu. Paderno et al., *Physical Review B*, **72** (2005) 024548.
121. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, **77** (1996) 3865.
122. И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский, *Физика твёрдого тела*, **45** (2003) 1364.
123. М.А. Белоголовский, В.Г. Бутько, А.П. Шаповалов и др., *Успехи физики металлов*, **11** (2010) 509.
124. M.I. Tsindlekht, G.I. Leviev, I. Asulin et al., *Physical Review B*, **69** (2004) 212508.
125. R. Lortz, Y. Wang, S. Abe et al., *Physical Review B*, **72** (2005) 024547.
126. J.P. Carbotte, T. Timusk, J. Hwang, *Reports on Progress in Physics*, **74** (2011) 066501.

- 127.R. Khasanov, D. Di Castro, M. Belogolovskii et al., *Physical Review B*, **72** (2005) 224509.
- 128.М. Тинкам, Введение в сверхпроводимость, Атомиздат, Москва, 1980.
- 129.D. Daghero, R.S. Gonnelli, G.A. Ummarino et al., *Superconductor Science and Technology*, **17** (2004) S250.
- 130.R. Lortz, Y.Wang, U. Tutsch et al., *Physical Review B*, **73** (2006) 024512.
- 131.M.I. Tsindlekht, V.M. Genkin, G.I. Leviev et al., *Physical Review B*, **78** (2008) 024522.
- 132.S. Kunii, T. Kasuya, K. Kadowaki et al., *Solid State Communications*, **52** (1984) 659.
- 133.R. Schneider, J. Geerk, H. Rietschel, *Europhysics Letters*, **4** (1987) 845.
- 134.J.P. Carbotte, *Reviews of Modern Physics*, **62** (1990) 1027.
- 135.A.M. Toxen, *Physical Review Letters*, **15** (1965) 462.
- 136.M.I. Tsindlekht, G.I. Leviev, V.M. Genkin et al., *Physical Review B*, **73** (2006) 104507.
- 137.Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика. Часть 1, Изд. третье, Наука, Главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1976.
- 138.H.G. Leduc, B. Bumble, P.K. Day et al., *Applied Physics Letters*, **97** (2010) 102509.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	1
1 ЗАРЯДОВЫЕ И СПИНОВЫЕ ТОКИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ.....	3
1.1. Упругие и неупругие туннельные процессы в дефектных оксидных слоях.....	3
1.2. Эффект переключений электрических сопротивлений в туннельных структурах с дефектными оксидными слоями.....	27
1.3. Взаимосвязь электрического сопротивления контакта и спиновой поляризации туннельного тока.....	37
2 ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР – КОРРЕЛИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ И АНАЛОГИ.....	47
2.1. Базовые физические принципы современной нанометрофотоники.....	49
2.2. Лазерные методы получения наноструктурированных материалов...	56
2.3. Образование кластеров. Основные физические следствия для наноструктурированных материалов.....	71
2.4. Электропроводимость наноструктурированных слоёв.....	81
2.5. Роль поверхностных эффектов в развитии структурных фазовых переходов при наноструктурировании материалов.....	86
2.6. Аналогия с коррелированными состояниями конденсированной среды.....	96
2.7. Кинетический подход к анализу физических механизмов, ответственных за лазерно-индуцированное формирование ансамбля наночастиц.....	104
3 ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОВ С НЕОДНОРОДНОЙ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЙ СВЯЗЬЮ В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ.....	110
3.1. Введение.....	110
3.2. Туннельные характеристики сверхпроводников с подавленным на поверхности параметром порядка.....	113
3.3. Усиление электрон-фононной связи на поверхности додекаборида циркония.....	116
3.4. Экспериментальная проверка.....	125
3.5. Заключение.....	127
ЛИТЕРАТУРА.....	129