

©1995 г.

ТРЕХМЕРНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ РЕШЕТКИ*В.Н.Богомолов, Т.М.Павлова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 8 ноября 1994 г. Принята к печати 11 ноября 1994 г.)

Рассмотрено одно из направлений современной наноэлектроники — получение трехмерных решеток одинаковых кластеров, представляющих новый тип материалов со структурами, соответствующими кристаллам, но с увеличенной структурной единицей. Обсуждается соответствие их свойств свойствам как традиционных кристаллических тел, так и решеткам из большого числа наноструктур. Рассмотрены перспективы их использования для решения ряда проблем в физике твердого тела. Приводятся наиболее характерные примеры уже обнаруженных физических свойств, ожидавшихся от сверхрешеток и решеток из наноструктур.

В физике твердого тела хорошо изучены и широко используются ионные, атомные, молекулярные кристаллы, т.е. вещества, представляющие собой пространственные решетки из таких квантовых объектов как ионы, атомы или молекулы, связанные друг с другом теми или иными взаимодействиями. В 70-е годы появляются теоретические и экспериментальные работы по созданию веществ на основе более крупных, но также квантовых объектов. В основе этого интереса лежала возможность вмешательства в энергетическую структуру вещества не с помощью внешних воздействий (электрическое и магнитное поля, давление, температура), а путем изменения самой их энергетической структуры, зависящей от структурной единицы кристаллов. Варианты создания новых веществ традиционными химико-технологическими методами, конечно, и до сих пор еще далеко не исчерпаны. Примером тому могут служить квазиодномерные и квазидвумерные системы, высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), фуллерены и т.п. Однако возможность проектировать и создавать новые материалы, не считаясь с некоторыми химическими закономерностями, представлялась достаточно заманчивой. С развитием электронных технологий такие возможности становились все более реальными.

В подобных системах предполагалось как снижение пороговых параметров ряда полезных эффектов, так и реализация новых явлений, связанных как с понижением размерности, так и с изменением структуры самих квантовых объектов и решеток на их основе. По существу

речь шла о решетках из квантовых наноструктур. Исследования как индивидуальных свойств наноструктур, так и коллективных свойств решеток квантовых наноструктур в настоящее время привлекают все большее внимание. Инженерия наноструктур начинает существенно дополнять химические технологии.

Одними из первых работ в этом направлении были, по-видимому, варианты создания сврхрешеток за счет модуляции периода базовой решетки акустической стоячей волной [1] или за счет вариации периода и состава кристаллов химико-технологическими методами [2] (одномерные сврхрешетки). Сюда же можно отнести работы по квазидномерным кристаллам, толчком к которым явились идеи реализации ВТСП [3].

Одним из вариантов подобных систем могут рассматриваться трехмерные (3М) решетки из кластеров — кластерные кристаллы или кластерные среды (3М сврхрешетки). В 70-х годах удалось экспериментально реализовать трехмерные решетки из кластеров по $10 \div 30$ атомов — кластерные кристаллы в матрицах цеолитов [4]. В матрицах опалов были получены трехмерные джозефсоновские среды (решетки слабых связей) [5]. Создание кластерных решеток с помощью матриц с правильной (кристаллической) системой полостей и каналов (например, цеолитов и опалов) — одно из направлений современной технологии получения новых наноконпозиционных материалов, в которых используются все три измерения и получаемый объект может иметь сходство как с традиционными кристаллами, так и со средами.

Мы будем рассматривать только правильные решетки кластеров, получаемые с использованием канальных матриц, и обратим внимание на наиболее характерные физические явления, уже обнаруженные в них. 3М-решетки кластеров могут представлять собой, по-видимому, три типа новых твердых тел в зависимости от размеров и свойств кластеров и от взаимодействия между ними.

I — кластерные кристаллы, континуальные свойства которых зависят от свойств кластеров через образованную единую энергетическую структуру, как и обычных кристаллов.

II — вещества, свойства которых определяются высокой плотностью одинаковых, но не взаимодействующих кластеров, связанных в решетку только механическими силами. С точки зрения электронных свойств такие среды — это «газ» кластеров, хотя в отношении решетки кластеров — это кластерные кристаллы, новые акустические среды или новые оптические среды.

III — кластерные решетки, свойства которых в первую очередь зависят от свойств контактов между кластерами («сборки» из наноструктур или наноприборов, как взаимодействующих между собой, так и независимых), например, джозефсоновские среды и термоэмиссионные среды.

В настоящее время реализованы примеры всех перечисленных вариантов кластерных решеток.

1. Размерно-квантованный кластер получается из частицы вещества при уменьшении ее размеров обычно до $10 \div 100 \text{ \AA}$ и может быть представлен в виде потенциальной ямы для кластерных электронов с тем меньшим расстоянием между уровнями, чем крупнее кластер [6]. Из кластерных потенциальных ям при достаточно сильном их взаимодействии может быть образована зонная структура кластерного кристалла, отличная от энергетической структуры, образуемой атомными потенциальными ямами.

Отдельный атом представляет собой квантовый объект с характерными размерами порядка 3 \AA и расстояниями между энергетическими уровнями внешних электронов около нескольких электронвольт (рис. 1, *a*). Если кластеры, из которых собирается кластерный кристалл, могут рассматриваться как потенциальные ямы для обобщенных кластерных электронов (например, в случае кластеров металлов) (рис. 1, *b*), то такие объекты в целом ряде отношений аналогичны атомам, но имеют и свою специфику. Так, в силу квазицентральности кулоновского потенциала остова кластера симметрия, расщепление и порядок кластерных орбиталей отличаются от атомных, что отражается на зонной структуре и характере взаимодействия кластеров в кластерных решетках. Шкала энергий сжата по сравнению атомно-молекулярными кристаллами. Частоты колебаний кластеров существенно понижены за счет больших масс кластеров. Как и электронный спектр, спектр фононов кластерных кристаллов существенно отличен от спектра колебаний обычных кристаллов (фононная сверхструктура). Помимо колебаний кластеров как целого, имеются также внутрикластерные моды. Модифицировано электрон-фононное взаимодействие и плотность состояний.

Свойства кристаллов зависят от масштаба их структурных единиц. Если, например, заменить в атомах электроны на мюоны с массами $m > m_e$, то атомные орбитали резко сожмутся пропорционально m^{-1} , а уровни энергий в m/m_e раз раздвинутся (рис. 1, *c*). Плотность веществ увеличится в $10^6 \div 10^7$ раз. Периодическая таблица в основном сохранится, но вещества, построенные из таких атомов станут более

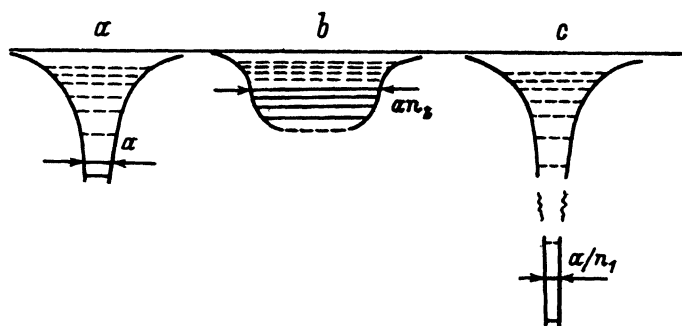


Рис. 1. Схематическое изображение структурных единиц кристаллов в виде потенциальных ям различного масштаба. *a* — атом с диаметром a ; *b* — кластерный атом с диаметром $a n_2$, где $n_2 = N^{1/3}$, N — число атомов в кластере; *c* — «мюонный» атом (электрон заменен на мюон) с диаметром a/n_1 , где $n_1 = m/m_e$.

«жесткими». Для нашей электроники такие материалы оказались бы мало пригодными (хотя термоядерные реакции пошли бы при комнатных температурах — один из старых и давно известных вариантов холодного термоядерного синтеза). «Кластерный мир», наоборот, будет и более «мягким» и более разнообразным, так как кластерная «Периодическая таблица» должна обладать огромным разнообразием «элементов» и «изотопов».

2. Диэлектрические кластеры представляют собой независимо от их размеров механические колебательные системы с собственным спектром частот. Будучи связанными в 3М решетку они образуют акустические среды, свойства которых зависят от сил связи между кластерами, их геометрии и от размеров кластеров. Такие среды представляют собой также и трехмерные дифракционные решетки, свойства которых могут зависеть, кроме прочего, и от характера взаимодействия света с кластерами размером порядка длины волны излучения.

3. Межкластерные контакты в нанодиапазоне размеров кластеров могут являться самостоятельными физическими наноприборами, например, p - n -переходами, вакуумными термоэмиссионными элементами, джозефсоновскими контактами и т.п. Происходящее на практике постепенное уменьшение размеров элементов электроники и увеличение их плотностей в объеме сближает подобные структуры с кластерными материалами.

Кристаллические каналные матрицы.

Основная проблема при создании кластерных решеток — сборка их из кластеров. Один из вариантов ее решения заключается в использовании существующих в природе кристаллических каналных матриц, в полости которых могут быть введены кластеры. В первую очередь — это цеолиты и опалы.

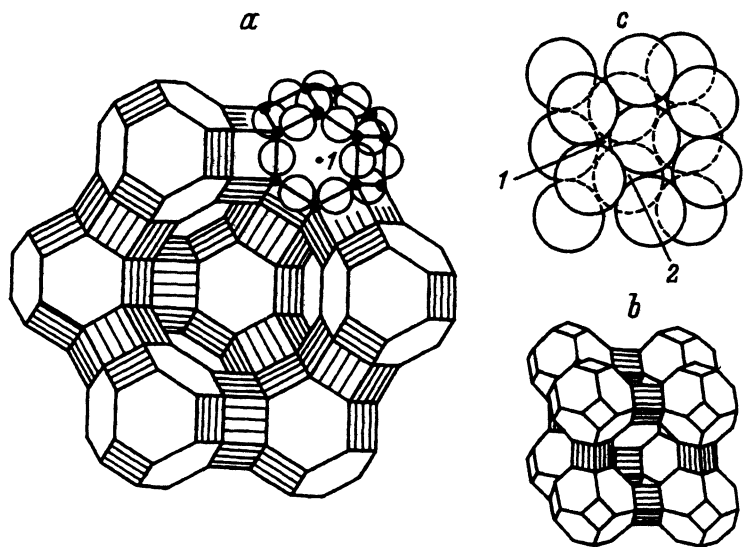


Рис. 2. Структура диэлектрических каналных матриц — цеолитов и опалов. a — структура ячейки цеолита Na-X из кубооктаэдров N_{60} : $(Al, Si)_{24}O_{36}$; точки — Al, Si, кружки — O; b — структура ячейки цеолита Na-A; c — два слоя плотно упакованных сфер, образующих решетку опалов. 1 — октаэдрическая пустота, 2 — тетраэдрическая пустота.

Полициты со сферическими полостями (типа Na-A и Na-X) показаны на рис. 2, *a, b*. Они представляют собой алюмосиликаты сложного состава, которые образуют пустотелые сферы диаметром около 10 Å состава $N_{60} [(Al, Si)_{24}O_{36}]$, связанные в кубические решетки путем контакта через 4-членные кольца из SiO_4 -тетраэдров в случае цеолита Na-A или через 6-членные кольца у цеолита Na-X [7]. На рис. 2, *a* показана такая малая полость с центром (1). Малая полость диаметром 6.6 Å показана в виде соединения атомов кремния, алюминия и кислорода. Большие полости со средним диаметром 11÷12 Å занимают 40÷50% объема кристалла. Полости образуют кубическую решетку с постоянной 12.4 Å в цеолите Na-A, и решетку алмаза с постоянной 24.6 Å в цеолите Na-X. Сложная архитектура решеток цеолитов определяется чередованием валентностей кремния и алюминия (4÷3). При использовании элементов с другими валентностями могут быть получены цеолиты с еще большими диаметрами полостей. Цеолит-кловерит имеет решетку типа Na-A и полости диаметром 25 Å [8]. Химические технологии позволяют вводить вещества и в малые полости сфер N_{60} [9]. В этом случае могут быть образованы две кластерные подрешетки из кластеров в больших и малых полостях соответственно. Матрицы цеолитов, таким образом, позволяют получать бинарные кристаллы в дополнение к решеткам из гетерокластеров. Геометрия полостей может стабилизировать такие молекулярные структуры, которые неизвестны в свободном состоянии [10,11].

В отличие от цеолитов фуллереновые сферы C_{60} связаны в кристалл без промежуточных колец. Поэтому пустоты между сферами имеют диаметры лишь атомных размеров, а сами сферы не имеют окон [12]. Поэтому, хотя фуллерены C_{60} также можно рассматривать как матрицы с правильной решеткой пустот, но размеры последних позволяют получать в них лишь подрешетки из отдельных атомов.

Правильная система одинаковых пустот имеется в кристаллах опалов. Это плотно-упакованные силикатные сферы (в гексагональной или кубической решетках), пустоты между которыми составляют 20÷25% объема кристалла и образуют два типа решеток из двух типов пустот — тетраэдрических и октаэдрических (рис. 2, *c*). В опалах размеры SiO_2 -сфер порядка 2000 Å, а пустоты имеют средние диаметры 80÷800 Å. Современные методы синтеза искусственных опалов позволяют варьировать как параметры решеток, так и материал сфер. Впервые структура опалов была установлена методами электронной

	Na-A	Na-X	Кловерит	Опал
$D, \text{Å}$	11.4, 6.6	11.7, 6.6	25	80÷800
$d, \text{Å}$	4.2, 2.8	8.2, 4.2	12÷15	30÷500
$A, \text{Å}$	12.4	24.3	24	2000
N	10÷20, 4÷6	10÷20, 4÷6	100÷200	$10^3 \div 10^6$
$n, \text{см}^{-3}$	10^{21}	10^{21}	10^{18}	$10^{14} \div 10^{16}$

Примечание. D — диаметр пустот в матрице, d — диаметр окон, A — период матрицы, N — число атомов в кластере, n — число кластеров в 1 см^3 .

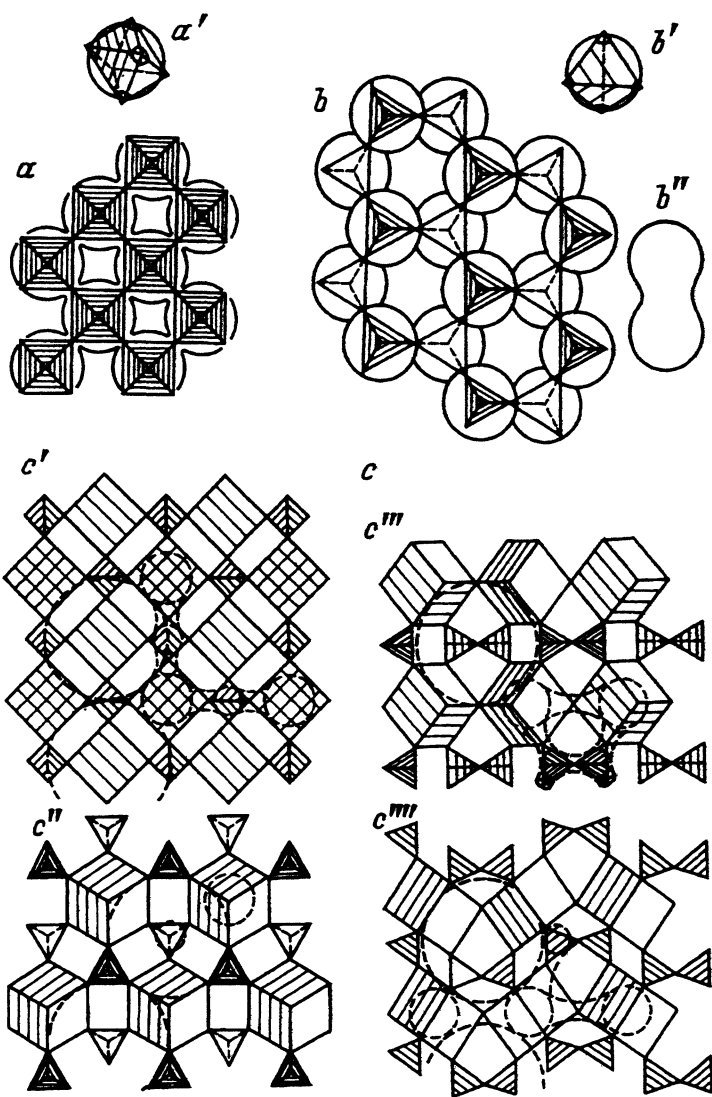


Рис. 3. Схематическое изображение решеток каналов и полостей в матрицах цеолитов и опалов; *a* — решетка пустот в цеолите Na-A — простая кубическая решетка; *a'* — геометрия и симметрия отдельной полости. Граница полостей показана сплошной линией. В сферическую полость вписана восьмигранная пирамида; *b* — решетка пустот в цеолите Na-X — решетка типа алмаза; *b'* — геометрия и симметрия отдельной полости. Показан тетраэдр, вписанный в полость; *b''* — относительные размеры полостей и окна между ними в цеолите Na-X; *c* — схематическое изображение тетраэдрических и октаэдрических пустот в решетках опалов в виде тетраэдров и кубов. Штриховыми линиями показаны диаметры сфер матрицы опала, а также диаметры сфер, вписанных в тетраэдрические и октаэдрические пустоты, и каналов между ними; *c'*, *c''* — решетка полостей в опале с кубической упаковкой сфер матрицы в двух проекциях; *c'''*, *c''''* — решетка полостей в опале с гексагональной упаковкой сфер матрицы в двух проекциях.

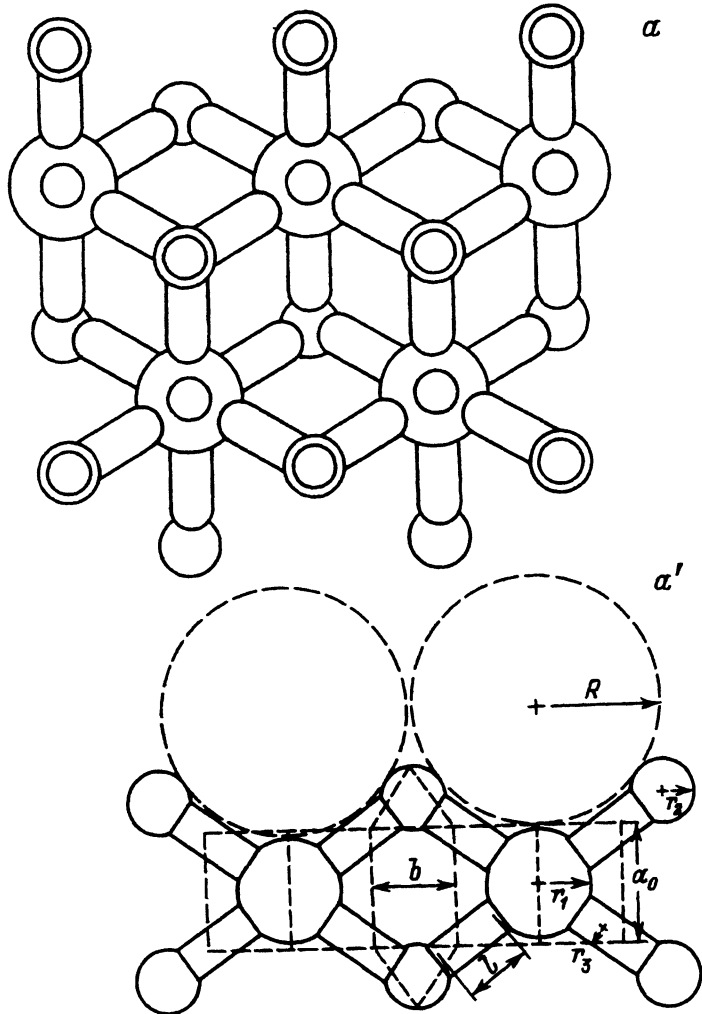


Рис. 4. Решетка полостей кубического опала в виде соединений сферических элементов (а); сферы вписаны в тетраэдрические и октаэдрические полости, диаметры цилиндров соответствуют минимальным сечениям каналов между пустотами; а' — фрагмент решетки пустот опала в плоскости, в которой лежат центры всех элементов структуры; R — радиус сферы опала, a_0 — ребро куба, $a_0 = R\sqrt{8/3}$; b — ребро тетраэдра, $b = 2R/3$; r_1 — радиус сферы, вписанной в октаэдрическую полость, $r_1 = R(\sqrt{2} - 1)$; r_2 — радиус сферы, вписанной в тетраэдрическую полость, $r_2 = R(\sqrt{3}/2 - 1)$; r_3 — радиус цилиндра вписанного в канал между полостями $r_3 = R(2/\sqrt{3} - 1)$; l — длина канала между тетраэдрическими и октаэдрическими полостями, $l = R(2 - \sqrt{2})$.

микроскопии [13]. В определенном смысле опалы можно считать объемными репликами цеолитов. Сходство фуллеренов и цеолитов также отмечалось в литературе [14].

На рис. 3, 4 показаны решетки пустот в цеолитах и опалах. В таблице приведены сравнительные параметры доступных в настоящее время матриц с правильными решетками пустот. Как видно из табли-

ды, имеют матрицы с полостями, диаметры которых перекрывают диапазон от нескольких ангстремов до сотен ангстремов. Это дает возможность создавать как кластерные кристаллы, так и 3М среды на основе квантовых наноструктур из широкого класса материалов. Высокие плотности кластеров в кластерных решетках также представляют несомненный интерес для создания новых материалов и сред для твердотельной электроники, оптики и акустики.

Все упомянутые выше матрицы являются широкозонными диэлектриками.

Кластерные изоляторы

В полости цеолитов типов А и Х относительно легко, путем адсорбции, входят халькогены. В условиях ограниченного пространства полостей образуются молекулярные кластеры с навязанной полостью геометрией, например кластеры серы $2 \times S_8$ [10], кольцевые молекулы-кластеры теллура Te_8 [11], которые не известны в свободном состоянии.

Использование техники высоких давлений позволяет вводить в полости цеолитов атомы металлов из расплавов, например, получать кластеры In_8 , спектр поглощения которых содержит полосы, отвечающие переходам в атомах индия, при концентрации кластеров 10^{21} см^{-3} [15]. Со столь же высокой плотностью могут быть получены решетки из нейтральных атомов олова Sn^0 , которые обладают хорошими люминесцентными свойствами [16]. Одним из наиболее ярких проявлений своеобразия свойств решеток из атомов металлов в виде кластеров является, по-видимому, пример парамагнетизма решетки кластеров Hg_{13} в цеолите типа А [17]. Решетка таких кластеров проявляет магнитные свойства, которые соответствуют представлению о малом кластере из атомов при металлическом типе связи как об атомоподобной квантовой яме для кластерных электронов. 13 атомов ртути в одной полости, что определяется по плотности цеолита со ртутью, соответствуют близкой к сферической конфигурации кластера $1 + 12$

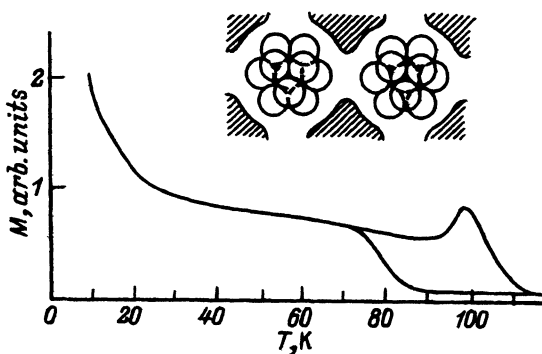


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в относительных единицах решетки кластеров Hg_{13} в цеолите Na-A в магнитном поле 20 кЭ [17]. На вставке — схематическое изображение кластеров Hg_{13} в полостях цеолита. Размеры полостей, атомов и межкластерных расстояний выполнены в одном масштабе.

(рис. 5). 26 кластерных электронов в случае центрального сферического потенциала представляли бы собой аналог атома железа и могли бы находиться в высокоспиновом состоянии. Реальная геометрия кластерной потенциальной ямы отличается от сферической. Поэтому в отсутствие магнитного поля решетка кластеров Hg_{13} лишь очень слабо парамагнитна. Тем не менее в магнитных полях более 20 кЭ такая система переходит в высокоспиновое состояние при понижении температуры (рис. 5). Столь малые магнитные поля соответствуют парамагнитному пределу сверхпроводников с очень слабой связью. Перевод в высокоспиновое состояние отдельных атомов Hg потребовал бы магнитных полей на много порядков больше. Такое поведение кластеров Hg_{13} демонстрирует атомоподобность кластеров металлов в отличие от кластеров из атомов с ковалентным типом связи (молекулярных кластеров с геометрией, навязанной пространством полостей). Металлические кластеры — примеры потенциальных ям с большими поперечными размерами (рис. 1, б). Кластер Hg_{13} моделирует квазиатом, который в магнитном поле переходит в состояние кластерного «изотопа» железа с массой около 2000 а.е.м. Резкое снижение масштабов сильных полей соответствует представлению о роли масштабного фактора для энергетической структуры кластеров. Далее приведены примеры снижения масштабов и наличия сильных электрических полей в кластерных системах.

Аналогичные магнитные свойства, в частности бистабильность, были обнаружены на решетках кластеров Mn_{12} [18]. Решетка кластеров K_5 в кристаллах цеолитов обладает ферромагнитными свойствами [19]. Цеолиты содалитовой группы с кластерами Na_4 трактуются как мотовские диэлектрики [20].

Различные химические методы позволяют получать решетки бинарных кластеров (например, CdS) в матрицах цеолитов, которые в оптических экспериментах обнаруживают квантовые размерные эффекты [9]. Использование матричной технологии для получения кластерных сред со специфическими диэлектрическими, оптическими и акустическими свойствами представляет несомненный научный и практический интерес.

Если вводить в цеолит А расплавленную серу под давлением, то в больших полостях окажутся кластеры S_{28} , а в малых — кластеры S_4 . Такая система обладает диэлектрической постоянной около 160, которая экспоненциально зависит от температуры и существенно отличается от диэлектрических постоянных отдельных компонентов системы [21]. В кластерах серы стабилизируются молекулярные модификации серы, метастабильные в обычных условиях, с которыми и связываются большие дипольные моменты кластеров.

Колебательные свойства решеток кластеров в настоящее время изучены еще недостаточно полно, хотя ряд экспериментов подтверждает основные представления об этих свойствах. Отчетливая полосовая структура комбинационного рассеяния света решетки кластеров селена в цеолите А исчезает при переходе к такой же решетке в цеолите X, в котором между кластерами появляется механическое взаимодействие из-за увеличения диаметра окон между полостями (рис. 2) — проявление размерных эффектов в колебательных спектрах решеток кластеров [22]. Исследование спектров колебаний решетки кластеров

Hg₁₃ методом спектроскопии в инфракрасном (ИК) диапазоне показало наличие низкочастотных мод в районе 100 и 2000 см⁻¹, которые были интерпретированы как поглощение возбуждениями, характерными для кластеров. Была оценена и энергия взаимодействия кластерных мод по ширине полос поглощения [23].

Несомненный интерес для проблем колебательных спектров и акустики представляют решетки сверхтяжелых кластеров SiO₂, составляющих кристаллы опалов (рис. 2,с). Масса таких кластеров может иметь величины до 10⁶ ÷ 10⁷ а.е.м. Сферы-кластеры связаны друг с другом контактом, величина которого зависит от технологии синтеза опалов. Фундаментальные частоты колебаний таких решеток должны смещаться в область сверхвысоких частот (СВЧ) и ультразвука, тогда как у обычных кристаллов они находятся в ИК диапазоне. Низкочастотные акустические среды могут оказаться перспективными для электроники и акустоэлектроники.

Распространение электромагнитных волн в кристаллах, постоянные решетки которых имеют порядок длин волн излучения, хорошо изучено только, по-видимому, в области рентгеновского диапазона (лауэграммы). В матрицах опалов постоянные решетки близки к длинам волн видимого света, и монокристаллы опалов ведут себя как объемные дифракционные решетки, разлагая белый свет на отдельные цвета. Такие кристаллы представляют собой среды с объемно-модулированным показателем преломления с периодом порядка длины волны света. Распространение световых волн в таких средах имеет сходство с распространением электронных волн в обычных кристаллах и может представлять интерес для реализации «photonic crystal» с пониженным уровнем спонтанного излучения [24,25]. В настоящее время уже разработаны методы получения крупных (≈ 5 мм) монокристаллов опалов с хорошими оптическими параметрами.

Нелинейные трехмерные кластерные полупроводники

Одной из целей создания сверхрешеток было получение N-образных вольт-амперных характеристик (ВАХ) с высокочастотными свойствами [2]. Однако до сих пор на химико-технологическом пути достичь этого не удалось, хотя на двух квантовых ямах при гелиевых температурах один участок N-образной ВАХ уже наблюдается [26]. Эффективность использования 3М кластерных кристаллов для решения таких проблем демонстрируется на рис. 6, где приведена осциллограмма ВАХ кластерного кристалла на основе теллура при температурах около комнатной [27].

Система слабо взаимодействующих кластеров представляет интерес для реализации эффекта резонансного туннелирования [28] на объемных решетках из 10²¹ см⁻³ квантовых ям. При увеличении взаимодействия между кластерами в таких решетках энергетический спектр становится минизонным и появляется возможность наблюдения эффектов, предсказанных для случая сильных полей и узких зон. В случае кластерных кристаллов за счет масштабного фактора области сильных (атомных) полей для обычных кристаллов переходят в легко достижимые области кластерных полей (сильные магнитные поля для кластеров Hg₁₃ — это приблизительно 10⁴ Э). В сильных магнитных полях

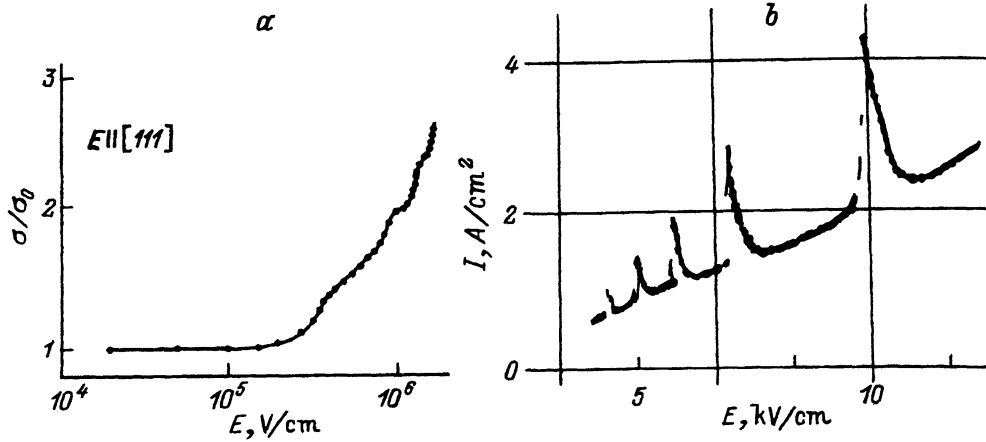


Рис. 6. Нелинейная зависимость проводимости σ кристаллов ZnS от электрического поля E [29]; σ_0 — проводимость в слабых полях (а). Осциллограмма вольт-амперной характеристики кластерного кристалла Na-X-Te₁₆ на пилообразных импульсах (б). Зависимости а и б получены при комнатных температурах.

энергетический спектр электронов в кристаллах квантуется (уровни Ландау, магнетофононный резонанс и т.п.). Квантование в электрических полях приводит к образованию штарковских уровней и возможности наблюдения электрофононного резонанса.

Впервые нелинейные эффекты, обусловленные переходами между штарковскими уровнями, были обнаружены на кристаллах ZnS в полях до 10^6 В/см (рис. 6, а) [29]. Использованная в этой работе идея электрофононного резонанса теоретически рассматривалась в работах [30].

Эффект электрофононного резонанса обусловлен резонансными переходами между штарковскими уровнями с испусканием оптического фонона. При этом ВАХ должна представлять собой серию нарастающих по амплитуде всплесков тока с ростом поля. Всплески должны наблюдаться при определенных значениях полей по мере выполнения условий резонанса:

$$n\Omega = \omega_0 \quad \text{или} \quad neEa = \hbar\omega_0,$$

где n — целое число, a — постоянная решетки, ω_0 — энергия оптического фонона, e — заряд электрона, E — электрическое поле, Ω — частота Ванье-Штарка. Из этого следует эквидистантность всплесков в координатах ток-обратное поле. Иными словами, всплески тока располагаются на одинаковых расстояниях друг от друга в зависимости тока от E^{-1} .

Возможность существования электрофононного резонанса (ЭФР) предсказывалась для полупроводников с узкими зонами проводимости или для сверхрешеток с системой минизон. Описанные эффекты удалось отчетливо наблюдать на кластерных кристаллах из кластеров Te₁₆ в цеолите X при достаточно хорошем контакте между кластерами [27]. Теоретическое обсуждение этих результатов было выполнено в работе [31].

В качестве иллюстрации сказанного выше о понижении пороговых параметров эффектов при переходе к кластерным кристаллам можно сравнить характеристики ЭФР и электрические поля для ZnS и для кристаллов $NaX-Te_{16}$, приведенные на рис. 6. Как видно из осциллограммы, наблюдается 5 всплесков тока в полях до 10^4 В/см. Особенно отчетливо всплески проявляются при температурах $230 \div 295$ К. Измерения проводилось на пилообразных импульсах длительностью 10^{-6} с. На рис. 7 построена плотность тока в зависимости от обратного поля. Период всплесков составляет 0.03 см/кВ [32]. Время установления токового режима, определенное в области пиков стробоскопическим методом в СВЧ-полосковой линии, составляет около 10^{-10} с [33]. Нелинейности в случае чисто минизонного механизма или резонансного туннелирования должны быть более высококачественными. Интересно отметить, что наблюдение самого эффекта при температурах, когда тепловая энергия kT больше расстояния между уровнями, свидетельствует в пользу механизма ЭФР. Частота оптического фона, определяемая по периоду всплесков тока, порядка 10^{12} Гц может соответствовать либо наиболее низкочастотным фонам самого теллура, либо колебаниям тяжелых кластеров. Как отмечалось выше, кластерные моды в решетке кластеров Hg_{13} наблюдались в ИК спектрах в областях 100 и 2000 cm^{-1} [23].

Как видно из рис. 6, амплитуда всплесков тока на ВАХ кластерного кристалла $NaX-Te_{16}$ при комнатных температурах такого же масштаба, что и на системе двух квантовых ям при гелиевых температурах [26]. Наличие целой серии нелинейных участков на ВАХ кластерных кристаллов может представлять практический интерес для электроники [34].

Выше были упомянуты бистабильные кластерные системы Hg_{13} и Mn_{12} . Сильное влияние межкластерного взаимодействия на свойства кластерных решеток и склонность их к образованию полистабильных систем демонстрируется переходом от кластеров Te_{16} к кластерам Te_{23} в полостях одного и того же цеолита X. Возрастание межкластерного

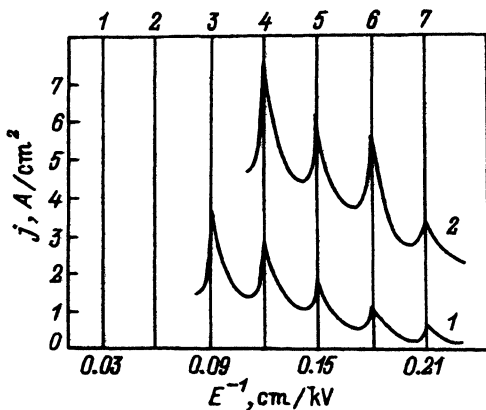


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика кластерного кристалла $Na-X-Te_{16}$ в координатах ток-обратное электрическое поле при температурах T , К: 1 — 280, 2 — 290 [32].

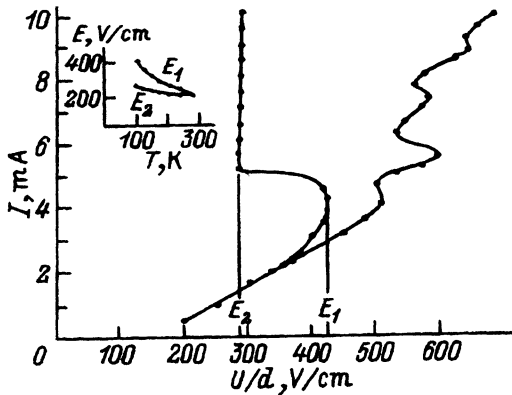


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика кластерного кристалла Ni-Na-X-Te₂₃ при 77 K в виде двух S-образных ветвей, полученная на прямоугольных импульсах длиной 600 нсек. На вставке — температурная зависимость пороговых полей левой ветви [36]

взаимодействия за счет увеличения размеров кластеров приводит к качественным изменениям ВАХ [35]. На рис. 8 показана ВАХ такого кристалла. Она имеет две ветви с S-образными участками, причем левая ветвь обладает тепловой природой, а правая — электронной с временами переключения не больше $7 \cdot 10^{-11}$ с [36].

Можно еще раз обратить внимание на существенное снижение пороговых параметров нелинейностей у кристаллов с увеличенной структурной единицей. Вариации технологии, связанные с предварительной обработкой стенок полостей химическими методами, позволяют получать на основе того же теллура кристаллы с сублинейными характеристиками. Такие кристаллы использовались как детекторы в миллиметровом диапазоне излучения с вольт-ваттной чувствительностью около 10^3 В/Вт при 300 K [37].

Создание полупроводниковых кластерных решеток с большими структурными единицами позволяет вернуться к реализации старой идеи об изучении гальваномангнитных эффектов в условиях, когда через площадь ячейки кристалла проходит целое число квантов магнитного потока. Энергетический спектр электронов в таких условиях приобретает вид «хофштадтеровской бабочки» [38]. При этом компоненты тензора проводимости испытывают осцилляции по магнитному полю. Если для кристаллов с ячейкой порядка 2 \AA это поля около 10^9 Э, для кристаллов с ячейкой как у цеолитов — $10^7 \div 10^8$ Э, то уже для кластерных решеток на основе опалов с ячейкой порядка 1000 \AA поля снижаются до 10^4 Э, т.е. становятся вполне реальными даже для многоквантовых ситуаций. В настоящее время на основе опалов синтезированы как кластерные решетки из кластеров Te с собственной концентрацией при комнатной температуре, так и решетки кластеров соединения HgSe с подвижностью порядка $1000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при комнатной температуре и с концентрацией порядка $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [39].

Свойства кластерных решеток очень чувствительны к величине межкластерных контактов. Это наглядно демонстрируется на примере цеолитов А и X, отличающихся тем, что при примерно одинаковых диаметрах полостей (и кластеров) окна между полостями (4.2 и 8.2 Å) определяют различные свойства кластерных решеток, полученных в них (диэлектрики в А и полупроводники в X). Наблюдается полосовой спектр колебаний решетки кластеров в цеолите А и более гладкий в цеолите X и т.д. Размеры кластеров также влияют на величину межкластерного взаимодействия (например, кластеры Te_{16} и Te_{23} в цеолите X). Если в матрицу цеолита ввести жидкий металл под давлением, то образуется система с металлической проводимостью (кластерный металл), который обнаруживает чрезвычайно высокую чувствительность к внешнему давлению. При некотором критическом давлении кластерный металл переходит в кластерный диэлектрик (например, Na-A-Hg_{13}) [40].

В случае цеолитов межкластерные расстояния составляют $1 \div 2$ Å, а сами кластеры являются хорошо квантованными объектами. Совсем иная ситуация в случае опалов. При размерах кластеров $80 \div 800$ Å межкластерные расстояния могут быть такого же порядка (рис. 3.4) и могут рассматриваться как элементы наноприборов. Решетки кластеров из сверхпроводников в матрицах опалов были использованы как 3М массивы джозефсоновских контактов (решетки слабых связей) для генерации и детектирования излучения через жидкий гелий на расстояниях порядка 1 мм [5]. Задача о распространении джозефсоновского излучения в 3М решетке излучающих источников и в металлической сетке «берегов» до сих пор не имеет точного теоретического решения. Такая многосвязная система является активной средой с внутренними связями для протекания тока. В отличие от случая обычных кристаллов, где возможен вариант описания свойств с помощью эффективных параметров, учет внутренней структуры объектов, из которых составляются кластерные решетки, существенно осложняет задачу.

Существенно более простой является система кластеров, разделенных вакуумных или диэлектрическим ззором в отношении, например, термоэлектрических свойств. Межкластерные зазоры могут рассматриваться как термоэмиссионные преобразователи. Межкластерные зазоры в опалах малы и объемных зарядов в них нет. Благодаря большому числу таких элементов ($\approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$) градиенты малы и задача линейна.

Термоэдс каждого элемента α , проводимость σ и теплопроводность κ могут быть получены в виде

$$\alpha = (k/e)(2 + \varphi/kT), \quad \sigma = (e/k)ATe^{-\varphi/kT}, \quad \kappa = L\sigma T,$$

где φ — работа выхода из кластера, A — термоэмиссионная постоянная, L — число Лоренца. Если при уменьшении зазоров будет возрастать роль туннельных процессов, то выражение для термоэдс переходит в обычную формулу для «сплошных» сред [41]. При учете потоков тепла через матрицу опала и при оптимальных работах выхода величина критерия Иоффе ZT может заметно превышать 1, что

представляет интерес и для практики. Экспериментально на решетках кластеров GaAs в опале были получены значения $\alpha \simeq 2000$ мкВ/К при 700 К, что отвечает работе выхода из GaAs кластеров около 1.5 эВ [42].

Слабо изученным остается вопрос о взаимодействии кластерных подрешеток с матрицами. В случае кластеров металлов было обнаружено, что кластеры отделены от стенок полостей цеолитов зазором $1 \div 1.5 \text{ \AA}$, а энергия адгезии составляет $200 \div 300$ эрг/см² [43].

Развитие исследований кластерных решеток зависит от успехов выращивания крупных монокристаллов цеолитов, совершенных монокристаллов опалов и разработки методов заполнения каналов веществами. Проблема создания новых материалов, возникшая на рубеже 70-х годов, в настоящее время разрабатывается по многим направлениям, в частности развитие идет по пути создания массивов из большого числа пленок, нитей, квантовых ям, наноструктур, которые по мере уменьшения их размеров и увеличения числа в единице объема все больше сближаются с кристаллами или средами, в том числе, и кластерными. Системы на основе кристаллических канальных матриц — кластерные кристаллы и кластерные среды — дополняют этот набор современных материалов для электроники.

Работа была частично поддержана Международным Научным Фондом, грант № RIX000.

Список литературы

- [1] Л.В. Келдыш. ФТТ, **4**, 2265 (1962).
- [2] L. Esaki. R. Tsu. IBM J. Res. Dev. **14**, 61 (1970).
- [3] У. Литтл. УФН, **86**, 315 (1965). В.Л. Гинзбург. УФН, **95**, 91 (1968); **101**, 185 (1970).
- [4] В.Н. Богомолов. ФТТ, **13**, 815 (1971); УФН, **24**, 171 (1978).
- [5] V.N. Bogomolov, V.V. Zhuravlev, E. Kolla, Yu.A. Kumzerov. JETP Lett., **36**, 365 (1982).
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. *Квантовая механика* (М., Наука, 1974).
- [7] Д. Брек. *Цеолитовые молекулярные сита* (М., Мир, 1976).
- [8] M. Estermann, L.B. McDougale, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, H. Kessler. Nature, **352**, 320 (1991).
- [9] G.D. Stucky, J.E. Mac Dougal. Science, **247**, 669 (1990).
- [10] K. Seff. J. Phys. Chem., **76**, 2601 (1972).
- [11] В.Н. Богомолов, А.И. Задорожний, В.П. Петрановский, А.В. Фокин, С.В. Холодкевич. Письма ЖЭТФ, **29**, 411 (1979).
- [12] A.F. Hebard. Phys. Today, **45**, 26 (1992).
- [13] J.B. Jones, J.V. Sanders, E.E. Segnit. Nature, **204**, 981 (1964).
- [14] M.O. Keefe. Nature, **352**, 674 (1991).
- [15] Ю.А. Алексеев, В.Н. Богомолов, Л.Н. Ионов, В.Г. Соловьев, С.В. Холодкевич. Изв. АН СССР Сер. физ., **50**, 1609 (1986). Yu.A. Alexeev, E.A. Bakulin, V.N. Bogomolov, S.V. Kholodkevich, E.G. Ostroumova, E.V. Stepin. Sol. St. Commun., **47**, 307 (1983).
- [16] V.N. Bogomolov, S.V. Kholodkevich, I.Ya. Barskii, G.V. Papayan. Phys. St. Sol. (a), **62**, 43 (1980). V.N. Bogomolov, S.V. Kholodkevich, Ya.S. Polakov. Phys. St. Sol. (a), **62**, 603 (1980).
- [17] В.Н. Богомолов, А.И. Задорожний, Л.К. Панина, В.П. Петрановский. Письма ЖЭТФ, **31**, 371 (1980). V.N. Bogomolov, A.I. Zadorozhnyi, L.K. Panina. Physica, **107B**, 89 (1981).
- [18] R. Sessol, D. Gatteschl, A. Geneschl, M.A. Novak. Nature, **365**, 141 (1993).
- [19] Y. Nozue, T. Kodairo, T. Goto. Phys. Rev. Lett., **68**, 3789 (1992).
- [20] A. Monnier, V. Srdarov, G. Stucky, H. Metiu. J. Chem. Phys., **100**, 6944 (1994).

- [21] В.Н. Богомолов, Е.К. Кудинов, Т.М. Павлова, В.П. Петрановский. Письма ЖЭТФ, **30**, 409 (1979). В.Н. Богомолов, В.П. Петрановский, В.В. Поборчий, С.В. Холодкевич. ФТТ, **25**, 2466 (1983).
- [22] В.Н. Богомолов, В.В. Поборчий, С.В. Холодкевич. Письма ЖЭТФ, **42**, 419 (1985).
- [23] В.Н. Богомолов, А.И. Задорожний, Т.М. Павлова, Ю.В. Улашкевич, Г.Ю. Яшин. ФТТ, **32**, 846 (1990).
- [24] E. Yablonovich. J. Mod. Opt., **41**, 173 (1994).
- [25] В.П. Быков. Квантовая электрон., **4**, 1557 (1974).
- [26] L. Chang, L. Esaki. Phys. Today, **45**, 10 (1992).
- [27] В.Н. Богомолов, А.И. Задорожний, Т.М. Павлова, В.П. Подхалюзин, А.Л. Холкин. Письма ЖЭТФ, **31**, 406 (1980).
- [28] Р.Ф. Казаринов, Р.А. Сурис. ФТП, **5**, 797 (1971); **6**, 148 (1972).
- [29] S.Maekawa. Phys. Rev. Lett., **24**, 1175 (1972).
- [30] V.V. Bryksin, Yu.A. Firsov. Sol. St. Commun., **10**, 471 (1972).
- [31] V.V. Bryksin, Yu.A. Firsov, S.A. Ktitorov. Sol. St. Commun., **39**, 385 (1981).
- [32] В.Н. Богомолов, А.И. Задорожний, Т.М. Павлова. ФТП, **15**, 2029 (1981).
- [33] В.Н. Богомолов, Ф.К. Вайтекунас, А.И. Задорожний, Т.М. Павлова, К.В. Суткус. ФТТ, **25**, 3448 (1983).
- [34] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. В сб.: *Сверхрешетки и слоистые полупроводниковые структуры*, под ред. В.Г. Романова (Горький, 1984) с. 53.
- [35] В.Н. Богомолов, А.И. Задорожний, Т.М. Павлова, В.П. Петрановский. Письма ЖЭТФ, **5**, 1335 (1979).
- [36] В.Н. Богомолов, Ф.К. Вайтекунас, А.И. Задорожний, Т.М. Павлова, К.В. Суткус. ФТП, **17**, 650 (1983).
- [37] В.Н. Богомолов, И.В. Вендик, А.И. Задорожний, В.П. Есипов, Т.М. Павлова. Р.Э., **32**, 2000 (1987).
- [38] D.R. Hofstadter. Phys. Rev. B, **14**, 2239 (1976).
- [39] В.Н. Богомолов, С.А. Ктиторов, Д.В. Машовец, А.В. Прокофьев, Л.А. Смирнов, Л.А. Самойлович (подготовлено к печати).
- [40] В.Н. Богомолов, Т.И. Волконская, А.И. Задорожний, А.А. Капанадзе, Э.Л. Луценко. ФТТ, **17**, 1707 (1975). В.Н. Богомолов, А.А. Капанадзе. ФТТ, **20**, 104 (1978).
- [41] V.N. Bogomolov, Yu.I. Ravich. *Abstracts Int. Conf. on Phys. and Technol. of metallic nanostructures* (Russia, Chernogolovka, 1994) p. 15.
- [42] V.N. Bogomolov, D.A. Kurduykov, A.V. Prokofiev, Yu.I. Ravich, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich. Phys. Low-dimensional Struct., in press (1995).
- [43] V.N. Bogomolov. Zeolite News Lett., **10**, 148 (1993); Phys. Sol. St, **35**, 469 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

Three-dimensional cluster lattices

V.M. Bogomolov, T.M. Pavlova

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia