

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие



Владимир 2015

УДК 539.19
ББК 22.37
О-75

Авторы:

С. М. Аракелян, А. А. Антипов, А. О. Кучерик,
С. В. Кутровская, Д. Н. Бухаров

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук
профессор кафедры общей и прикладной физики
Владимирского государственного университета имени
Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Л. В. Фуров

Доктор физико-математических наук
старший научный сотрудник отдела структурно-фазовых превращений
Уральского отделения Физико-технического института РАН
О. В. Карбань

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Особенности электропроводности наноструктурированных систем : учеб. пособие / С. М. Аракелян [и др.] ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2015. – 108 с. – ISBN 978-5-9984-0585-3.

Рассмотрены основы лазерного синтеза нанокластерной материи – основные особенности, методы и характеристики современных методов получения и модификации наноматериалов с использованием контролируемого лазерного воздействия, а также процессы образования кластеров и основные физические следствия для наноструктурированных материалов, электрофизические свойства и коррелированные макроскопические состояния – размерные эффекты и аналоги, образование ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по размерам при воздействии непрерывного лазерного излучения на полупроводниковые пленки РbТе.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата 28.03.01 – Нанотехнологии и микросистемная техника и магистратуры 12.04.02 – Опотехника (программа «Лазерные приборы и системы»).

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС 3-го поколения.

Ил. 11. Библиогр.: 7 назв.

УДК 539.19
ББК 22.37

ISBN 978-5-9984-0585-3

© ВлГУ, 2015

Оглавление

Введение. ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРНОЙ МАТЕРИИ – ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, МЕТОДЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ	5
Глава 1. ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР, КОРРЕЛИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ И АНАЛОГИ	14
§ 1.1. Общие принципы.....	14
§ 1.2. Лазерные методы получения наноструктурированных материалов	20
§ 1.3. Образование пространственно-неоднородных структур из жидкой фазы	25
§ 1.4. Лазерная абляция.....	26
§ 1.5. Лазерная абляция материала в жидкостях.....	27
§ 1.6. Лазерное осаждение металлов из растворов	29
§ 1.7. Активация поверхности подложки.....	30
§ 1.8. Лазерные методы получения полупроводниковых наночастиц	31
§ 1.9. Формирование субмикронных и наноструктур на поверхности углеродсодержащих материалов под действием лазерного излучения	33
Глава 2. ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ	36
§ 2.1. Общие принципы.....	36
§ 2.2. Роль поверхностных эффектов в развитии структурных фазовых переходов при наноструктурировании материалов... ..	46
§ 2.3. Аналогия с коррелированными состояниями конденсированной среды	56
2.3.1. Коррелированное состояние ансамбля наночастиц.....	58
2.3.2. Аналогия с квантовыми фазовыми переходами.....	61
§ 2.4. Кинетический подход к анализу физических механизмов, ответственных за лазерно-индуцированное формирование ансамбля наночастиц	64

Глава 3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРЕЛИРОВАННЫЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ – РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ И АНАЛОГИ	70
§ 3.1. Электропроводимость наноструктурированных слоев	70
§ 3.2. Электрофизические свойства металлических / полупроводниковых микроконтактов кластерного типа на твердой подложке, полученных методом лазерного осаждения фрактальных структур наночастиц из коллоидных систем	76
3.2.1. Электрофизические свойства наноструктур	76
3.2.2. Эксперимент	78
3.2.3. Фрактальная модель	81
3.2.4. Основные физические следствия для наноструктурированных электропроводящих слоев и перспективы дальнейших исследований	86
Глава 4. ОБРАЗОВАНИЕ АНСАМБЛЯ НАНОЧАСТИЦ С БИМОДАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО РАЗМЕРАМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НЕПРЕРЫВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПЛЕНКИ РbTe	93
§ 4.1. Эксперимент	93
§ 4.2. Бимодальное распределение наночастиц	96
Задачи	98
Контрольные вопросы	99
Заключение	101
Библиографические ссылки	102
Рекомендательный библиографический список	107

Введение. ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРНОЙ МАТЕРИИ – ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, МЕТОДЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ

Лазерно-индуцированное возбуждение наноструктур/нанокластеров 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.

В фундаментальном аспекте эти управляемые морфологические характеристики, с одной стороны, позволяют решать локальную проблему 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.

С другой стороны, 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.

Базовые физические принципы, которые лежат в основе современной нано- фемтофотоники, могут быть сгруппированы следующим образом.

1. 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.

2. 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 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.

3. 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 эффектами, так и квантовыми, а также явлениями (в том числе 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 структур, в том числе 3D-структур.

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

Структурные закономерности образования нанообъектов включают в себя изложение следующих вопросов.

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.

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. 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 си-

стем. Число наночастиц в квазиустойчивом кластере может быть определено в рамках оболочечной модели (по аналогии с атомными оболочками в Периодической системе элементов Д. И. 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.

На процесс кластерообразования сильно влияют 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.

Решение существующих здесь проблем позволит ответить современным вызовам создания новых технологий для заданного синтеза нано-, микроструктур 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, так и на аспекте лазерной обработки материалов. Это 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 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. 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.

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.

Возникает конкуренция между различными физическими эффектами, связанными с прохождением и отражением лазерного пучка при облучении обрабатываемой (в том числе многослойной) поверхности, с возбуждением в ней коллективных движений, поглощением (в том числе 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 $\Delta T \sim 5000$ К при лазерной интенсивности до 10^{10} Вт/см²).

Если речь идет о тепловых явлениях (нагреве, расплаве и дальнейшем остывании), 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 могут быть разными, 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, индуцируемого лазерным излучением кратера внутри образца со сложным составом (расплавленный материал, газо-динамические 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 перспективными 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 служат эффективным инструментом 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.

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.

Основная проблема современного этапа развития нанотехнологий – огромный объем подчас чисто эмпирической информации и набор фактов (в том числе 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 настоящем учебном пособии акцент делается именно на обосновании 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 библиографических ссылках.

Глава 1. ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР, КОРРЕЛИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ И АНАЛОГИ

§ 1.1. Общие принципы

Исходя из общих термодинамических принципов, следует утверждение, что, во-первых, в одномерных (линейных) системах невозможно существование различных фаз из-за их стремления перемешиваться в виде все уменьшающихся отрезков (когда о отдельных фазах уже нельзя говорить), и, во-вторых, в двумерных системах (идеальной газе) невозможна реализация квантового состояния бозе-эйнштейновской конденсации (возникающей из-за свойств симметрии волновой функции, а не из-за каких-либо межчастичных взаимодействий), когда подпространство фазы конденсации должно отделяться от остальной части (p, V, T)-пространства именно двумерной поверхностью.

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 [1, 2].

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 том числе 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 термоди-

намических состояний позволяет описывать обобщенные отклики (восприимчивости, в том числе 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 [3, 4]. 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 (газа, жидкости, твердого тела, плазмы и других промежуточных состояний) и переходов 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 [5].

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 [5].

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, 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 [5].

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 с любой физической системой при соответствующем ограничении ее объема в опре-

деленном 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.

В фундаментальном аспекте эти управляемые морфологические характеристики, с одной стороны, позволяют решать локальную проблему 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.

С другой стороны, 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.

Еще один благоприятный фактор лазерного эксперимента – возможность управляемого увеличения плотности n газа квазичастиц в различных микрорезонаторных схемах и фотонных кристаллах/устройствах фотоники, выполняющих роль «ловушек» (так называемый пиннинг – закрепление/фиксация энергетических уровней благодаря неоднородностям) для этих квазичастиц, в которых происходит термализация состояния системы (достижение равновесного состояния).

В соответствии с общими физическими принципами рассматриваемые поверхностные неоднородные наноструктуры кластерного типа можно считать квантовым объектом, когда длина волны де Бройля входящих в него частиц/атомов $\lambda_{dB} = h(mK_B T)^{-1/2}$ 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 [6]:

$$T \leq \frac{h^2}{mK_B r^2}, \quad (1)$$

где m – масса частицы/атома; r – ее размер; K_B – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка.

Оценка (1) для атомов требует низких температур (вблизи абсолютного нуля). Однако ключевой вопрос в оценке (1): что является эффективной массой m частицы в данной наноструктурированной среде?

Действительно, длина волны де Бройля (в нанометрах) для электронной системы может быть представлена в виде [7]:

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} \approx \left(\frac{15.4}{\frac{m_{эф}}{m_0} E_{кин}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

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

Поскольку для полупроводников $\frac{m_{эф}}{m_0} \sim 0.1$, а $E_{кин} = 0.025$ эВ (при комнатной температуре), то из (2) имеем $\lambda_{dB} = 25$ нм (для металлов λ_{dB} обычно не более 1 нм).

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

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 том числе связанные с параметрами возникающих квантовых ям и барьеров, эффектами сверхрешеток, резонансного туннелирования и др. [6, 7]. При этом необходимо учитывать не только направления вдоль поверхности (латеральные), но и перпендикулярные к ней (вертикальные в зависимости от высоты кластера).

Хотя для проявления данных квантовых эффектов принципиальное значение имеет величина эффективной массы $m_{эф}$ в соотношении (2), 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 измеряться десятками [6, 7], 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 том числе при комнатной температуре. При этом электропроводимость зависит от объемной доли проводящей фазы (степенная зависимость), прямо пропорциональна толщине проводящего слоя и концентрации неоднородностей, обратно пропорциональна их размеру [6].

В связи с этим отметим возможность интересного квантового эффекта при спаривании различных кластеров с учетом их оболочечной модели [8]. 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 (эффект модификации вакансий).

§ 1.2. Лазерные методы получения наноструктурированных материалов

В данном параграфе 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-, наноэлектроники 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) [9].

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 оптоэлектроники.

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 позволяет 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 наноиндустрии, 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, обладающих 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 формирования 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-механические свойства. Поскольку лазеры охватывают большой диапазон значений данных управляющих параметров (с возможностью их динамического изменения), можно рассчитывать на генерацию разнообразных классов наноструктур как поверхностных, так и объемных.

В современных нанотехнологиях используется 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: 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 переходит из массивного образца в более мелкие его составляющие.

Основные направления лазерного синтеза наноструктурированных материалов: физическое и химическое осаждение из газовой плазмы, коллоидных систем, а также формирование структур из расплавов веществ и при твердофазной модификации образцов.

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

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 [10].

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

$$q = \frac{Q}{S\tau_{\text{л}}}, \quad (3)$$

где Q – энергия лазерного излучения в импульсе; S – площадь лазерного пучка на поверхности твердотельной мишени, на которую фокусируется излучение лазера; $\tau_{\text{л}}$ – 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. Большие плотность нейтральных частиц ($\sim 10^{22}$ см⁻³) и 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, так как 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 увеличения их предела усталости.

§ 1.3. 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. Кратко остановимся на уникальной реализации этой процедуры для углеродсодержащих материалов при образовании жидкой фазы углерода внутри области лазерного воздействия; облучение образца производилось в атмосферном воздухе и давлении, близком к 1 атм [11]. При этом внутри лазерной каверны и за пределами области лазерного воздействия обнаруживаются несколько типов структур, отличающихся друг от друга.

1. Зарождение квазидоменов связано с процессом кристаллизации расплава.

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

3. 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 двухслойной 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.

§ 1.4. 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 [12]: 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, процессы 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 [13].

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 приведен в недавно вышедшей монографии [14].

Лазерная абляция широко используется для получения наночастиц и нанокластеров в облаке продуктов абляции. Это хорошо контролируемый и поэтому перспективный для многих технологических применений процесс [15, 16]. Данное направление рассматривается как одно из альтернативных и сравнительно простых.

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).

§ 1.5. 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 [17]. 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 осаждать частицы на определенную поверхность, в том числе 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, микроконусы, период которых растет с увеличением диаметра воздействующего лазерного пучка. 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 (коэффициентом поверхностного натяжения расплава и т.д.) [18].

Для образования наноструктур на поверхности металлов – титана, никеля, вольфрама, молибдена – при их лазерной абляции в жидкости используются пико- и фемтосекундное лазерное излучение [19]. В результате облучения на поверхности мишени формируются наноструктуры, поперечный размер которых составляет 50 – 200 нм 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 том числе многократного с «локализацией» фотонов), нестационарных явлениях массопереноса и теплопередачи и др. [20].

В связи с этим отметим работу [21], в которой отражено, как 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.

§ 1.6. 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 нано-, микроструктур с заданными морфологическими свойствами на основе химических реакций восстановления или разложения, представляет 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 его особенностью является то, что процессы восстановления или разложения происходят только в области непосредственного воздействия лазерного излучения, которое перемещается по поверхности мишени и позволяет синтезировать пространственно протяженные наноструктуры разной геометрии.

При этом три группы факторов могут влиять на процессы восстановления металла при ЛОМР [22]. 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.

§ 1.7. Активация поверхности подложки

Как уже отмечалось, формирование наноструктурированного осажденного слоя зависит от рельефа поверхности подложки [23]. Поэтому для осаждения применяются различные способы активации поверхности (фото-, электрохимические методы, метод активации поверхности физическим и/или химическим воздействием на подложку и др.). В методе ЛОМР локализованное лазерное воздействие объединяет эти способы, что создает универсальные механизмы 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 [17].

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 [16]. В первом механизме при быстром воздействии лазерным излучением происходит быстрый нагрев, который ведет 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 происходят процессы расширения и сжатия материала, которые изменяют зонную структуру 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, как уже отмечалось, может передаваться иону металла.

Кроме того, под физическим механизмом воздействия подразумеваются механические, электрические и другие взаимодействия, включая лазерное. Поскольку обработанная поверхность приобретает особые свойства, которые проявляются при образовании дефектов структуры со своим значением свободной энергии и наличием поверхностного заряда, 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.

§ 1.8. 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 [6, 21, 24].

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 [25]. Удастся также получить

полупроводниковые наночастицы с разделением фотовозбужденных носителей заряда, поскольку электроны и дырки находятся в разных частях наночастицы. Варьируя параметры 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 [6]:

$$a_B = a_0 \frac{\varepsilon m_0}{\mu}, \quad (4)$$

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

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (5)$$

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 квантовыми 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 возникновению зародышей новой фазы. Новая фаза (нуклеация) снижает степень перенасыщения раствора, что приводит к узкому распределению наночастиц по размерам.

§ 1.9. Формирование субмикронных и наноструктур на поверхности углеродсодержащих материалов под действием лазерного излучения

Возможность образования микро-, и наноструктур на поверхности углеродсодержащих образцов под действием лазерного излучения представляет отдельный интерес. Данное направление, связанное с углеродсодержащими материалами разного типа, является в настоящее время одним из специализированных и наиболее активно развивающихся направлений лазерной физики [26, 27]. Это связано с тем, что свойства образующихся наноструктур и их модификаций (разные аллотропные формы углерода) существенно зависят от схемы эксперимента и параметров лазерного излучения (длины волны, длительности импульса, формы 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 удается делать 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 используют постоянное электрическое поле, которое создается между различными элементами конструкции в объеме реактора, расположенного между мишенью и диафрагмой.

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 углеродсодержащие материалы именно в атмосферном воздухе.

Это позволяет сформулировать направления подобных исследований [26]:

- 1) лазерно-индуцированные процессы на поверхности углеродсодержащих 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.

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 размерами 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.

Глава 2. ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

§ 2.1. Общие принципы

Эволюция формирования твердотельных структур, начиная с атомов и заканчивая монокристаллическими образцами, может быть представлена в виде следующих стадий [8, 28].

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 количества (до нескольких тысяч) 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 последнем случае основной механизм – взаимодействие отдельных атомов в пылевой и/или кластерной плазме.

Оценить пороговый размер частиц, при котором начинается образование кластеров, 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 [28]:

$$f_c \approx \rho_{eff} d_c^3 g, \quad (6)$$

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 [28]. Изменение плотности этих частиц не должно быть существенным по сравнению с массивным твердым те-

лом 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; 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 о нагревании системы лазерным излучением в условиях быстрой агрегации (коагуляции), при которой все сближения частиц, находящиеся 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 [28] 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, 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: $l_0 \sim 20$ нм ± 5 %, $l_k \sim 100$ нм ± 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 [29]. 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 порядка 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 [14].

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 [8, 28]:



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: $N_{кр} = N_s \exp((\epsilon_0 - \epsilon_n)/K_B T)$, 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 идет о двухуровневой модели. При этом размер кластера разный для жидкого и твердого его состояния.

В жидком состоянии рост кластеров происходит непрерывным образом (ϵ_n монотонно зависит от размера кластера), в твёрдом – 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 его размера. Так, например, для кластеров натрия температура плавления кластера изменяется в пределах 288 – 303 К 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 [20] для каждой фиксированной деятельности лазерных импульсов и частоты их следования.

Перечислим ряд принципиальных для кластеров физических параметров, известных из литературы [8, 28]. 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 λ_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 радиусом r порог его неустойчивости (малые деформации/колебания в рамках неустойчивости Рэлея) определяется конкуренцией поверхностной энергии ($4\pi r^2 \sigma$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения) и энергии кулоновского взаимодействия. Оценка их величин приведена в конце параграфа. 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. 1. Квантово-размерные эффекты для нанобъектов размерами, сравнимыми с длиной волны де Бройля, которые проявляются у наноструктур размерами менее 10 нм с высокой плотностью их массивов (не менее 10^{11} см⁻²). 2. 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 стойко-

сти наноструктур к деформациям. 3. Эффекты локального поля, определяемые размерами, формой и упорядоченностью нанообъектов в структуре материала, напрямую определяющие физико-химические свойства материалов и их уникальные свойства.

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 другими 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 [8].

В частности, такая важная характеристика вещества, как твердость для нанокристаллических нанокомпозитных 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 мате-

риале. Отсутствие трещин – следствие формирования стабильной наноструктуры из-за процессов самоорганизации.

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

В такой кластерной материи локализованные в пространстве кластерные объекты при их достаточном возбуждении распадаются (за время $10^{-12} - 10^{-13}$ с), превращаясь в полностью ионизированную плазму, которая неустойчива и разлетается за время $10^{-9} - 10^{-10}$ 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 интенсивностью 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, 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 [6]:

$$T_{\text{кл}} = (T + \xi T_e) / (1 + \xi), \quad (8)$$

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 [10]: $\Delta N = (\epsilon_0 \sqrt{T^2}) N \Delta T$.

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, 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 [8]:



где индексы определяют число атомов, образующих кластер. Данный режим можно рассматривать как вторую ступень образования кластеров в плазме, изначально стартовавшего с атомного пара (7). Этот процесс продолжается пока не произойдет зарядка кластеров. Если коагуляция нежелательна, то реализуют условия, когда кластеры получают 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 [8]



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

Благодаря высокой удельной поверхностной энергии и связанной с ней высокой реакционной способностью 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.

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 ... [8, 28]. 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 проек-

ций 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 обеспечения высокотемпературной сверхпроводимости – малая разность энергий между высшей заполненной и низшей незаантой 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).

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 [6]. При этом баланс между двумя данными 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 [30].

В рамках данного подхода для заряженных (равномерно по поверхности) кластерных объектов вернемся к вопросу об их устойчивости. Во-первых, оценим критический размер $r_{\text{кр}}$ кластера, при котором тепловые процессы (энергия kT) 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

$$r \equiv r_{\text{кр}} = \frac{z^2 e^2}{2kT}. \quad (11)$$

Оценка значения доминирующего размера кластера $r_{\text{кр}}$ при комнатной температуре (для $z \sim 1$) приводит к величине порядка 10 нм ($10^4 - 10^5$ атомов), т.е. при $r > r_{\text{кр}}$ 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 радиусом 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

$$r_{неуст} = \left(\frac{z^2 e^2}{8\pi\sigma} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (12)$$

который определяет порог неустойчивости кластера.

Для $\sigma \approx 1.74 \cdot 10^3$ Н/м (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) [8].

§ 2.2. 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) [31]:

$$\sum v_i A_i \rightarrow \sum \mu_j B_j, \quad (13)$$

где v – концентрация дефектов до воздействия; A_i – число крупнозернистых изначальных блочных структур i -го типа на поверхности образца с концентрацией; B_j – количество блочных структур j -го типа; μ_j – концентрация дефектов после 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 [31 – 33]):

$$\Delta F = \Delta F_0 + (\sum_j \mu_j \delta F_j - \sum_i \nu_i \delta F_i), \quad (14a)$$

$$\Delta F = -k_B T \ln R, \quad (14б)$$

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:

$$C_\Lambda = C_{exp} [(2\sigma / \Lambda) (\Delta V/k_B T)], \quad (15)$$

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 – размерность 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

$$\delta F_j = (2M\sigma/\rho_j) N_A \Lambda_j - k_B T (C_\Lambda - C), \quad (16)$$

где M – молярная масса; ρ_j – плотность среды, C_Λ – плотность вакансий на атом согласно соотношению (16), N_A – число Авогадро.

При хорошо развитой дисперсности с малым Λ_j и $C_\Lambda \gg C$ имеем из (16) $\delta F_j < 0$; тогда согласно (14а) 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 (14а), и действительно процесс (13) приводит к энергетически более выгодному состоянию – происходит скачок, связанный с истинным фазовым переходом к наноструктурированной поверхности образца.

С помощью соотношений (14а), (16) из (14б) можно получить связь константы равновесия R с дисперсностью Λ [38]:

$$R = R_0 \frac{2}{N_A} \left[\sum_i \nu_i \frac{\sigma_i M_i}{\rho_i R_i} - \sum_j \mu_j \frac{\sigma_j M_j}{\rho_j R_j} \right] \frac{1}{k_B T} - \sum_i \nu_i (C_{\Lambda, i} - C_i) + \sum_j \mu_j (C_{\Lambda, j} - C_j). \quad (17)$$

Последнее соотношение важно при определении кинетики процесса (19), т.е. когда требуется определить влияние диспергирования системы на скорость процесса её перехода к наноструктурированному состоянию.

Если говорить о самом факте образования поверхностного заряда в нанокластерах, то последний связан с различием энергий образования индивидуальных неоднородностей (дефектов). Этот самопроизвольный равновесный процесс является общей причиной образования поверхностного заряда в различных изолированных структурах/частицах [30].

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

Как уже неоднократно 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. [1, 32, 33]), 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. 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. Деформация проявляется только в твердом теле.

Два поверхностных вклада в изменение термодинамического потенциала ΔF – свободную энергию – системы можно представить в простом виде

$$\Delta F_s = \sigma \left(\frac{6V}{L} \right) + \Delta F_s^{\text{упр}}; \quad L = \frac{6V}{A}, \quad (18)$$

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 – фундаментальными квантово-размерными 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.

Рассмотрим 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 устой-

чивой 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

$$F_v(T)^{(2)} + F_s(\Lambda)^{(2)} < F_v(T)^{(1)} + F_s(a)^{(1)}, \quad (19)$$

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 (19) поясняет принципиальный результат – роль температурных эффектов может стать пренебрежимой, когда

$$F_s(\Lambda) < 0, \quad |F_s(\Lambda)| \gg |F_v(T)|. \quad (20)$$

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 (20) 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 об аналоге БЭК, но уже высокотемпературном.

В целом, подавление температурного влияния всегда возможно за счет более сильных эффектов другой природы (в том числе из-за внешних полей, например, как в случае с нематическими жидкими кристаллами [34]). 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. Например, при химических процессах – от энергии активации. При её многократном снижении из-за диспергирования среды константа скорости перехода к такому коррелированному состоянию должна резко возрасти.

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 [35, 36], 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 происходят 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 де Бройлевской длиной волны элементарных возмущений. В случае поляритонных систем эти эффекты рассматривались, например, в [37, 38]. 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} [8]. Но, во-первых, принципиальным является совпадение размера нанообъектов 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 наноча-

стиц 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. Их можно классифицировать как *l*-ветвь ($\Lambda_1 < \Lambda < \Lambda_2$) и *s*-ветвь ($\Lambda < \Lambda_1$) при образовании ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по их размерам [35, 39, 40].

Они могут быть объяснены, с одной стороны, статистическим разбросом возможных состояний, слабоотличающихся по энергии, в ансамблях малых наночастиц и связанную с ним неопределенность равновесного состояния (*s*-ветвь), а с другой, – влиянием межкристаллитных границ и случайной упаковки 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 [32].

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 разноплавких компонент. Последнее приводит 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 нанокompозит. 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, 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 ($K_B T < \epsilon_n$). 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 и в системах связанных атомов, могут реализовываться благодаря разделению двух типов возбуждений – конфигурационного (относительно медленного) и быстрого колебательного (теплого). Именно благодаря такому раз-

делению квантовые фазовые переходы (реализующиеся обычно при нулевых температурах) могут проявляться в свойствах системы и при конечных (комнатных) температурах.

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 [7].

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 $Z = \int \rho(q, q) dq = Sp[\rho(q', q)]$.

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_{0s} кластеров имеем соотношение $E_{0s}(n) = (E_{0n} + E)/n^{2/3}$, где E_0 – энергия связи на один атом; E – полная энергия кластера; n – число атомов в кластере (в прибли-

жении 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 гранцентрированной 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 [16, 22]:

$$T_{\text{кр}} = \frac{q\epsilon_0}{2} + \left[\frac{\ln\left(\frac{1}{c_k}\right)}{1-c_k} + \frac{\ln\left(\frac{1}{1-c_k}\right)}{c_k} \right]^{-1}, \quad (21)$$

где q – число ближайших соседей для внутреннего атома в упорядоченной фазе (координационное число); ϵ_0 – энергия одной связи; $c_k = n_1/n$ – 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.

Еще 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.

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 [41, 42]. Кроме того, во-вторых, при наличии изначальной пространственной структуры на поверхности образца (дефектно-деформационной природы, например) диффузионные процессы будут способствовать установлению соответствующего регулярного макропорядка в ансамбле наночастиц (масштабирование структуры).

§ 2.3. 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 $\lambda_{дБ} = h(mkT)^{-1/2}$ 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 [6]:

$$T \leq \frac{h^2}{mkr^2}, \quad (22)$$

где m – масса частицы/атома; r – ее размер; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка.

Оценка (22) для атомов требует низких температур (вблизи абсолютного нуля). Однако в случае электронной проводимости ключевой вопрос в оценке (22): что является эффективной массой m электрона в данной наноструктурированной среде?

Действительно, длина волны де Бройля (в нм) для электрона может быть представлена в виде [7]:

$$\lambda_{\text{дБ}} = \frac{h}{p} \approx \left(\frac{15.4}{\frac{m_{\text{эф}} E_{\text{кин}}}{m_0}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (23)$$

где $m_{\text{эф}}$ – эффективная масса электрона в твердом теле; m_0 – масса электрона в вакууме; $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия электрона (в эВ).

Поскольку для полупроводников $m_{\text{эф}}/m_0 \sim 0.1$, а $E_{\text{кин}} = 0.025$ эВ (при комнатной температуре), то из (22) имеем $\lambda_{\text{дБ}} = 25$ 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 так же 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 том числе связанные с параметрами возникающих квантовых ям и барьеров, эффектами сверхрешеток, резонансного туннелирования и др. [7]. При этом необходимо учитывать не только направления вдоль поверхности (латеральные), но и перпендикулярные к ней (вертикальные – в зависимости от высоты кластера).

Хотя для проявления данных квантовых эффектов принципиальное значение имеет величина эффективной массы $m_{\text{эф}}$ в соотношении (22), 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 [6], 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 том числе 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 [6, 30].

2.3.1. Коррелированное состояние ансамбля наночастиц

Коррелированное состояние системы наночастиц будем представлять как аналог когерентного состояния типа бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК). При этом условиями 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 отсутствие 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 [43] 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 эксперименте, например, геометрией лазерного эксперимента). При этом она представляется как бозе-газ из N бесспиновых тождественных твердых сфер 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 определяются с точностью ΔE порядка $\frac{\Delta E}{k_B} \sim \frac{1}{2m} (\hbar/\Delta x)^2$, 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 $\lambda_{д-Б} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$ (длина волны де Бройля частицы с массой m и энергией $k_B T$), и во-вторых, среднее расстояние между частицами $v^{1/3} = (v/N)^{1/3}$. Нас будет интересовать случай возникновения корреляций в системе, т.е. когда $\lambda_{д-Б} \sim v^{1/3} \gg R$, 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 [6, 7]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=0}^N \nabla_i^2 + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \sum_{i<j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \mathbf{r}_{ij}. \quad (24)$$

Вид гамильтониана (24) соответствует более общему случаю, чем система типа модели среды из твердых сфер: в системе хотя и 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 (24) представляется в виде $\frac{4\pi a \hbar^2}{m} \sum_{i<j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, нетрудно получить для уровней энергии с точностью до членов первой степени по a [6]:

$$E_n = \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \left(N^2 - \frac{1}{2} \sum_p n_p \right), \quad (25)$$

где n_p – число бозонов с импульсом p (числа заполнения в импульсном пространстве), и считается, что $a/v^{1/3} \ll 1$, $k \ll 1$ (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 (22) все $n_p = 0$ для $p \neq 0$, а $n_0 = N$ для $p = 0$), имеем для нашего случая

$$\frac{E_0}{N} = \frac{2\pi a \hbar^2}{mv} = \left(\frac{\hbar^2}{m} \right)^2 2\pi a \rho, \quad (26)$$

где $\rho = m/v$ – массовая плотность.

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

Как и в обычном бозе-газе, состоящем из твердых сфер, эксперимент [43] обнаружил существование двух фаз (s - и l -ветви) с термодинамическими параметрами a_0 и a_1 . Первая s -фаза (a_0) – ей соответствует выражение (26) – является аналогом конденсированной фазы, а

вторая l -фаза (a_1) – нормальной/газовой фазе. В последнем случае выражение (25) трансформируется в соотношение [6, 7]

$$\frac{E_n}{N} = \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 4\pi a_1 \rho \left[1 - \frac{1}{2} \sum_p \frac{n_p^2}{N}\right]. \quad (27)$$

Из (23) следует, что чем больше n_p (с $p \neq 0$), 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.

2.3.2. 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.

Возникает 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 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_{0s} можно получить следующее соотношение [6, 7, 30]:

$$E_{0s}(n) = \frac{E_0 n + E}{n^{2/3}}, \quad (28)$$

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 (28) 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 (28) позволяет говорить о сохранении корреляции, в частности в кластерных системах, и при высоких (комнатных) температурах – аналоге 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 [6, 7, 30]:

$$\Phi = \frac{4\pi r^3}{3n} N, \quad (29)$$

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 их 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).

§ 2.4. 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.

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: $T_e \approx T_i = T_0$.

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 увеличении вследствие этого испарения соответственно 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 [36, 43].

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 поглощательной 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 плавление не происходит). При последующем охлаждении возникает неоднородная структура – наноструктурированная поверхность.

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

Согласно кинетической теории [2, 7] для системы с числом частиц $n \gg 1$ в объеме V интервал между энергетическими уровнями очень мал:

$$\Delta E_n \sim \varepsilon^{-1/3}, \quad (30)$$

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» $\delta\varepsilon$:

$$\Delta E_n \leq \delta\varepsilon < \varepsilon n^{1-\alpha}, \quad (31)$$

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

$$\hbar/E_n \ll \tau \ll \hbar/\delta E_n, \quad (32)$$

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

Ограничения для τ снизу (левая часть неравенства) в соотношении (32) обеспечивает макроскопический смысл энергии и возможность ее использования как термодинамического параметра.

С другой стороны, ограничение в (32) 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 [7]. Будем считать, что исследуемая статистическая система состоит из двух типов частиц – легкой (тип 1 – отдельная частица, например изолированные атомы), массой m_1 и тяжелой (тип 2 – ансамбль частиц, образующих в итоге агломерат и нанокластер) массой m_2 ; $m_2 \gg m_1$.

В рассматриваемой статистической системе особенность изолированных частиц массой 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 решетки (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 $f_1(\vec{p})$ и $f_2(\vec{p})$ соответственно (для определенности в одномерном случае вдоль оси x), существенно отличаются друг от друга:

$$\begin{aligned} \overline{((\Delta v_x)_1)^2}^{1/2} &\gg \overline{((\Delta v_x)_2)^2}^{1/2}, \\ \frac{\sqrt{\epsilon_0/m_1}}{\sqrt{k_B T/m_2}} &\gg 1, \end{aligned} \quad (33)$$

где ϵ_0 – энергия, соответствующая минимальной энергии связи частицы в образовавшемся кластере, $\epsilon_0 \gg k_B T$ – 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 $v_x \geq \sqrt{\epsilon_0/m_1}$.

Такое распределение по компонентам скоростей означает, что в конкретной геометрии эксперимента изолированные частицы (частицы типа 1) можно считать однородно распределенными в объеме газа, 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 движения электронов в кластерах 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) отделены энергетической щелью Δ , можно оценить радиус корреляции $R_{\text{корр}}$, определяющий размер кластеров.

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

$$R_{\text{корр}} \sim \frac{\hbar}{2 \Delta p}, \quad (34)$$

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

Таким образом, $R_{\text{корр}} \sim \frac{\hbar}{2} \frac{1}{\Delta} \sqrt{\epsilon_0/m_1}$.

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

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

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

2. 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 фоновым 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.

3. Эффекты локального поля, определяемые размерами, формой и упорядоченностью нанобъектов в структуре материала, напрямую определяющие физико-химические свойства наноматериалов и их уникальные свойства.

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.

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.

Глава 3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРЕЛИРОВАННЫЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ – РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ И АНАЛОГИ

§ 3.1. Электропроводимость наноструктурированных слоев

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 [30]. 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 возрасти проводимость самой наноструктуры.

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 [6]

$$V_g = \frac{q\tau_p(E)E}{m_{эф}(E)} = \mu E, \quad (35)$$

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 (35) обычно называют подвижностью но-

сителей заряда $\mu = q\tau_p/m_{\text{эф}}$. Для нанобъектов значение μ может возрасти на много порядков по сравнению с массивными образцами, и механизмы миграции зарядов носят коллективный характер.

Для полупроводников V_g с возрастанием E увеличивается только до некоторого максимального значения (не более $(1 - 3)10^7$ 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 (35). Они связаны с энергетическими диаграммами/параметрами конкретных атомов, когда $\tau_p(E)$ в (35) определяется уже не импульсом, а энергией. Эти эффекты проявляются при энергиях электронов выше 0.3 эВ [6].

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) $U_{K6} = q/(2C)$, которую надо приложить к переходу [6]. Соответственно для емкости имеем оценку для прояв-

ления кулоновской блокады $C < q^2/2kT$. Последняя оценка приводит к значению для электронов (при $T = 300 \text{ K}$) $C < 10^{-18} \Phi$.

Для реальных устройств с электронной проводимостью – это труднореализуемое 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 ненамного 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 (In As / Ga As) 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 [6]. При этом в первом случае для температур ниже 200 К 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 могут уменьшаться в сотни раз для железоуглеродистого и боросодержащего расплавов в присутствии оксидных расплавов (шлаков) при незначительном нагреве (порядка 10 %) [30].

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.

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 [41, 42]), 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.

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 может быть связана с электропроводностью σ_e неоднородной структуры соотношением [6].

$$\sigma_e = \sigma_{e_0} + 3 \sum_i \frac{q \mu_i n_i}{n_{0_i} \left(\frac{\Lambda}{L_a} \right) \left(\frac{f}{1-f} \right)}, \quad (36)$$

где σ_{e_0} – электропроводность однородного массивного образца, индекс суммирования i указывает на i -й подвижный дефект; n_{0_i} ,

n_i – среднее арифметическое значение концентрации дефектов i -го сорта, в объеме и на поверхности соответственно; 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 (36) 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 [7].

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 независимо 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 могут быть термодинамически устойчивыми [8].

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 [8, 28]. Для наноструктур с примесными носителями это явление играет важную роль.

§ 3.2. Электрофизические свойства металлических / полупроводниковых микроконтактов кластерного типа на твердой подложке, полученных методом лазерного осаждения фрактальных структур наночастиц из коллоидных систем

3.2.1. Электрофизические свойства наноструктур

Формирование микроконтактов электросопротивления – актуальная задача микро- и наноэлектроники. При решении данной задачи важны 3 фактора: характерные размеры контакта, топология образующихся микро-, наноструктур и собственная электропроводность массивного образца материала.

Под размерами резисторного контакта понимаются его длина как в поперечном направлении (z, x) – высота H и ширина D , так и в продольном (y) – длина L (рис. 1) по отношению к направлению напряженности внешнего электрического поля \vec{E} . Это поле может быть приложено вдоль любой координаты (x, y, z); считаем, что реализуется участок цепи пленочного типа с поперечным сечением по координатам x, z .

При этом топология совокупности таких рассматриваемых модельных контактов на твердой поверхности, когда речь идет об электросопротивлении системы в целом, является неоднородной и включает в себя ансамбль кластеров – омических контактов и областей изоляций (тел резисторов), которые легко можно представить в виде эквивалентной/модельной резисторной схемы для проведения соответствующих расчетов и контролируемого выбора режимов [44].

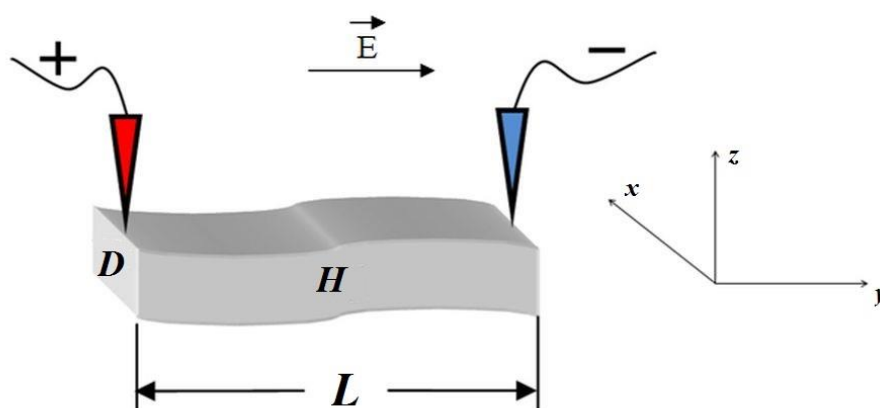


Рис. 1. Геометрия изолированного микроконтакта – электропроводящего участка – на твердой поверхности: D , H – поперечные размеры, определяющие сечение участка проводника; L – продольный размер по направлению распространения тока

Физика электропроцессов в таких наноструктурированных системах кластерного типа связана с электронной проводимостью в размерных тонкопленочных элементах. При этом электроны с энергией вблизи/выше уровня Ферми имеют, как известно, непрерывный спектр (в зоне проводимости), связанный с движением вдоль (L) контакта. Другая картина (размерные эффекты) наблюдается при движении электронов поперек (D, H) контакта.

При поперечных размерах контакта порядка нескольких микрометров возможна конкуренция баллистической и тепловой проводимости [44]. В случае, когда поперечные размеры контакта сравниваются (меньше) с длиной свободного пробега электрона в материале (порядка 50 нм для металла), может реализоваться баллистическая сверхпроводимость даже при комнатных температурах [45]. Для характерных размеров 10 – 100 нм возможно проявление квантовых эффектов, в частности, в транспорте электронов (также при комнатной температуре).

В последнем случае поперечные размеры контакта становятся настолько малыми, что необходимо учитывать квантование движения электрона (как в задачах с потенциальной ямой/барьером), что приводит к возникновению нескольких дискретных уровней [46, 47]. Каждый дискретный уровень поперечного движения соответствует «одномерному каналу», по которому переносится ток, определяемый квантом проводимости G .

С увеличением поперечных размеров контакта (до 100 нм) электронам с энергией вблизи/меньше энергии Ферми становятся доступны новые уровни. Это означает, что открываются дополнительные квантовые каналы переноса тока. В таких наноструктурированных материалах возникает явление квантования кондактанса (при открытии каждого такого канала кондактанс увеличивается на величину G) [46].

Остаточное сопротивление в таких структурах связано с тем, что через образец конечного сечения может пройти ограниченное количество зарядов при приложении к нему внешнего электрического напряжения.

Принципиальное значение для данного направления исследований имеет конкретная топология пленочных микро-, наноструктур, определяющих их резисторные свойства. В свою очередь, эта тополо-

гия связана с процессом получения таких структур. Обычно речь идет об эпитаксиальной и/или ионно-легированной технологиях.

В последнем случае для типичных прецизионных резисторов (например, на арсениде галлия) величина электросопротивления прямоугольного полупроводникового резистора определяется через соответствующие параметры согласно соотношению [46]:

$$R = (2R_k + R_c L) / W_{\text{эф}} = \frac{2R_k + R_c L}{W - \Delta}, \quad (37)$$

где R_k – электросопротивление омического контакта (Ом·мкм); R_c – слоевое электросопротивление полупроводникового легированного слоя (Ом/см²); L – длина (мкм) тела резистора, равная расстоянию между омическими контактами; $W_{\text{эф}}$ – эффективная ширина (мкм) резистора; Δ – поправка на ширину измерительного прибора, равная разности между топологической и эффективной ширинами. Значение, например $R = 3$ кОм, определяется значениями $W = 9$ мкм, $\Delta = 0.5$ мкм, $L = 40$ мкм (при ширине омического контакта 9 мкм и его длине 6 мкм).

Использование лазерных методов позволяет управляемым образом реализовывать различные/переменные кластерные модификации твердотельных покрытий в зависимости от конкретной схемы лазерного осаждения вещества на подложку, в том числе резко неоднородных, – фрактального типа. Для расчета электросопротивления регулярных резисторных структур в конкретных устройствах оптоэлектроники можно использовать вышеприведенное соотношение, которое, однако, достаточно сложно применять для фрактальных структур.

3.2.2. Эксперимент

Для формирования микроконтактов использовался метод лазерного осаждения металлических наночастиц из коллоидных систем на твердую диэлектрическую подложку, который позволяет формировать протяженные массивы наночастиц кластерного типа с управляемой морфологией [41, 48, 49]. Характерные размеры осаждаемого массива наночастиц (металл/полупроводник) варьировались от 5 до 60 мкм в поперечном направлении и произвольной длины в продольном (от 5 мкм) с толщиной (высотой) осаждаемой структуры от 200 нм до 10 мкм (с шероховатостью от 5 нм до 500 нм соответственно).

В серии экспериментов с металлами в коллоидном растворе присутствовали наночастицы атомарного никеля (Ni) со средними размерами 10, 25, 50, 100 нм (по одному размеру в каждом эксперименте). Выбор данного материала обусловлен тем, что, обладая свойствами металлов платиновой группы, в настоящее время он все более активно используется в устройствах наноэлектроники благодаря существенному изменению физических свойств при переходе в наноструктурированное состояние.

На рис. 2 представлено полученное с помощью атомно-силового микроскопа АСМ-изображение осажденного протяженного массива наночастиц никеля из коллоидного раствора (на основе глицерина) на поверхность стеклянной/кварцевой подложки (с начальным размером частиц в коллоиде 100 нм). Осаждение осуществлялось с использованием лазерного комплекса на основе иттербиевого волоконного лазера ($\lambda = 1.06$ мкм) с длительностью импульсов 100 нс, частотой следования импульсов 20 кГц, и средней мощностью 2.5 Вт; диаметр лазерного пучка на поверхности подложки, на которой формировался протяженный массив наночастиц, 40 мкм.

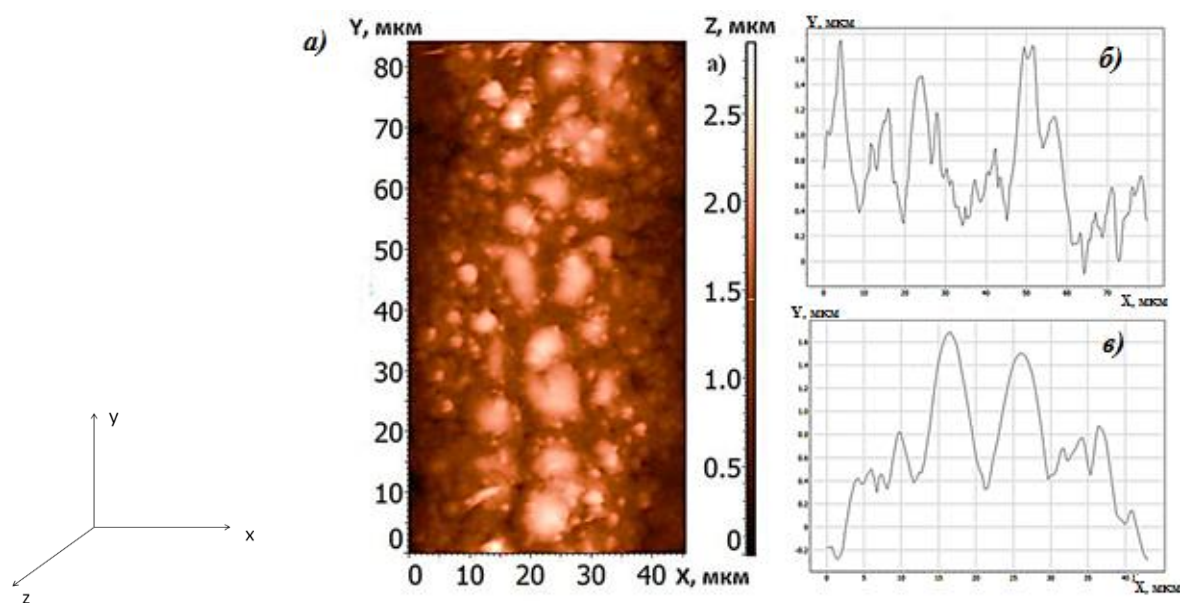


Рис. 2. АСМ-изображение осажденного протяженного массива наночастиц никеля (диаметр частиц в коллоиде 100 нм): *a* – двумерное изображение; *б* – продольный профиль; *в* – поперечный профиль. Приведенная система координат соответствует рис. 1

Коллоидный раствор наночастиц наносился на поверхность стеклянной подложки тонким слоем толщиной до 1 мм. Формирова-

ние массива наночастиц на поверхности подложки (зернистая его структура – область осаждения) – осуществлялось сканированием лазерного пучка (дважды вдоль одного и того же направления) со скоростью 0.6 мм/с. Сформированный массив наночастиц имел протяженность 100 мкм, средний поперечный размер 40 мкм, среднюю высоту 1.8 мкм и шероховатость 27 нм. С уменьшением размеров наночастиц изменялись средняя высота осажденного массива наночастиц до 200 нм и шероховатость – до 5 нм (для наночастиц с начальными размерами 10 нм в коллоиде).

Для осаждения частиц с меньшими размерами уменьшалась средняя мощность лазерного излучения; в этом случае дополнительным управляющим фактором становится концентрация раствора. Как видно из представленных изображений (рис. 3), при увеличении концентрации формируются кластеры типа «цветная капуста» – типичные для процесса осаждения кристаллического никеля. Такой способ управления топологией осажденного слоя представляется перспективным для развития в дальнейшем новых способов формирования микроконтактов с изменяемыми электрофизическими характеристиками.

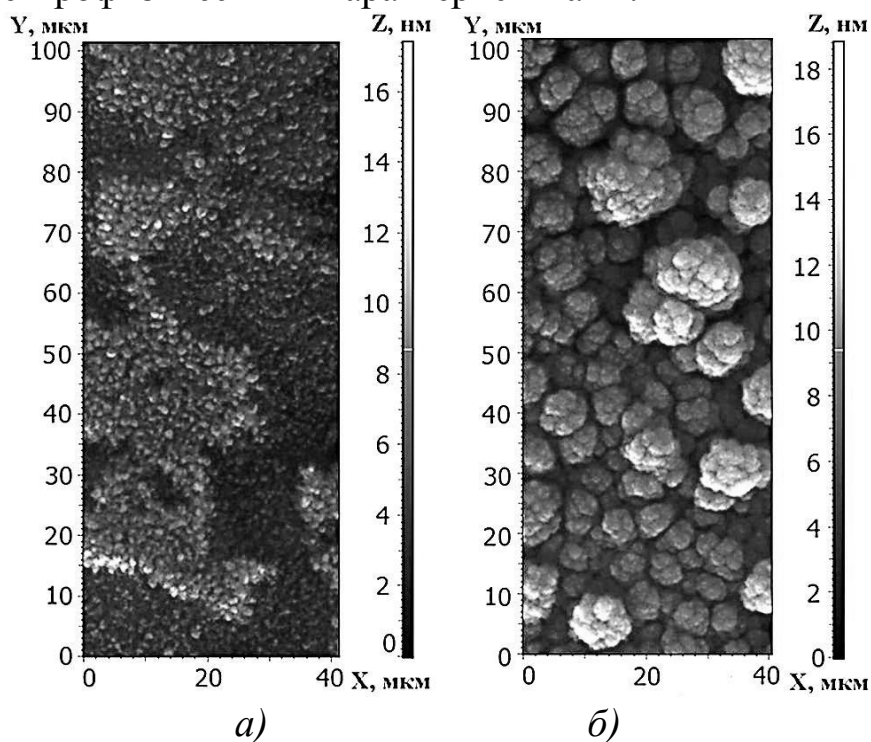


Рис. 3. АСМ-изображения протяженных массивов наноструктур, получаемых на поверхности стеклянной подложки в процессе лазерного осаждения (средняя лазерная мощность 2 Вт, скорость сканирования 1.5 мм/с): *а* – концентрация частиц в коллоиде 10^4 см^{-3} ; *б* – концентрация частиц в коллоиде 10^6 см^{-3}

Сходные по виду с рис. 2 изображения получаются и для полупроводниковых материалов. В целом регистрируемые изображения и профили возникающих структур для металлов и полупроводников качественно одинаковы. Их можно считать кластерными структурами с числом атомов не менее нескольких тысяч в каждом кластере/зерне (более точно, для кластерных невзаимодействующих пучков размер кластеров в пучках – порядка нескольких десятков нанометров с количеством атомов от 10^3 до 10^6 [6]).

Однако для полупроводниковых структур наиболее перспективным в развитии подобных технологий является нанесение проводящих слоев более сложной топологии, в частности, квантовых нитей.

3.2.3. Фрактальная модель

Полное электросопротивление R образовавшегося в неоднородной структуре микроконтакта (для электропроводности по его продольной длине, вдоль которой прикладывается поле \vec{E}) может быть рассчитано для случая, когда характерная длина резисторного участка определяется длиной свободного пробега электрона согласно соотношению [42, 44]:

$$R = \frac{16\rho^\infty\lambda^\infty}{\pi d^2} \left(1 + \frac{L}{d} + \frac{d}{\lambda^\infty}\right), \quad (38)$$

где d – диаметр контакта; λ^∞ – длина свободного пробега электронов в массивном материале; ρ – удельное электросопротивление контактирующих частиц материала; L – длина микроконтакта.

Получаемые в эксперименте наноструктуры находятся на границе применимости соотношения (38), поскольку микроконтакт состоит из наночастиц диаметрами, приближающимися к длине свободного пробега электрона в материале ($\sim 10 - 100$ нм), т.е. считаем, что внутри каждой наночастицы электрон может двигаться бесстолкновительно [45]. При этом ток в данной системе соприкасающихся наночастиц будет протекать только через поверхности соприкосновения – участки площадью, стремящейся к нулю.

Таким образом, речь идет об образовании множества продольных каналов для протекания тока, что существенно затрудняет поперечное распространение тока (нет целостного/однородного поперечного сечения для участка цепи проводника). В этом случае для оценки полного электросопротивления микроконтакта необходимо модифи-

цировать выражение стандартного закона Ома для участка цепи, из которого выведено и соотношение (7).

Расчет электросопротивления для неоднородного по поперечному сечению участка цепи определяется интегральным соотношением

$$R = \int_1^2 \rho \frac{dl}{S}, \quad (39)$$

где ρ – удельное электросопротивление материала; S – площадь поперечного сечения, пределы интегрирования определяют выбранную длину проводника l (она может быть сравнимой с длиной свободного пробега электрона, что определяется характерными размерами кластера/наночастиц).

Для проводящего слоя, подобного представленному на рис. 2, использование соотношения (39) не вполне корректно, поскольку наблюдаемый рельеф возникающей зернистой структуры, строго говоря, не является всюду дифференцируемой функцией. Более того, при получаемых характерных размерах протяженных массивов наночастицы начинают оказывать существенное влияние на проводимость материала размерные эффекты.

Для более точного расчета электросопротивления в данном случае требуется перейти от интеграла (39) к сумме

$$R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-1} \rho \frac{l_i}{S_i}, \quad (40)$$

где l_i – длина и S_i – площадь поперечного сечения i -го зерна.

Очевидно, что общая длина проводящего участка будет зависеть от точности проводимых измерений (количества точек в измеряемой области). Поэтому вместо суммирования по элементам участка цепи можно оценить общую длину характерного продольного профиля осажденного слоя, вдоль которого распространяется ток, используя методы фрактальной геометрии:

$$L = l_n \left(\frac{L_0}{l_n} \right)^D, \quad (41)$$

где L_0 – длина наблюдаемой кривой по прямой от начальной до конечной точки контактов на проводящей поверхности; l_n – длина множества покрытий (расстояние между соседними измерениями); D – фрактальная размерность наблюдаемого осредненного рельефа вдоль продольного направления, рассчитанная по методу, предложенному в [50].

Использование атомно-силового микроскопа (АСМ) позволяет провести достаточно точные измерения данных параметров: расстояние между точками будем определять как l_n , общую длину измеряемой области – L_0 .

Аналогичным образом учитывается изменение площади поперечного сечения покрытия

$$S = S_n \left(\frac{S_0}{S_n} \right)^{2-D_1}, \quad (42)$$

где S_n – площадь минимального элемента покрытия; S_0 – площадь эллипса, в который вписан усредненный рельеф поперечного среза; D_1 – фрактальная размерность границы поперечного среза проводящего участка на поверхности подложки.

С учетом соотношений (39) – (42) можно перейти к модифицированному соотношению для расчета электросопротивления участка цепи с фрактальным рельефом:

$$R = \rho \frac{l_n \left(\frac{L_0}{l_n} \right)^D}{S_n \left(\frac{S_0}{S_n} \right)^{2-D_1}}. \quad (43)$$

Таким образом, при измерении электросопротивления в наноструктурах необходимо учитывать изменение значения сопротивления в зависимости от морфологии полученного в процессе лазерного осаждения поверхностного нанослоя.

Внесенные поправки – соотношение (43) – будут существенными в том случае, когда в системе реализуются микроконтакты, и величина шероховатости поверхности осажденного слоя начинает оказывать существенное влияние на сопротивление участка материала в целом. Изменение значений фрактальных размерностей, являющихся управляемыми параметрами задачи, в общем случае должно приводить и к изменению величины электрического сопротивления. Необходимо отметить, что точность определения фрактальной размерности будет существенно влиять на величину рассчитываемого по соотношению (43) значения электросопротивления. Для повышения точности расчета величин D и D_1 измерения на атомно-силовом микроскопе проводились с разрешением 1000 измеряемых точек на 100 мкм, что позволило определять значение фрактальных размерностей с точностью до второго знака после запятой.

Использование соотношения (43) с рассчитанными по данным нашего эксперимента значениями фрактальных размерностей $D = 1.11$ и $D_1 = 1.29$ дает значение электросопротивления заданного участка 16.03 Ом для исследуемых кластерных структур атомарного Ni.

Прямое измеренное в эксперименте значение электросопротивления того же участка с использованием измерителя электросопротивления RMS-EL-Z дает значение 15.37 ± 0.61 Ом. Точность данного измерения электросопротивления определяется усреднением по близким (случайным при многократных измерениях) точкам контакта датчика/иглы измерителя электросопротивления и исследуемой поверхности (при фиксированном в среднем расстоянии между измеряемыми точками участка цепи). Кроме того, происходит дополнительное усреднение в локализованной точке по поперечному сечению конца измерительной иглы измерителя электросопротивления. Оба эти фактора определяют фактическую точность измерения.

При сохранении тех же макроразмеров наноструктуры Ni, но с увеличением шероховатости осажденной поверхности, получаемой за счет движения лазерного пучка с большей скоростью, удалось добиться получения структуры с $D = 1.21$ и $D_1 = 1.24$. Тогда величина электросопротивления в соответствии с соотношением (43) увеличивается и составляет 23.61 Ом.

В этом случае при прямом измерении значение сопротивления получается $R = 24.79 \pm 0.81$ Ом.

Таким образом, при значительном повышении шероховатости поверхности, когда фрактальные размерности наноструктур могут стремиться к 2, будет наблюдаться существенное увеличение сопротивления. Это препятствует формированию однородных каналов электрического тока внутри материала.

Отличие в значениях величин электросопротивления, рассчитанных в соответствии с (43) и непосредственно измеренных, определяется (кроме влияния аппаратной функции измерителя и качества электроконтакта) как выбранной процедурой усреднения профиля осажденного слоя, так и влиянием размера наночастиц (рис. 4). Кроме того, физическая причина таких различий может быть связана с проявлением эффекта квантования кондактанса.

Очевидно, что размер частиц, используемых для формирования микроконтакта, будет существенно изменять величину электрическо-

го сопротивления. Такую зависимость можно выявить, изготавливая и осаждая коллоидные системы из наночастиц различного размера. Однако однозначное сравнение результатов затруднительно, так как с уменьшением размеров наночастиц уменьшаются и шероховатость контакта, а также сама фрактальная размерность. Тем не менее можно определить общую закономерность. Результаты измерений представлены на рис.4.

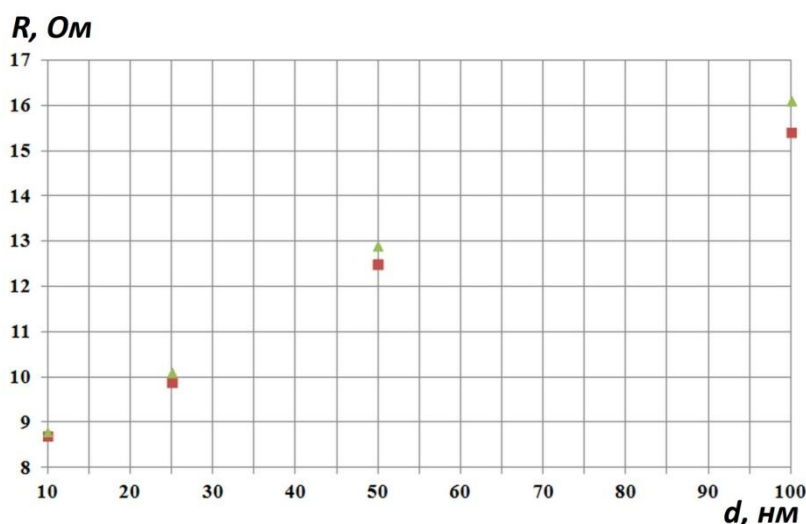


Рис. 4. Зависимость электросопротивления R от диаметра d образовавшихся на проводящей поверхности наночастиц кластеров атомарного Ni: ■ – непосредственно измеренные значения, ▲ – рассчитанные с помощью АСМ-измерений в соответствии с соотношением (43)

Как видно из данной зависимости (см. рис. 4) управлять электросопротивлением осажденного нанослоя можно, используя не только непосредственное изменение шероховатости поверхности за счет условий лазерного эксперимента, но и путем изменения размера осаждаемых на подложку наночастиц. Важно, что с уменьшением размера наночастиц значения сопротивления, получаемые с помощью соотношения (43), приближаются к непосредственно измеряемым величинам.

Этот факт, связанный с лучшей применимостью фрактальных подходов к наноструктурам с малыми размерами наночастиц, требует введения дополнительного корректирующего члена в выражение (43). Процедуру можно выполнить феноменологически, основываясь на требовании совпадения экспериментальных значений с вычисленными с помощью соответствующего подгоночного параметра.

В заключение отметим, что в любом случае расчетные значения R будут чувствительны к точности собственно полученных значений фрактальных параметров D и D_1 . Эта точность сама зависит от выбранной процедуры оценки этих параметров (ср. [50]). В данном случае достаточен был расчет значений D и D_1 до второго знака после запятой (дальнейшее уменьшение шага расчета существенно не меняло степени совпадения на рис. 3 значений R , рассчитанных и измеренных).

3.2.4. Основные физические следствия для наноструктурированных электропроводящих слоев и перспективы дальнейших исследований

При рассмотрении физических процессов в наноструктурированных материалах необходимо говорить о трех типах эффектов, которые возникают в них и отличают их от исходных массивных образцов [32].

Сам факт образования поверхностного заряда в нанокластерах связан с различием энергий образования индивидуальных неоднородностей (дефектов). Этот самопроизвольный равновесный процесс является общей причиной образования поверхностного заряда в различных изолированных структурах/частицах [32].

Рассматриваемые поверхностные неоднородные наноструктуры фрактального/кластерного типа можно считать квантовым объектом, когда длина волны де Бройля входящих в него частиц/атомов $\lambda_{дБ} = h(mkT)^{-1/2}$ становится сравнимой с его размером r .

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 том числе связанные с параметрами возникающих квантовых ям и барьеров, эффектами сверхрешеток, резонансного туннелирования и др. [6]. При этом необходимо учитывать не только направления вдоль поверхности (латеральные), но и перпендикулярно к ней (вертикальные в зависимости от высоты кластера).

Для проявления всех этих квантовых эффектов принципиальное значение имеет величина эффективной массы $m_{\text{эф}}$ в соотношении (23), которая в разных направлениях 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 [6].

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 том числе 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 [32].

Отдельного обсуждения требуют вопросы устойчивости наноструктур кластерного типа. 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 [8]. 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 [32].

В рамках данного подхода для заряженных (равномерно по поверхности) кластерных объектов речь идет, во-первых, о критическом размере r кластера, при котором тепловые процессы (энергия kT) конкурируют с кулоновским взаимодействием зарядов в кластере.

Общая проводимость подобных систем будет существенно зависеть от температуры и распределения примесей. Так, например, для системы металл-оксидный расплав значения электрического сопротивления могут уменьшаться в сотни раз для железоуглеродистого и боросодержащего расплавов в присутствии оксидных расплавов (шлаков) при незначительном нагреве (порядка 10 %) [32].

Поэтому и в рассматриваемых комплексных наноструктурах электропроводность может резко изменяться с вариацией температуры. 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 [8].

В связи с этим температурные зависимости для электропроводности в этих структурах требуют отдельного исследования (речь идет фактически о трехтемпературной системе, в которой температура кластера лежит между электронной температурой и газовой температурой для атомов, из которых образовался кластер). Здесь же только отметим, что для наноструктур с квантовыми точками характерна (при комнатных температурах) в целом металлическая зависимость для электросопротивления – его величина уменьшается 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 [40]. При этом в первом случае для температур ниже 200 К зависимость имеет резкий скачкообразный характер – изменение на порядок величины. Эти эффекты могут проявляться и в кластерных периодических наноструктурах.

С другой стороны, степень неоднородности материала определяется размером наночастиц, т.е. с его уменьшением должна возрастать проводимость (падает сопротивление), что и демонстрирует рис. 4. Описание обсуждаемых эффектов возможно в рамках теории перколяции, фиксирующей порог проводимости – резкое ее изменение – при определенном значении концентрации проводящих наночастиц [32].

Такое управляемое в требуемом темпе уменьшение электрического сопротивления вполне реально при различных соотношениях между неоднородностями и в наноструктурированных материалах.

Следовательно, используя предлагаемый лазерный метод 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 расположе-

ния/перекрывания элементов кластера друг к другу возможно эффективное прохождение тока по данной структуре.

Для проверки этого предположения были осаждены фрактальные кластерные структуры специального типа (при соответствующем изменении условий эксперимента), которые представлены на рис. 5 (атомарные кластеры Ni на кварцевой подложке после одного лазерного прохода).

Расчет значения электросопротивления по фрактальной модели (соотношение (43)) для структуры, представленной на рис. 5, *а*, дает значение 0.210 Ом, а для структуры рис. 5, *б* – 0.127 Ом, т.е. заметно меньшее значение.

Прямое измерение электросопротивления для данных структур приводит к значениям $R = 6.72 \pm 0.1$ Ом и $R = 2.64 \pm 0.1$ Ом, т.е. хотя и зарегистрирована та же тенденция уменьшения значения электросопротивления в перекрывающихся кластерных структурах, однако абсолютные цифры по результатам измерений отличаются от численных расчетов в 20 – 30 раз.

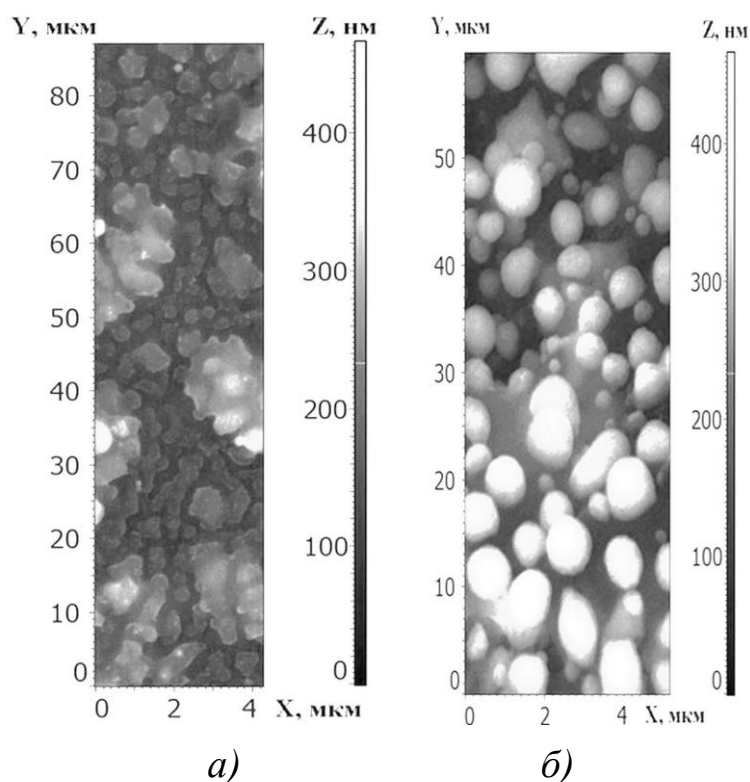


Рис. 5. АСМ-изображения осажденных кластерных структур: *а* – островковые структуры; *б* – сферические нано- и микрочастицы, образующие кластерное соединение/перекрывание (атомарные кластеры Ni на кварцевой подложке)

Такое большое расхождение значений не может определяться только переходной структурой осажденного слоя, внутри которой формируются как кластеры, так и более протяженные структуры. Тем более, что рис. 4 демонстрирует хорошее совпадение результатов расчета и прямых измерений.

Одна из возможных причин, связанная с влиянием морфологии осажденного слоя, – аномально низкое значение коэффициента диффузии в образцах с фрактальными кластерными наноструктурами, который напрямую определяет подвижность зарядов, т.е. проводимость нанослоя. Этот эффект, действительно, зарегистрирован и обсуждается в [50].

С другой стороны, в данном случае представляется, что определенную роль начинают играть механизмы упоминавшейся выше кулоновской блокады. Они могут ограничивать перенос заряда в наноструктуре при реальных измерениях, что, очевидно, не учитывается в расчетах.

К сожалению, прямая регистрация вольт-амперной характеристики подобных структур, которая могла прояснить данный вопрос, не представлялась возможной из-за происходящего пробоя проводящего поверхностного нанослоя при значениях тока выше нескольких наноампер (это реализовывалось с помощью упоминавшегося выше используемого измерителя электросопротивления).

Тенденция к уменьшению сопротивления в подобных кластерных наноструктурах делает перспективным получение проводящих контактов со свойствами, близкими к сверхпроводникам при комнатной температуре.

Поэтому 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. Выше это уже и было показано для металлических наноструктур Ni.

Сейчас кратко остановимся на полупроводниковых наноструктурах.

На рис. 6 показана структура сформированного микроконтакта на основе наночастиц полупроводника PbTe. Данный материал представляет интерес для изготовления фото- или терморезисторов. Как показано в [43], данный материал демонстрирует эффекты самоорга-

низации при лазерном воздействии. Сам процесс кластерообразования в такой системе – отдельный вопрос. Мы здесь остановимся только на топологии образующихся наноструктур.

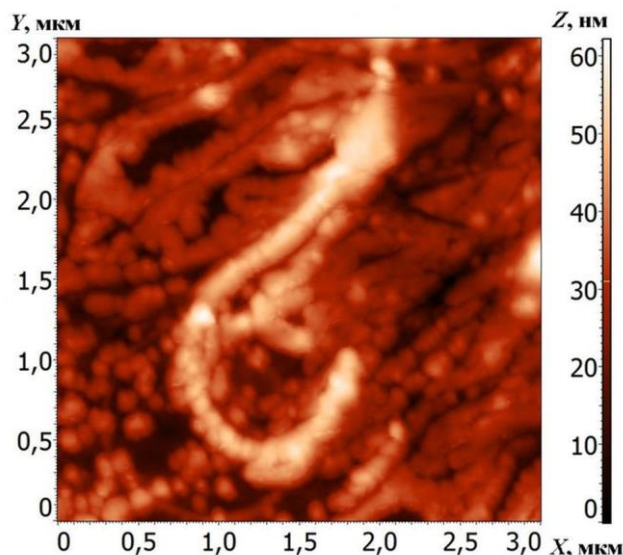


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности микроконтакта, сформированного на основе осаждения наночастиц РbТе на поверхность стеклянной подложки

В данном случае формируются квантовые нити в структуре осажденного слоя. При этом можно ожидать, что величина V_g (см. соотношение (35)) с увеличением E будет увеличиваться только до некоторого максимального значения (не более $(1 - 3) \cdot 10^7$ см/с при $T = 300$ К), а затем может даже уменьшаться (из-за рассеяния на оптических фононах) – ср. с [6].

Отдельного изучения требуют 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 [28]. В частности, отдельного внимания требуют особенности развития наносистем, связанные с запаздыванием упорядочения (стабилизирует наноструктуру) по сравнению с укрупнением самих наночастиц, образующих наноструктуру.

Таким образом, исследования свойств электропроводности металлических микроконтактов, нанесенных методом лазерного осаждения наночастиц из коллоидных растворов на поверхность стеклянной подложки позволяют определять/рассчитывать сопротивления микроконтакта на основе подходов фрактальной геометрии. Предлагаемый метод позволяет проводить процедуру направленного изменения свойств электропроводности в зависимости от управляемой лазерным излучением морфологии осажденного слоя. При этом необходимо учитывать размер осаждаемых на подложку наночастиц, площадь контактных поверхностей и др. Влияние этих факторов носит общий характер и универсально для рассматриваемых металлических и полупроводниковых наноструктурированных материалов. Дальнейшие исследования представляют особый интерес в связи с вопросами проявления в таких структурах макроскопических квантовых эффектов электропроводности при комнатных температурах, в частности сверхпроводимости. Подобные тенденции уже наблюдаются в эксперименте.

Глава 4. ОБРАЗОВАНИЕ АНСАМБЛЯ НАНОЧАСТИЦ С БИМОДАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО РАЗМЕРАМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НЕПРЕРЫВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПЛЕНКИ PbTe

§ 4.1. Эксперимент

Исследовались полупроводниковые пленки PbTe (толщиной 1.6 мкм), выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках [54] Si с тонким буферным слоем фторида кальция толщиной 2 нм. Слои PbTe имели монокристаллическую структуру с ориентацией [54] вдоль оси роста. Поверхность пленок характеризовалась блочным, ламелиобразным строением с латеральным размером блоков 1 – 3 мкм и перепадом высот рельефа 10 – 20 нм (правый верхний фрагмент рис. 7).

Эпитаксиальные структуры PbTe/CaF₂/Si со стороны пленки теллурида свинца подвергались воздействию непрерывного излучения лазера с длиной волны 1.06 мкм (длина оптического поглощения $n_{abs} \sim 10^{-5}$ см [39]).

Схема эксперимента представлена на рис. 8. Образец располагался на координатном столике с пошаговым перемещением в процессе лазерного облучения со скоростью 80 мкм с⁻¹, так что время воздействия в одной точке составляло

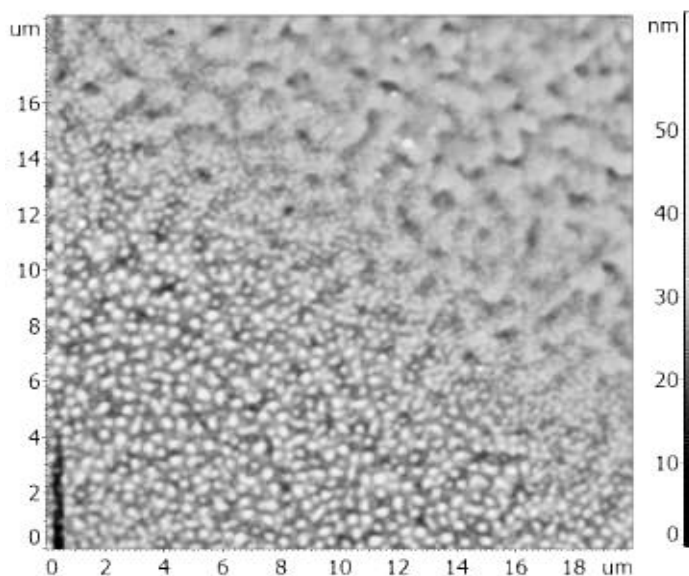


Рис. 7. АСМ-изображение поверхности PbTe после облучения непрерывным лазерным излучением мощностью 8 Вт. Ансамбль наночастиц, образованный в пределах пучка облучения, находится в левом нижнем углу. В правом верхнем углу – исходная поверхность пленки. Размер наночастиц убывает с приближением к границе двух зон – облученной и необлученной областей

$t_{irr} \sim 3 \cdot 10^{-1}$ с. Мощность лазерного излучения изменялась в диапазоне 5 – 10 Вт; дальнейшее увеличение мощности приводило к плавлению поверхности. При мощности лазерного излучения менее 5 Вт не удавалось зафиксировать какую-либо модификацию рельефа поверхности образца. При диаметре лазерного пучка 30 мкм мощность 10 Вт соответствует интенсивности 10^5 Вт · см⁻². Изображения поверхности образца были получены с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Интегра-Аура.

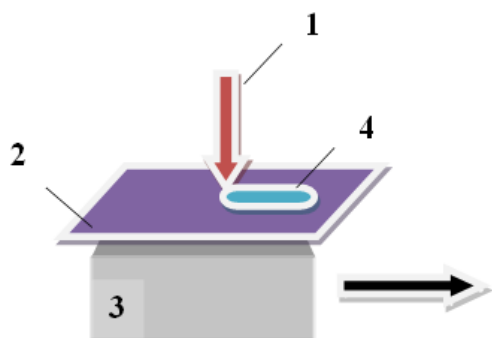


Рис. 8. Принципиальная схема эксперимента по лазерной модификации полупроводниковой поверхности: 1 – лазерный пучок; 2 – полупроводниковый образец; 3 – координатный столик (он перемещался, показано черной стрелкой); 4 – модифицированная поверхностная область

В результате лазерного воздействия в зоне лазерного пучка образовывался ансамбль наночастиц (см. рис. 8) с бимодальной функцией распределения по латеральным размерам Λ (рис. 9), обладающей двумя ярковыраженными максимумами при $\Lambda = 100$ нм (*s*-ветвь) и $\Lambda = 300$ нм (*l*-ветвь).

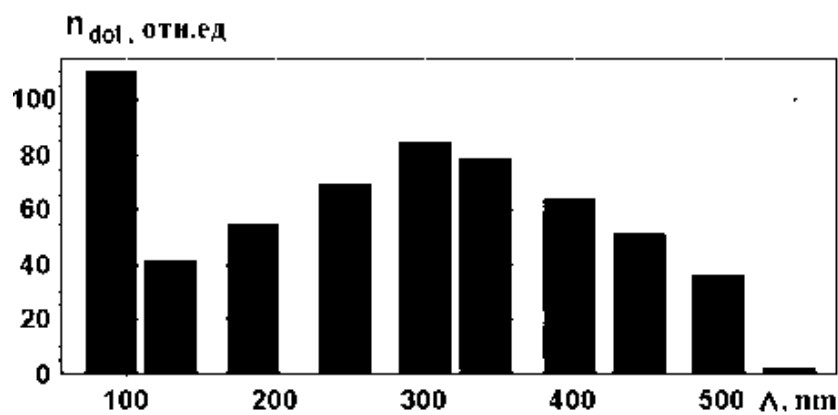


Рис. 9. Экспериментальная нормированная гистограмма распределения латеральных размеров наночастиц. Для ее построения использовался пакет Image Analysis поставляемый с микроскопом Ntegra Aura

Данная модификация поверхности образца происходила в твердой фазе, поскольку под образовавшимися наночастицами прослеживается исходный рельеф поверхности образца и отсутствует перепад высот на границе, облученной лазером, и исходной зоны на поверхности образца.

При мощности лазерного излучения 8 Вт плотность числа наночастиц (наноточек) составляла $n_{dot} = 5.25 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Высота поверхностных шероховатостей, образованных наночастицами, определена в диапазоне 30 – 60 нм. Средний латеральный размер наноструктур уменьшался с расстоянием от центра лазерного пятна (рис. 10). В пространственном распределении наночастиц имеется скрытый квазигексагональный порядок, выявляемый Фурье-преобразованием АСМ-изображения поверхности (рис. 11).

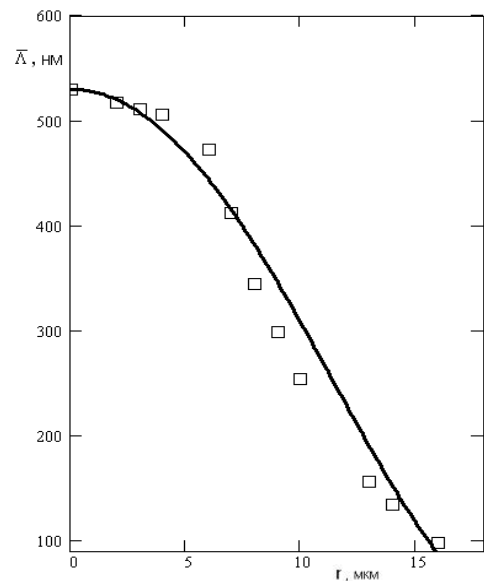
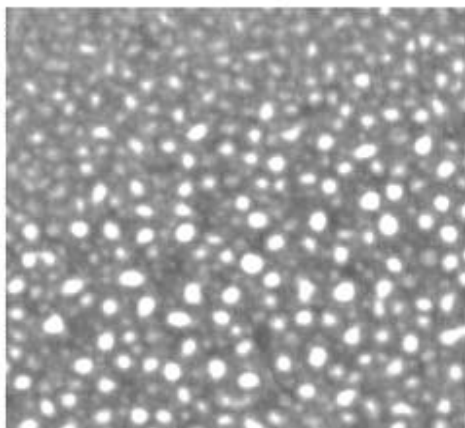
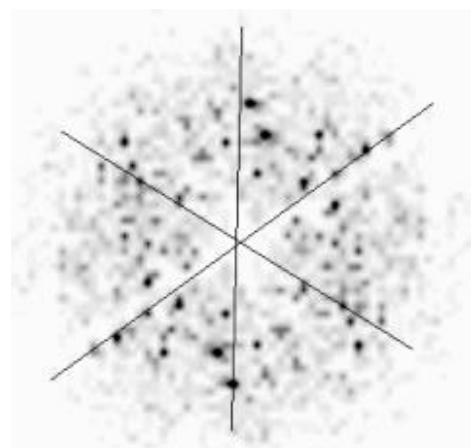


Рис. 10. Экспериментальная зависимость среднего размера наночастицы \bar{L} от ее расстояния до центра лазерного пучка r (квадраты). Сплошная линия соответствует зависимости, даваемой ДД-теорией [55]:

$$\bar{L}(r) = 530 \exp\left(-a \left(\exp\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right) - 1\right)\right)$$



а)



б)

Рис. 11. Фрагмент облученной поверхности с ансамблем наночастиц (а). Соответствующий Фурье-спектр (б). Наиболее интенсивные максимумы группируются вблизи трех диаметров кольца, пересекающихся под углом 60 градусов (квазигексагональная симметрия)

На рис. 12 показана зависимость функции распределения наночастиц по размерам, вычисленная в соответствии с [56], в сравнении с экспериментально полученной зависимостью (см. рис. 10).

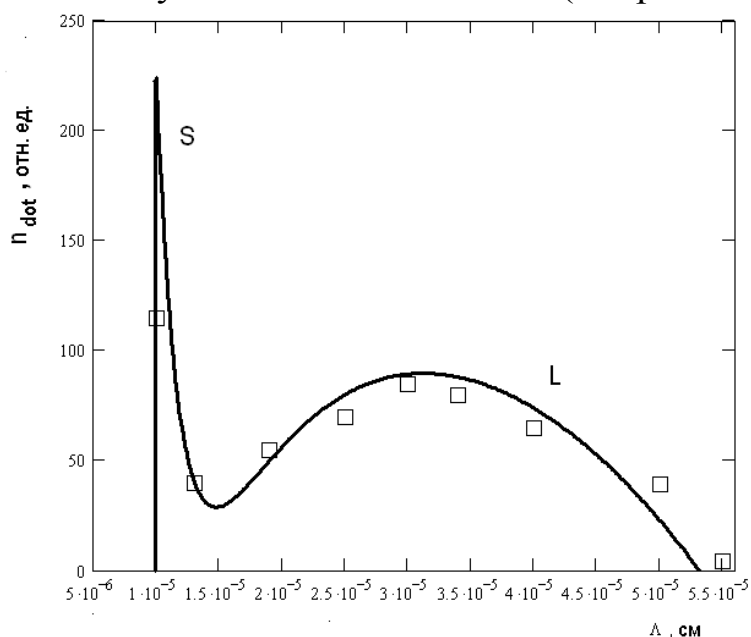


Рис. 12. Теоретическая нормированная бимодальная функция распределения по латеральным размерам наночастиц (сплошная линия). Вычислена из [56], где $\epsilon = 57$, положено $C = 5$ и используются значения остальных параметров, приведенные в тексте [56]. Квадраты – экспериментальные значения, даваемые нормированной гистограммой (см. рис. 9). Коэффициент C рассматривается как нормировочный множитель, его значение подбиралось для согласования со значениями нормированной гистограммы

§ 4.2. Бимодальное распределение наночастиц

В соответствии с дефектно-деформационной (ДД) теорией [56, 57 – 59] при лазерном облучении поверхности полупроводника (в нашем случае – с блочным, ламелиобразным строением) из-за поглощения светового излучения в приповерхностном слое образуется плазменно-обогащенный слой. Благодаря рекомбинационно-стимулированным процессам порождаются точечные дефекты на поверхности, которые диффундируют в объем образца. При этом реализуется переход от плоской геометрии к периодической изогнутой поверхности с одновременным скоплением междоузлий на холмах и вакансий во впадинах – возникает ДД-решетка с инкрементом (огибающей по амплитуде решетки) $\lambda_q = \lambda_q(\Lambda)$, где $\Lambda = 2\pi/q$ – её период.

Размер образующихся наночастиц определяется толщиной созданного лазерным облучением поверхностного дефектно-обогащенного слоя $h = l_d$, где $l_d = (D_d \tau_{irr})^{1/2}$; D_d – коэффициент диффузии дефекта; τ_{irr} – время облучения.

Поскольку D_d зависит от температуры T (увеличивается с ростом температуры), которая в Гауссовом лазерном пучке имеет поперечный профиль (радиусом r), масштабный параметр задачи

$$h(r) = l_d(r) = l_d(0) [\exp(-a(r^2/r_0^2)) - 1], \quad (44)$$

где r_0 – радиус лазерного пучка; $a = E_d^*/2k_B T(r=0)$, E_d^* – уменьшенная (за счет лазерного нагрева) энергия активации рекомбинационно-стимулированной диффузии дефекта, $T(r=0)$ – температура в центре лазерного пучка на поверхности образца.

Соотношение (44) дает распределение образующихся в лазерном поле наночастиц, размер которых $\Lambda \sim h(r)$. При этом функция распределения наночастиц по размерам повторяет функцию распределения дефектов по размерам в образовавшейся ДД-структуре.

Данное распределение является бимодальным с инкрементом $\lambda_q = \lambda_q(\Lambda)$ – узкий s -пик (s -ветвь) и относительно широкая ветвь (с l -пиком). Следует также отметить, что сам коэффициент диффузии D_d дефектов/частиц в условиях возникающей структуры существенно зависит от ее морфологических свойств и/или свойств подложки, на которой она образуется. В частности, для фрактальных структур он может существенно уменьшаться (на порядки!). Этот процесс, уменьшающий подвижность и доминирующий для наночастиц малых размеров (s -ветвь), приводит к их пространственной локализации – образованию кластеров наночастиц, инициируемых изначально данными частицами малых размеров.

Принципиальным для нас является энергетическое двухуровневое представление рассматриваемого процесса образования s - и l -пиков, которые разделены соответствующей энергетической щелью.

Действительно, в областях со скоплением вакансий в долинах рельефа поверхности образца испарение идет с большей скоростью (характеризуется энергией связи с образцом E_{d0}^*), чем на холмах рельефа со скоплениями междоузлий (энергетический параметр связи с образцом E_{d1}^*), т.е. реализуется пространственно-периодическая модуляция скорости испарения атомов с поверхности облучаемого полупроводника.

Большая скорость испарения (при меньшей энергии связи частиц с образцом), очевидно, приводит к большей дисперсности среды. Поэтому в нашей модели $E_{d1}^* > E_{d0}^*$, т.е. нижний уровень E_{d0}^* системы мы связываем с s -ветвью.

ЗАДАЧИ

1. Наночастица, содержащая 50 атомов железа, имеет диаметр 5 нм. Оценить радиус атома, считая, что поверхностные атомы в наночастице занимают 50 % её объема.

2. Наночастица, содержащая 60 атомов золота, имеет диаметр 2 нм. Оценить радиус атома, считая, что атомы в наночастице занимают 65 % её объема.

3. Найти диаметр полимерного волокна, считая, что отношение V/S (объема к площади поверхности) для всего материала одинаково, если удельная поверхность составляет $300 \text{ м}^2/\text{г}$, а плотность $1,5 \text{ г}/\text{см}^3$.

4. Рассчитать максимальное значение радиуса капли глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, при котором она будет считаться нанофазой, если давление насыщенного пара над этой фазой и макрофазой отличаются не более чем на 2 %. При $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ поверхностное натяжение на границе насыщенный пар – глицерин равно $58 \text{ Дж}/\text{м}^2$. Плотность глицерина (при $50 \text{ }^\circ\text{C}$) $1,24 \text{ г}/\text{м}^3$.

5. Рассчитать сопротивление наностержня золота длиной 2 мм и диаметром 10 нм, имеющего пористость 2 %, зная, что удельное сопротивление изменяется по закону $\rho = \rho_0 + \rho_2 \left(\frac{S}{V}\right)$, где ρ_0 – удельное сопротивление объемного материала; $\rho_2 \sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}$; S – площадь межзерных границ; V – объем.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы основные отличия наноструктурного состояния вещества от микро- до макроструктурного?
2. Какие основные методы получения наночастиц существуют?
3. Чем отличаются механизмы формирования наночастиц «снизу-вверх» и «сверху-вниз»?
4. Какие типы структур обнаруживаются внутри лазерной каверны и за пределами области лазерного воздействия?
5. Каковы основные черты процесса лазерной абляции?
6. Каким способом можно получать упорядоченные наноструктуры при лазерной абляции в жидкости?
7. Какие факторы могут влиять на процессы восстановления металла при лазерном осаждении металлов из растворов?
8. Какие существуют возможности образования микро- и наноструктур на поверхности углеродсодержащих образцов под действием лазерного излучения?
9. Какие взаимодействия возможны при образовании кластеров?
10. Как оценить пороговый размер частиц, при котором начинается образование кластеров?
11. В чем заключается простая термодинамическая модель образования точечных дефектов на поверхности образца?
12. Какие особенности, связанные с поверхностными эффектами, возникают в наноструктуре?
13. В чем заключается простая статистическая модель ансамбля возникающих в процессе лазерного воздействия наночастиц в рамках стандартного подхода статистической (квантовой) механики?
14. Как квантовые фазовые переходы проявляются в свойствах макроскопической системы, находящейся при конечной температуре?

15. В чем заключается кинетический подход к анализу физических механизмов, ответственных за лазерно-индуцированное формирование ансамбля наночастиц?
16. За счет чего увеличивается проводимость наноструктурированных материалов?
17. Как определяется для типичных прецизионных резисторов величина электросопротивления прямоугольного полупроводникового реестра?
18. Каково модифицированное соотношение для расчета электросопротивления участка цепи с фрактальным рельефом?
19. Каким соотношением определяется оценка минимального требуемого значения энергии (при одноэлектронном туннелировании для преодоления кулоновского барьера)?
20. В каких условиях наноструктуры можно считать квантовым объектом в аспекте транспортных/электропроводных свойств?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном учебном пособии представлены материалы по лазерному синтезу наноструктурированных кластерных материалов. Рассмотрены традиционные методы получения материалов, описаны особенности формирования кластерных структур. Предложены различные методы описания свойств кластерных материалов и возможности их применения в нано- и микросистемной технике за счет изменения электрических свойств кластерных структур.

Данное пособие может быть использовано в различных учебных курсах, посвященных основам нанотехнологий и особенностей взаимодействия лазерного излучения с веществом.

Совокупность перечисленных в издании проблем, исследование этих вопросов и нахождение методов их решения должно привести к необходимости совершить в современной микроэлектронике качественно новый переход к нанотехнологиям и созданию соответствующих элементов на новых физических принципах с предельными характеристиками. Это требует дальнейшего продвижения в области разработки основ наноструктурного анализа, включающего в себя методы моделирования нанокластеров и структур на их основе, направленного роста таких систем, прогнозирование их свойств и расчет требуемых молекулярных наноструктур, в том числе с уникальными полупроводниковыми свойствами, а также моделирования процессов сборки функционально/конструкционно ориентированных микроэлектронных радиотехнических наносистем и наноконструкций, систем оптоэлектроники и фотоники.

Можно надеяться, что все эти задачи, безусловно, будут решены в самое ближайшее время и будут востребованы как в образовательной, так и научно-технической сферах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М. : Наука, 1983. 416 с.
2. Куни В. М. Статистическая физика и термодинамика. М. : Наука, 1984. 352 с.
3. Боголюбов Н. Н. Избранные труды по статистической физике. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. 343 с.
4. Боголюбов Н. Н. (мл.), Садовников Б. И. Некоторые вопросы статистической механики. М. : Высш. шк., 1975. 352 с.
5. Рау В. Г. Практический курс математики и общей теории статистики. М. : Высш. шк., 2006. 126 с.
6. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники. М. : Логос, 2006. 496 с.
7. Квасников И. А. Введение в теорию электропроводимости и сверхпроводимости. М. : Либроком, 2010. 216 с.
8. Воронов В. К., Подоплелов А. В., Сагдеев Р. З. Физика на переломе тысячелетий: Физические основы нанотехнологий. М. : Либроком, 2011. 432 с.
9. Жерихин А. Н. Лазерное напыление тонких пленок // Итоги науки и техники. (Современные проблемы лазерной физики). М. : ВИНТИ, 1990. 107 с.
10. Григорьянц А. Г., Шиганов И. Н., Мисюров А. И. Технологические процессы лазерной обработки. М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. 663 с.
11. Плавление углерода, нагреваемого сконцентрированным лазерным излучением в воздухе при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 4000 К / Абрамов Д. В. [и др.] // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2006. Т. 84. № 5. С. 315 – 319.
12. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 301 – 333.

13. Импульсное лазерное осаждение наноструктурированных покрытий. I. Исследование структуры и свойств / В. Н. Неволин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 4. С. 39 – 47.
14. Laser ablation in liquids: principles and applications in the preparation of nanomaterials // Guowei Yang, ed. Pan Stanford Publishing, 2012. 1192 p.
15. Laser Ablation: Principles and Applications (Springer Series in Materials Science 28) // Miller J.C., ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 187 p.
16. Формирование нанокластеров при лазерном воздействии во внешних полях / А. А. Антипов [и др.] // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 182 – 188.
17. Образование наноструктур на поверхности стеклоуглерода при лазерном воздействии / Д. В. Абрамов [и др.] // Квантовая электроника. 2007. Т. 37(11). С. 1051 – 1055.
18. Creation micro and nanostructured metal-carbon multilayers and bulk materials at controlled laser action / А. А. Antipov [et al.] // Physics Procedia. 2010. V. 5(1). P. 221 – 230.
19. Формирование наноструктур при фемтосекундной лазерной абляции в вакууме / С. М. Аракелян [и др.] // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 175 – 181.
20. Новотный Л., Хехт Б. Основы нанооптики : пер. с англ. / под ред. В. В. Самарцева. М. : Физматлит, 2009. 484 с.
21. Формирование системы микрократеров на поверхности титана при воздействии фемтосекундным лазерным излучением в условиях быстрого охлаждения / Д. В. Абрамов [и др.] // Письма в журнал теоретической физики. 2013. Т. 39(16). С. 14 – 22.
22. Формирование углеродных субмикронных и наноструктур на поверхности холодной подложки при воздействии лазерного излучения на поверхность углеродсодержащих материалов в атмосферном воздухе / С. М. Аракелян [и др.] // Квантовая электроника. 2008. Т. 38(1). С. 73 – 76.
23. Наноструктуры на поверхности графитовых образцов в поле лазерного излучения / Д. В. Абрамов [и др.] // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 4. С. 39 – 40.
24. Мирзоев Ф. Х., Панченко В. Я., Шелепин Л. А. Лазерное управление процессами в твердом теле // Успехи физических наук. 1996. № 1. С. 3 – 32.

25. Laser fragmentation in liquid medium: A new way for the synthesis of PbTe nanoparticles / C. Chubilleau [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. V. 357(1). P. 13 – 17.
26. Лозовик Ю. В., Попов А. М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // *Успехи физических наук*. 1997. Т. 167(7). С. 751 – 774.
27. Асиновский Э. И., Кириллин А. В., Костановский А. В. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях // *Успехи физических наук*. 2002. Т. 172(8). С. 931 – 944.
28. Мелихов И. В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М. : Бионом. Лаборатория знаний, 2012. 309 с.
29. Skoge M., Donev A., Stillinger F. H., Torquato. Packing hardspheres in high dimensional Euclidean spaces // *Physical Review E*. 2006. V. 74. P. 041127.
30. Астапенко В. А., Мовнин С. М., Протасов Ю. Ю. Фотоэлектроника. В 2 ч. Ч. 2. М. : Янус-К, 2011. 664 с.
31. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. Природа и роль наноразмерных эффектов при состоянии равновесия и вдали от него // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2008. Т. 10(3). С. 213 – 216.
32. Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск : СО РАН, 2008. 258 с.
33. Страуман Б. Б. Фазовые переходы на границах зерен. М. : Наука, 2003. 327 с.
34. Аракелян С. М., Чилингарян Ю. С. Нелинейная оптика жидких кристаллов : монография. М. : Наука, 1984. 360 с.
35. Емельянов В. И., Винценц С. В., Плотников Г. С. Механизм образования и эволюции периодических наноструктур рельефа поверхности при сканирующем лазерном неупругом фотодеформировании полупроводников // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2007. № 11. С. 55 – 61.
36. Емельянов В. И. Самоорганизация упорядоченных ансамблей наночастиц при лазерноуправляемом осаждении атомов // *Квантовая электроника*. 2008. Т. 36(6). С. 489 – 507.
37. Bose-Einstein condensation for trapped atomic polaritons in a biconical waveguide cavity / I. Yu. Chestnov [et al.] // *Physical Review A*. 2012. V. 85. P. 053648 – 053658.

38. Alodjants A. P., Chestnov I. Yu., Arakelian S. M. High temperature BEC with photon-like atomic polaritons // *European Physical Journal*. 2013. V. 217(1). P. 177 – 181.
39. Образование кольцевых периодических структур рельефа поверхности при непрерывном лазерном облучении тонких пленок PbSe / А. А. Антипов [и др.] // *Квантовая электроника*. 2011. Т. 41(5). С. 441 – 446.
40. Латеральный электронный транспорт в короткопериодных сверхрешетках InAs/GaAs на пороге образования квантовых точек В. А. Кульбачинский [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. 2003. Т. 37(1). С. 70 – 76.
41. Формирование протяженных массивов наноструктур при осаждении металлических наночастиц из коллоидных растворов импульсно-периодическим лазерным излучением / А. А. Антипов [и др.] // *Нано- и микросистемная техника*. 2011. № 3. С. 4 – 8.
42. Осаждение металлических наночастиц из коллоидных растворов импульсно-периодическим лазерным излучением / А. А. Антипов [и др.] // *Перспективные материалы*. 2011. № 10. С. 200 – 205.
43. Образование ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по размерам при воздействии непрерывного лазерного излучения на пленки PbTe / А. А. Антипов [и др.] // *Квантовая электроника*. 2011. Т. 41(8). С. 735 – 737.
44. Караев А. К. Электрическое сопротивление микроконтактов толстопленочных резисторов в режиме перехода от теплового к баллистическому движению электронов в контактной зоне // *Приборостроение и радиоэлектроника*. 2006. № 4. С. 62 – 63.
45. Безотражательный квантовый транспорт и фундаментальные ступени баллистического сопротивления в микросужениях / Л. И. Глазман [и др.] // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1988. Т. 48. С. 218 – 220.
46. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas / В. J. Wees [et al.] // *Physical Review Letters*. 1988. V. 60. P. 848 – 850.
47. Nikolic B., Allen P. B. Electron transport through a circular constriction // *Physical Review B*. 1999. V. 60(6). P. 3963 – 3969.

48. Антипов А. А., Аракелян С. М., Кутровская С. В. и др. Способ лазерного осаждения наночастиц из растворов: пат. 2433948 Рос. Федерация; заявл. 28.07.10.; опубл. 20.11.11; Бюл. № 32.
49. Электрические свойства металлических кластерных структур на поверхности диэлектриков / А. А. Антипов [и др.] // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 12. С. 73 – 80.
50. Использование методов фрактальной геометрии для анализа морфологических свойств и управления качеством получаемого информационного массива по результатам измерений наноразмерных объектов с использованием атомно-силового микроскопа / С. М. Аракелян [и др.] // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 4. С. 8 – 13.
51. Likharev K. K., Claeson T. Single electronics // Scientific American. 1992. № 266(6). P. 80 – 85.
52. Аракелян С., Бойло И., Белоголовский М. Фотонные и электронные возбуждения в неидеальных сверхрешетках : монография. В 2 ч. Ч. 2 // Германия : Lambert Academic Publishing, 2013. 136 с.
53. Головин Ю. И. Основы нанотехнологий. М. : Машиностроение, 2012. 656 с.
54. Kotlarchyk M., Chen S.-H., Huang J. S. Temperature dependence of size and polydispersity in a three-component microemulsion by Small-Angle Neutron Scattering // The Journal of Physical Chemistry A. 1982. V. 86. P. 3273 – 3276.
55. Laser Ablation of Electronic Materials: Basic Mechanisms and Applications (European Materials Research Society Monographs. V.4) // by ed. Fogarassy E., Lazare S. Amsterdam : North-Holland, 1992. 404 p.
56. Емельянов В. И. Дефектно-деформационная теория образования ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по размерам при непрерывном лазерном облучении твердых тел // Квантовая электроника. 2011. Т. 41(8). С. 738 – 741.
57. Емельянов В. И., Зайцев В. Б., Плотников Г. С. Образование и эволюции наноструктур на поверхности полупроводников при лазерном неупругом фотодеформировании // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 5. С. 80 – 87.

58. Емельянов В. И., Каримов К. М. Дефектно-деформационная модель образования приповерхностных шероховатостей при лазерном облучении полупроводников и металлов // Письма в журнал теоретической физики. 2005. Т. 31(6). С. 84 – 88.
59. Емельянов В. И., Севальнев Д. М. Трехволновые взаимодействия поверхностных дефектно-деформационных волн и их проявления в самоорганизации нано- и микроструктур при лазерном воздействии на твердые тела // Квантовая электроника. 2009. Т. 39(7). С. 678 – 684.

Рекомендательный библиографический список

1. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с. – ISBN 5-9221-0582-5.
2. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы : учеб. пособие для студентов вузов / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М. : Академия, 2005. – 192 с. – ISBN 5-7695-2034-5.
3. Делоне, И. Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом : курс лекций / И. Б. Делоне. – М. : Наука, 1980. – 280 с. – ISBN 5-02-014056-2.
4. Пул, Ч. Нанотехнология / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М. : Техносфера, 2005. – 336 с. – ISBN 5-94836-021-0.
5. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – М. : Физматлит, 2009. – 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3.
6. Драгунов, В. П. Основы наноэлектроники / В. П. Драгунов [и др.]. – М. : Логос, 2006. – 496 с. – ISBN 5-98704-054-х.
7. Квасников, И. А. Введение в теорию электропроводимости и сверхпроводимости / И. А. Квасников – М. : Либроком, 2010. – 216 с. – ISBN 978-5-397-00314-8.

Учебное издание

АРАКЕЛЯН Сергей Мартиросович
АНТИПОВ Александр Анатольевич
КУЧЕРИК Алексей Олегович
и др.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Редактор Р. С. Кузина
Технический редактор Н. В. Тупицына
Корректор В. С. Теверовский
Компьютерная верстка Л. В. Макаровой

Подписано в печать 03.07.15.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 6,28. Тираж 80 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.