

18

Топологические лазерно индуцированные квантовые состояния в нанокластерных структурах: фундаментальные эффекты и возможные применения (электрофизика и оптика)

© С.М. Аракелян, Т.А. Худаберганов, А.В. Истратов, А.В. Осипов, К.С. Хорьков

Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых,
600000 Владимир, Россия
e-mail:arak@vlsu.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

В окончательной редакции 25.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Теоретически и экспериментально исследованы лазерно индуцированные нанокластерные структуры разных типов (по топологии и в элементных композициях благородных металлов/углерода, биметаллов, полупроводников и др.) с учетом корреляций в ансамбле наночастиц с квантовыми размерными состояниями. Обсуждена проблема высокотемпературной сверхпроводимости (в аспекте резкого уменьшения электросопротивления), обусловленная топологическими поверхностными структурами, приводящими к связанным состояниям электронов на новых размерных принципах.

Ключевые слова: электрофизика и оптика, лазерно-индуцированные квантовые состояния, нанокластерные структуры, наночастицы с квантовыми размерными состояниями.

DOI: 10.21883/OS.2019.07.47939.113-19

Введение

В рассматриваемых нами наноструктурах термодинамические, кинетические/транспортные и структурные свойства зависят от размеров наночастиц и их пространственного распределения на поверхности твердотельной подложки, включая аддитивное влияние поверхности и стерических факторов. При этом в зависимости от химического состава нанокластеров, морфологии частиц, межфазной поверхности и реализуемого взаимодействия возникают квантовые размерные эффекты, как это и должно быть, в гетерогенных системах соответствующего масштаба. В данном случае управляющими термодинамическими параметрами, которые определяют фазовые переходы в конденсированных средах, являются пространственные характеристики кластерных систем аналогично температуре [1], внешним полям (как в жидких кристаллах) [2], длительности лазерного импульса (изменяемая траектория температурного фазового перехода на диаграмме давление /температура в фемтосекундном временном масштабе) [3].

Физической причиной такого размерного фазового перехода для пространственной неоднородной наноструктуры является перекрывание энергетических барьеров для разных равновесных фазовых состояний среды; для неравновесных состояний это приводит к зависимости скорости кинетических процессов в среде от параметров неоднородности. В этом аспекте лазерные методы играют ключевую роль и дают уникальную возможность регулировать такие процессы с помощью условий, при которых формируются наноструктуры. Это проявляется

в электрофизике и оптике тонких нанокластерных пленок на твердой поверхности [4].

Для получения наноструктур и тонких пленок на твердой поверхности с контролируемой морфологией (далее — топологией) мы использовали несколько методик. А именно, кроме прямой лазерной модификации твердых поверхностей мишеней, реализованы также схемы с лазерной абляцией различных по составу мишеней (благородные металлы и их комплексы с графитом и кремнием, биметаллы, тугоплавкие металлы, полупроводники, графиты и др.) в разных жидкостях (от воды и спиртов до этанола и глицерина) с изменением вязкостных свойств в большом диапазоне. При этом сначала получалась коллоидная система, а затем производилось осаждение наночастиц из коллоида на твердую поверхность для образования наноструктур необходимой топологии двумя способами: действием лазерного излучения и капельным методом — из коллоида через соответствующее сопло [5,6]. Сами эти процессы в коллоидных системах с металлическими наночастицами при лазерной абляции связаны с изменением локального нагрева, увеличением времени облучения каждого конкретного локального объема и управлением лазерно индуцированной термодиффузией наночастиц в жидкости. Это позволило получать различные устойчивые топологические структуры с управляемым распределением наночастиц по размерам (включая бимодальное и тримодальное распределения) в зависимости от используемого лазерного излучения (от непрерывного до фемтосекундного по длительности лазерных импульсов) в разных экспериментальных условиях (с изменением мощностных и геометрических параметров, разных траекторий

сканирования по твердой поверхности лазерных пучков) [4]. Благодаря этому возможно получать материалы и объекты, имеющие новые функциональные свойства, и объединять их в различные комплексные структуры. Такие системы особенно актуальны для фотоники, а также при создании гибридных схем микроэлектроники и фотоники (оптика+электрофизика) для различных применений.

В настоящей работе рассматриваются некоторые физические принципы для резкого увеличения электропроводимости пространственно неоднородных комплексов с различным составом элементов тонких многослойных кластерных пленок на твердой поверхности, когда свободные заряженные частицы распространяются по границам проводящих поверхностей. Принципиальный новый пункт нашего исследования — выявление тенденций сверхпроводимости, основанных на фундаментальных эффектах в нанокластерных структурах с определенной топологией. При этом основные характеристики сверхпроводимости, известные в монокристаллических образцах, такие как значение критического тока (обычно до нескольких сотен ампер), поведение в магнитных полях (эффект Мейсснера), влияние температуры и т.д. [1], нами не обсуждаются. Акцент делается на механизмах, ответственных за высокую электропроводимость и прыжковую проводимость в неоднородных поверхностных структурах тонкой пленки на твердой подложке (толщиной до 100 nm). Поскольку существует проблема падения плотности критического тока, при котором исчезает сверхпроводимость, с увеличением толщины покрытия (более нескольких микрон) сверхпроводящих слоев, то невозможно получать однослойные пленки с высоким значением критического тока в разных образцах. Специфический факт — отсутствие эффекта Мейсснера для тонкопленочной/гранулированной структуры, традиционно являющегося верификацией сверхпроводящей фазы [4]. Поэтому в тонкопленочных кластерных системах самодостаточным фактом в эксперименте является наблюдение резкого увеличения электропроводимости, которое зависит от топологии поверхности данной наноструктурированной пленки [7]. Характеристика этого эффекта в виде отношения соответствующих значений электросопротивления может считаться ключевым измеряемым параметром, позволяющим управлять физическими состояниями в различных элементах фотоники.

Кроме того, обсуждаются зависимости оптических спектров пропускания в подобных пространственно неоднородных нанокластерных тонкопленочных структурах, когда оптический отклик системы сильно модифицируется при изменениях их топологии. При этом само состояние электронных энергетических уровней в системе определяет возможность (и эффективность) сверхпроводимости по механизму связанных пар электронов [8].

Численными методами нами продемонстрированы процедуры получения тонких гранулированных металлических пленок с произвольной топологией при из-

менении управляющих параметров задачи, а также возможность предсказания как их оптических свойств, так и электропроводимости методами компьютерного моделирования. Проведен расчет электропроводимости и коэффициентов отражения, пропускания и поглощения в видимом спектральном диапазоне для разных случаев. При этом были использованы современные компьютерные технологии в совокупности с разработанными оригинальными алгоритмами компьютерного моделирования [9–11]. В результате получено хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Базовые физические принципы проявления квантовых состояний в лазерно индуцированных нанокластерных структурах с пониженной размерностью. Топологические модели

Физические свойства нанокластерных систем очень чувствительны к форме, размеру и расстоянию между их составными элементами — пространственному распределению [4]. Этот факт хорошо известен для объемного материала, но для изменения, в частности, его электрофизических и оптических характеристик и обеспечения их стабильности тела необходимо подвергать экстремальным воздействиям — высокому давлению ($\gtrsim (2-3) \cdot 10^6$ atm) и низким (жидкий He) температурам [1]. Повышение необходимой температуры до ~ 30 K (при этом, например, электросопротивление образца падало примерно в 10^3 раз [12]), не говоря о температуре жидкого азота и тем более — комнатной, считается уникальным [13–15]. Напротив, нанокластерные структуры могут быть легко модифицированы в экспериментах, использующих методы фемтононфотоники.

Изменение перечисленных параметров может приводить к новому типу коррелированных состояний для заряженных частиц. Последние удобно представлять в виде ансамбля одноэлектронных систем (с определенными эффективными массами заряженных частиц/электронов m_{ef}), демонстрирующих динамическое квантовое поведение в рамках определенной оболочечной модели. Естественно, что электронные энергетические спектры таких структур резко меняются в случае изменения их топологии, и возникают новые физические состояния в оптическом отклике системы.

Воздействие лазерных импульсов разной длительности на твердотельные мишени для получения разнообразных нанокластерных структур можно рассматривать как возможность синтеза 4D-объектов, когда важны не только стационарные топологические/геометрические параметры системы, но и динамические взаимодействия в системе [16], индуцированные внешним полем — лазерным излучением разной длительности, приводящим к разным конечным устойчивым структурам. Это

связано с тем, что при разных длительностях лазерных импульсов включаются различные механизмы наноструктурирования, поэтому время здесь играет роль управляющего параметра, отвечающего за фазовые переходы, так же как и пространственные параметры при создании наноструктур различной размерности — от квантовых точек (0D) до трехмерных (3D) наноструктур. В частности, для графита относительно давно было продемонстрировано, что на PT -диаграмме фазовых переходов траектория движения для коротких лазерных импульсов может быть произвольной, минуя различные промежуточные фазы [3]. Хотя условность такого рассмотрения очевидна (равновесная фазовая диаграмма не может быть использована для нестационарных процессов), оно позволяет обсуждать существующие тенденции и прояснять базовую физическую картину. В частности, одномерные углеродные структуры (длинные линейные углеродные цепи, long linear carbon chains, LLCC) уже надежно экспериментально обнаружены в лазерном эксперименте [17,18].

Задача состоит в том, чтобы лазерными методами индуцировать стабильную одномерную систему большой длины (длиннее нескольких микрометров) с большой электропроводимостью и высоким качеством линейной цепи на твердой поверхности, что важно для разработки фотонных устройств. В таких одномерных полупроводниках речь может идти об электронных взаимодействиях, приводящих к связанным бозонным состояниям [19]. Они могут трансформироваться в более сложные „отрезковые“ образования — зигзагообразные и другие при уменьшении связи (аналогично трансформации так называемых одномерных вигнеровских кристаллов в магнитном поле) [20]. При этом LLCC даже малой длины (\sim десятка нанометров) представляют значительный интерес для разработки элементной базы наноэлектроники и фотоники с большой плотностью отдельных элементов в современных микросхемах. Действительно, повышение электропроводимости из-за образования линейной цепи и, как следствие, большой поляризуемости — наблюдалось даже у низкокачественной LLCC на твердой подложке в нашем эксперименте [18].

Кроме того, нами [21–23] рассматривались нелинейные динамические процессы в лазерно индуцированных переходах к низкоразмерным углеродным наноструктурам в объемном графитовом образце. Были сформированы 2D-графеновые структуры длиной $\sim 1 \mu\text{m}$ и поперечным размером складок $\sim 40 \text{ nm}$, полученные путем абляции стеклоуглерода, помещенного в жидкий азот, излучением fs-лазера. Механизм их образования сводится к расширению и кипению азота в пустых порах пирографита и/или обрыву поверхностных графеновых структур и слоев под действием ударных волн, отраженных от задней границы мишени (использовался Ti:сапфировый лазер с параметрами $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 50 \text{ fs}$, $f = 1 \text{ kHz}$, $E = 1 \text{ mJ}$, размер лазерного пучка на мишени $\sim 100\text{--}250 \mu\text{m}$). В другом случае графеновые структуры, полученные с помощью лазерной абляции

высокоориентированного пирографита в жидком азоте, имели следующие характеристики: графеновая лента шириной $\sim 50 \mu\text{m}$, длиной $\sim 150 \mu\text{m}$; графеновые пластины любой формы с характерным размером $\sim 150 \mu\text{m}$; толщина графеновых листов $\sim 14 \text{ nm}$ (40 слоев атомов углерода).

Частным случаем являлись упорядоченные/кристаллические структуры, индуцированные fs-лазером в жидком азоте в результате структурного фазового перехода путем нарушения симметрии при следующих условиях: интенсивность $10^{12}\text{--}10^{15} \text{ W/cm}^2$ с использованием Ti:сапфирового ($0.8 \mu\text{m}$, 50 fs) и Yb:KGW ($1.065\text{--}1.075 \mu\text{m}$, 300 fs) лазеров.

В проблеме сверхпроводимости принципиальный вопрос состоит в том как создать связанные состояния заряженных частиц (куперовские пары), ответственные за электропроводимость, вблизи запрещенной зоны при высокой ($\gtrsim 140 \text{ K}$) температуре. Это возможно, но на короткий период времени ($\sim 10^{-12} \text{ s}$) для кристаллов в поле мощных ИК лазеров [14]. Для кластерной системы можно говорить о некоторых альтернативных механизмах возникновения сильной связи между электронами (не через стандартный фононный механизм [1]) в равновесных состояниях, определяемых топологией. В [4] приведено несколько существующих экспериментальных методик для создания различных топологических структур, в которых такая связь может быть реализована. Основные пункты для продвижения к высокотемпературным сверхпроводникам сводятся к следующим.

Во-первых, необходимо понять механизм образования куперовских пар электронов: через фононы, экситоны, магноны, другие квазичастицы и размерные эффекты. Последние должны доминировать в нанокластерных структурах.

Во-вторых, анализ специфического проявления сверхпроводимости в сложной системе (как по составу, так и по топологии) должен учитывать характер поведения электросопротивления, эффект Мейсснера, пространственное распределение электронов по траекториям, различные режимы мобильности электронов (свободное движение, совместное движение в связанных состояниях).

В-третьих, в сверхпроводящем состоянии среды существуют два типа электронов — связанных и изолированных. Но поток электронов самоорганизуется по оптимальным траекториям в гранулированной структуре — по путям с минимальным электросопротивлением (например, аналогично току короткого замыкания).

Необычная картина электрофизических и оптических свойств в подобных структурах определяется рядом факторов. Во-первых, существует конкуренция между объемной и поверхностной электропроводимостями, регулируемые в большом диапазоне при изменении кластерной топологии, приводящей к размерному квантованию [24]. Это определяется, в том числе, и формой кластера. Действительно, стабильность формы кластера

аналогична стабильности атомного ядра в геометрическом подходе [25], когда простое уравнение для формы кластера записывается в виде

$$r(\theta) = R(1 + \alpha_0 + \alpha_2 P_2(\cos \theta) + \alpha_3 P_3(\cos \theta) + \dots), \quad (1)$$

где $r(\theta)$ — радиус-вектор кластерного нанобъекта, R — радиус изначально сферического кластера, α_i — малые параметры деформации формы сферического объекта ($i = 0, 2, 3$), P_i — полином Лежандра. При малых α_0 , α_2 имеем для всех $i > 2$ значения $\alpha_i = 0$. Для объема V в линейном приближении по α_0 : $V = ((4/3)\pi R^3)(1 + 3\alpha_0 + (3/5)\alpha_2^2)$. Для сферы $\alpha_0 = -1/5\alpha_2^2$, поскольку для несжимаемого кластера в такой топологической модели должно быть $V = (4/3)\pi R^3$. Мы модифицировали уравнение (1) с целью учета отклонений от сферической формы при изменении управляющих параметров задачи.

Некоторые топологические структуры для нанобъектов, полученные нами с помощью компьютерного моделирования в рамках обозначенного подхода, представлены на рис. 1. Ключевое условие для нанобъекта в данной задаче — неизменность его объема при различных топологических деформациях [11] (см. расчетную формулу в подписи к рис. 1). Для моделирования использовали программный продукт Mathcad.

Приведенные топологические структуры соответствуют реальным фазовым переходам при изменении формы нанобъекта, которые сводятся к поверхностным фазовым переходам из-за влияния шероховатости, изменения граничных условий и граничной переориентации, приводящей к аккумуляции дополнительных поверхностных зарядов из-за разности энергий в разделенных локализованных дефектах. При этом перекрывается перколяционный порог для электронов, что и приводит к дополнительному вкладу в электрический ток в таких структурах.

На рис. 2, *a* представлены вольт-амперные характеристики тонких гранулированных пленок с одинаковыми значениями скорости, времени осаждения и размерами гранул. С изменением зазора между частицами прямо пропорционально изменяется толщина и шероховатость данных пленок. Однако видно, что чем больше осаждено слоев, тем больше у каждой частицы появляется соседей (первые три порядка по используемой модели), о чем говорят резкие скачки силы тока. При увеличении напряжения у электронов появляется возможность туннелировать на более дальние дистанции, что открывает дополнительные пути прохода электронов вдоль пленки в связи с чем и происходят эти скачки.

На рис. 2, *b* показаны зависимости силы тока от напряжения для пленок с различными размерами осаждаемых частиц. Аналогично изменению расстояния между частицами изменение размеров напрямую влияет на толщину самой пленки и ее шероховатость.

Данные модификации формы сферического кластера также должны изменять и его энергетические

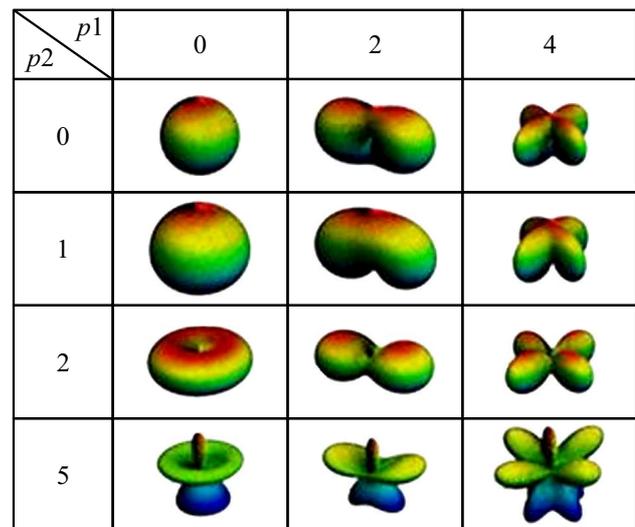


Рис. 1. Модели различных топологических структур при искажении изначально объекта сферической формы. Ключевые параметры: $R > 0$ — радиус частицы, ϕ, θ — углы в сферической системе координат; $0 \leq k_1 \leq 1$ — коэффициент азимутальных искажений (по „широте“); $0 \leq k_2 \leq 1$ — коэффициент зенитных искажений (по „долготе“); $p_1 = 0, 1, 2, \dots$ — количество азимутальных искажений; $p_2 = 0, 1, 2, \dots$ — количество зенитных искажений. Расчетная формула: $F(\phi, \theta) = R[(1 + k_1 \cos(\theta))^2 \sin(p_1 \phi)] + k_2 [(-1)^{\frac{p_2-1}{2}} \text{mod}(p_2, 2) \sin(p_2 \neq 0) \text{mod}(p_2 + 1, 2) \cos(p_2 \theta)]$. Изначальная форма объекта считалась сферической (радиус), она возмущается изменением ключевых параметров — азимутального и зенитного углов.

электронные уровни в рамках оболочечной модели. Поэтому оптические спектры могут меняться кардинально — изменяется также оптический отклик в системе. Действительно, на рис. 3 показаны изменения оптических свойств осажденных биметаллических пленок (Au + Ag), полученные в эксперименте (рис. 3, *a*), и результаты моделирования наблюдаемых оптических явлений с использованием FDTD-метода (рис. 3, *b*) [6].

В проблеме сверхпроводимости процессы, приводящие к модификации электронной подсистемы, имеют принципиальное значение. При этом в стандартном объемном образце (в отличие от ситуации в неоднородной среде) реализуемое состояние электронной подсистемы различно: упорядочение определяется состоянием решетки, а электрические транспортные свойства связаны с подвижностью и перераспределением электронов [24]. Главный вопрос заключается в том, существует ли взаимодействие между решеткой и электронной подсистемой или они независимы. Для кластерной системы ответ на первое утверждение должен быть положительным. Таким образом, во-первых, размерное квантование (оболочечная модель — это крайний случай размерного квантования) приводит к эффективному увеличению плотности электронных состояний и, следовательно,

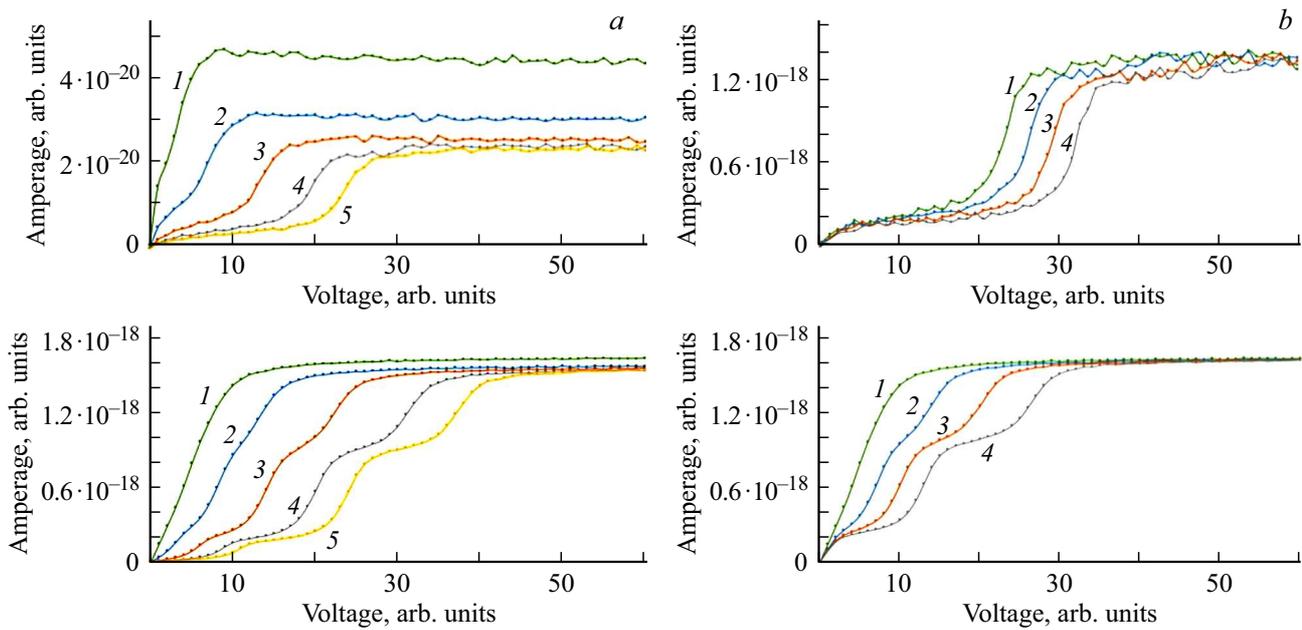


Рис. 2. (а) Вольт-амперные характеристики тонких пленок при изменении расстояния S между проводящим островками (по вертикали — сила тока I , по горизонтали — напряжение U) для разных значений параметров: $S = 0$ (1), 2 (2), 5 (3), 8 (4), 10 nm (5); $R = 2.5$ nm; T (время осаждения в относительных единицах) = 2 (вверху), 8 (внизу). (б) Вольт-амперные характеристики тонких пленок при изменении радиуса R осаждаемых частиц (по вертикали — сила тока I , по горизонтали — напряжение U) для разных значений параметров: $R = 2.5$ (1), 5 (2), 7 (3), 10 nm (4); $S = 0$ (внизу), 10 nm (вверху); T (время осаждения в относительных единицах) = 2 (вверху), 8 (внизу).

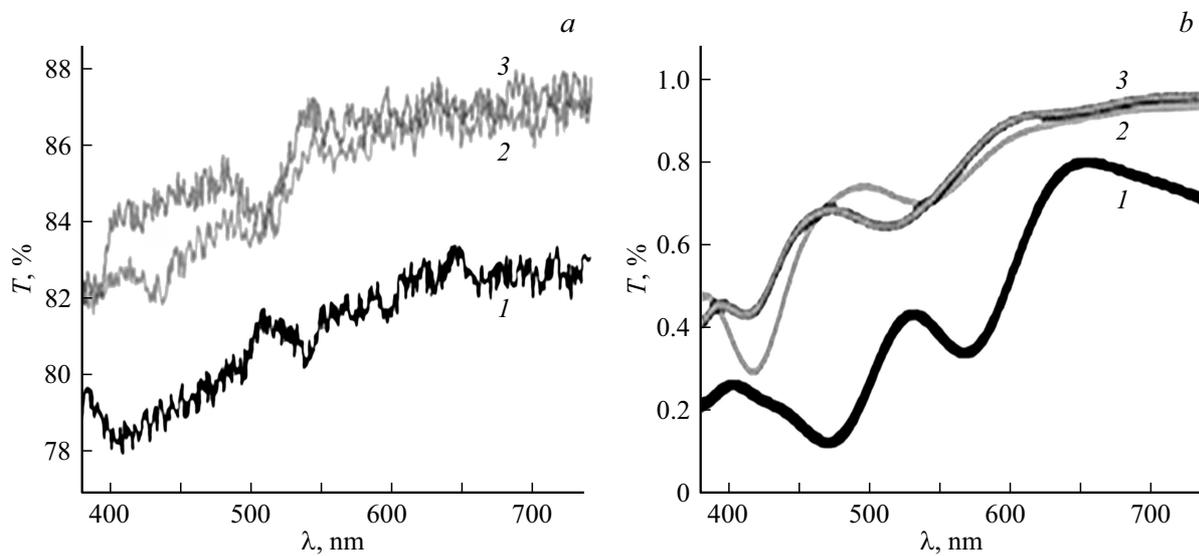


Рис. 3. Спектры пропускания $T(\lambda)$ осажденных пленок: 1 — Au:Ag (весовое отношение 1:1), диаметр частиц $D = 50$ nm, один слой, расстояние между частицами (зазор) 5 nm; 2 — Au:Ag (1:1), $D = 10$ nm, пять слоев, зазор 4 nm; 3 — Au:Ag (1:1), $D = 10$ nm, пять слоев, зазор 2 nm. (а) эксперимент, (б) теория.

также возрастает критическая температура T_c для сверхпроводимости, поскольку энергия связи куперовских электронов превышает разность значений энергетических уровней (ширину модифицированной запрещенной зоны) [8]. Поэтому изменение формы нанокластера аналогично приводит к модификации энергетических

характеристик, определяющих параметры связанных состояний зарядовых носителей.

Во-вторых, для объяснения сверхпроводимости по различным механизмам возможно использование нелинейной динамической модели в рамках простой, но общей нелинейной задачи Ферхюльста, первоначально

определяющей развитие конкурентных процессов в системе за время t [26]:

$$dN/dt = (\alpha - N + \gamma N)(1 - N), \quad (2)$$

где N — численность куперовских пар, α — некоторый численный параметр для конкретного процесса, γ — параметр механизма возникновения куперовской пары, который описывает конкуренцию между двумя процессами, т.е. представляет разность между рождением и уничтожением этих связанных электронных пар — физически значимое значение $\gamma \neq 0$. Этот случай реализуется, когда в среднем в состоянии системы имеется асимметрия. Последний член в (2), пропорциональный $(-\gamma N^2)$, указывает на естественное ограничение/насыщение числа пар, определяемое разными причинами в каждой физической системе. При $\gamma < 0$ связанные пары не возникают, нет и ненулевого решения для стационарного состояния N_0 , т.е. $N_0 = 0$. Но для критического значения величины $\gamma \geq 0$ состояние $N_0 = 0$ становится неустойчивым, и возникает новая ветвь в решении: имеем бифуркацию и переход к стационарному состоянию $N_0 = \gamma$ (фазовый переход второго рода). Это может интерпретироваться как спонтанное нарушение симметрии, являющееся главным эффектом в проблеме сверхпроводимости. Вопрос заключается в том, как данный эффект самоорганизации — фазовый переход с появлением корреляций — возникает для первоначально независимых и/или диффузионных/случайных электронов, распространяющихся в системе под действием внешнего электрического поля, т.е. речь идет о роли случайных факторов в рождении пар, которые накладывают ограничение на минимальное значение $\gamma > 0$. Это является общей проблемой для фазового перехода, вызванного шумом [26], но для кластерной системы эффект образования таких коррелированных пар имеет топологическую природу. Одна из модельных возможностей показана на рис. 4, где при изменении расстояния между двумя кластерами и/или их формы изначально с одинаковой ориентацией спинов происходит их связывание за счет поворота спина одного из кластеров („spin-flip“ эффект) благодаря изменению управляющего параметра задачи — геометрического фактора, снимающего запрет Паули при изменении расстояния между двумя кластерами и/или их фрагментами.

В-третьих, квантовая подвижность электронов по различным траекториям в пространственно неоднородных нанокластерных структурах, которые представляют некоторую сетевую систему, может быть рассмотрена в соответствии с теорией интегралов по траекториям [27]. Физическая картина процесса состоит в переходе системы из некоторого начального энергетического состояния (n) во всевозможные конечные состояния ($0, n-k, n$) под действием соответствующего потенциала (V) взаимодействия ($V_{0,n} - V_{k,n}$), где k характеризует определенное k -е состояние.

В простейшем случае имеем переход между двумя квантовыми состояниями ($1 \rightarrow 2$) с матричным

элементом перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$. Для последовательности (во времени t) пространственного положения (по координате x) зарядовых носителей электронов условия таковы: $x(0) = 0$, $a_1 < x(t_1) > b_1, \dots, a_n < x(t_n) > b_n$, где $(a_i - b_i)$ — i -й отрезок разбиения $x(t)$, $0 < t_1 < t_2 < \dots < t_n$. Типичные траектории для квантовой частицы отображаются по следующей схеме: $F[x(t)] \rightarrow F(\dots, x_i, x_{i+1}, \dots)$. Для малого временного интервала Δt , где $\Delta t = \varepsilon_i$ и $t_{i+1} = t_i + \varepsilon$, можем представить $x(t) \approx x_i \cong x(t_i)$. Тогда имеем обычную функцию с параметром $((x_{k+1} - x_k)/\varepsilon|2) = (-\hbar/im\varepsilon)|1) \sim 1/\varepsilon$. Для $\varepsilon \rightarrow 0$ имеем бесконечную скорость дрейфа электронов. Но поскольку квантовые траектории хаотичны и фрактальны (при $\varepsilon \rightarrow 0$), при усреднении по некоторому разумному временному интервалу и поперечному сечению для движущихся электронов можно определить конечную скорость дрейфа, зависящую от топологии системы кластеров. Это аналогично наглядным классическим представлениям теории броуновского движения при прохождении частиц вдоль траектории $x = x(t)$ (рис. 5). При этом из-за островковой структуры пленок рассеяние электронов происходит на границах зерен [1], что может изменять общее сопротивление R пленки в зависимости от отношения площади поверхности гранул S_g к объему V_f :

$$R = R_0 + \rho_g(S_g/V_f),$$

где R_0 — сопротивление монокристаллического материала ($R_0 = \rho_0 L_0/S_0$, ρ_0 — удельное сопротивление, L_0 — длина образца, S_0 — его поперечное сечение), ρ_g — удельное сопротивление на границах зерен. Кроме того, здесь возможна „кулоновская блокада“ во время прохождения/туннелирования заряженных частиц через пограничный барьер/потенциальную яму — ток отсутствует в структуре из-за кулоновского отталкивания частиц, когда внешнее напряжение недостаточно для его преодоления. Оценка требуемого минимального значения энергии ΔE (одноэлектронное туннелирование) для преодоления „кулоновского барьера“ может быть выполнена следующим образом: $(\Delta E)_C = hG/C$, где h — постоянная Планка, G — проводимость туннельного перехода, C — емкость перехода.

Корреляция электрофизических и оптических свойств гранулированной металлической пленки, нанесенной на диэлектрическую подложку, с микро(нано)кластерной структурой. Эксперимент

Формирование многослойной нанопленки на твердой поверхности реализовывалось нами по двухступенчатой схеме. Во-первых, наночастицы в коллоидном растворе

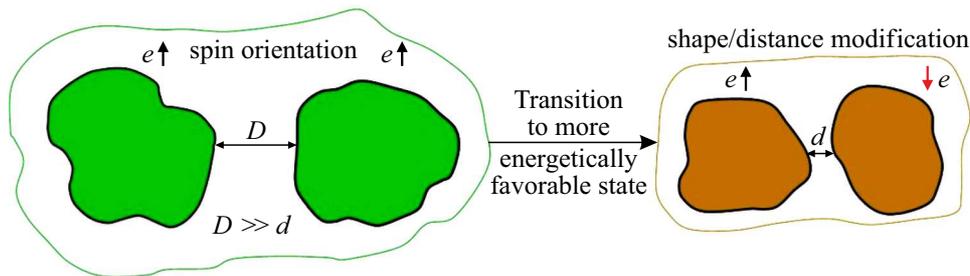


Рис. 4. Возникновение коррелированного бозе-состояния в фермиподобных кластерных системах — нарушение запрета Паули из-за изменения расстояния D между двумя кластерами (D — первоначальное значение, $d < D$ — конечное значение промежутка) — „спин-флип“ эффект.

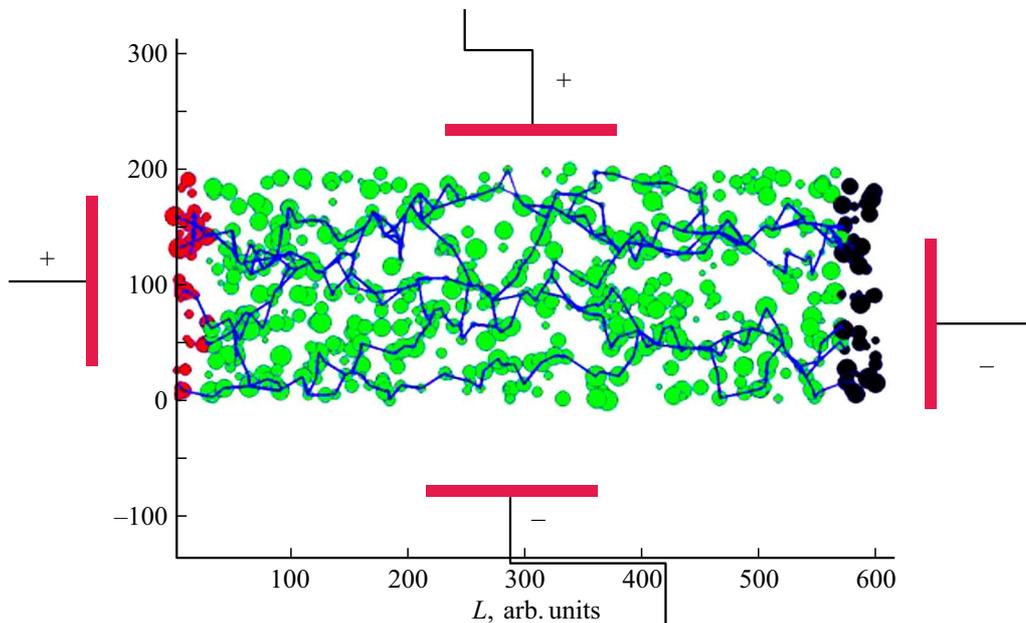


Рис. 5. Схематическое изображение спонтанных каналов электропроводимости в гранулированной структуре: модель для суммарной электропроводимости для разных траекторий по поперечному сечению измеряющих микроконтактов. Показаны продольный и поперечный варианты приложения внешнего напряжения относительно приводящего слоя длиной L .

создавались при облучении мишени в жидкости наносекундными импульсами лазеров с интенсивностью $10^6 - 10^7 \text{ W/cm}^2$, во-вторых, частицы осаждались из коллоида на твердую поверхность под воздействием непрерывного лазерного излучения мощностью в несколько ватт [4].

На рис. 6 представлены экспериментальные данные по электрофизическим (рис. 6, *a*) и оптическим (рис. 6, *b*) характеристикам тонкопленочных наноструктур в зависимости от топологии (изображения этих структур, полученные с помощью ближнеполевой микроскопии, приведены на вкладках, соответствующих выполненным измерениям) [28]. Видно кардинальное изменение электропроводимости (на 4 порядка!); при этом теоретические расчеты, выполненные в рамках фрактальных представлений (с фрактальной размерностью $1 < D < 2$ для фрактальных объектов), дают хорошее совпадение с экспериментом.

Тенденция к достижению сверхпроводимости должна быть соотнесена с оптическим спектром пропускания, когда большее значение проводимости соответствует большему значению плотности энергетических состояний для зарядовых носителей [8]. Однако из-за гранулированной структуры (форма, размер и пространственное распределение нанокластеров) не так просто оказалось получить такое однозначное соответствие (ситуация аналогична несовершенным фотонным кристаллам с неоднородными параметрами структуры). Действительно, на зависимости для оптических спектров пропускания (рис. 6, *b*) из-за пространственной неоднородности нанокластерных объектов на подложке ожидаемые резкие плазмонные резонансы для золота (520 nm) и серебра (390 nm) явно не выражены — они сильно уширяются. Это является общей характеристикой для гранулированных наноструктур (рис. 7), когда можно управлять как формой резонанса, так и распространением плазмонных

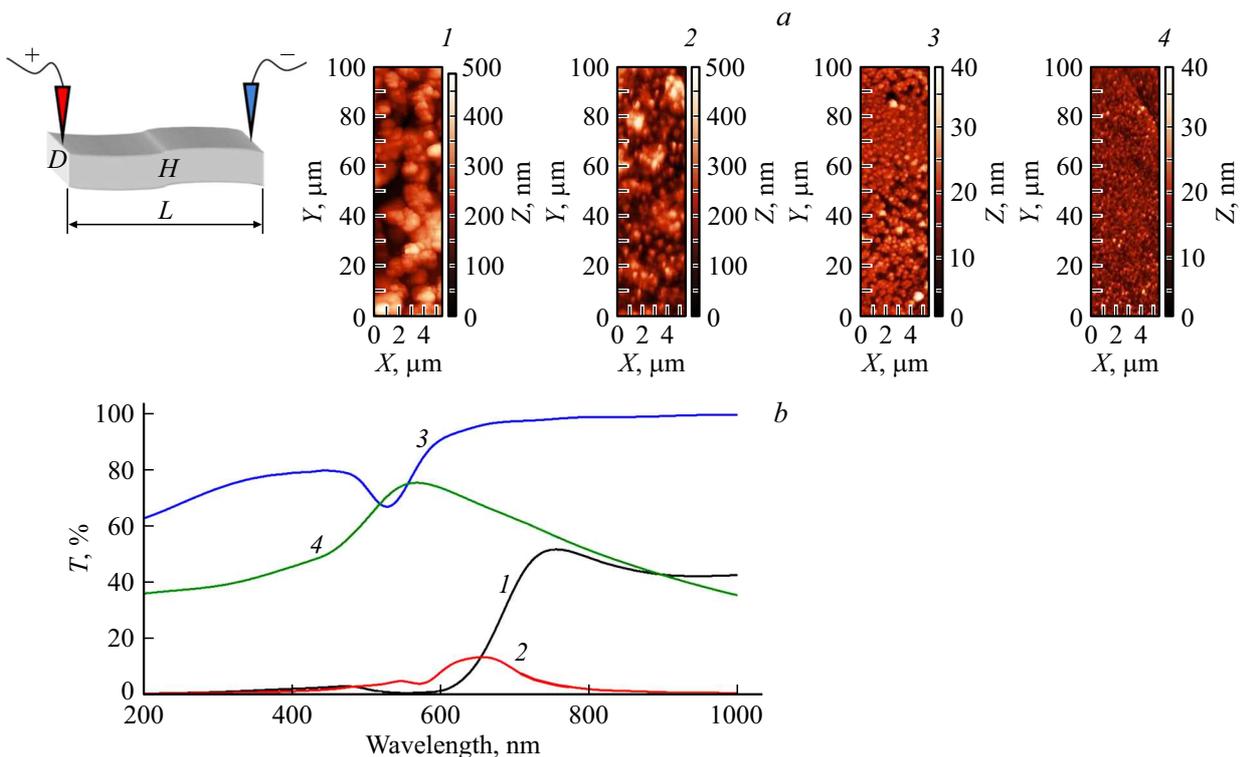


Рис. 6. Экспериментальные данные по электросопротивлению и оптическим спектрам пропускания для различных топологических структур. (a) Сравнение экспериментальных R_{meas} и теоретических значений R_{calc} электрического сопротивления для различных Au-наноструктур: (1) $R_{\text{meas}} = 6.1 \cdot 10^{11} \text{ Omega}$, $D = 1.39$, $R_{\text{calc}} = 2.8 \cdot 10^{11} \text{ Omega}$; (2) $R_{\text{meas}} = 8.3 \cdot 10^{10} \text{ Omega}$, $D = 1.57$, $R_{\text{calc}} = 1.9 \cdot 10^{10} \text{ Omega}$; (3) $R_{\text{meas}} = 5.4 \cdot 10^8 \text{ Omega}$, $D = 1.84$, $R_{\text{calc}} = 9.3 \cdot 10^8 \text{ Omega}$; (4) $R_{\text{meas}} = 3.6 \cdot 10^7 \text{ Omega}$, $D = 1.93$, $R_{\text{calc}} = 5.5 \cdot 10^7 \text{ Omega}$, где R_{meas} и R_{calc} обозначают измеренные и рассчитанные значения соответственно, D — фрактальная размерность кластерных структур. Для образцов 1, 2 размер наночастиц равен $a = 50 \text{ nm}$; для образцов 3, 4 $a = 5 \text{ nm}$. Слева показана схема измерения вольт-амперной характеристики для пленки длиной L , шириной D и толщиной H . Оценка фрактальной размерности D производится по следующему соотношению: $N \sim R^D$, где N — число частиц, находящихся в кластере радиусом R . (b) Оптические спектры пропускания в зависимости от топологии тонкопленочных образцов (для тех же образцов 1–4).

волн в неоднородной структуре (без специальных схем возбуждения поверхностных плазмонов).

Обсуждение

Обсуждаемые здесь технологии получения наноструктур с контролируемыми размерами и составом с объединением их в структуры больших размеров с уникальными функциональными характеристиками могут значительно изменить технологии современных отраслей микроэлектроники и фотоники. Действительно, для нанокластерных систем в наших экспериментах были выявлены следующие особенности [4].

(1) В электропроводности были зарегистрированы два эффекта. Во-первых, туннельный делокализованный эффект, зависящий от размера нанокластеров, расстояния между ними и формы туннельных барьеров, что также определяется изменением толщины пленок и переходом от аморфной к кристаллической структуре. Во-вторых, прыжковые режимы термоактивации для электронного транспорта между локализованными/кластерными центрами аналогично системам со структурой

топологического изолятора. Таким образом, в наноструктурированных пленках электрическое сопротивление может быть существенно изменено модификацией топологии системы, что и демонстрирует рис. 6, a. Это связано с конкуренцией между увеличением электропроводности при открытии новых каналов (количество таких каналов по поперечному сечению регистрирующего микроконтакта в электрической схеме, определяющее величину измеряемого сопротивления, аналогично поперечному сечению цилиндрического проводника) и увеличением сопротивления за счет увеличения расстояния между проводящими островками. Влияние оказывает и изменение глубины квантовых ям из-за локальных полей в системе, приводящее к тепловой термоактивации в сформированных островковых пленках — скачок электропроводности [28,29]. Электрофизика тонких пленок также зависит и от процедуры лазерного осаждения [5]. Речь идет о формировании массива наночастиц на поверхности твердотельной подложки путем многократного сканирования лазерного пучка по определенной траектории с разной скоростью сканирования (осаждение наночастиц происходит послойно).

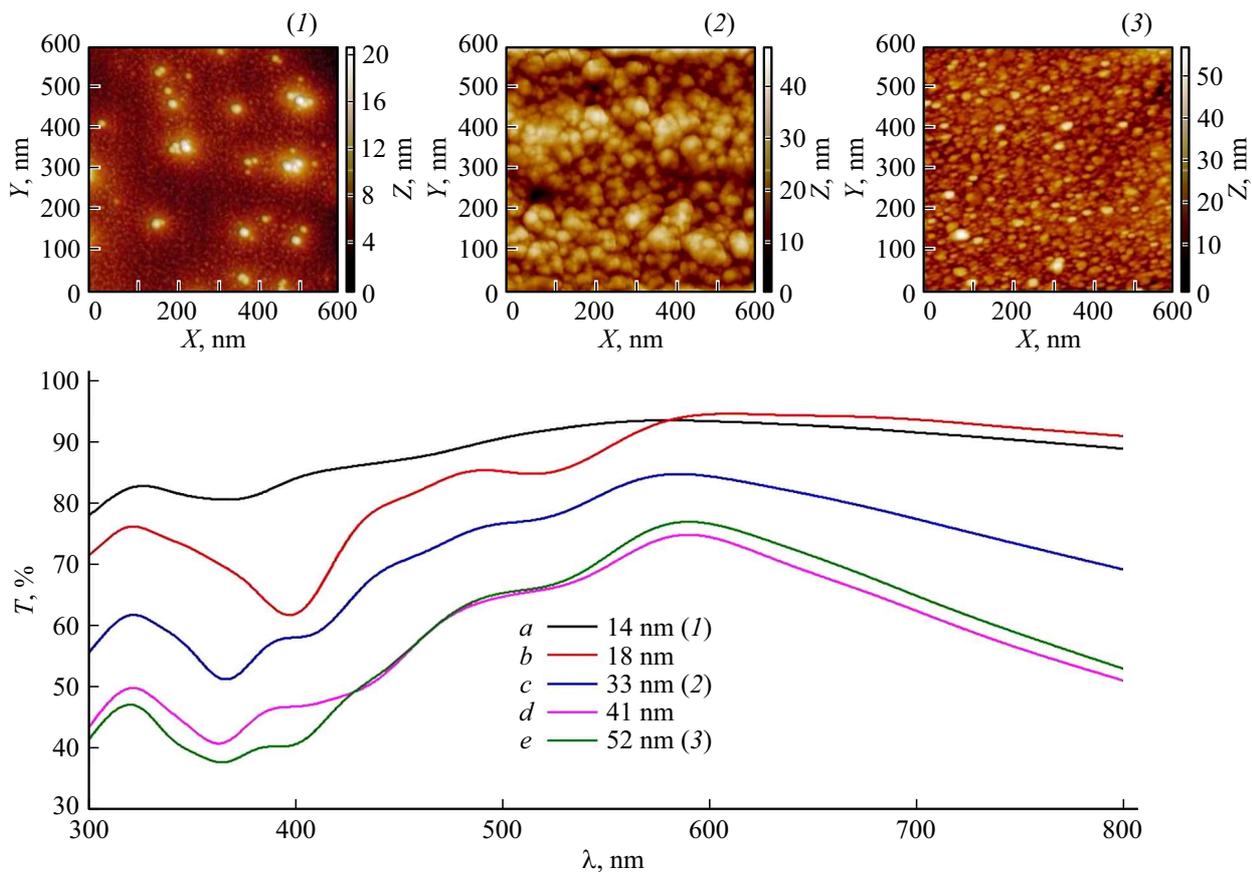


Рис. 7. Нижний график (кривые *a–e*) — спектры пропускания осажденных биметаллических (Ag + Au) пленок различной толщины (указано цифрами непосредственно на рисунке под приводимыми зависимостями). Вверху — изображения топологии пленок трех типов (спектры пропускания этих образцов отмечены теми же номерами 1, 2, 3), полученные с помощью ближнеполевой микроскопии (*X, Y* — плоскость, *Z* — высота). Плазмонные резонансы: Ag (390 nm), Au (520 nm).

(2) В оптических характеристиках речь идет о ряде наблюдаемых явлений: уширении электронных уровней, специфических оптических характеристиках метаповерхностей, в частности, сильном оптическом отклике в комплексных соединениях (например, когда на поверхности кремния располагаются атомы благородных металлов), существенном изменении плотности электронных состояний (на поверхности Ферми). В частности, физика этих эффектов в нашем эксперименте [6] по необычным оптическим свойствам для гибридных систем (Si + Au) определяется тем, что объемные образцы кремния (непрямого полупроводника с промежуточными переходами) обладают низкой скоростью радиационной рекомбинации — на порядки величин меньше по сравнению с полупроводниками с прямыми переходами через запрещенную зону, например, GaAs. Однако при наноструктурировании Si происходит резкое улучшение его радиационных свойств за счет размерного квантования в системе зарядовых носителей — электронов и дырок. Поэтому возникает сильный резонансный оптический отклик как в видимом, так и в ближнем ИК диапазонах для кремниевых наночастиц. Кроме того, происходит уширение спектров фотолуминесценции в

ближнем поле в гибридных нанокластерах (Si + Au) по сравнению с наночастицами кремния — проявляется замечательный эффект наномантенны для таких структур (малые наночастицы золота на поверхности крупных наночастиц кремния). Результат компьютерного моделирования такого эффекта наномантенны показан на рис. 8. Подобный эффект был получен также и в эксперименте для титановых нанотрубок TiO, легированных наночастицами благородных металлов в условиях самосборки в процессе лазерной абляции мишени Ti в присутствии неоднородного магнитного поля [30].

Отдельное достижение — создание комбинации метаповерхностей, пригодных для контролируемого управления прозрачностью и отражающей способностью, что важно при разработке оптических интегральных схем [6].

Заключение

В эксперименте с наноструктурами в тонких пленках на поверхности подложки мы наблюдали конкуренцию между двумя процессами: увеличением электропроводности при открытии новых каналов в пространственно неоднородной проводящей системе и повышением

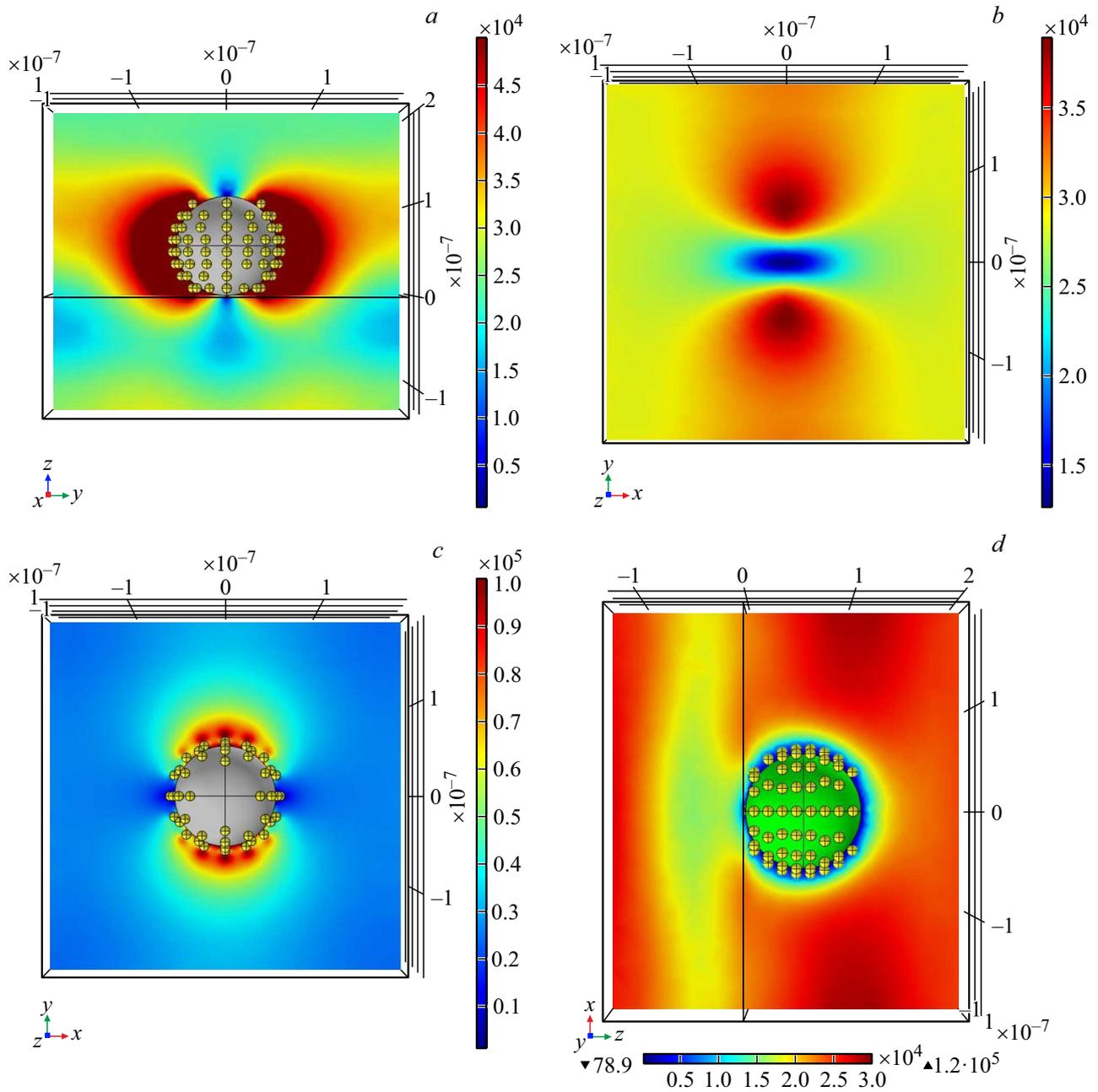


Рис. 8. Распределение интенсивности рассеянного света (модуль электрического вектора $|\mathbf{E}|$, вектор \mathbf{E} лежит в плоскости XZ) в горизонтальной XY -плоскости для системы из малых частиц золота на поверхности крупной частицы кремния. Модель рассчитана по технологии COMSOL Multiphysics/Wave/. На подложке из кварцевого стекла (его граница показана сплошной черной линией на двух рисунках, отличающихся ориентацией границы подложки на 90° ; приведен как вид сбоку, так и сверху) находится атом кремния (Si) — большая сфера $R = 50 \text{ nm}$, на поверхности которой расположены атомы золота (Au). Дано распределение светового поля в ближней зоне в численных значениях в соответствии с цифрами на тоновой планке, показанной под рисунками. Отдельно приведено распределение поля непосредственно внутри кварцевой подложки на расстоянии 10 nm от границы, на которой находится сфера Si. Падает плоская монохроматическая волна ($\lambda = 510 \text{ nm}$)

сопротивления за счет увеличения расстояния между проводящими островками. Такие электрические транспортные свойства определяются квантовыми коррелированными состояниями, приводящими к туннельной и прыжковой электропроводимости. Они могут быть представлены как особый тип топологических электрофизи-

ческих поверхностных структур (как локализованных, так и делокализованных) для связанных состояний зарядовых носителей. Резкое повышение электропроводности (на несколько порядков) было зарегистрировано в наших экспериментах за счет изменения топологических особенностей тонкопленочной системы нанокластеров.

Для оптических характеристик особое значение имеют гранулированные тонкие пленки, образованные из наночастиц металла сферической формы как на диэлектрической подложке, так и на поверхности отдельных наночастиц существенно большего размера, например, в комбинации Au + Si [6,31,32]. Данные структуры с управляемым оптическим откликом могут применяться при разработке различных сенсоров, электрохромных устройств, суперконденсаторов, фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии и др.

Таким образом, полученные результаты дают возможность рассмотреть новые физические принципы создания топологических функциональных элементов оптоэлектроники и фотоники в гибридной схеме (оптика + электрофизика) с помощью различных пространственных структур ансамбля нанокластеров в тонких пленках на твердой подложке при комнатной температуре, которые являются по сути несоразмерными структурами с управляемыми лазерным пучком свойствами симметрии [31]. Управляя их топологией, оказывается возможным резкое увеличение как электропроводности, так и оптического отклика по сравнению с монолитными однородными образцами [33]. При этом компьютерное моделирование наноструктурированных металлических структур открывает новые перспективы для изучения процессов на наномасштабах и позволяет предсказывать и наблюдать новые явления [9–11,28].

Если говорить о тенденциях в проблеме высокотемпературной сверхпроводимости, то связанные (куперовские) электронные пары в нанокластерных системах определяются новыми механизмами электронной когерентной связи. Она может возникать по нескольким причинам, включая фононные, экситонные/поляритонно-экситонные, магнронные и другие взаимодействия с квазичастицами, а также из-за размерных эффектов [33–41]. В последнем случае речь идет о структурах в топологически неоднородной среде в условиях пространственного распределения пустот между заряженными кластерами с различными размерами. Особый случай, когда количество заряженных частиц в объеме кластера и на его поверхности сравнимы (мезоатомоподобная структура с индивидуальной связью поверхностного электрона и объемного иона) [33].

При этом необходимо учитывать следующие факторы [1]:

- (1) любой ток в сверхпроводнике (тип 1 — кластерный кристалл) является поверхностным;
- (2) в тонкопленочной/гранулированной структуре нет эффекта Мейсснера — магнитное поле проникает только до толщин пленки $\xi \leq 100$ nm;
- (3) для сверхпроводников типа 2 (сплавы, неоднородные структуры) магнитное поле не полностью устраняет сверхпроводящие свойства, т.е. этот эффект подавления сверхпроводимости не является (в отличие от объемного образца при традиционной сверхпроводимости) обязательным требованием верификации сверхпроводимости.

Отмеченные особенности фундаментальных эффектов в наноструктурированных тонкопленочных твердотельных системах позволяют говорить о формировании нового направления — топологической фотоники, имеющей несомненную прикладную перспективу, в частности, по направлению фемтосекундной наноэлектроники [39].

Благодарности

Авторы благодарят за помощь в предоставлении экспериментальных данных А.О. Кучерика и С.В. Кутровскую, а также за обсуждение теоретических результатов И.Ю. Честнова.

Финансирование

Работа выполнена частично в рамках Госзадания Минобрнауки для Владимирского государственного университета № 16.1123.2017/4.6.

Список литературы

- [1] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Теоретическая физика. Статистическая физика. Ч. 2. Теория состояния конденсата. Т. IX. М.: Физматлит, 2015. 440 с.
- [2] *Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
- [3] *Downer M.C.* // Int. J. Thermophys. 1993. V. 14. P. 361–370.
- [4] *Аракелян С.М., Кучерик А.О., Прокошев В.Г. и др.* Введение в фемтосекундную нанофотонику. Фундаментальные принципы и методы лазерной диагностики и управления наноструктурированными материалами. М.: Логос, 2015. 744 с.
- [5] *Kavokin A.V., Kutrovskaya S.V. et al.* // Superlattices and Microstructures. 2017. V. 111. P. 335–339.
- [6] *Kutrovskaya S.V., Arakelian S.M. et al.* // Sci. Rep. 2017. N 7. P. 10284.
- [7] *Аракелян С.М., Осипов А.В. и др.* // Известия РАН. Серия физическая. 2017. Т. 81. С. 12.
- [8] *Кресин В.З., Овчинников Ю.Н.* // УФН. 2008. V. 51. С. 427–435.
- [9] *Истратов А.В., Кучерик А.О. и др.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2016612072. 2016.
- [10] *Истратов А.В., Кутровская С.В. и др.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2016663558. 2016.
- [11] *Бухаров Д.Н., Истратов А.В.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2014660377. 2014.
- [12] *Somayazulu Maddury, Ahart Muhtar, Mishra Ajay K. et al.* // Mater. Sci. 2018. arXiv:1808.07695.
- [13] *Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А.* Основы наноэлектроники. Учебное пособие. М.: Логос, 2006. 496 с.
- [14] *Drozdov A.P., Minkov V.S., Besedin S.P. et al.* 2018. arXiv:1808.07039.
- [15] *Fogler M.M. et al.* // Nat. Commun. 2014. N 5. P. 4555.
- [16] *Naoki Haruta, Takamasa Tsukamoto et al.* // Nat. Commun. 2018. N 9. P. 3758.

- [17] Кучерик А.О., Аракелян С.М., Гарнов С.В. и др. // Квант. электрон. 2016. Т. 46. № 7. С. 627–633.
- [18] Антипов А.А., Аракелян С.М., Гарнов С.В. и др. // Квант. электрон. 2015. Т. 45. № 8. С. 731–735.
- [19] Yang T.L., Grišins P., Chang Y.T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. P. 103001.
- [20] Sheng-Chin Ho, Heng-Jian Chang et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. P. 106801.
- [21] Khorkov K.S., Kochuev D.A., Ilin V.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 951. N 1. P. 012014.
- [22] Khorkov K.S., Abramov D.V., Kochuev D.A. et al. // Phys. Proc. 2016. V. 83 P. 182–187.
- [23] Khorkov K.S., Maleev A.V., Chkalov V.R. et al. // Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. V. 12 (2). P. 392–394.
- [24] Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. М.: Физматлит, 2013. 288 с.
- [25] Маляров В.В. Введение в теорию атомного ядра. М.: Физматлит, 1963. 512 с.
- [26] Horsthemke W., Malek Mansor M. // Zs. Phys. B. 1976. V. 24. P. 307–313.
- [27] Фейнман Р.Р., Хиббс А.Р. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968. 384 с.
- [28] Kirkpatrick S. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. N 4. P. 574.
- [29] Abramov D.V., Antipov A.A., Arakelian S.M. et al. // Laser Physics. 2014. V. 24. N 7. 074010.
- [30] Arakelian S.M., Kutrovskaya S.V., Kucherik A.O. et al. // Opt. and Quantum Electron. 2016. V. 48. P. 11.
- [31] Birman J.L., Cummins H.Z., Kaplyanskii A.A. Laser Optics of Condensed Matter. N.Y.: Plenum, 1988. 564 p.
- [32] Dyakov S.A., Zhigunov D.M., Marinins A. et al. // Sci. Rep. 2010. V. 8. P. 4911–4911.
- [33] Югай К.Н. Топологическая сверхпроводимость в наноструктурах. Труды Омского университета. 2013. Т. 2. № 68. С. 104–107.
- [34] Skopelitis P., Cherotchenko E.D., Kavokin A.V., Posazhennikova A. // Phys. Rev. Lett. 2018. N 120. P. 107001.
- [35] C.H.P. Wen, H.C. Xu, Q. Yao et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. 117002.
- [36] Shun-Tsung Lo et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 5438.
- [37] Borisenko S.V. et al. // Nat. Physics. 2015. V. 12. P. 311–317.
- [38] Arakelian S., Kutrovskaya S., Kucherik A., et al. // Opt. Quantum Electron. 2016. V. 48. N 11. P. 505.
- [39] Jean-Luc Tambascl, Giacomo Corrielli, Robert J. Chapman et al. // Sci. Adv. 2018. V. 4. N 9. P. 3187
- [40] E.L. Wong, A.J. Winchester, V. Pareek. // Sci. Adv. 2018. V. 4. P. 9.
- [41] Antipov A.A., Kutrovskaya S.V., Kucherik A.O., Nogtev D.S. // Proc. SPIE. 2011. V. 7996. Article 799606.