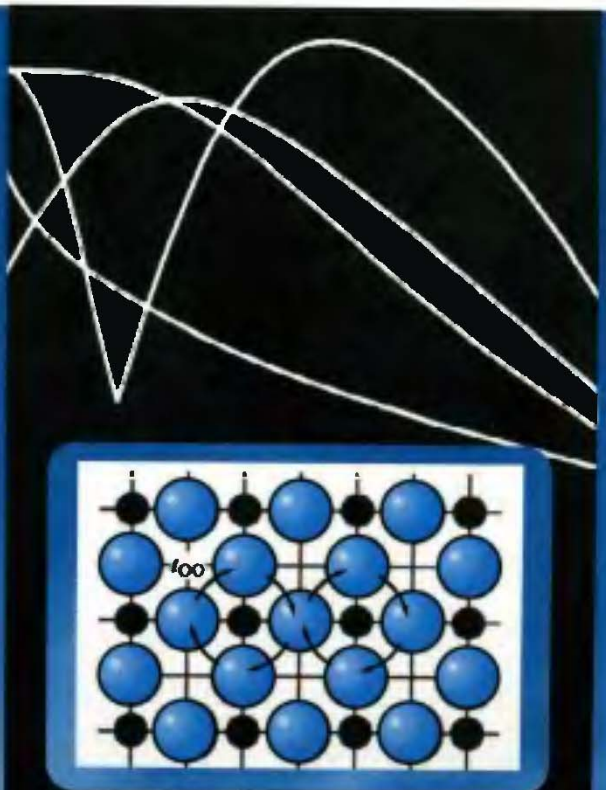
Выдающиеся достижения физики за последние 50 лет

НАНОСТРУКТУРЫ
ЯМР-АНАЛИЗ ПОЛЯРИТОНЫ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ МИКРОПЛЕНКИ
АКУСТОЭЛЕКТРОНИКА ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ
КЛАСТЕРНЫЕ ПУЧКИ СВЕТОВОДЫ СПИНТРОНИКА ЛАЗЕРЫ КЛАСТЕРЫ

В. К. Воронов
А. В. Подоплелов

Современная физика

КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ



URSS

В. К. Воронов, А. В. Подоплелов

СОВРЕМЕННАЯ ФИЗИКА

Конденсированное состояние

Рекомендовано НМС по физике
Министерства образования и науки РФ
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по техническим
и естественно-научным специальностям

URSS
МОСКВА

ББК 22.3я73 22.37

Представлено к печати
Иркутским государственным техническим университетом,
Международным томографическим центром СО РАН

Воронов Владимир Кириллович, Подоплелов Алексей Витальевич

Современная физика: Конденсированное состояние: Учебное пособие. — М.: Издательство ЛКИ, 2008. — 336 с.

В данном учебном пособии нашли отражение достижения физики конденсированного состояния вещества за последние примерно пятьдесят лет. Дается описание нелинейно-оптических и электрических явлений в материалах, для которых является характерным конденсированное состояние вещества. Излагаются особенности физических свойств новых магнитных материалов, появление которых в немалой степени определяет прогресс в науке и технике. Отражены результаты новой области знаний, связанной с пространственной организацией в конденсированных средах. Описаны основные характеристики ряда новых аналитических методов исследования конденсированного состояния вещества. При написании книги был использован материал, входивший в том числе и в обзорные статьи, опубликованные в журнале «Успехи физических наук». Список использованной литературы приводится в конце каждой главы.

Издание предназначено для студентов высших учебных заведений, аспирантов соответствующих специальностей, а также преподавателей. Оно будет полезно при чтении курсов «Физика конденсированного состояния», «Новые аналитические методы исследования вещества» и др.

Рецензенты:
кафедра теоретической физики
Иркутского государственного университета
(зав. кафедрой — д-р физ.-мат. наук, проф. А. Н. Валл);
д-р физ.-мат. наук, проф. А. И. Илларионов

Издательство ЛКИ. 117312, г. Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, д. 9.
Печать офсетная. Формат 60 × 90/16. Печ. л. 21,0. Тираж 2000 экз. Заказ № 1862.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов
в ОАО «Дом печати — ВЯТКА». 610033, г. Киров, ул. Московская, 122

ISBN 978–5–382–00780–9

© В. К. Воронов,
А. В. Подоплелов, 2008
© Издательство ЛКИ, 2008

НАУЧНАЯ И УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА
E-mail: URSS@URSS.ru
Каталог изданий в Интернете:
http://URSS.ru
Тел./факс: 7 (499) 135–42–16
URSS Тел./факс: 7 (499) 135–42–46

5544 ID 75928
9 785382 007809

Оглавление

Предисловие авторов **6**

Глава 1. Нелинейно-оптические явления **8**

§ 1. Оптические свойства пленок полупроводников на металлических подложках 8

1.1. Общие представления о поляритонах конденсированного состоянии вещества 9

1.2. Экспериментальные методы исследования фононных поляритонов 16

§ 2. Среды с отрицательным коэффициентом преломления . . 18

§ 3. Нелинейно-оптические явления в микроструктурированных волокнах 23

3.1. Общая характеристика МС-волокон 24

3.2. Физика волноводного увеличения эффективности нелинейно-оптических процессов 29

§ 4. Оптический разряд в волоконных световодах 35

§ 5. Лазеры на свободных электронах 38

Глава 2. Электрические явления **44**

§ 1. Высокотемпературная сверхпроводимость 44

§ 2. Коллективные явления в полупроводниках с участием экситонов 52

§ 3. Отрицательная абсолютная проводимость 58

§ 4. Магнитные контакты между чистыми сверхпроводниками 61

§ 5. Электроны в криволинейных наноструктурах 65

§ 6. Физические основы спинтроники 74

6.1. Спин-поляризованный транспорт в гетероструктурах 75

6.2. Циркулярный фотогальванический эффект в наноструктурах 81

6.3. Гибридная структура ферромагнетик-полупроводник 86

§ 7. Введение в акустоэлектронику 95
7.1. Акустоэлектронные явления на поверхностных акустических волнах 97
7.2. Акустоэлектроника сверхвысоких частот 100

Глава 3. Новые магнитные материалы 110

§ 1. Новые магнитные состояния в кристаллах 110
§ 2. Гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках 120
§ 3. Физические свойства манганитов 125
§ 4. Ферромагнетики с памятью формы 135
4.1. Мартенситные превращения и эффект памяти формы 136
4.2. Сплав Гейслера Ni_2MnGa 142
4.3. Теория фазовых переходов в кубических ферромагнетиках 154

Глава 4. Пространственная организация в конденсированных средах 165

§ 1. Структурообразование в нелинейных динамических системах 165
1.1. АОТ-микроэмульсии 167
1.2. Реакция Белоусова–Жаботинского и ее модели 171
1.3. Структуры Тьюринга 174
1.4. Волновая нестабильность 176
§ 2. Кластеры и кластерные пучки 184
2.1. Методы получения 185
2.2. Методы детектирования и исследования кластерных пучков 190
2.3. Получение микропленок и новых материалов, обработка поверхности 194
2.4. Кластеры нанометровых размеров 197
§ 3. Жидкокристаллическое состояние вещества 202
3.1. Анизотропия коэффициентов вязкости жидких кристаллов 202
3.2. Смектические жидкие кристаллы 209
3.3. Композитные жидкокристаллические структуры 218
§ 4. Структура и свойства поверхности карбида кремния 223
4.1. Общая характеристика карбида кремния 224

4.2. Кремниевая поверхность, образованная одним моноатомным слоем кремния 227
4.3. Поверхность β-SiC (100), обогащенная кремнием . . . 233
4.4. Углеродная поверхность β-SiC (100) стехиометрического состава, образованная одним моноатомным слоем углерода 236
§ 5. Дефектно-примесная инженерия 241
5.1. Основные сведения по радиационному дефектообразованию в имплантированном кремнии 242
5.2. Остаточные нарушения в имплантированном кремнии 245
§ 6. Изотопическая инженерия 253
§ 7. Формирование трехмерных наноструктур на поверхностях полупроводников 271
7.1. Образование островков кремния на поверхности кремния 274
7.2. Формирование наноструктур германия 278
7.3. Влияние облучения внешним электронным пучком на взаимодействие образца и зонда СТМ 282

Глава 5. Новые аналитические методы исследования конденсированного состояния 289

§ 1. Аналитические методы с использованием явления ядерного магнитного резонанса 289
1.1. ЯМР-анализ смесей с помощью комбинированных методов и компьютерных программ 290
1.2. Возможности ядерного магнитного резонанса в исследовании ископаемых углей 293
§ 2. Инфракрасная техника для наблюдения структуры водных поверхностей 297
2.1. Нелинейная акустическая диагностика 312
§ 3. Портативные оптические биосенсоры для определения биологически активных и токсичных соединений 321
§ 4. Лазерное разделение изотопов на основе инфракрасной многофотонной диссоциации молекул 326
§ 5. Многомодовые акустические датчики и системы 329

Предисловие авторов

Продолжая начатую нами работу по введения новых знаний об окружающем нас мире в учебный процесс [1)], мы подготовили к изданию следующую книгу с изложением достижений физики за последние примерно пятьдесят лет. Указанный период характеризуется появлением целого ряда новых разделов науки (в частности, нелинейной оптики, физики открытых систем, квантовой информации, разделов, связанных с изучением строения и динамики молекул), которые не нашли еще должного отражения в учебных изданиях, но вместе с тем важны для подготовки специалистов с высшим образованием.

Вторая наша книга учебного характера с изложением новых достижений физики написана на основании материала, отобранного из обзорных статей, опубликованных в журнале «Успехи физических наук». Список литературы приводится в конце каждой главы. Книга состоит из пяти глав. Первые две из них отведены описанию соответственно нелинейно-оптических и электрических явлений в материалах, для которых является характерным конденсированное состояние вещества. В третье главе излагаются особенности физических свойств новых магнитных материалов, появление которых в немалой степени определяет прогресс в науке и технике, свидетелями которого мы являемся. В четвертой главе мы постарались отразить результаты новой области знаний, связанной с пространственной организацией в конденсированных средах. Зародившись в середине XX века благодаря, прежде всего, работам в области физики открытых систем и идеи самоорганизации, данная область исследований уже играет важную роль в технологическом прогрессе общества. Наконец, в пятой главе нашей книги дается описание основных характеристик ряда новых аналитических методов. Среди широкого комплекса современных методов исследования состояния вещества особое место занимают методы, основанные на использовании знаний, полученных в процессе изучения материи на уровне микро- и нанообъектов. Исключительная информативность этих методов

[1)] *Воронов В. К., Подоплелов А. В.* Современная физика: Учебное пособие. М.: КомКнига/URSS, 2005. 512 с.

делает их главенствующими в широком аспекте научных исследований. В последние примерно десять–пятнадцать лет эти методы активно внедряются в различные отрасли промышленности, в том числе в качестве неразрушающих методов контроля, в медицинскую практику, а также для экологического контроля окружающей среды.

Данное издание хорошо иллюстрировано. Оно предназначено, прежде всего, для студентов старших курсов естественнонаучных и технических специальностей вузов и может быть использовано при чтении курсов «Физика конденсированного состояния», «Новые аналитические методы исследования вещества», других курсов, относящихся, в частности, к разделу «Дисциплины совета вуза». Оно может быть полезным аспирантам соответствующих специальностей, а также преподавателям.

В. К. Воронов, А. В. Подоплелов

Глава 1

Нелинейно-оптические явления

§ 1. Оптические свойства пленок полупроводников на металлических подложках

Оптические свойства кристаллов представляют интерес уже несколько столетий. В последние примерно пятнадцать лет к традиционным методам их исследований (спектроскопия поглощения, отражения, люминесценция, комбинационное рассеяние света) добавились относительно новые: спектроскопия отражения-поглощения, нарушенного полного внутреннего отражения, термостимулированного излучения. Все они используются для изучения взаимосвязи структуры кристалла с его физическими свойствами, т. е. для определения уровней энергии электронных и колебательных возбуждений атомов (ионов), характера и констант сил связей между атомами, сил осцилляторов, параметра ангармонизма колебаний и других характеристик. При этом одной из основных задач оптической спектроскопии является соотнесение резонансных сигналов тому или иному типу колебаний (определение нормальных координат и их частот). Для бесконечного кристалла эта задача теоретически решается относительно легко, если известны структура кристалла (координаты атомов, пространственная группа симметрии) и характер сил связи между атомами.

В эксперименте кристаллы имеют конечные размеры и границы кристаллов нарушают трансляционную симметрию. Атомы на поверхности кристалла обладают отличающимися от атомов в объеме кристалла силами связи с соседними атомами, а значит, и отличающимися оптическими свойствами объема и поверхности кристалла. К началу 70-х гг. XX в. сложились основные представления об объемных свойствах кристаллов. Стало ясно, что оптические свойства кристаллов определяются взаимодействием внешнего электромагнитного поля с дипольно-активными (обладающими дипольными моментами) состояниями объема кристалла и с дефектами кристаллической структуры (в этом случае поверхность кристалла рассматривается как планарный дефект). Это взаимодействие приводит к образованию связанного состояния колебательного движения заряженных

частиц (диполей) с электромагнитным полем. Такие состояния были названы поляритонами. Хорошо известно, что любые периодические движения заряженных частиц (в том числе и тепловые движения электронов и ионов) сопровождаются рождением электромагнитного поля. Это означает, что поляритоны существуют в кристалле и без внешнего электромагнитного поля. Другими словами, неразрывно связанные кулоновские движения зарядов и рожденные ими поля и есть поляритоны — электромагнитные волны в кристалле.

1.1. Общие представления о поляритонах конденсированного состоянии вещества

Зависимость частоты ω от волнового вектора $\vec{k}$ электромагнитной волны в кристалле определяется законом дисперсии. Для бесконечного изотропного кристалла закон дисперсии длинноволновых ($\vec{k} \approx 0$) дипольно-активных колебательных состояний кристалла имеет вид

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon(\omega). \tag{1.1}$$

Здесь c — скорость света в вакууме, $\vec{k}$ — волновой вектор электромагнитной волны с частотой ω в кристалле, имеющем диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega)$.

Для двухатомного изотропного кристалла с ионно-ковалентным характером сил связи между атомами (типа кубического ZnS) функция $\varepsilon(\omega)$ в гармоническом приближении задается выражением

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO} - \omega^2}, \tag{1.2}$$

где ω_{TO} — частота поперечных оптических фононов (оптических колебаний гармонических диполей), ε_∞ и ε_0 — диэлектрические проницаемости на частотах, много большей и много меньшей частоты ω_{TO}. Дисперсия фононных поляритонов $\omega = \omega(k)$ бесконечного кристалла, соответствующая уравнениям (1.1) и (1.2), представлена на рис. 1.1 а. Горизонтальная прямая ω_{LO} на рисунке отвечает продольному оптическому фонону вблизи центра зоны Бриллюэна, частота которого определяется решением уравнения $\varepsilon(\omega) = 0$.

В середине 70-х гг. прошлого века началось активное изучение оптических свойств поверхности твердых тел. Было показано, что колебания поверхностных атомов затухают на глубине в несколько сотен нанометров и сопровождаются возникновением переменного дипольного момента и макроскопическим электрическим полем.

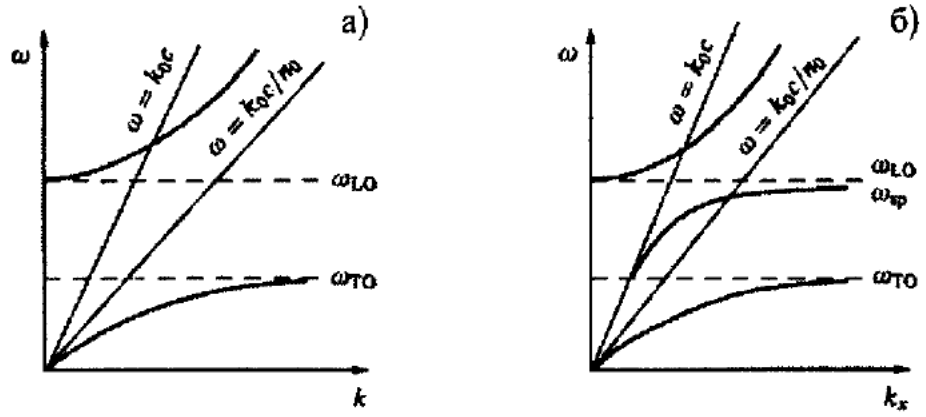


Рис. 1.1. Дисперсия фононных поляритонов (более толстые линии) бесконечного (а) и полубесконечного (б) кристаллов ($n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$)

Эти колебания довольно хорошо описываются в рамках макроскопической электродинамики — уравнениями Максвелла с известными граничными условиями для тангенциальной и нормальной составляющих электрического и магнитного полей. Оказалось также, что объемные и поверхностные свойства кристалла описываются одной и той же частотно-зависимой диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$. Кроме того, электронные и колебательные состояния атомов в приповерхностной области кристаллов сопровождаются поверхностными электромагнитными волнами, которые экспоненциально затухают в обе стороны от границы раздела сред и волнообразно распространяются вдоль границы. Эти так называемые поверхностные поляритоны отличаются от хорошо известных поперечных электромагнитных волн, распространяющихся в объеме кристалла и в вакууме.

Решению уравнений Максвелла для полубесконечного кристалла удовлетворяют электромагнитные поля в виде плоских волн при обычной сшивке волн на границе раздела «кристалл — вакуум». В дополнение к объемным поляритонам появляются поверхностные поляритоны, которые подчиняются закону дисперсии, определяемому следующим выражением:

$$\frac{k_x^2 c^2}{\omega^2} = \frac{\varepsilon_1(\omega)\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)}. \qquad (1.3)$$

Здесь $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ — диэлектрические проницаемости первой и второй сред, $\vec{k}_x$ — волновой вектор поверхностного поляритона, распространяющегося вдоль границы раздела сред.

Поверхностные поляритоны существуют в области частот, где диэлектрическая проницаемость кристалла отрицательна, точнее

$$\varepsilon_1(\omega) < -|\varepsilon_2(\omega)|.$$

Строго говоря, электромагнитная волна поверхностного поляритона не является поперечной, так как при распространении поверхностной волны вдоль границы раздела сред вектор $\vec{E}$ ее электрического поля «вращается» в плоскости, перпендикулярной границе раздела, и имеет компоненту, параллельную волновому вектору $\vec{k}_x$ поверхностной волны. Магнитное же поле поверхностной волны остается все время перпендикулярным векторам $\vec{E}$ и $\vec{k}_x$.

Из выражений (1.1)–(1.3) следует, что дисперсионные уравнения для объемных и поверхностных возбуждений можно записать через диэлектрические проницаемости кристалла и контактирующей с ним средой. Специфика тех или иных возбуждений (фононы, экситоны, плазмоны и др.) проявляется лишь в конкретном виде диэлектрической проницаемости, так что задача о нахождении дисперсионных кривых для конкретных поляритонов (фононных, экситонных, плазмонных и др.) сводится к подстановке в уравнения (1.1)–(1.3) нужной функции $\varepsilon(\omega)$ и разрешении их относительно ω. Задача экспериментатора — отделить в спектре поверхностные колебательные состояния от объемных (что можно сделать по форме дисперсионных кривых, полученных из экспериментальных данных) и восстановить из них функцию $\varepsilon(\omega)$.

Как видно из рис. 1.1 б, дисперсионная кривая поверхностного фононного поляритона, локализованного вблизи границы раздела сред, расположена в щели между поперечными и продольными оптическими фононами. Именно в этой области функция $\varepsilon(\omega)$ ионного кристалла отрицательна. Диэлектрическая проницаемость металлов $\varepsilon_m(\omega)$ отрицательна в очень широкой области спектра (от нуля до частоты плазмона ω_p, которая у хорошо проводящих металлов лежит в вакуумном ультрафиолете). Световая прямая, представляющая на рис. 1.1 дисперсию света в вакууме ($\omega = k_0 c$), разделяет ($\omega - k_x$)-плоскость на радиационную и нерадиационную области. В радиационной области (слева от световой прямой) расположены элементарные возбуждения, способные поглощать и излучать электромагнитные волны, т. е. нестационарные (виртуальные) возбуждения.

В нерадиационной области (справа от световой прямой) расположены возбуждения кристалла, являющиеся в гармоническом приближении стационарными, поскольку их волновой вектор k_x больше волнового вектора света в вакууме $k_0 = \omega/c$. Такие возбуждения не поглощают и не излучают электромагнитных волн (в обычных условиях), так как это нарушило бы закон сохранения импульса. Именно поэтому ионные кристаллы в области частот $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ и металлы в области частот $\omega < \omega_p$ не поглощают и не излучают

электромагнитных волн, а хорошо их отражают, являясь хорошими зеркалами, если, конечно, их поверхность плоская и гладкая и не покрыта окислами или какими-либо адсорбированными молекулами, т. е. не имеет шероховатостей и грязи.

В начале 80-х гг. XX в. стало ясно, что границы кристалла конечных размеров образуют полости (резонаторы) для электромагнитных полей и что в формировании оптических свойств кристаллов принципиальную роль могут играть моды полости (моды резонатора). Особенно сильно моды полости проявляются в кристаллической микрополости с оптической толщиной $nd \approx \lambda/2$, где $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ — показатель преломления кристаллического слоя толщиной d, а λ — длина волны электромагнитного поля в вакууме на частоте рассматриваемых колебаний. Взаимодействие электромагнитных мод полости с дипольно-активными состояниями вещества полости является предметом активного изучения в течение многих лет в физике лазеров и квантовой оптике. Простейшими и наиболее интересными объектами таких исследований являются планарные тонкопленочные структуры типа резонатора Фабри—Перо. Особый интерес вызывают микрополости со структурой «пленка полупроводника (или диэлектрика) на металле». С одной стороны, имеется чисто практический интерес в изучении подобных структур, связанный с необходимостью эффективного управления лазерным излучением, созданием быстродействующих фотоприемников на барьере Шоттки, т. е. принципиально новой элементной базы оптоэлектроники. С другой стороны, указанные системы дают весьма содержательную модель нелинейной оптики: планарные микрополости представляют собой пример простейшей физической модели, допускающей возможность последовательного учета границ при использовании резонансной среды конечной толщины. Кроме того, использование фемтосекундных лазерных импульсов позволяет манипулировать граничными условиями в микрополости и модифицировать временны́е, спектральные и пространственные характеристики наноструктур. Это открывает новые перспективы в развитии микрорезонаторных устройств, в технологии оптической обработки информации и изображения. Наконец, системы такого типа весьма перспективны для изучения явлений квантовой электродинамики в макрорезонаторе.

Оптическим свойствам пленок полярных диэлектриков и полупроводников посвящено огромное число публикаций, поскольку оптические методы исследования дают богатую информацию об электронных (экситонных, плазмонных) и колебательных (фононных)

возбуждениях в объеме и на поверхности кристаллического слоя. За последние примерно тридцать лет появился ряд новых результатов, обогативших наши представления о взаимодействии электромагнитного излучения с конденсированным состоянием вещества. Среди них можно выделить следующие:

- создание методов исследования поверхностных электромагнитных волн оптического и ИК-диапазонов, способных распространяться вдоль поверхности на макроскопические расстояния (вплоть до нескольких сантиметров), и использование этих волн для исследования свойств поверхности;
- наблюдение спектров поглощения, термостимулированного излучения, люминесценции и комбинационного рассеяния света на частотах интерференционных мод пленок;
- обнаружение сильного резонансного взаимодействия между локальными колебаниями примесных атомов и интерференционными модами пленки и взаимодействия дипольно-активных возбуждений граничных сред (пленки и подложки);
- обнаружение резкого снижения порога лазерной генерации при уменьшении длины резонатора до половины длины волны генерации.

Крайне важными для понимания оптических свойств металлов, диэлектрических и полупроводниковых кристаллов и пленок являются экспериментальные результаты по прямому измерению дисперсии плазмонных и фононных поляритонов методами ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Для физики лазеров важны представления о модах электромагнитного поля в микрополости и модах резонатора. При этом важным является наблюдение о том, что колебания атомов (ионов) кристаллической решетки сопровождаются рождением электромагнитного поля внутри кристалла и что часть энергии этого поля может покинуть кристалл через границу раздела сред.

Поляритоны (рис. 1.1 а) и поверхностные поляритоны (рис. 1.1 б) являются стационарными состояниями электромагнитного поля кристалла. Объемные поляритоны на рис. 1.1 б (так же, как и на рис. 1.1 а), в принципе, являются нестационарными состояниями из-за возможности их радиационного распада, но уравнение (1.1) при действительном значении ω этого распада не учитывает. Тепловые движения электронов и ионов в объеме и на поверхности кристалла также генерируют электромагнитное поле. Поле с волновым вектором $k_x < k_0$ – радиационное, т. е. излучается в вакуум, а поле с волновым вектором $k_x > k_0$ – нерадиационное. Для объемных колебаний

внутри кристалла нерадиационное поле испытывает полное внутреннее отражение от поверхности, а для поверхностных колебаний оно остается привязанным к поверхности раздела сред. Нерадиационные поверхностные поляритоны с двумерным волновым вектором $q > k_0$, рожденные тепловым движением ионов и электронов в приповерхностной области кристалла, могут стать радиационными, если над кристаллом установить призму нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В этом случае изначально нерадиационные поверхностные поляритоны плоской границы кристалла оказываются способными поглощать и излучать свет. Призма НПВО, размещенная вблизи поверхности кристалла, а также периодические штрихи на поверхности кристалла преобразуют нерадиационные колебательные состояния границы раздела «кристалл – вакуум» с $q > k_0$ в состояния, поглощающие и излучающие свет.

Наличие призмы НПВО над поверхностью кристалла приводит к возмущению поверхностного поляритона и, как результат, к изменению его характеристик, в первую очередь дисперсии и времени жизни. Радиационный распад поверхностных поляритонов, т. е. их преобразование в свет, можно зарегистрировать экспериментально как излучение образца с призмой над ним. Таким образом, в дополнение к обычно рассматриваемому ангармоническому распаду возбуждений кристалла существует еще один канал распада – радиационный, причем в ряде случаев этот канал может быть доминирующим. Именно благодаря радиационной нестабильности поляритонов возможно их взаимодействие с внешним электромагнитным полем. Поглощение, отражение и излучение света возбуждениями кристаллов и пленок хорошо описываются решениями макроскопических уравнений Максвелла с обычными граничными условиями и материальными уравнениями для контактирующих сред, т. е. с помощью макроскопической диэлектрической проницаемости сред. Экспериментальные результаты, как правило, хорошо согласуются с расчетами спектров поглощения, отражения и излучения света.

Проведенные исследования показали, что дисперсии объемных и поверхностных поляритонов трехслойной структуры «вакуум – пленка диэлектрика – подложка», бесконечной в направлениях x и y, описываются выражениями:

для p-поляризации (ТМ-поляритоны) –

$$\coth(\beta_2 d) = i\frac{\beta_2^2\varepsilon_1\varepsilon_2 + \beta_1\beta_3\varepsilon_2^2}{\beta_2\varepsilon_2(\beta_1\varepsilon_3 + \beta_3\varepsilon_1)}, \qquad (1.4)$$

для s-поляризации (ТЕ-поляритоны) –

$$\coth(\beta_2 d) = i\frac{\beta_2^2 + \beta_1\beta_3}{\beta_2(\beta_1 + \beta_3)}. \tag{1.5}$$

В выражениях (1.4) и (1.5)

$$\beta_j = \left(\varepsilon_j\frac{\omega^2}{c^2} - \varepsilon_1 q^2\right)^{1/2}, \qquad j = 1, 2, 3, \quad i = \sqrt{-1},$$

$\vec{q}$ – двумерный волновой вектор в плоскости пленки, ε_2, ε_3 и ε_1 – диэлектрические проницаемости материала пленки толщиной d, подложки и вакуума соответственно.

Уравнения (1.4) и (1.5) описывают по три семейства ветвей поляритонов – зависимостей $\omega(q)$: одно при действительном и два других при мнимом значении β_1. Первое семейство расположено в радиационной области $(\omega - q)$-диаграммы и соответствует интерференционным модам плоскопараллельного слоя. Второе и третье семейства расположены в нерадиационной области $(\omega - q)$-диаграммы и соответствуют волноводным и поверхностным (интерфейсным) модам структуры. Спектры поглощения света $A(\omega)$ и теплового излучения $E(\omega)$ всеми этими модами (включая измерения в режиме НПВО изначально нерадиационных мод) хорошо описываются формулой

$$A = E = 1 - \left|\frac{(\delta_1 - \delta_2)P + (\delta_1 + \delta_2)Q}{(\delta_1 + \delta_2)P + (\delta_1 - \delta_2)Q}\right|^2, \tag{1.6}$$

$$P = (\delta_2 + \delta_3)(\delta_3 + \delta_4) + (\delta_2 - \delta_3)(\delta_3 - \delta_4)e^{-2\chi_3 l\omega/c},$$

$$Q = \left[(\delta_2 - \delta_3)(\delta_3 + \delta_4) + (\delta_2 + \delta_3)(\delta_3 - \delta_4) \times e^{-2\chi_3 l\omega/c}\right] \times e^{-2\chi_2 d\omega/c},$$

$$\chi_j = \left[\varepsilon_1(\omega)\sin^2\varphi - \varepsilon_j(\omega)\right]^{1/2}, \quad j = 1, 2, 3, 4.$$

Здесь $\delta_j = \varepsilon_j/\chi_j$ для p-поляризованного и $\delta_j = \chi_j$ для s-поляризованного света, $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$, $\varepsilon_3(\omega)$ и $\varepsilon_4(\omega)$ – диэлектрические проницаемости материалов призмы НПВО, зазора, пленки и подложки соответственно, l и d – толщина зазора и пленки диэлектрика (полупроводника), φ – угол излучения внутри среды с диэлектрической проницаемостью ε_1. В квазигармоническом приближении диэлектрическая проницаемость материала пленки описывается выражением

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \tag{1.7}$$

(γ – коэффициент затухания фонона с частотой ω_{TO}).

Диэлектрическая проницаемость металлической подложки определяется формулой Друде:

$$\varepsilon_4(\omega) = \varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma_p\omega}, \qquad (1.8)$$

где ω_p — частота плазменных колебаний в металлической подложки, γ_p — частота столкновений электронов в плазме.

Ниже даются общие представления об экспериментальных методах исследования фононных поляритонов. Достаточно полную информацию об экспериментальных результатах по колебательным спектрам объемных и поверхностных возбуждений пленок полярных полупроводников (ZnS, ZnSe, CdS, ZnTe) различной толщины (от супертонких до массивных монокристаллов), полученных методами спектроскопии отражения-поглощения, термостимулированного излучения, нарушенного полного внутреннего отражения и комбинационного рассеяния света, можно найти в обзоре Виноградова Е. А. «Поляритоны полупроводниковой микрополости», а также в приведенных там ссылках.

1.2. Экспериментальные методы исследования фононных поляритонов

Частоты объемных и поверхностных фононов кристаллов расположены в ИК-области спектра, поэтому основными методами их исследований являются ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния. Оптическая плотность на частотах оптических фононов в кристаллах с ионно-ковалентными силами связи между атомами очень большая (3–5), что вынуждает измерять спектры отражения методами ИК-спектроскопии в возможно более широкой области спектра или измерять спектр пропускания тонких пленок. Исследование оптических свойств твердых тел базируется на измерении спектральных интенсивностей вышедшего из образца света. Это может быть как свет, прошедший, отраженный или рассеянный от внешнего источника, так и свет, рожденный каким-либо возбуждением (в частности, тепловым движением электронов и ионов) внутри объекта исследований. В оптическом эксперименте, таким образом, исследуется результат радиационного распада поляритона. Именно с поляритоном имеют дело в любых оптических экспериментах, хотя в ряде случаев электромагнитная составляющая поляритона может быть достаточно малой.

Как уже отмечалось выше, в кристалле конечных размеров поляритоны разделяются на объемные и поверхностные. Необходимы специальные приемы для того, чтобы экспериментально разделить

их в спектре вышедшего из образца света. Это особенно важно при исследовании микрокристаллов, так как их оптические свойства сильно зависят от формы и размеров кристаллов и матрицы, в которой они содержатся. Значительно проще обстоит дело с измерениями и интерпретацией спектров пленок, особенно пленок на металлической подложке — структур типа «сэндвич». В этом случае коэффициент пропускания света $T(\omega)$ сэндвичем равен нулю, и из закона сохранения энергии для света

$$T(\omega) + R(\omega) + A(\omega) = 1, \tag{1.9}$$

где $R(\omega)$ и $A(\omega)$ — коэффициенты отражения и поглощения (рассеянием пренебрегаем), следует, что

$$R(\omega) = 1 - A(\omega). \tag{1.10}$$

Из последнего выражения следует, что спектр отражения образца типа «сэндвич» однозначно определяется его спектром поглощения. Спектры сэндвича, в которых $T(\omega) = 0$, называются спектрами отражения-поглощения. Для нахождения спектра $A(\omega)$ в таком случае нужно измерение только одного спектра — $R(\omega)$, а не двух ($R(\omega)$ и $T(\omega)$, если $T(\omega) \neq 0$). То же самое относится к массивному монокристаллу в области спектра, где он (кристалл) не прозрачен. При нормальном падении света на массивный кристалл с комплексным показателем преломления $N = n + ik$ коэффициент отражения света R обычно записывается в виде

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \tag{1.11}$$

Соотношение (1.11) справедливо для полубесконечного кристалла, имеющего плоскую границу с вакуумом. Экспериментально этому соотношению отвечает ситуация, при которой отражение света от задней грани кристалла отсутствует. Реализовать такую ситуацию с высокой точностью очень трудно, особенно когда задняя грань кристалла представляет собой металлическое зеркало.

С помощью интегральных соотношений Крамерса–Кронига из спектра отражения $R(\omega)$ восстанавливается комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$, из которой находятся частоты оптических фононов ω_{TO} центра зоны Бриллюэна ($\vec{k} \approx 0$), их время жизни, силы осциллятора и другие параметры. Для восстановления зависимости $\omega(\vec{k})$ необходимо измерение спектров отражения-поглощения при различных углах падения света на кристалл.

§ 2. Среды с отрицательным коэффициентом преломления

Данный параграф посвящен изложению основ физики нового, бурно развивающегося раздела знаний, связанного с изучением свойств конденсированных сред с отрицательным преломлением. Рис. 1.2 иллюстрирует изменение со временем количества публикаций по этому разделу физики.

Толчком, вызвавшим резкий всплеск работ, послужили выполненные группой физиков из университета Сан-Диего (США) исследования, результаты которых были опубликованы в 2000–2001 гг. Оказалось, что некоторые композиционные материалы обладают необычными электродинамическими свойствами. В самом деле, если исходить из существующих физических представлений, эти свойства можно объяснить, положив, что упомянутые материалы обладают отрицательным показателем преломления n. Они представляют собой совокупность небольших металлических элементов — многих медных стерженьков и колечек, которые расположены в пространстве в строгом геометрическом порядке и образуя структуру, напоминающую своего рода кристалл. Стерженьки, по сути дела, являются антеннами, которые реагируют на электрическое поле, а колечки — антеннами, которые реагируют на магнитное поле.

Оказалось, что такой композиционный материал может характеризоваться (для определенного диапазона частот) отрицательными значениями ε и μ и, тем самым, отрицательным значением n. Такого рода структуру принято рассматривать как сплошную для длин волн, заметно превосходящих размер составляющих ее элементов и расстояние между ними. Эксперименты, проведенные авторами упомянутых выше работ, были сделаны в сантиметровом диапазоне длин волн, а сами элементы исследованных композитов и расстояние между ними имели характерный размер порядка 7–10 мм. В 2003 г. опубликовано сообщение о получении композитных мате-

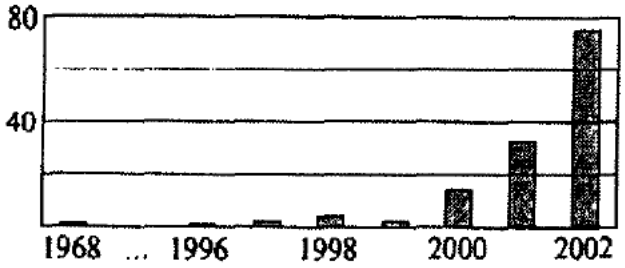


Рис. 1.2. Количество публикаций о средах с отрицательным показателем преломления

риалов, способных работать на частотах до 30 ГГц, а также о результатах первых опытов по созданию композитного магнитного материала с размером отдельного элемента порядка 35 мкм.

Созданию таких композиционных материалов предшествовали теоретические исследования, результаты которых были опубликованы в 1996 г. Рассматривалась возможность создания периодической структуры, на поверхности которой могли бы существовать низкочастотные слабозатухающие волны, аналогичные плазмонам — коллективным волнам в металлах. Для этого диэлектрическая проницаемость среды должна быть отрицательной. Было также показано, что периодическая решетка из тонких проволочек обладает малым затуханием и отрицательной эффективной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon < 0$ для электромагнитных волн с частотой порядка 1–10 ГГц. Позже, в 1999 г., была предложена периодическая решетка из кольцевых резонаторов, обладающая в этом же частотном диапазоне отрицательной магнитной восприимчивостью $\mu < 0$. Объединение двух решеток в одну и привело к созданию среды, обладающей отрицательным показателем преломления.

Ключевым экспериментальным результатом явилась демонстрация для таких материалов необычной реализации закона преломления Снеллиуса. На рис. 1.3 изображен переход луча света через плоскую границу раздела двух сред с коэффициентами преломления n_1 и n_2 соответственно.

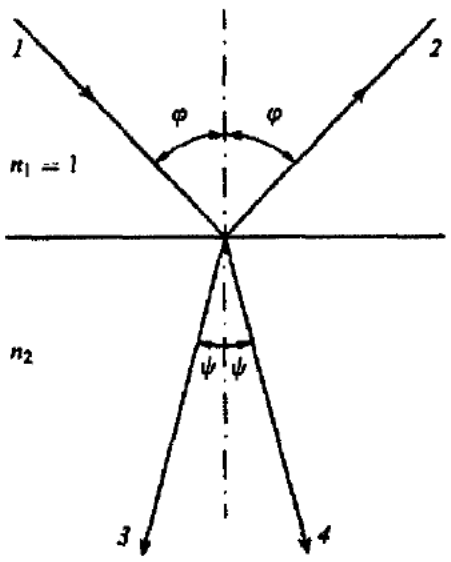


Рис. 1.3. Преломление света на границе двух сред

Если, без нарушения общности, положить $n_1 = 1$, то привычный ход луча при преломлении соответствует пути 1–4. В экспериментах, проведенных в Сан-Диего, луч шел по пути 1–3. Это означает, что фазовые скорости обеих волн (падающей и преломленной) направлены к границе и, следовательно, фазы обеих волн набегают на границу раздела, что возможно только, если направления распространения волн (групповые скорости) лежат по одну сторону от нормали к поверхности раздела сред. Другими словами, путь 1–3 преломленного луча будет удовлетворять закону Снеллиуса, если положить, что $n_2 < 0$, т. е. $n_2 = -\sqrt{\varepsilon_2 \mu_2}$. При этом сам закон Снеллиуса

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \frac{n_2}{n_1} = n_{21} \qquad (1.12)$$

не испытывает изменений.

Знак показателя преломления среды напрямую связан с тем, параллельны или антипараллельны фазовая (характеристика распространения луча) и групповая (характеристика распространение энергии) скорости волн в этой среде. В первом случае говорят о положительной, а во втором — об отрицательной групповой скорости. Отрицательное значение n соответствует тому факту, что в таких материалах направление волнового вектора $\vec{k}$ и вектора Пойтинга $\vec{S}$ антипараллельны или, что то же самое, антипараллельны направления фазовой и групповой скоростей. В этом нетрудно убедиться, обратившись к уравнениям Максвелла и выражению для вектора Пойтинга для случая однородных плоских волн в изотропной среде:

$$\begin{cases} [\vec{k} \times \vec{E}] = \dfrac{\omega}{c}\mu\vec{H}, \\ [\vec{k} \times \vec{H}] = -\dfrac{\omega}{c}\varepsilon\vec{E}, \\ \vec{S} = [\vec{E} \times \vec{H}]. \end{cases} \tag{1.13}$$

Из этих выражений следует, что одновременная смена знака ε и μ переводит правую тройку векторов $\vec{k}$, $\vec{E}$ и $\vec{H}$ в левую. Именно поэтому в англоязычной литературе такие материалы называются левыми средами — left-handed medium, сокращенно LHM.

Таким образом, можно утверждать, что изотропные среды, у которых значения ε и μ оба являются отрицательными, обладают отрицательным преломлением или, что то же самое, отрицательным значением n, и у них фазовая и групповая скорости направлены антипараллельно. Правильно и обратное утверждение: если изотропный материал обладает отрицательным значением показателя преломления n, то он должен быть охарактеризован одновременно отрицательными значениями ε и μ, а фазовая и групповая скорости для него будут иметь противоположные направления.

Здесь уместно будет отметить, что сам факт противоположно направленных фазовой и групповой скоростей не является чем-то новым хотя бы потому, что он обсуждался, в частности, в работе Л. И. Мандельштама, опубликованной в 1945 г. В этой работе Л. И. Мандельштам указывал, что пространственно-периодическая среда является примером среды, показатель преломления которой в некотором диапазоне частот может быть отрицательным. В СВЧ-электронике периодические волноведущие системы — замедляющие структуры — хорошо и давно известны; например, лампы обратной волны, в которых фазовая скорость противоположна направлению потока энергии. Принциниальное отличие таких систем от левых

сред состоит в том, что традиционные замедляющие структуры являются одномерными. Левые же среды являются многомерными (двух- или трехмерными) средами. Поэтому такое многомерное явление, как преломление волны на границе раздела двух сред, отсутствует в замедляющих структурах.

Впервые основные электродинамические свойства веществ с отрицательным коэффициентом преломления достаточно полно были рассмотрены нашим соотечественником В. Г. Веселаго, который на этот счет опубликовал обзорную статью в журнале «Успехи физических наук» еще в 1967 г. Проблема состояла в том, что долго не удавалось получить такие вещества. Как уже отмечалось в начале данного параграфа, прорыв в данном направлении наступил совсем недавно, когда группа физиков из Сан-Диего синтезировала искусственный композитный материал, который в диапазоне сантиметровых волн может обладать самыми различными, в том числе и отрицательными, эффективными значениями ε и μ.

Для материала с $n < 0$ характерна необычная реализация не только закона Снеллиуса, но и ряда других явлений электродинамики и оптики, в частности эффектов Доплера и Черенкова, формул Френеля, принципа Ферма. Так правильной формулировкой фундаментального принципа Ферма, пригодной для распространения электромагнитной волны сквозь материалы с показателем преломления n любого знака, является требование экстремальной суммарной длины оптического пути:

$$\delta L = \delta \int n \, dl = 0. \tag{1.14}$$

Интегрирование в этом выражении производится по реальному пути распространения луча света. Такой путь предусматривает, что длина оптического пути, пройденного электромагнитной волной в среде с отрицательным значением n, также является отрицательной. Из этого, в частности, следует, что в некоторых случаях полная суммарная длина оптического пути может быть отрицательной и даже нулевой, хотя, конечно, геометрическая длина пути, по которому распространяется свет, и само время распространения света отнюдь не равны нулю.

Именно такая ситуация имеет место при распространении света сквозь плоскопараллельную пластинку, выполненную из материала с $\varepsilon = \mu = n = -1$. Такая пластинка, как видно из рис. 1.4, способна фокусировать в точку излучение, выходящее из точечного источника, расположенного по другую сторону пластинки.

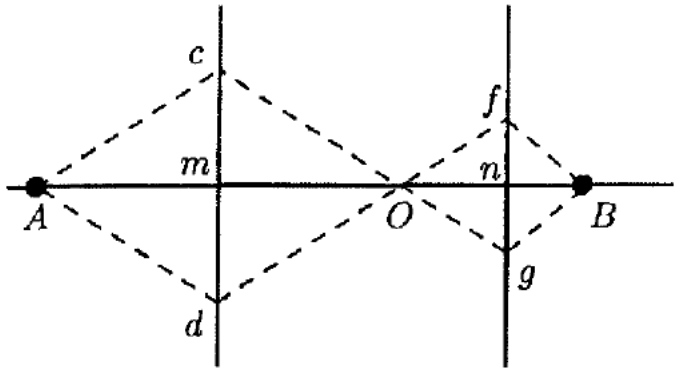


Рис. 1.4. Распространение света от объекта A к изображению B через плоско- параллельный слой вещества с $\varepsilon = \mu = n = -1$, расположенный в вакууме

Из рис. 1.4 видно, что путь Am, пройденный светом от источника до пластины, и путь nB от пластины до изображения в сумме равны пути mn, который свет проходит внутри пластины: $Am + nB = mn$. Подобного рода соотношение действительно и для любого другого возможного пути распространения света, например $AcgB$ или $AdfB$. Но так как внутри пластины коэффициент преломления $n = -1$, а снаружи $n = +1$, то суммарная оптическая длина пути света, идущего из точки A в точку B, будет равна нулю для любого возможного пути распространения. В то же самое время, как уже говорилось выше, время распространения света из точки A в точку B существенно отличается от нуля.

Факт фокусировки точечного источника света также в точку, расположенную по другую сторону пластинки, не означает, что эта

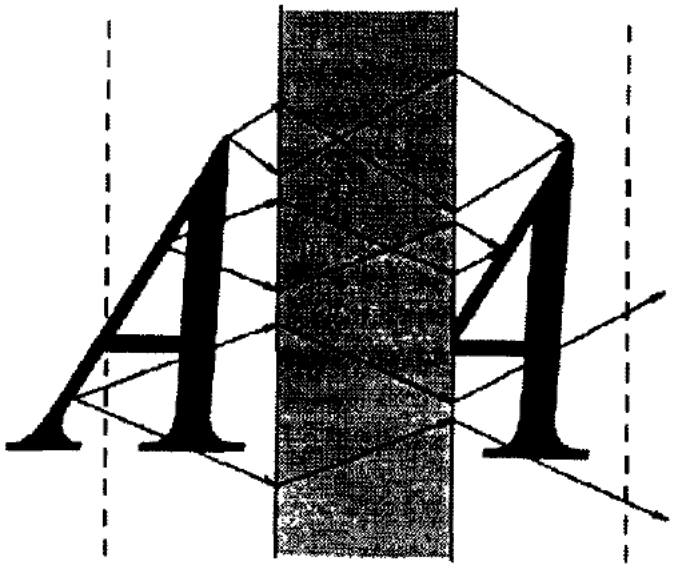


Рис. 1.5. Объемное изображение, полученное с помощью плоскопараллельной пластины из левого материала

пластина является линзой. Такая пластина является идеальным оптическим прибором, который переносит объемное изображение предмета без всяких искажений.

Пояснение. Рассмотренная выше пластина из левого материала не имеет фокальную плоскость, поэтому сравнивать ее с собирательной линзой, по-видимому, не логично. Можно говорить о сходстве с зеркалом, но, в отличие от него, создаваемое пластиной изображение действительное.

Указанный выше перенос изображения возможен только для предметов, отнесенных от пластины на расстояние не больше, чем толщина пластины. Пластина заведомо не может сфокусировать в точку параллельный пучок лучей, приходящий из бесконечности. Тем не менее, по мнению большинства исследователей, свойства такой пластины бесспорно интересны и могут иметь практическое применение.

Для более глубокого изучения физических свойств материалов с отрицательным показателем преломления можно рекомендовать работы из списка литературы, приведенного в конце первой главы.

§ 3. Нелинейно-оптические явления в микроструктурированных волокнах

Одной из характерных особенностей развития естественных наук фактически с самого момента зарождения являлось появление направлений, возникавших на стыке различных областей исследований. В этом отношении последние примерно пять десятилетий, когда возник целый ряд новых разделов физики (нелинейная оптика, физика открытых систем, квантовая информация, раздел знаний, связанный с изучением строения и динамики молекул) не являются исключением. Напротив, налицо интенсивное сочетание передовых научных подходов и идей с достижениями современных технологий. Тому подтверждение — возникновение нового перспективного научного направления, связанного с возможностью целенаправленного изменения свойств вещества и управления фундаментальными (в том числе, сверхбыстрыми) процессами в веществе путем наноструктурирования материалов, а также создания надмолекулярных структур и молекулярных агрегатов. Выполненные в этом направлении исследования, направленные на разработку новых органических материалов с сильными оптическими нелинейностями, оптические свойства которых определяются квантово-размерными эффектами, позволяют создавать высокоэффективные устройства для

преобразования частоты и управления параметрами лазерного излучения. Особенно следует отметить устройства для формирования, преобразования и переключения сверхкоротких световых импульсов. Это позволяет говорить о формировании нового научного направления — фемтосекундной нанофотоники. Прогресс в данном направлении приводит к революционным изменениям в нелинейной и квантовой оптике, атомной физике, химических технологиях, биофотонике. В научном плане открывается возможность глубже понять фундаментальные вопросы взаимодействия сверхкоротких импульсов электромагнитного излучения с наноструктурированной материей.

Фемтосекундные лазерные импульсы позволяют достичь высоких интенсивностей электромагнитного излучения без необратимого разрушения материала. Тем самым открывается возможность осуществления уникальных режимов взаимодействия светового поля с наноструктурами. Эффекты диэлектрического и электронного ограничения, а также резонансы, обусловленные квантово-размерными эффектами и коллективными взаимодействиями в надмолекулярных и агрегатных структурах, приводят к радикальному усилению нелинейно-оптических взаимодействий сверхкоротких импульсов. Эти явления открывают широкие возможности для развития высокочувствительных нелинейно-оптических методов анализа состава, структуры и морфологии наноструктурированных материалов. В широком смысле можно говорить о новых стратегиях управления, переключения и преобразования сверхкоротких импульсов.

Появление выше обозначенного нового научного направления в немалой степени оказалось возможным благодаря изучению физических явлений в оптических волокнах новой структуры — микроструктурированных (МС) волокнах, которые, наряду с обычными оптическими волокнами, все более широко начинают использоваться для решения различных задач физики, биомедицины, фотохимии. Волноводные моды электромагнитного излучения в МС-волокнах формируются в результате интерференции волн, возникающих при отражении и рассеянии на микронеоднородностях показателя преломления. Волокна этого типа приводят к революционным изменениям в различных областях науки, открывают новые возможности для решения различного рода прикладных задач.

3.1. Общая характеристика МС-волокон

Строение МС-волокон иллюстрирует рис. 1.6, на котором изображено:

(а) стандартное оптическое волокно, состоящее из сердцевины с показателем преломления n_{core} и оболочка с показателем преломления $n_{\text{clad}} < n_{\text{core}}$;

(б) МС-волокно;

(в) стандартное полое волокно со сплошной оболочкой, $n_{\text{core}} < n_{\text{clad}}$;

(г) полое волокно с фотонно-кристаллической (ФК) оболочкой.

Темные области соответствуют материалу с большим показателем преломления. В отличие от обычных оптических волокон (рис. 1.6 а), состоящих из сердцевины с показателем преломления n_{core} и оболочки с показателем преломления n_{clad}, МС-волокна представляют собой кварцевую или стеклянную микроструктуру с периодически либо апериодически расположенными воздушными отверстиями (рис. 1.6 б). Подобная микроструктура обычно изготовляется путем вытяжки при высокой температуре из преформы, набранной из полых волокон.

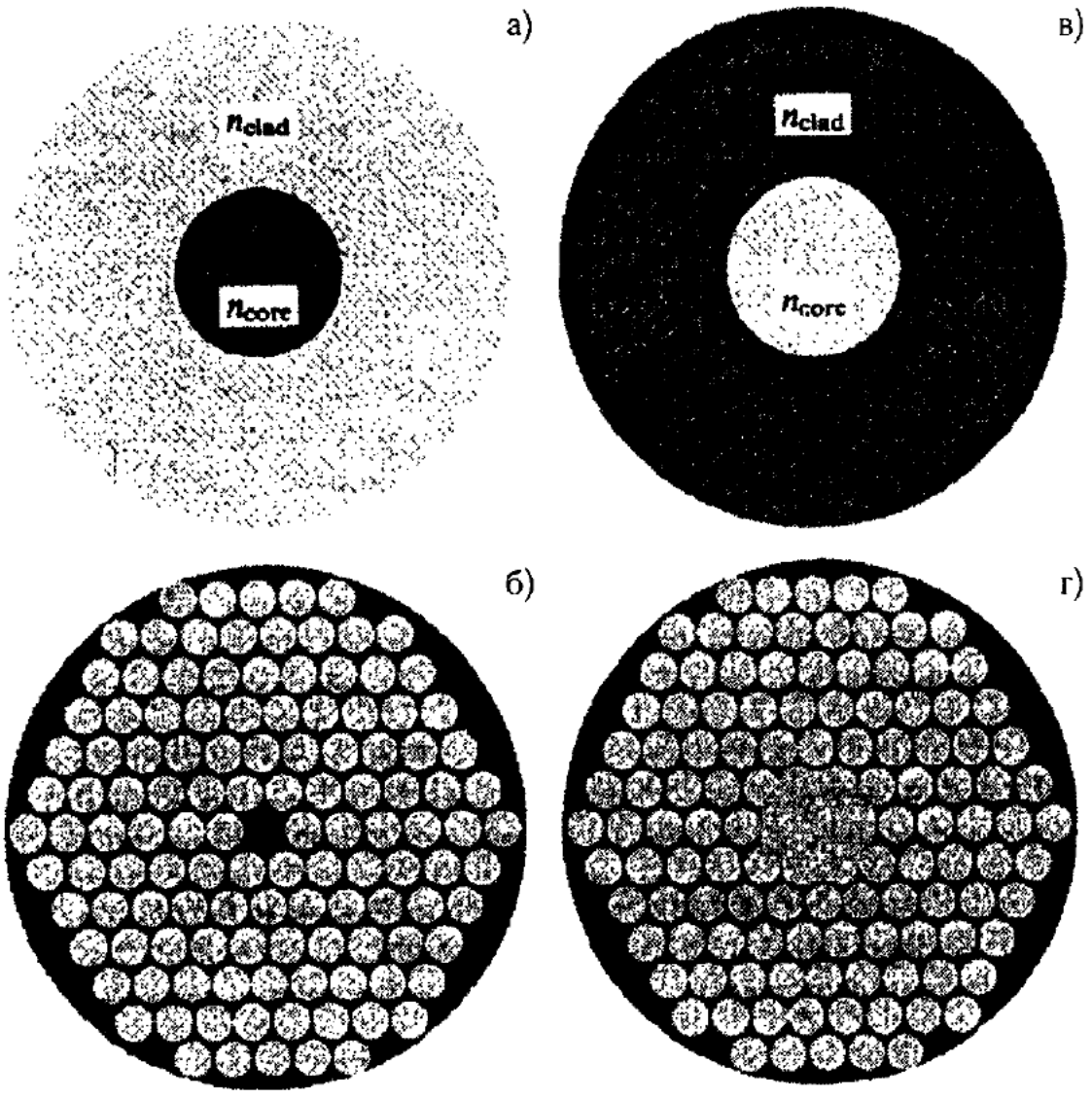


Рис. 1.6. Оптические волокна различной архитектуры

Дефект микроструктуры, соответствующий отсутствию одного или нескольких воздушных отверстий (в центре структуры на рис. 1.6 б), может выполнять функцию, аналогичную функции сердцевины стандартного волокна, и обеспечивать волноводный режим распространения электромагнитного излучения. В стандартных волокнах полное внутреннее отражение обеспечивается при выполнении условия $n_{clad} < n_{core}$. Волноводные моды в МС-волокнах формируются в результате интерференции отраженных и рассеянных волн. Однако введение эффективного показателя преломления n_{eff} для МС-оболочки позволяет записать условие существования волноводных мод в сердцевине подобного волокна, образуемой дефектом микроструктуры (рис. 1.6 б), в виде, аналогичном условию существования полного внутреннего отражения в стандартном волокне: $n_{eff} < n_{core}$.

Наряду с обычными волноводными режимами, характеризующиеся явлением полного внутреннего отражения, МС-волокна при определенных условиях обеспечивают формирование волноводных мод электромагнитного излучения за счет высокой отражательной способности оболочки волокна в области фотонных запрещенных зон. Подобные режимы волноводного распространения реализуются в волокнах с оболочкой в виде двумерно-периодической микроструктуры (двумерного фотонного кристалла) и полой сердцевиной (рис. 1.6 г). Фотонно-запрещенная зона, возникающая в спектре пропускания двумерно-периодической оболочки волокон данного типа, обеспечивает высокий коэффициент отражения для излучения, распространяющегося вдоль полой сердцевины, что позволяет существенно снизить оптические потери, присущие модам полых волноводов (рис. 1.6 в) и быстро растущие с уменьшением диаметра полой сердцевины.

С технической точки зрения изготовление простейших типов МС-волокон не представляло сложностей уже на ранних этапах развития волоконной оптики. В одном из первых МС-волокон, изготовленном в Bell Labs (США) в начале 70-х гг. XX в., сердцевиной служила паутина кварцевых нитей в центральной части волокна, ограниченной оболочкой из сплошного кварца. Однако понимание функциональных возможностей МС-волокон стало возможным гораздо позже и было достигнуто на основе идейного и технического прогресса сразу в нескольких областях оптики и лазерной физики, включающих оптику сверхкоротких импульсов и физику периодических структур (фотонных кристаллов) и случайных сред.

В 1996 г. были опубликованы результаты пионерской работы группы Филипа Расселла, открывшей новую фазу оптики МС-воло-

кон. В этой работе продемонстрированы возможности радикального расширения области существования одномодового волноводного режима в кварцевых волокнах, оболочка которых содержит систему продольных воздушных отверстий, ориентированных параллельно волноведущей центральной жиле волокна.

Интенсивные исследования, стимулированные работой группы Рассела, выявили ряд уникальных свойств МС-волокон и привели к наблюдению новых физических явлений в волокнах этого типа. Уникальность МС-волокон для лазерной физики, фотоники и оптических технологий обусловлена возможностью управления дисперсией волноводных мод в подобных волокнах за счет изменения их структуры и высокой степенью локализации электромагнитного излучения в сердцевине МС-волокна. Упомянутая возможность связана со значительной разностью показателя преломления сердцевины и эффективным показателем преломления МС-оболочки. Управление дисперсионными свойствами волноводных мод открывает новые возможности в области оптических телекоммуникаций и оптике сверхкоротких импульсов. Высокая степень локализации излучения в сердцевине волокна позволяет достичь радикального увеличения эффективности нелинейно-оптических взаимодействий.

К настоящему времени разработаны и успешно используются в экспериментах несколько типов МС-волокон:

1) МС-волокно с кварцевой или стеклянной сердцевиной;
2) полое ФК-волокно;
3) МС-интегрированные волноводные каналы;
4) перетянутые волокна.

Система отверстий в оболочке волокна первого типа необязательно является периодической. Волноводные моды формируются (как и в обычном волокне) за счет явления полного внутреннего отражения на границе между кварцевой либо стеклянной сердцевиной и МС-оболочкой, эффективный показатель преломления которой из-за наличия воздушных отверстий ниже показателя преломления сердцевины. Управление степенью локализации излучения в сердцевине волокна и долей мощности, распространяющейся вдоль сердцевины, достигается в подобном волокне за счет изменения процентного содержания воздуха в оболочке.

Периодичность расположения воздушных отверстий в оболочке волокна является ключевым фактором для формирования волноводных мод в МС-волокнах с полой сердцевиной (второй тип). Характерной особенностью оболочки такого волокна является наличие

фотонных запрещенных зон — областей частот, в которых структура характеризуется высоким коэффициентом отражения, так как электромагнитное поле не может существовать в виде волн, распространяющихся внутри фотонно-кристаллической оболочки. Полые ФК-волокна открывают уникальные возможности для повышения эффективности нелинейно-оптических взаимодействий в газовой фазе. Подобные волокна могут быть использованы для лазерного управления микрочастицами и атомами, а также для передачи мощного лазерного излучения технологических лазерных систем в целях микрообработки материалов и лазерной биомедицины.

Третий тип МС-волокон с системой связанных волноводных каналов в виде регулярной структуры, окружающей центральную жилу, либо в виде паутины позволяет решать вопросы управления спектральным преобразованием сверхкоротких импульсов и генерации суперконтинуума — излучения с широким непрерывным спектром. Подобные волокна представляют интерес для исследования фундаментальных аспектов лазерного излучения с микро- и наноструктурированными материалами, а также вопросов, связанных с влиянием разупорядоченности оболочки на свойства волоконных мод, формирующихся в полой сердцевине ФК-волокон.

К классу МС-волокон относятся также волокна с перетяжкой (четвертый тип). Рабочая область (область перетяжки) перетянутых волокон характеризуется значительной разностью показателей преломления сердцевины (состоящей, как правило, из кварца) и оболочки (воздуха), что обеспечивает высокую степень локализации излучения в сердцевине волокна. Выполненные к настоящему времени исследования показали, что перетянутые волокна позволяют радикально повысить эффективность генерации суперконтинуума и приводят к значительному спектральному уширению фемтосекундных лазерных импульсов (одна-две октавы) уже при энергиях излучения порядка нескольких наноджоулей. Явление генерации суперконтинуума в перетянутых волокнах, наряду со спектральным уширением в МС-волокнах, активно используется в оптической метрологии и открывает новые возможности в спектроскопии, оптике сверхкоротких импульсов и биомедицинской оптике.

В качестве резюме данного параграфа можно отметить следующее. С появлением МС- и ФК-волокон нелинейная волноводная оптика вступила в новую фазу. Указанные волокна обеспечивают высокую степень локализации электромагнитного излучения в сердцевине волокна и открывают широкие возможности управления спектральным профилем дисперсионных характеристик путем измене-

ния геометрии поперечного сечения волокна. Благодаря этим уникальным свойствам МС- и ФК-волокна позволяют достичь высокой эффективности для всех основных нелинейно-оптических явлений при использовании неусиленных фемтосекундных импульсов, открывают новые возможности для преобразования частот, трансформации спектра и управления параметрами сверхкоротких лазерных импульсов.

Использование МС- и ФК-волокон позволяет увеличить эффективность целого ряда нелинейно-оптических процессов. Сюда относятся: фазовая самомодуляция, четырехволновые и параметрические взаимодействия, генерация третьей гармоники, вынужденное комбинационное рассеяние. В свою очередь это позволяет увеличить эффективность генерации излучения с широким непрерывным спектром — суперконтинуума. Генерация его в МС-волокнах является ключевым звеном фемтосекундных систем для высокоточных измерений, а также перспективным методом измерения и управления фазой сверхкоротких импульсов. Это явление находит все более широкое применение в оптике сверхкоротких импульсов, спектроскопии и биомедицинской оптике.

В то же время, являясь результатом совместного действия и конкуренции многих нелинейно-оптических процессов, генерация суперконтинуума представляет собой новое физическое явление, позволяющее глубже понять свойства основных нелинейно-оптических эффектов и наблюдать их новые проявления. Фактически следует говорить о фундаментальных исследованиях в пограничной области нелинейной оптики сверхкоротких импульсов и оптики микро- и наноструктур.

Исходя из целей настоящей книги ниже дается описание некоторых физических аспектов нелинейно-оптических процессов в МС-волокнах. Обстоятельное обсуждение их можно найти в обзоре А. М. Желтикова «Нелинейная оптика микроструктурированных волокон».

3.2. Физика волноводного увеличения эффективности нелинейно-оптических процессов

В основе волоконной нелинейной оптики лежит идея использования оптических волокон для увеличения длины нелинейно-оптического взаимодействия. Соответствующие расчеты показывают, что выражение для предельного коэффициента увеличения эффективности нелинейно-оптического процесса в режиме жесткой фокусировки, реализуемом в МС-волокнах, по отношению к стандартному

оптическому волокну (далее — просто волокну) имеет вид

$$\xi = \frac{\lambda}{\pi r_0^2 \alpha}. \tag{1.15}$$

Здесь λ — длина волны излучения, r_0 — радиус перетяжки сфокусированного пучка, α — коэффициент потерь ($\alpha l \gg 1$, l — длина волокна). Из выражения (1.15) следует, что увеличение эффективности нелинейно-оптических процессов в волноводах основано на возможности достижения высоких интенсивностей при заданной мощности излучения за счет локализации поля в области сердцевины волокна с малым радиусом и достижения больших длин взаимодействия в волокнах с малыми потерями ($l_{eff} \approx 1/\alpha$).

Следует иметь в виду, что выражение (1.15) оказывается пригодным лишь до определенного предела, так как при уменьшении размера сердцевины волокна возрастает влияние эффектов дифракции, приводящих к уменьшению доли мощности излучения, локализованной в сердцевине волокна. С учетом данного фактора выражение (1.15) принимает вид

$$\xi = \frac{\lambda \eta}{\pi r^2 \alpha}, \tag{1.16}$$

где η — часть мощности излучения, локализованная в сердцевине волокна, r — радиус сердцевины волокна.

Формула (1.16) позволяет рассчитать фактор волноводного увеличения эффективности нелинейно-оптических процессов с учетом распределения мощности излучения между сердцевиной и оболочкой волокна. Анализ показывает, что максимальное значение ξ достигается при определенном оптимальном раднусе сердцевины r_{opt}. В качестве примера здесь можно указать, что при значении $\xi = 2{,}5 \cdot 10^6$ $r_{opt} = 0{,}26$ мкм. Для понимания физических факторов, определяющих поведение коэффициента ξ как функции радиуса сердцевины, следует принять во внимание следующее обстоятельство. Согласно теории оптических волокон, распространение в них электромагнитных колебаний характеризуется, в частности, волноводным параметром

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} r \left(n_{core}^2 - n_{clad}^2\right)^{1/2}.$$

Таким образом, разница в показателях преломления сердцевины и оболочки влияет на волновые процессы, что и приводит к зависимости коэффициента волноводного увеличения эффективности нелинейно-оптического процесса от радиуса сердцевины оптического волокна. С физической точки зрения имеется в виду различная

степень влияния эффектов дифракции и волноводного ограничения светового потока за счет разницы упомянутых выше показателей преломления (в подобных случаях принято говорить о влиянии градиента профиля показателя преломления). Оптимальные для нелинейно-оптических взаимодействий условия локализации электромагнитного излучения достигаются в случае субмикрометровых волноводных нитей с воздушной оболочкой. Подобные волноводные структуры с максимальной разностью показателя преломления практически реализуются в МС-волокнах. Более того, волокна этого типа открывают возможность достижения физического предела волноводного увеличения эффективности нелинейно-оптических взаимодействий.

Когерентное антистоксово рассеяние света

Когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) — один из наиболее удобных, эффективных и практичных методов нелинейной когерентной спектроскопии. Использование волноводных режимов КАРС позволяет существенно повысить чувствительность и расширить область использования этой спектроскопической техники. Первые эксперименты, продемонстрировавшие увеличение эффективности процесса КАРС в наполненных газом полых волноводах и открывшие нелинейно-оптическую главу в истории полых волноводов, были выполнены в 70-х гг. XX в.

Пояснение. Антистоксовы линии — спектральные линии, длина волн которых короче, чем длина волны возбуждающего света. В случае сплошных спектров принято говорить об антистоксовой части спектра.

Увеличение эффективности генерации сигнала КАРС в полых волноводах достигается за счет локализации электромагнитного излучения в сердцевине волокна малого размера и возможности достижения больших длин взаимодействия. Такое увеличение характеризуется параметром, численное значение которого пропорционально $(\lambda^2/\alpha^2)r^4$. Ключевым фактором, ограничивающим увеличение эффективности процесса КАРС в полых волноводах со сплошной оболочкой, являются волноводные потери, которые характеризуются коэффициентом затухания, растущим как λ^2/r^3 при уменьшении внутреннего радиуса волновода r. Необходимо также иметь в виду фазовое рассогласование сигналов (степень когерентности процесса). Поэтому процесс КАРС в волокне с потерями характеризуется наличием оптической длины волокна l_{opt}, обеспечивающей максимальную эффективность генерации антистоксова сигнала. Анализ

показывает, что в первом приближении эта длина может быть оценена с использованием следующего выражения:

$$l_{opt} = \frac{\ln 3}{\alpha}. \qquad (1.17)$$

В частности, для коэффициента затухания $\alpha = 0{,}1$ см$^{-1}$ оптимальная длина может находиться в пределах 10–15 см. Используя выражение (1.17), можно также оценить величину фактора увеличения эффективности процесса КАРС в полых МС-волноводах. Было, в частности, найдено, что увеличение эффективности процесса КАРС, обеспечиваемое МС-волокнами с малым внутренним радиусом (в пределах 10–15 мкм), может на несколько порядков превосходить выигрыш в эффективности КАРС, достижимый при использовании полых волноводов со сплошной оболочкой.

Преобразование частоты фемтосекундных импульсов

Преобразование частоты излучения фемтосекундных лазеров является одной из наиболее актуальных задач лазерной физики и квантовой электроники. Стандартный способ решения этой задачи основан на использовании нелинейно-оптических кристаллов. В последнее время широкое распространение получили периодические структуры на основе нелинейных кристаллов, реализующие идею квазисинхронизма. Активно обсуждаются также возможности преобразования частоты сверхкоротких импульсов с помощью фотонных кристаллов. Основные факторы, ограничивающие эффективность преобразования частоты сверхкоротких импульсов в нелинейных кристаллах и периодических структурах, связаны с дисперсией групповой скорости и возможностью обеспечения условий фазового согласования лишь в ограниченном спектральном диапазоне.

МС-волокна обладают рядом уникальных свойств, позволяющих достичь высоко эффективных нелинейно-оптических взаимодействий сверхкоротких лазерных импульсов. Исследования показали, что изменением структуры волокон можно сформировать требуемый профиль дисперсии. При этом значительная разность показателей преломления сердцевины и оболочки обусловливает высокую степень локализации электромагнитного излучения в сердцевине волокна. С указанных позиций достаточно хорошо изучены МС-волокна с волноведущими каналами в виде субмикрометровых кварцевых нитей. Различные геометрические размеры этих каналов обусловливают возможность преобразования частоты фемтосекундных импульсов в различные спектральные области. Архитектура МС-волокон поз-

воляет интегрировать тонкие кварцевые каналы в единый пучек. Длина подобного волокна может составлять сотни метров.

В качестве примера можно привести результаты исследования нелинейно-оптической трансформации спектра импульсов титан-сапфирового лазера, передаваемых вдоль субмикрометровых кварцевых каналов различных диаметров, приводящей к генерации новых частотных компонент в широкой спектральной области. В частности, волновые процессы вида $2\omega_p = \omega_s + \omega_a$ (где ω_p — частота излучения накачки, а ω_s и ω_a — частоты стоксова и антистоксова сигналов соответственно) обусловливали генерацию интенсивных изолированных антистоксовых спектральных компонент в области длин волн 400–500 нм. При этом эффективность преобразования частоты импульсов излучения накачки с длиной волны 800 нм, энергией 0,7 нДж и длительностью 70 фс достигала 20 %.

Для моделирования дисперсионных свойств волноводных мод и анализа пространственного распределения поля электромагнитного излучения в МС-волокнах используется численный подход, основанный на разложении поперечного распределения полей в сечении волокна по набору ортонормированных полиномов Гаусса–Эрмита. Профиль квадрата показателя преломления $n^2(x, y)$ в поперечном сечении волокна также представляется в виде разложения по полиномам Гаусса–Эрмита. Подстановка полученных функциональных рядов в волновые уравнения сводит исходную задачу к задаче на собственные функции и собственные значения для матричного уравнения. Решение этой задачи позволяет в конечном счете вычислить параметры, характеризующие распространение электромагнитного излучения в МС-волноводе.

Генерация суперконтинуума в МС-волокнах

Генерация суперконтинуума — нелинейно-оптическое явление, заключающееся в гигантском уширении спектра светового импульса в результате совместного действия целого ряда нелинейных эффектов. В последние годы интерес к этому явлению значительно возрос в связи с возможностью сверхуширения спектра для фемтосекундных импульсов малой мощности за счет использования волокон нового типа — МС-волокон. Волокна этого типа позволяют достичь высоких эффективностей нелинейно-оптических взаимодействий даже в случае использования неусиленных фемтосекундных импульсов. Усиление широко класса нелинейно-оптических явлений, сопровождающих распространение фемтосекундных импульсов в МС-волокнах, приводит к генерации суперконтинуума, начиная с нано-

джоулевых и даже субнаноджоулевых уровней энергии лазерного излучения.

Здесь можно упомянуть эксперименты, выполнявшиеся с использованием титан-сапфирового лазера. Длительность импульсов лазерного излучения с длиной волны 800 нм, следующих с частотой повторения 1 кГц, составляла 40 фм. Максимальная энергия фемтосекундных импульсов составляла 0,2 мДж, однако в волокно заводилось излучение с энергией, изменяемой в диапазоне от 1 до 50 нДж. Длина волокна, используемого для исследования эффектов спектрального уширения фемтосекундных импульсов и генерации суперконтинуума, варьировалась от 4 до 200 см. Результатом экспериментов являлось, в частности, излучение суперконтинуума, спектральная область которого находилась в пределах 400–900 нм. Принципиальным моментом выполненных исследований является то обстоятельство, что спектр суперконтинуума может быть подвержен фильтрации. Это дает возможность выделения изолированных волноводных мод излучения суперконтинуума в различных спектральных диапазонах. Метод фильтрации одиночных мод суперконтинуума обеспечивает высокое качество пространственного распределения излучения, позволяет достичь высоких эффективностей дальнейшего нелинейно-оптического преобразования частотных компонент, полученных в МС-волокне и отселектированных методами частотной фильтрации, путем смешения с излучением основной частоты титан-сапфирового лазера в нелинейном кристалле.

Разработанный и экспериментально реализованный к настоящему времени метод пространственно-спектральной фильтрации излучения суперконтинуума, генерируемого в МС-волокнах, позволяет повысить эффективность использования излучения суперконтинуума для спектроскопических приложений, время-разрешенных измерений, оптической метрологии и когерентной томографии, открывает новые пути синтеза сверхкоротких световых импульсов. Выполненные исследования показывают возможность достижения высокого спектрального качества широкополосного излучения в результате генерации суперконтинуума в МС-волокнах. Полученные результаты указывают на возможность использования явления генерации суперконтинуума в микроструктурированном волокне для создания нового поколения оптических параметрических усилителей и источников излучения в спектроскопических, метрологических и биомедицинских приложениях.

§ 4. Оптический разряд в волоконных световодах

Увеличение пропускной способности волоконных оптических линий связи приводит к повышению мощности излучения, распространяющегося по отдельному волоконному световоду до уровня порядка 1 Вт (2005 г.). Имеется в виду возрастание числа передаваемых каналов по одному световоду, применение оптических усилителей с высокой выходной мощностью с целью увеличения расстояния между усилителями, введение в световод излучения накачки (генерируемого волоконными лазерами). Существенно более высокие мощности излучения (более 1000 Вт) достигнуты в непрерывных волоконных лазерах, предназначенных для использования в других областях техники, в частности для обработки материалов. При этом в одномодовой сердцевине световода достигаются интенсивности лазерного излучения порядка 10^7–10^8 Вт · см$^{-2}$ и более. При этих уровнях интенсивности нелинейные оптические эффекты, такие как вынужденное рассеяние Мандельштама–Бриллюэна и четырехволновое смешение, могут ограничивать возможности волоконных систем. Но существует еще один эффект, который гораздо более очевидным образом ограничивает работу световодов, — это явление разрушения волоконных систем под действием оптического излучения интенсивностью $\geqslant$ 1 МВт · см$^{-2}$ (при условии дополнительного инициирования процесса). Такое разрушение напоминает горение огнепроводного шнура (отсюда и еще одно название — «эффект бикфордова шнура»).

Впервые сообщение о разрушении одномодовых световодов на силикатной основе под действием оптического излучения было опубликовано в 1987 г. Суть явления отражает рис. 1.7, на котором изображена схема эксперимента (рис. 1.7 а), а также фотография периодической структуры пустот в сердцевине световода, образованной под действием излучения с длиной волны 1,06 мкм Nd : YAG–лазера мощностью 4,2 Вт. Излучение распространялось слева направо, на фотографии одно деление соответствует 10 мкм (рис. 1.7 б). Внешне явление выглядит следующим образом: если в одномодовый световод вводится лазерное излучение порядка 1 Вт, то при определенных условиях (при инициировании) в области сердцевины световода (масштаб $\sim$ 1 мкм) возникает область яркого белого или голубоватого свечения (маленькая «звездочка»), которая движется по световоду навстречу лазерному излучению со скоростью $\sim$ 1 м · с$^{-1}$. Температура «звездочки» была определена по спектру ее свечения и оказалась порядка 5400 К. В сердцевине световода после «пробегания»

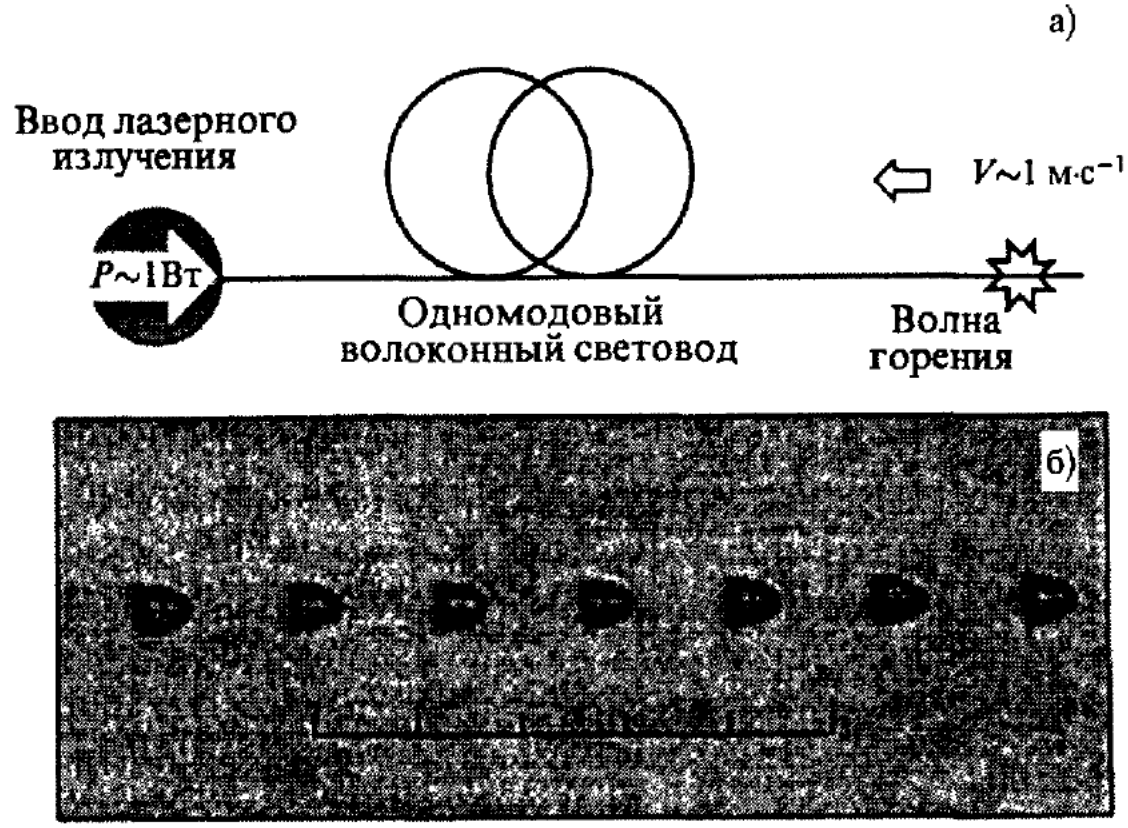


Рис. 1.7. Иллюстрация разрушения световода оптическим излучением

звездочки в большинстве случаев образуются полости (или пузырьки, каверны) размерами несколько микрометров, причем полости иногда могут формировать периодическую структуру вдоль сердцевины световода (рис. 1.7 б) или сливаться в один длинный канилляр. При этом волноводные свойства световода полностью нарушаются. Таким образом могут разрушаться участки волоконных световодов большой длины — после инициирования, если не принимать никаких мер, будет разрушен весь участок световода от точки инициирования до лазера, а это могут быть и метры, и километры световода.

Явление поддерживается лазерным излучением мощностью всего лишь порядка 1 Вт. Процесс может быть инициирован разными способами, например загрязнением торца световода, контактом торца световода с металлической поверхностью, нагреванием участка световода в электрической дуге. Но в любом случае требуется нагрев участка световода до температуры порядка 1000 К. Среди названных способов инициирования в первых двух нагрев сердцевины световода осуществляется за счет поглощения лазерного излучения. В качестве моделей для объяснения явления рассматривались: самофокусировка в сердцевине световода, инициирование химической реакции в сердцевине и тепловой механизм распространения. Последний механизм (распространение разряда за счет предварительного на-

грева стекла путем теплопроводности) согласуется с большинством известных экспериментальных результатов.

В позиции эксплуатации световодов принципиальным является ответ на вопрос о том, каков диапазон мощностей излучения, при которых оно не представляет опасности для волоконных систем. Кроме того, представляет интерес исследование условий формирования полостей в световоде после прохождения оптического разряда с тем, чтобы при необходимости использовать данное явление, например, для модификации структуры волоконных систем. Выполненные к настоящему времени на этот счет исследования исходили из следующего. Если волна представляет собой плазменное образование, имеющее температуру порядка 10^4 К и распространяющееся по световоду под действием лазерного излучения со скоростью примерно 1 м·с$^{-1}$, то она есть не что иное, как волна медленного оптического горения или, что то же самое, волна дозвукового оптического разряда, распространяющегося за счет переноса энергии теплопроводностью. В этом случае давление в области оптического разряда должно быть порядка 10^4 атм. Экспериментально было установлено, что давление, развивающееся в области сердцевины в процессе протекания описываемого здесь явления, настолько велико, что способно при уменьшении толщины оболочки световода из кварцевого стекла разрушить эту оболочку. При разрушении оболочки наблюдалась остановка распространения оптического разряда, что объясняется снижением давления в плазме после разрушения оболочки и соответствующим снижением коэффициента поглощения лазерного излучения в оптическом разряде.

Для определения факторов, существенно влияющих на параметры процесса разрушения волоконных световодов под действием лазерного излучения, были проведены исследования этого явления в возможно более широком диапазоне экспериментальных условий. В частности, проведено наблюдение процесса в 30 типах волоконных световодов, отличающихся составом сердцевины (сердцевина из плавленого кварца с различными добавками: GeO_2, P_2O_5, N_2, Yb_2O_3, Al_2O_3), при воздействии излучения с длинами волн 0,5; 1,06; 1,24 и 1,48 мкм. Оказалось, что общая картина повреждений световода зависит от состава сердцевины, длины волны и модового состава излучения. Периодические структуры полостей формируются преимущественно в одномодовых световодах с большим диаметром поля моды (более 5 мкм) и при мощностях излучения, существенно превышающих пороговые значения. Пороговыми здесь считаются условия эксперимента, в котором скорость распространения волны

оптического разряда обращается в нуль, т. е. происходит остановка разряда. В световодах с малыми значениями диаметра поля моды или при мощностях излучения, близких к пороговым, полости имеют вид непрерывных капилляров диаметром ~ 1 мкм, расположенных вдоль оси сердцевины. При распространении нескольких мод излучения в световоде наблюдаются неупорядоченные структуры полостей в сердцевине, не обладающие часто даже осью симметрии.

Описанные здесь, а также другие экспериментальные данные позволили сделать вывод, что процесс разрушения световодов под действием лазерного излучения подобен процессу дозвукового химического горения и может рассматриваться как дозвуковой оптический разряд в сердцевине световода, т. е. как волна оптического горения. Такие явления ранее были обнаружены в газах и стеклах. Движение светящейся области вдоль световода навстречу лазерному излучению представляет собой движение плазменного образования с температурой порядка 10^4 К. Основной механизм продвижения нагретой области — теплопроводность, в том числе радиационная. Поглощение излучения на длине порядка диаметра сердцевины световода происходит в плазме с высокой плотностью частиц — порядка плотности твердого тела. После прохождения волны разряда остывающая плазма релаксирует. Происходит конденсация и дальнейшее остывание вещества стекла. Наблюдается уплотнение стекла в одних областях и образование пустот (в качестве компенсации) в других. Кроме того, формирование полостей сложной формы сопровождается гидродинамическим движением расплава в световоде. Таким образом, формирование пустот имеет прямое отношение не к распространению волны оптического разряда по световоду, а только к релаксации нагретой области.

В заключение данного параграфа уместно еще раз отметить, что оптический разряд должен быть как-то инициирован в световоде. В отсутствие специального инициирования оптического разряда световоды способны пропускать непрерывное лазерное излучение с плотностью мощности до $(2–5) \cdot 10^9$ Вт$\cdot$см$^{-2}$ при полной мощности в световоде до ~ 1 кВт.

§ 5. Лазеры на свободных электронах

В 1947 г. была опубликована работа В. Л. Гинзбурга, в которой рассматривалось спонтанное излучение электронов, а также «сгустков» электронов, движущихся с релятивистской скоростью и совершающих осцилляторное движение в плоскости, перпендикулярной

направлению этой скорости. Было показано, что это излучение (впоследствии получившее название ондуляторного) обладает двумя существенными преимуществами перед синхротронным излучением: монохроматичностью в заданном направлении и большей спектральной плотностью потока.

Источники ондулярного излучения и созданные на их базе лазеры на свободных электронах (ЛСЭ) играют важную роль во многих приложениях современной физики. Фундаментальное отличие ЛСЭ от традиционных лазеров состоит в том, что их частота не «привязана» к переходам между дискретными уровнями энергии в атомах, молекулах и ионах или к межзонным переходам в кристаллах. Рабочей средой коротковолнового ЛСЭ служит пучок релятивистских электронов, движущихся в сильном периодическом магнитном поле, а длина волны ЛСЭ допускает непрерывную перестройку путем изменения энергии электронов пучка. Успехи ускорительной техники позволили продвинуться из первоначально освоенной ЛСЭ области длинноволнового излучения в область более коротких волн, сначала инфракрасного и видимого диапазонов, а затем в область ультрафиолета (УФ). Исследователи подошли к тому, чтобы планировать создание ЛСЭ в области вакуумного ультрафиолета и мягкого рентгена. В частности, научные центры DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron) в Гамбурге и SLAC (Stanford Linear Acceleration Center) в Калифорнии ведут работы с целью генерации когерентного рентгеновского излучения вплоть до длин волн $\lambda \sim 0{,}1$–1 нм в форме фемтосекундных импульсов.

В 2003 г. опубликованы статьи двух групп исследователей (научного центра DESY и Брукхейвенской национальной лаборатории), в которых излагаются результаты экспериментов по первому ЛСЭ в режиме генерации гармоник в УФ диапазоне спектра. Обе публикации посвящены продвижению техники ЛСЭ в рентгеновскую область. Ниже дается краткое изложение этих, а также более поздних работ, посвященных созданию лазеров на свободных электронах. Более полную информацию на этот счет можно найти в публикациях Е. Н. Рагозина и И. И. Собельмана, а также в приведенных там ссылках.

В публикации исследователей из Гамбурга наибольшее внимание уделяется однопроходному режиму самоусиления спонтанного излучения SASE (Self Amplified Spontaneous Emission), суть которого состоит в следующем. Излучение электронов в ондуляторе распространяется вперед со скоростью света, тогда как сами электроны, хотя и релятивистские, движутся немного медленнее. Таким

образом, электроны отстают от своего излучения, которое начинает взаимодействовать с электронами, вошедшими в ондулятор чуть раньше. Это взаимодействие может ускорять или тормозить электроны в зависимости от координаты электрона и фазы световой волны. Результирующий эффект состоит в том, что световая волна собирает электроны в так называемые микробанчи (microbunches), которые разделены расстоянием, определяемым периодом магнитной решетки ондулятора. Несколько электронов начинают излучать коллективно; интенсивность излучения увеличивается. Оно начинает сортировать электроны и уплотнять их во все более плотные микробанчи, заставляя излучать в фазе; мощность излучения растет экспоненциально вдоль длины ондулятора, пока не насыщается.

Таким образом, режим SASE роль резонатора играет решетка плотности электронного пучка, которая самоподстраивается и фазируется за счет обратного воздействия на электроны излучаемых в ондуляторе фотонов. В результате обмена энергией с генерируемой электронами электромагнитной волной в электронном пучке возникает продольная модуляция, усиливающаяся по мере прохождения ондулятора. На его выходе электроны оказываются сгруппированными в микробанчи в форме тонких дисков, отстоящих друг от друга на длину волны генерируемого света, вследствие чего электроны излучают достаточно синфазно. В результате происходит экспоненциальный рост мощности излучения с длиной пути в ондуляторе до стадии насыщения. Число микробанчей, на которые разбивается первоначальный импульс электронов, может составлять несколько тысяч. Исследователи из Гамбурга продемонстрировали реальность идеологии однопроходного режима SASE, впервые реализовав ЛСЭ в области вакуумного ультрафиолета (диапазон 80–120 нм) при длительности импульсов излучения около 50 фс. Мощность в вакууме составила ~ 1 ГВт, что соответствует $\sim 2 \cdot 10^{13}$ фотонов в импульсе. Опыт Юнга с двумя щелями продемонстрировал высокую степень «поперечной» когерентности лазерного пучка. Наблюдался контраст между максимумами и минимумами интерференционной картины в 70 %.

Продвижение в область мягкого рентгена возможно, в принципе, при сохранении классической схемы ЛСЭ, т. е. с ондулятором, помещенным в резонатор. До длины волн порядка 10 нм в резонаторе могут применяться зеркала с многослойными покрытиями. Для длин волн порядка единиц нанометров, и тем более порядка 0,1 нм, достаточно эффективных зеркал, необходимых для создания резонаторов, не существует. Следовательно, необходимо однопроходное усиление и формирование когерентного пучка в режиме

SASE. Реализация ЛСЭ в рентгеновском диапазоне предъявляет высокие требования к ускорительной технике. Так, для рентгеновского ЛСЭ в DESY требуются электронные пучки в виде импульсов длительностью около 200 фс с максимальным током 5000 А. Длительность импульсов рентгеновского излучения должна при этом составить примерно 100 фс.

В центре DESY проводятся работы по совершенствованию ЛСЭ, первый этап которых завершился в 2005 г. запуском лазера на свободных электронах в далекой ультрафиолетовой и мягкой рентгеновской областях спектра. Лазер, получивший название VUV–FEL (vacuum-ultraviolet free-electron laser), покрывает спектральный диапазон 6–30 нм и генерирует импульсы длительностью 10–50 фс. Тем самым он стал первым в мире действующим лазером, в котором объединяются такие важнейшие характеристики, как коротковолновое излучение (6–30 нм) и импульс генерации с малой длительностью, что обеспечивает исключительно высокую для этого спектрального интервала интенсивность излучения (пиковая яркость в несколько десятков миллионов раз превышает яркость большинства других источников синхротронного излучения). Затраты на создание лазера VUV–FEL (линейный ускоритель, ондулятор длиной 260 м и т. п.) составили 117 миллионов евро.

На втором этапе центр DESY планирует использовать лазер VUV–FEL помимо научной программы также в качестве макетного стенда для отработки проекта следующего лазера XFEL (X-ray free-electron laser), создание которого предполагается завершить в 2013 г. Этот лазер с общей длиной 3,4 км (сверхпроводящий ускоритель на 20 ГэВ в туннеле длиной 2 км) должен давать когерентное излучение в еще более коротковолновой области, 0,1–6 нм. Планируется, что два лазера VUV–FEL и XFEL в течение определенного времени будут работать совместно в целях проведения различного рода экспериментов. Создание и введение в строй лазера XFEL значительно расширит число применений коротковолновых когерентных источников излучения в физике, химии и биологии. В частности, лазер XFEL должен позволить изучать развитие во времени формирования химической связи; определять структуру протеинов без предварительной кристаллизации, которая требуется в экспериментах с использованием существующих источников синхротронного излучения. По оценкам разработчиков, стоимость создания лазера XFEL должна составить примерно 900 миллионов евро.

Спецификой режима однопроходного усиления SASE являются случайные вариации параметров электронного пучка. В результате

интенсивность и спектр лазерного излучения на выходе ЛСЭ также подвержены хаотическим вариациям. По этой причине представляет интерес модификация режима SASE, осуществленная в экспериментах Брукхейвенской национальной лаборатории на установке NSLS (National Synchrotron Light Source).

В экспериментах использовался метод генерации гармоник затравочного лазерного излучения HGHG (High-Gain Harmonic Generation). Суть метода состоит в следующем. В результате взаимодействия электронного пучка с затравочным лазерным излучением в первом ондуляторе, настроенном на частоту лазерного излучения ω, осуществляется модуляция электронной плотности (с использованием магнитного поля). Во втором (основном) ондуляторе, настроенном на частоту гармоники затравочного лазерного импульса $n\omega$, микроструктурированный пучок электронов осуществляет генерацию когерентного излучения с частотой $n\omega$ и его дальнейшее усиление вплоть до насыщения.

В эксперименте на NSLS продемонстрирована генерация импульсов 3-й гармоники ($\lambda = 266$ нм) излучения затравочного титан-сапфирового лазера ($\lambda = 800$ нм, длительность импульсов 9 пс). Длина первого ондулятора равна 0,8 м, длина второго (основного) ондулятора — 10 м. При мощности затравочного лазерного импульса 30 МВт в условиях насыщения получены импульсы 3-й гармоники с энергией ~ 100 мкДж и длительностью 1 пс. Параметры ЛСЭ более стабильны, чем в режиме SASE; они менее зависимы от вариаций характеристик электронного пучка. Последнее продемонстрировано экспериментами при различной интенсивности затравочного лазерного излучения, вплоть до его отключения. Эти эксперименты также показывают, что метод генерации гармоник HGHG позволяет значительно уменьшить длину ондулятора по сравнению с режимом SASE.

Круг предполагаемых применений для коротковолновых ЛСЭ достаточно широк. Он включает в себя эксперименты по фемтосекундной фотохимии, исследованию структуры сложных биомолекул, физике кластеров, другие эксперименты, проведение многих из которых ранее не представлялось возможным.

Литература

1. *Веселаго В. Г.* О формулировке принципа Ферма для света, распространяющегося в веществах с отрицательным преломлением // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 10. С. 1215–1218.
2. *Виноградов Е. А.* Поляритоны полупроводниковой микрополости // Там же. 2002. Т. 172. № 12. С. 1372–1410.

3. *Веселаго В. Г.* Электродинамика материалов с отрицательным коэффициентом преломления // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 7. С. 790–794.
4. *Желтиков А. М.* Нелинейная оптика микроструктурированных волокон // Там же. 2004. Т. 174. № 1. С. 73–105.
5. *Рагозин Е. Н., Собельман И. И.* Продвижение лазеров на свободных электронах в рентгеновскую область спектра // Там же. 2004. Т. 174. № 2. С. 207–208.
6. *Блиох К. Ю., Блиох Ю. П.* Что такое левые среды и чем они интересны? // Там же. 2004. Т. 174. № 4. С. 439–447.
7. *Вашковский А. В., Локк Э. Г.* Возникновение отрицательного коэффициента преломления при распространении поверхностной магнитостатической волны через границу раздела сред феррит – феррит-диэлектрик-металл // Там же. 2004. Т. 174. № 6. с. 657–662.
8. *Агранович В. М.* Отрицательное преломление в оптическом диапазоне и нелинейное распространение волн // Там же. 2004. Т. 174. № 6. С. 683–684.
9. *Иванов А. А., Алфимов М. В., Желтиков А. М.* Фемтосекундные импульсы в нанофотонике // Там же. 2004. Т. 174. № 7. С. 743–763.
10. *Желтиков А. М.* Изолированные волноводные моды интенсивных световых полей // Там же. 2004. Т. 174. № 12. С. 1301–1318.
11. *Буфетов И. А., Дианов Е. М.* Оптический разряд в волоконных световодах // Там же. 2005. Т. 175. № 1. С. 100–103.
12. Рагозин, *Собельман И. И.* Лазерные источники в мягкой рентгеновской области спектра // Там же. 2005. Т. 175. № 12. С. 1339–1341.
13. *Иванов О. В., Никитов С. А., Гуляев Ю. В.* Оболочечные моды волоконных световодов, их свойства и применение // Там же. 2006. Т. 176. 2. С. 175–202.
14. *Вашковский А. В., Локк Э. Г.* Свойства обратных электромагнитных волн и возникновение отрицательного отражения в ферритовых пленках // Там же. 2006. Т. 176. № 4. С. 403–414.
15. *Вашковский А. В., Локк Э. Г.* Прямые и обратные неколлинеарные волны в магнитных пленках // Там же. 2006. Т. 176. № 5. С. 557–562.
16. *Силин Р. А.* Электромагнитные волны в искусственных периодических структурах // Там же. 2006. Т. 176. № 5. С. 562–565.
17. *Агранович В. М., Гартштейн Ю. Н.* Пространственная дисперсия и отрицательное преломление света // Там же. 2006. Т. 176. № 10. С. 1051–1068.

Глава 2

Электрические явления

§ 1. Высокотемпературная сверхпроводимость

Сверхпроводимость была открыта в 1911 г. в Лейдене, чему предшествовало получение в 1908 г. жидкого гелия. Это событие принято считать зарождением физики низких температур, хотя исследования при низких температурах производились и ранее. Не вдаваясь в историю развития указанного раздела физики, здесь следует подчеркнуть, что на примере сверхпроводимости ясно видно, сколь радикальные изменения в науке произошли всего за последние примерно сто лет. Это время, сравнимое с продолжительностью человеческой жизни и весьма малое, например, по сравнению со временем, прошедшим после блестящего расцвета науки в Древней Греции (2–3 тыс. лет тому назад), не говоря уже о возрасте человеческого рода *homo sapiens* (50–100 тыс. лет).

Открытие высокотемпературных купратных (а затем и иных) сверхпроводящих соединений стало мощным стимулом для развития фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния. В результате не только возникают новые знания, но и создаются новые технологии для получения соединений с высокими критическими параметрами. Такие соединения могут найти (и уже находят) применение как объекты физических исследований и как уникальные материалы для использования в энергетике и технике низких температур. Более того, исследования в области высокотемпературной сверхпроводимости являют собой пример влияния фундаментальных научных работ на прикладные разработки и новые технологии.

Изучение высокотемпературной сверхпроводимости в оксидах меди остается одним из центральных направлений физики конденсированного состояния. Несмотря на большие усилия как экспериментаторов, так и теоретиков, природа этого явления остается не вполне выясненной. Основные трудности здесь связаны с весьма необычными свойствами этих систем как в сверхпроводящем, так и в нормальном состояниях. Большинство из этих особенностей связано с проявлением межэлектронных корреляций не только

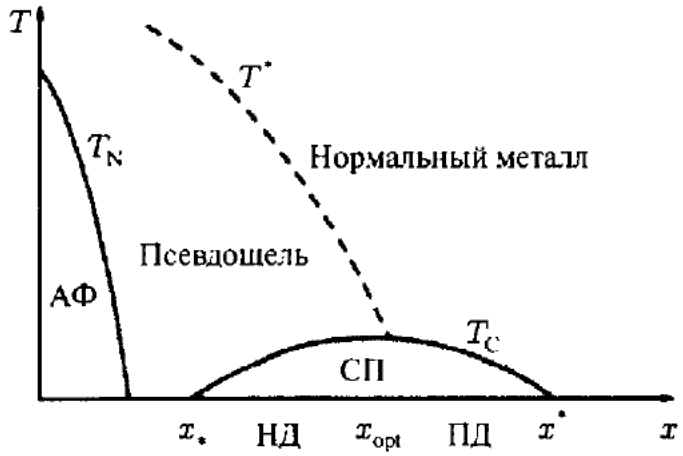


Рис. 2.1. Типичная фазовая диаграмма высокотемпературных купратов (температура — уровень допирования x). НД и ПД — области слабого и сильного допирования соответственно

сверхпроводящей природы. На это, в частности, указывает близость на фазовой диаграмме сверхпроводящего (СП) и антиферромагнитного (АФ) упорядочений и проявление ближнего АФ порядка в СП-области (рис. 2.1).

Принято считать, что исследования высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) берут свое начало с публикации (в 1964 г.) пионерских работ Литтла (W. A. Little) и В. Л. Гинзбурга. Появление этих работ ознаменовало начало первого этапа в изучении ВТСП.

В этих работах речь шла, в частности, о возможном существовании высокотемпературных сверхпроводников за счет взаимодействия электронов не с фононами, а с электронными возбуждениями, энергия которых гораздо больше энергии фононов. Начало второго этапа связано, по-видимому, с публикацией работы Беднорца и Мюллера (J. G. Bednorz, K. A. Müller) в 1986 г. о наблюдении сверхпроводимости в соединении $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ с рекордной критической температурой $T_C \approx 30$ К. Данное сообщение стимулировало появлению многочисленных публикаций, число которых к настоящему времени существенно превышает полное число вообще всех предшествующих публикаций по сверхпроводимости, начиная с момента ее открытия в 1911 г. Только за последующие (после 1986 г.) десять лет появилось около 50 000 публикаций по ВТСП, т. е. каждый день появлялось 10–15 сообщений. Более того, после открытия сверхпроводимости в купратных соединениях с иттрием (1987 г.) с $T_C \approx 90$ К и ртутью (1993 г.) с $T_C \approx 135$–160 К проблема ВТСП из чисто научной превратилась в практически значимую благодаря возможности крайне важных технических приложений.

Достижения исследований первого этапа можно свести к следующим пунктам:

1. Установлено, что помимо электрон-фононного механизма сверхпроводимости, обусловленного межэлектронным притяжением за счет обмена фононами, могут реализовываться и другие механизмы, связанные с межэлектронным кулоновским взаимодействием.
2. Доказано отсутствие каких-либо строгих, на уровне законов природы, ограничений на возможное значение критической температуры сверхпроводящего перехода T_C.
3. Доказано также, что высокие значения T_C могут быть получены только в системах с сильными эффектами локального поля, т. е. в системах с сильным взаимодействием. Здесь уместно следующее пояснение. В соответствии с формулой Бардина–Купера–Шриффера критическая температура сверхпроводящего перехода для слабой связи определяется выражением

$$T_C = \theta e^{-1/\lambda}, \tag{2.1}$$

где $k_B\theta$ – область энергий вблизи поверхности Ферми, в которой электроны проводимости притягиваются друг к другу; λ – константа, характеризующая такое притягивание (связывание), которая в случае слабой связи мала, т. е.

$$\lambda \ll 1. \tag{2.2}$$

Если притяжение между электронами обусловлено фононным механизмом (виртуальным обменом фононами), то

$$\theta \sim \theta_D, \tag{2.3}$$

где θ_D – дебаевская температура металла. Как известно, $k_B\theta_D$ – порядка максимальной энергии имеющихся фотонов. Обычно $\theta_D < 10^3$ К, если не говорить о таких исключениях, как металлический водород. Отсюда следует, почему в обычных металлах при электрон-фононной связи с $\lambda < 1$

$$T_C \leqslant 30\text{–}40 \text{ К}. \tag{2.4}$$

Если считать высокотемпературными сверхпроводниками материалы с $T_C > 77{,}4$ К (это температура кипения жидкого азота при атмосферном давлении), то в силу (2.4) ясно, что при слабой связи (2.2) электрон-фононный механизм не приведет к ВТСП. Поэтому еще в 1964 г. Литтл и Гинзбург предложили попытаться использовать возможное (по крайней мере, в принципе)

притяжение между электронами проводимости, обусловленное их взаимодействием со связанными электронами в том же металле. Проще говоря, можно говорить о замене фононов, т. е. возбуждений в кристаллической (ионной) решетке, электронными экситонами — возбуждениями в системе связанных электронов. Проблема, однако, состоит в том, возможен ли такой эффективный экситонный механизм.

4. Выполнен подробный анализ различных факторов, определяющих значение T_C при фононном механизме сверхпроводимости. Отмечена перспективность дальнейших исследований оксидов, нитридов и карбидов металлов, в которых из-за малой массы атомов кислорода, азота и углерода могут существовать высокие значения фононных частот. Показана существенная роль ионности в этих соединениях, приводящей к значительному увеличению матричного элемента электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ). Однако, как оказалось, в хорошо известных к тому времени металлических соединениях атомы легкого элемента практически не принимают участие в ЭФВ, поскольку их электронные состояния находятся глубоко под поверхностью Ферми.

Второй этап развития проблемы ВТСП, помимо самого факта экспериментального обнаружения соответствующих систем и уже упоминавшейся масштабности исследований, имеет ряд других отличий, в том числе и в теоретических подходах. Как уже отмечалось, довольно давно стало ясно, что высокие значения T_C могут существовать лишь в системах с сильным взаимодействием. На первом этапе не уделялось достаточное внимание конкретному изучению таких ВТСП-систем. Основная же часть исследований второго этапа связана с изучением эффектов сильного обменно-корреляционного взаимодействия и их проявлений как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях.

Как и в большинстве твердых тел, в купратах нет малого параметра для их последовательного теоретического описания, поскольку кинетическая и потенциальная энергии взаимодействия частиц одного порядка. Поэтому желателен согласованный подход с противоположных сторон — со стороны сильного взаимодействия (когда энергия взаимодействия двух частиц на одном центре больше ширины разрешенной зоны — модель Хаббарда) и со стороны слабого взаимодействия (зонное описание как нулевое приближение). Бóльшая часть теоретических работ связана с моделью Хаббарда, в которой основную роль играет сильное кулоновское отталкивание электронов на одном центре. Именно в рамках модели Хаббарда были пред-

ложены две наиболее радикальные идеи о природе высокотемпературной сверхпроводимости в купратах. Они основаны на представлении о резонансных валентных связях, описывающих спиновую жидкость синглетных электронных пар. При этом предполагается, что электрон, обладающий зарядом и спином, перестает быть хорошо определенным возбуждением. Происходит так называемое разделение заряда и спина. Сверхпроводящее состояние формируется уже на основе новых квазичастиц — заряженных бесспиновых бозонов, называемых холонами, и нейтральных фермионов (спинонов). Таким образом, спин переносится спиноном, а заряд — холоном. Подобную систему, в отличие от обычной ферми-жидкости, принято называть латтинжеровской жидкостью. Сущность первой из двух выше обозначенных идей составляет представление о том, что электронная система в соединениях с ВТСП представляет собой латтинжеровскую жидкость как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях. Основу второй идеи, предложенной Лафлином, составляет использование дробной статистики для описания низкоэнергетических возбуждений в ВТСП-системах. Это означает, что соответствующие возбуждения не являются ни бозонами, ни фермионами. В квантовой теории поля для них используют термин «анионы».

Ниже излагаются некоторые результаты теоретических и экспериментальных исследований, позволяющие читателю составить представление о современном состоянии проблемы ВТСП. Изложение материала проведено с использованием модели, предполагающей, что механизмом, ответственным за многие свойства ВТСП, является взаимодействие электронов с двухатомными отрицательными U-центрами. Подробное изложение такого подхода к описанию свойств ВТСП можно найти в обзоре К. В. Мицена и О. М. Иваненко «Фазовая диаграмма $La_{2-x}M_xCuO_4$ как ключ к пониманию природы ВТСП». Основы упомянутой выше модели составляют следующие утверждения:

1) допированные заряды ВТСП локализованы в ближайшей окрестности примесного иона;
2) в результате такого допирования на некоторых парах соседних катионов формируются отрицательные U-центры ($-U$-центры) т. е. парные состояния, на которых пара электронов имеет отрицательную корреляционную энергию;
3) переход «диэлектрик — металл» проходит через диапазон концентраций, где возможны двухэлектронные переходы на $-U$-центры, в то время как одноэлектронные переходы еще запрещены;

4) взаимодействие электронов с $-U$-центрами является именно тем механизмом, который ответственен за аномальные свойства ВТСП, включая высокотемпературную сверхпроводимость;
5) этот механизм оказывается эффективным при наличии перколяции по $-U$-центрам, чему способствует упорядочение ионов допирующей примеси (допанта) в $La_{2-x}M_xCuO_4$;
6) упорядочение допантов в определенные решетки приводит также к формированию несоразмерной спиновой текстуры, имитирующей страйповую модуляцию, с параметром несоизмерности $\delta = x$ (x – концентрация допанта);
7) вследствие локального характера допирования ВТСП является пространственно-неоднородной системой, в которой сверхпроводящие области сосуществуют либо с диэлектрическими (в недодопированных образцах), либо с областями нормального металла (в передопированных).

Особенности электронного спектра высокотемпературных сверхпроводников

Вскоре после открытия ВТСП в купратных соединениях были сформулированы три положения, которые могли бы стать основой для понимания их необычного поведения как в СП, так и в нормальном состояниях:

1) квазидвумерность (2D) кристаллической структуры, главным элементом которой являются слабо связанные друг с другом медно-кислородные (CuO_2) плоскости;
2) возникновение SC-состояния обусловлено допированием CuO_2-плоскостей, которые в отсутствие допирования представляют собой моттовский диэлектрик;
3) близость SC и диэлектрических фаз в 2D-системе может быть причиной того, что электронные состояния допированного диэлектрика выше температуры T_C радикально отличаются от состояний нормальной ферми-жидкости.

Согласно зонной теории, в недопированных купратах верхняя антисвязывающая зона σ^*, сформированная из состояний $Cu3d_{x^2-y^2}$ и $O2p_{x,y}$, заполнена наполовину и, следовательно, вещество должно быть металлом. Известно, однако, что указанные соединения в недопированном состоянии являются диэлектриками. Это связывается с сильными электронными корреляциями на ионе Cu, препятствующими нахождению двух электронов на меди (конфигурация $3d^{10}$). Электронный спектр диэлектрических фаз ВТСП-

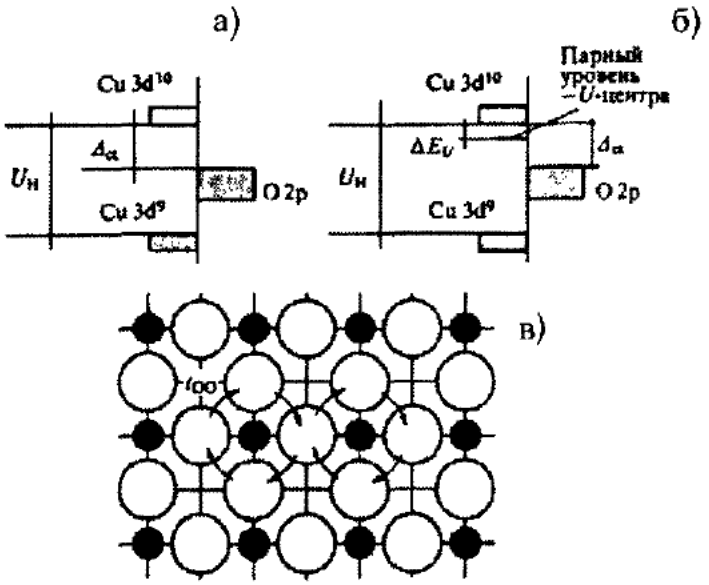


Рис. 2.2. (а) Энергетическая схема диэлектрической фазы купратных ВТСП в окрестности E_F; (б) та же схема с учетом образования связанного состояния; (в) формирование связывающей орбитали синглетной дырочной пары вокруг $-U$-центра

соединений в окрестности уровня Ферми E_F может быть аппроксимирован моделью CT-диэлектрика, т. е. диэлектрика с щелью Δ_{ct}, связанной с переносом заряда. В этой модели (рис. 2.2 а) пустая верхняя хаббардовская зона, образованная незаполненными $Cu3d^{10}$ – орбиталями ионов меди в CuO_2 – плоскости, отделена от заполненной нижней хаббардовской зоны на величину U_H – энергию отталкивания двух электронов на меди. Внутри щели расположена заполненная зона, сформированная кислородными $p_{x,y}$-орбиталями. Поэтому существующая энергетическая (а, следовательно, и спектральная) щель Δ_{ct} связана с переносом электрона с кислорода на соседний катион и составляет для всех ВТСП 1,5–2 эВ. Другими словами, чтобы перенести электрон с кислорода на соседний ион меди, нужно затратить энергию Δ_{ct}.

Величина Δ_{ct} в рамках рассматриваемого приближения (простая ионная модель) определяется следующим соотношением:

$$\Delta_{ct} \approx |\Delta E_M| + A_p - I_d. \qquad (2.5)$$

Здесь I_d – второй ионизационный потенциал меди, A_p – электроотрицательность кислорода по отношению к образованию O^{2-}, $|\Delta E_M|$ – разница электростатической энергии Маделунга между двумя конфигурациями, в одной из которых данные ионы меди и кислорода находятся в состояниях Cu^{2+} и O^{2-}, а в другой – в состояниях Cu^{+} и O^{-}. Так как $I_d \sim 20$ эВ, а $\Delta_{ct} \sim 1{,}5$–2 эВ, баланс между этими

тремя величинами достаточно тонкий. Изменить его можно посредством гетеровалентного допирования, например допируя La_2CuO_4 двухвалентным Ba(Sr) или Nd_2CuO_4 четырехвалентным германием. При этом важно отметить, что добавление как электронов (на Cu-орбитали), так и дырок (на O-орбитали) будет приводить к одинаковому результату – уменьшению $|\Delta E_M|$ и, соответственно, понижению Δ_{ct}. При некоторой критической концентрации x_c щель Δ_{ct} обращается в нуль по всему кристаллу, и вещество становится обычным металлом.

Так в рамках обсуждаемой здесь модели представляется переход СТ-диэлектрика в металлическое состояние при допировании. При этом в ВТСП-соединениях переход с ростом x от диэлектрика к металлу предварительно проходит через стадию, когда в некотором диапазоне концентраций $x_o < x < x_c$ становятся возможными локальные двухэлектронные переходы с ионов кислорода на некоторые пары соседних Cu-катионов, в то время как одноэлектронные переходы еще запрещены. Это возможно, когда энергетически выгоднее перенести сразу два электрона с кислорода на соседние Cu(Bi)-катионы с образованием связанного состояния (гайтлер-лондонского типа) из двух электронов и двух дырок, возникающих в ближайшей окрестности этой пары катионов. В результате, образно говоря, образуется «внутрикристаллическая» молекула водорода, в которой роль ядер выполняют $3d^{10}$-электроны на меди, а роль электронов – дырки на $O2p_{x,y}$-орбиталях, перекрытие между которыми (t_{OO}) обусловливает возможность перехода дырок от одного кислородного атома к другому. Аналогия с молекулой H_2 здесь уместна, поскольку расстояние между катионами для всех ВТСП (и купратов, и висмутатов) порядка 3,7–4,0 Å и близко к величине $R_0\varepsilon_\infty$, где R_0 – расстояние между ядрами в молекуле H_2, а ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, равная для всех ВТСП $\sim 4{,}5$–5.

Можно считать, что в ВТСП самой природой созданы условия для образования системы, в определенной степени аналогичной молекуле водорода. В этой системе, как и в H_2, понижение энергии возможно лишь для связывающей орбитали синглетной дырочной пары. Дополнительное понижение энергии ΔE_U за счет перехода двух электронов на соседние катионы в обсуждаемой здесь модели может быть оценено из следующего соотношения:

$$\Delta E_U \sim \frac{\Delta E_{H_2}}{\varepsilon_\infty^2} \approx 0{,}23 \text{ эВ}, \qquad (2.6)$$

где $\Delta E_{H_2} = 4{,}75$ эВ – энергия связи в молекуле H_2. Если обозначить через $E(2)$, $E(1)$ и $E(0)$ энергии основного состояния соответствен-

но с двумя электронами на данной паре Cu-ионов, с одним электроном и незаполненной пары, то из вышеизложенного следует, что $E(2)+E(0) < 2E(1)$. Таким образом, можно полагать, что пара соседних катионов меди в CuO_2-плоскости представляет собой $-U$-центр. В свою очередь, в энергетическом спектре СТ-диэлектрика, способного стать ВТСП, появляется парный уровень, лежащий на ΔE_U ниже дна верхней хаббардовской $3d^{10}$-подзоны (рис. 2.2 б). Если теперь уменьшать Δ_{ct} до тех пор, когда щель для двухчастичных переходов исчезнет, но сохранится щель для одночастичных переходов, то получится система, в которой часть электронов кислородной валентной зоны будет эффективно взаимодействовать с парными состояниями или $-U$-центрами. Можно поэтому заключить, что допирование приводит, в частности, к «активации» $-U$. В упомянутом выше обзоре К. В. Мицена и О. М. Иваненко дано подробное изложение процесса допирования, приводящего к формированию «активных» $-U$-центров, упорядочения допантов, а также других вопросов, относящихся к проблеме высокотемпературной сверхпроводимости.

§ 2. Коллективные явления в полупроводниках с участием экситонов

Экситоны в собственном полупроводнике являются энергетически самыми низкими и электрически нейтральными электронными возбуждениями. На протяжении нескольких последних десятилетий экситоны используются как удобный объект, позволяющий моделировать поведение вещества при изменении плотности и внешних воздействий, таких как температура, давление, магнитные и электрические поля. В зависимости от концентрации электронно-дырочных возбуждений (e–h) и температуры в экспериментах с объемными полупроводниками могут быть реализованы ситуации слабо взаимодействующего экситонного газа, молекулярного экситонного газа (газа биэкситонов), металлической электронно-дырочной жидкости и электронно-дырочной плазмы.

Экситон состоит из двух фермионов — электрона и дырки, поэтому результирующий спин экситона оказывается целочисленным, а сам экситон является композитивным бозоном. Отсюда возникло предположение, сформировавшееся в ряде теоретических работ, опубликованных в начале 60-х гг. прошлого века, о возможности бозе-эйнштейновской конденсации. Имелся в виду слабонеидеальный и достаточно разряженный экситонный газ в объемных полупроводниках при достаточно низких температурах. Для этого необходимо

выполнение неравенства $nr_{ex}^d \ll 1$, где n — экситонная плотность, r_{ex} — боровский радиус экситона, d — размерность исследуемой системы.

Бозе-эйнштейновская конденсация (БЭК) в слабонеидеальном газе бозонов с фиксированной плотностью происходит при достижении критической температуры T_C, обратно пропорциональной массе бозе-частицы. Первые сообщения об экспериментальном наблюдении БЭК для газообразных состояний, образованных атомами щелочных металлов рубидия, натрия и лития (парами данных металлов в очень разряженном состоянии), а также для атомарного водорода появились в 1995–1996 гг. Эти яркие достижения стали возможными благодаря созданию техники лазерного охлаждения разряженных атомных газов и избирательному накоплению атомов в малых объемах с помощью магнитных ловушек. Температуры перехода T_C в газах щелочных металлов оказалась чрезвычайно низкими, порядка 1 мкК, что обусловлено большими массами атомов и относительно невысокими плотностями вследствие неизбежных потерь в процессе охлаждения и захвата атомов в ловушки.

В связи с обнаружением БЭК в разряженных газах атомов-бозонов интерес к этому явлению в случае экситонов приобретает особую актуальность и остроту. В полупроводниках трансляционные эффективные массы экситонов, как правило, малы, порядка и меньше массы свободного электрона. Поэтому, в отличие от БЭК в газах атомов водорода и щелочных металлов, БЭК газа экситонов при достижимых в эксперименте плотностях может происходить при гораздо более высоких температурах (температуры жидкого гелия). Однако в случае экситонного газа, который является фотовозбужденной и тем самым, в принципе, неравновесной системой, существенен вопрос об охлаждении газа экситонов до температур кристаллической решетки, играющей роль термостата. В реальных экспериментах температура квазиравномерного экситонного газа из-за конечного времени жизни экситонов всегда оказывается несколько выше температуры кристаллической решетки, в которую «погружены» экситоны.

Примерно с середины 90-х гг. XX в. ведется интенсивный поиск и изучение БЭК экситонов в двумерных системах. Среди таких систем оказались квазидвумерные объекты на основе полупроводниковых гетероструктур — двойные квантовые ямы (ДКЯ) и сверхрешетки. Для таких систем характерным является пространственное разделение фотовозбужденных электронов и дырок между соседними квантовыми ямами (КЯ). В двойных квантовых ямах с приложен-

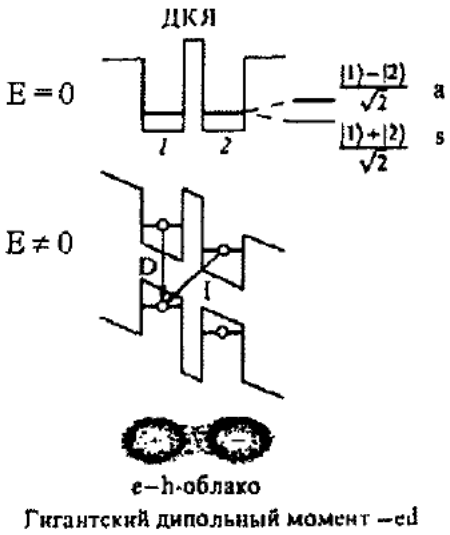


Рис. 2.3. Схема энергетических уровней в туннельно-связанных ДКЯ в отсутствие электрического поля, $E = 0$ (a – антисимметричное состояние, s – симметричное состояние), и при включенном электрическом поле, $E \neq 0$. Стрелками показаны внутриямные (D) и межъямные (I) оптические переходы. В нижней части рисунка качественно показано перекрытие электрондырочных облаков в МЭ

ным электрическим смещением, наклоняющим зоны, можно возбуждать экситоны, у которых электрон и дырка находятся в разных КЯ, разделенных туннельно-прозрачным барьером. Такие экситоны называются пространственно непрямыми или межъямными (МЭ), в отличие от прямых внутриямных экситонов, в которых электрон и дырка расположены в одних и тех же КЯ (рис. 2.3). Межъямные экситоны по сравнению с внутриямными являются долгоживущими из-за ограниченного перекрытия волновых функций электрона и дырки в экситоне через туннельный барьер. Характерные времена излучательной аннигиляции МЭ составляют десятки и сотни наносекунд, поэтому их нетрудно накапливать, а газ таких экситонов может быть охлажден до достаточно низких температур, близких к температуре кристаллической решетки.

Проведенные исследования показали, что вышеуказанные особенности экситонного газа могут быть использованы для получения БЭК в латерально-ограниченных 2D-системах, где спектр дискретен, а число состояний конечно. Для таких систем критическая температура задается выражением

$$T_C = \frac{2\pi\hbar^2 N_{ex}}{g_{ex} k_B m_{ex}} \ln \frac{N_{ex} S}{g_{ex}}, \qquad (2.7)$$

т. е. уменьшается логарифмически с ростом площади S, занятой 2D-газом бозе-частиц с плотностью N_{ex}, трансляционной эффективной массой m_{ex} и фактором вырождения g_{ex} (k_B – постоянная Больцмана).

Так, например, критическая температура T_C экситонного газа с плотностью 10^{10} см$^{-2}$ и трансляционной массой экситонов $0{,}2m_0$ (m_0 – масса свободного электрона) в условиях латерального ограничения микронного масштаба составляет около 3 К.

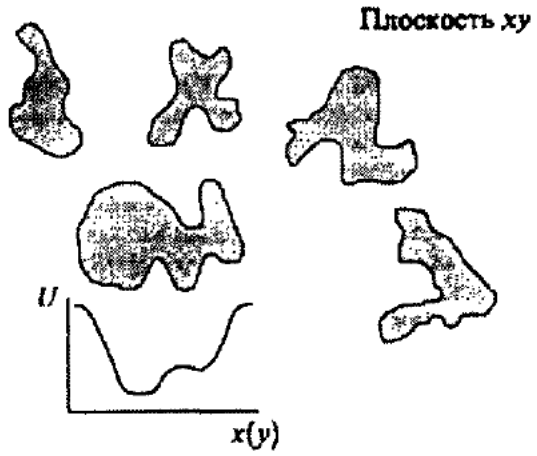


Рис. 2.4. Качественный вид крупномасштабного случайного потенциала и латеральных доменов-ловушек межъямных экситонов

Пояснение. Латеральный (лат. lateralis — боковой, от latus — бок) — расположенный сбоку, удаленный от срединной продольной плоскости тела.

Пространственные ограничения в плоскости квантовой ямы могут возникнуть из-за крупномасштабных флуктуаций случайного потенциала, связанных с вариациями ее ширины на гетерограницах $w(\vec{r})$. С этими вариациями можно связать изменение эффективного латерального потенциала $U(\vec{r}) = U(w(\vec{r}))$. В условиях квазиравновесия распределение экситонной плотности будет определяться равенством $\mu(N(\vec{r})) + U(\vec{r}) = \bar{\mu}$, где химический потенциал межъямных экситонов $\bar{\mu}$ связан с их средней плотностью, а $\mu(N)$ — химический потенциал однородной экситонной фазы в области пространственного ограничения (домена). Очевидно, что $|\mu(\vec{r})| < |\bar{\mu}|$, так как $\mu(N) = -|E_{ex}| + |\delta U|$ (E_{ex} — энергия связи экситона), поэтому в области латерального конфаймента экситоны легче накопить и плотность в таких областях может существенно превысить среднюю плотность в плоскостях КЯ. Критические условия, соответствующие бозе-конденсации МЭ, легче реализовать именно в латеральных доменах, играющих роль ловушек для экситонов. Качественный вид случайного крупномасштабного потенциала и связанных с ним латеральных доменов-ловушек для МЭ представлен на рис. 2.4.

Эксперимент

Теория предсказывает различные возможные сценарии коллективного поведения в достаточно плотной системе пространственно разделенных электронов и дырок. Один из них продемонстрирован при исследовании GaAs/AlGaAs-гетероструктур с ДКЯ (n–i–n-структуры), содержащих крупномасштабные флуктуации случайного потенциала. Двойные квантовые ямы с шириной 12 нм были раз-

делены узким четырехслойным AlAs-барьером. Такие же узкие AlAs-эпитаксильные слои наращивались на границах каждой КЯ с AlGaAs-барьерами. Крупномасштабные флуктуации случайного потенциала возникали в структурах благодаря использованию техники прерывания эпитаксильного роста на границах AlAs- и AlGaAs-барьеров. Основная информация о свойствах МЭ получена с помощью анализа спектров люминесценции, измеренных при вариации мощности возбуждения, температуры, характера поляризации резонансной оптической накачки и магнитного поля при стационарном или импульсном возбуждении. Характер проведенных с вышеуказанными системами экспериментов иллюстрирует изменение спектра люминесценции МЭ при вариации накачки в условиях стационарного возбуждения излучением He—Ne-лазера, сфокусированным в пятно размером около 20 мкм на поверхности структуры.

Линия люминесценции МЭ при достаточно низких температурах ($T = 0{,}81$ К) и небольших накачках, около 100 нВт, имеет большую ширину ($\approx 2{,}5$ мэВ) и асимметричную форму — с протяженным длинноволновым «хвостом» и четко очерченной фиолетовой границей. Такие особенности линии фотолюминесценции МЭ являются следствием их сильной локализации на флуктуациях случайного потенциала. Ширина линии отражает статистическое распределение амплитуд случайного потенциала. При увеличении накачки на фиолетовой границе спектра пороговым образом начинает вырастать узкая линия (шириной 1,2 мэВ) (рис. 2.5). При больших накачках линия начинает сдвигаться в сторону бóльших энергий, что свидетельствует об экранировании приложенного электрического поля, когда плотность МЭ становится достаточно большой. Отсюда, пользуясь формулой Гаусса для величины спектрального сдвига $\delta E = 4\pi e^2 n \Delta Z/\varepsilon$ (n — экситонная плотность, ΔZ — расстояние между электроном и дыркой в экситоне, ε — диэлектрическая проницаемость), можно оценить сверху плотность МЭ, экспериментально измеряя этот сдвиг. Такая оценка концентрации МЭ дает $n = 3 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, когда сдвиг линии не превышает 1,3 мэВ.

Было исследовано поведение узкой линии люминесценции МЭ в зависимости от температуры и установлено, что эта линия исчезает из спектра при температурах $T \geqslant 5$ К. Это иллюстрирует рис. 2.6, на котором показано типичное поведение линии люминесценции МЭ.

Видно, что при $T = 1{,}64$ К и мощности возбуждения 2 мкВт указанная линия отчетливо возвышается над бесструктурной полосой люминесценции локализованных экситонов и имеет большую мощ-

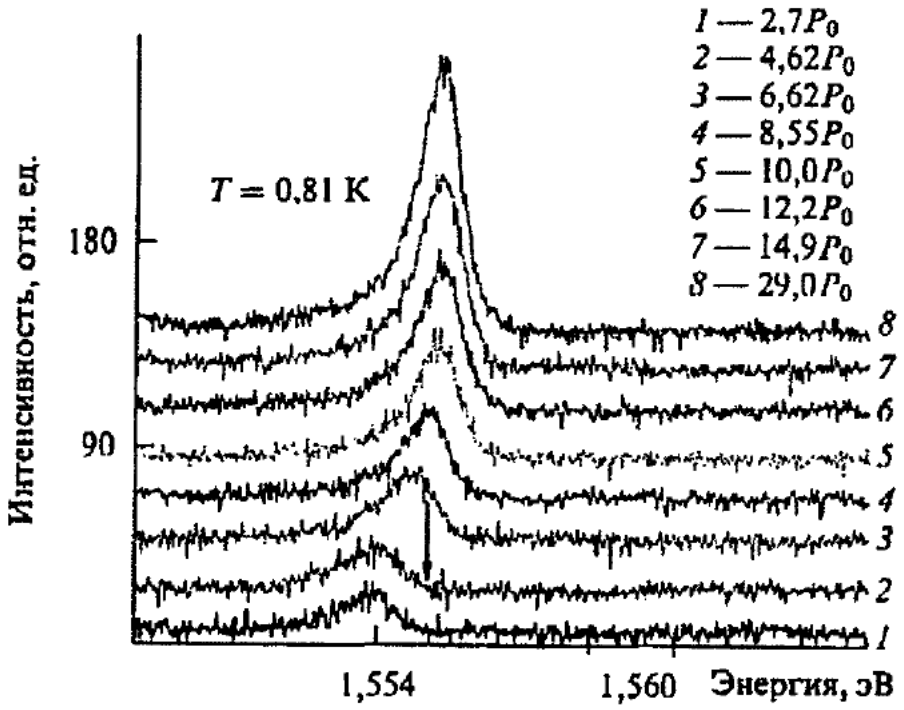


Рис. 2.5. Изменение спектров люминесценции с ростом мощности возбуждения, $P_0 = 60$ нВт, $T = 0{,}81$ К. Стрелка указывает пороговую величину накачки (около 200 нВт), начиная с которой в спектре появляется узкая линия

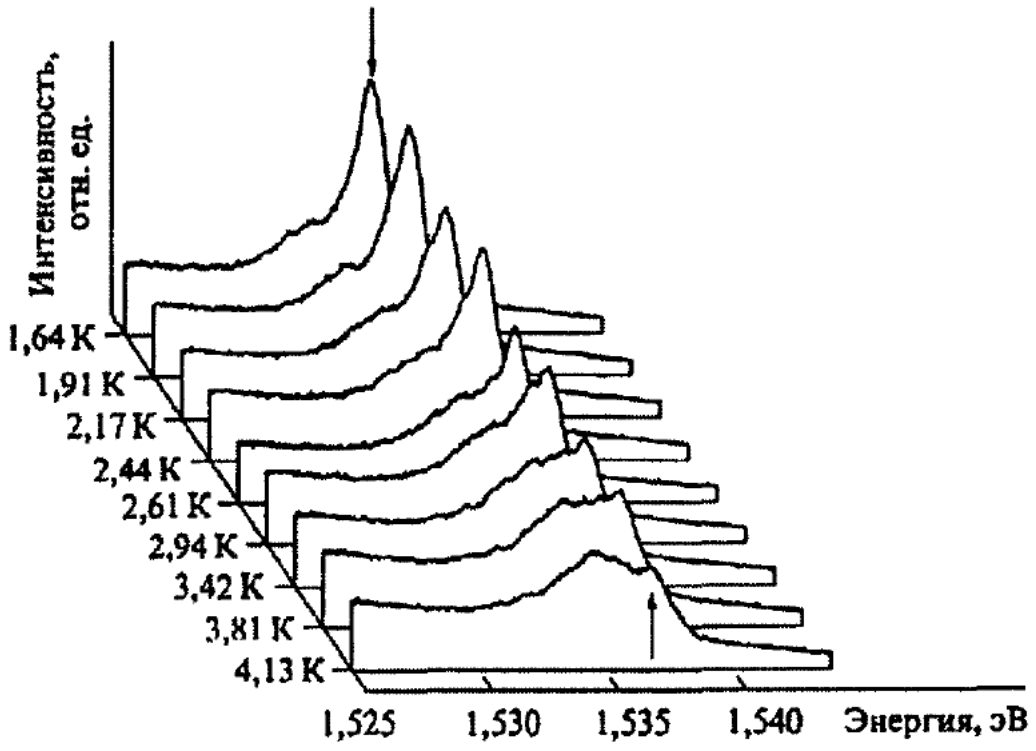


Рис. 2.6. Температурная зависимость интенсивности люминесценции конденсата МЭ

ность. С увеличением температуры интенсивность этой линии при неизменной ширине уменьшается, и при $T = 4{,}2$ К эта линия практически исчезает на фоне бесструктурного спектра локализованных экситонов, который сохраняет свою форму. Описанные здесь, а также другие эксперименты с GaAs/AlGaAs-гетероструктурами свидетельствуют об обнаружении в указанных системах бозе-конденсации экситонного газа. При этом оказалось, в частности, что обнаруженное явление проявляется в шкале экситонных концентраций в ограниченных пределах.

§ 3. Отрицательная абсолютная проводимость

Абсолютной отрицательной проводимостью (АОП) принято называть явление, при котором постоянный ток течет против внешнего постоянного электрического поля. Явление АОП связано с неравновесностью энергетического распределения электронов и пороговым характером их взаимодействия с оптическими продольными (бездисперсионными) фононами. Оно было предсказано в 60-х гг. прошлого века в трехмерных (В. Ф. Елесин, Э. А. Манькин — 1966 г.) и двумерных (В. Н. Рыжий — 1968 г.) системах и обнаружено экспериментально в работе А. С. Александрова с соавторами, опубликованной в 1970 г.

Толчком к исследованию сильно неравновесных явлений в полупроводниках явились экспериментальные работы по наблюдению осцилляций в спектрах фотопроводимости, опубликованные в 1964 г. Период осцилляций равнялся энергии оптического фотона. Но самым неожиданным экспериментальным фактом оказалось наличие зависимости фотопроводимости от частоты возбуждающего света. В то время было принято считать, что энергетическое распределение неравновесных фотоэлектронов очень мало отличается от квазиравновесного. Наличие зависимости свидетельствовало о том, что время жизни электрона τ_e в зоне проводимости сопоставимо с временем энергетической релаксации τ_{ak} на акустических фононах и электрон-электронных столкновениях τ_{ee}. В пределе $\tau_e \ll \tau_{ak}, \tau_{ee}$ распределение электронов соответствовало бы сильно неравновесному состоянию. Оказалось, что такая ситуация реализуется, например, в сурьмянистом индии p-типа, где $\tau_e = 10^{-10}$ с, $\tau_{ak} = 10^{-7}$ с.

Механизм абсолютной отрицательной проводимости, обусловленный специфическими особенностями поведения электронов в скрещенных электрическом и квантующем магнитном полях, был

предложен В. Ф. Елесиным в 1968 г. Было показано, что поперечный ток полупроводника, помещенного в квантующее магнитное поле, становится отрицательным, если энергетическое распределение электронов становится неравновесным. В этом случае поле начинает действовать двояко, давая электронам непосредственно импульс или управляя процессами диссипационного взаимодействия (т. е. включая оптические фононы). Ниже приведено краткое изложение явления АОП, в том числе и экспериментальное его проявление.

В соответствии с теорией В. Ф. Елесина плотность состояний $g(\varepsilon)$ в магнитной подзоне задается выражением $g(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-1/2}$. Таким образом, она является убывающей функцией энергии. Вследствие этого электрон, находящийся достаточно высоко над дном подзоны, при упругих и квазиупругих столкновениях рассеивается преимущественно так, что его потенциальная энергия увеличивается за счет кинетической. Закон сохранения энергии при таких столкновениях имеет вид

$$eE\Delta x + \Delta\varepsilon \pm u = 0, \tag{2.8}$$

где первые два члена — изменение потенциальной и кинетической энергий электрона, Δx — смещение центра ларморовской орбиты, u — энергия поглощаемого или испускаемого акустического фонона. Величина u добавляется в (2.8) при рассеянии на фононах; условие квазиупругости при этом выражается неравенством $\varepsilon \gg u$.

Для электронов с энергией $\varepsilon > eE\Lambda$ (здесь Λ — параметр, характеризующий вероятность процесса рассеяния) среднее значение $eE\Delta x > 0$. При равновесной функции распределения этот отрицательный вклад в проводимость компенсируется положительным вкладом электронов, находящихся вблизи дна подзоны в области энергий $\varepsilon \leqslant eE\Lambda$. Если же по какой-то причине вблизи дна подзоны электронов слишком мало, то в сильном магнитном и перпендикулярном ему электрическом полях суммарная проводимость этой группы носителей может оказаться отрицательной.

Впервые эффект АОП был обнаружен в прямозонном полупроводнике p-InSb при гелиевых температурах. В этом случае неравновесные электроны рождались за счет межзонной монохроматической подсветки. Из-за того что время жизни фотоэлектронов было значительно меньше характерного времени релаксации по энергии, функция распределения электронов оказалась существенно неравновесной и определялась формой линии источника света. Поэтому всякий раз, когда электроны рождались вблизи краев магнитных подзон, в спектре фототока возникал отрицательный минимум, обусловленный эффектом АОП. Типичный график зависимости попе-

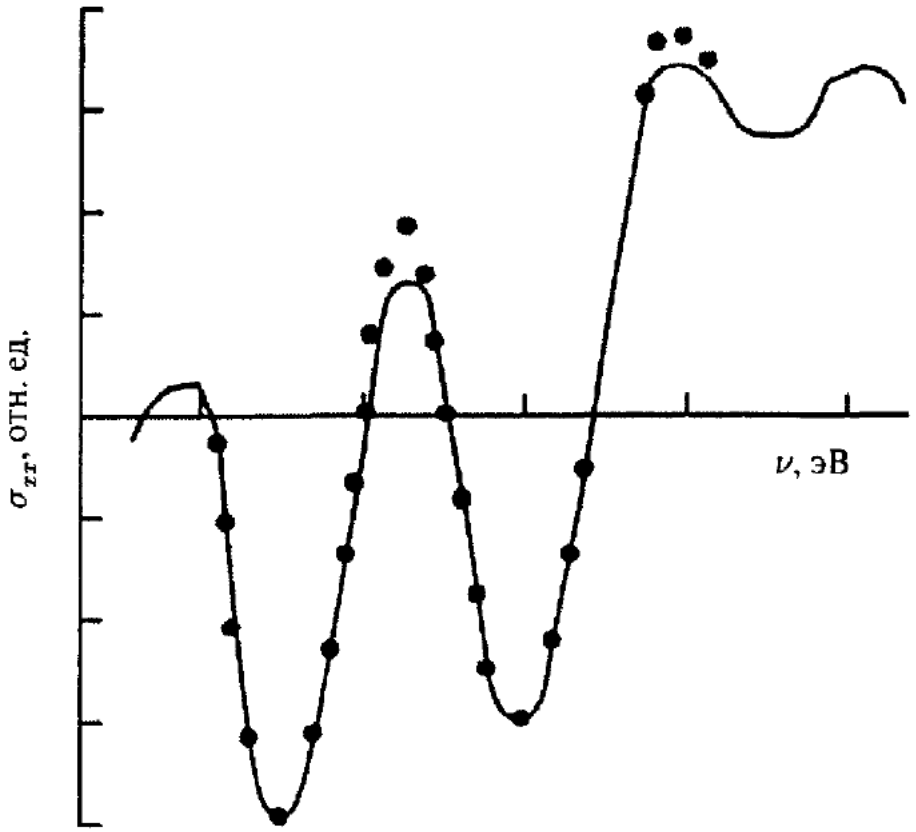


Рис. 2.7. Зависимость поперечной проводимости от частоты монохроматора

речной проводимости σ_{xx} от частоты (т. е. от энергии ε) монохроматора приведен на рис. 2.7 ($T = 4{,}2$ К, $H = 39$ кЭ). Два резких отрицательных пика соответствуют резонансам на первом и втором уровнях Ландау. Далее энергия электрона сравнивается с энергией оптического фотона, излучение которого приводит к уширению резонанса и положительной проводимости.

Необходимым условием существования эффекта абсолютной отрицательной проводимости является наличие участка с положительной производной $\partial f/\partial\varepsilon > 0$ у функции распределения. Для низкочастотного транспорта в скрещенных электрическом и магнитном полях это проще всего показать в рамках модели, в которой процессы обмена энергии электронной системы описываются на языке диффузии электронов в энергетическом пространстве. Энергия, получаемая от электрического поля, $(\partial U/\partial t)_E$ в этой модели равна

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_E = -\int_0^\infty D_\varepsilon \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} g \, d\varepsilon, \tag{2.9}$$

где D_ε – коэффициент диффузии вдоль ε-оси, определяемый смещениями центра ларморовской орбиты при столкновениях. Из формулы (2.9) видно, что неравенство $(\partial U/\partial t)_E < 0$ возможно лишь при

наличии участка с $\partial f/\partial\varepsilon > 0$. Кроме того, видно, что при заданной функции $f(\varepsilon)$ интеграл (2.9) может быть положительным для одной функции D_ε, т. е. для одного типа рассеивающих центров, и отрицательным для другого типа.

В заключение данного раздела следует отметить, что с середины 90-х гг. XX в. уже накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал, касающийся осциллирующей зависимости микроволновой фотопроводимости от частоты излучения (или магнитного поля). На фоне полученных на этот счет экспериментальных данных выделяется обнаруженное в 2002 г. группами американских, немецких и израильских ученых состояние с равным нулю сопротивлением. Оно обнаружено в двумерном электронном газе на основе полупроводниковой гетероструктуры GaAs/AlGaAs при одновременном воздействии на нее постоянного магнитного поля и электромагнитного излучения. Эти и другие экспериментальные данные могут быть объяснены с привлечением теории абсолютной отрицательной проводимости, базирующейся, как было указано выше, на модели сильного взаимодействия в системе «электрон — оптический фотон» с использованием неравновесной функции распределения состояний электронов.

§ 4. Магнитные контакты между чистыми сверхпроводниками

Проблема сосуществования сверхпроводимости и ферромагнетизма относится к наиболее интересным в физике конденсированных сред и привлекает внимание уже в течение достаточно длительного времени, начиная с публикации на этот счет в 1956 г. работы В. Л. Гинзбурга. По своей сути явления сверхпроводимости и ферромагнетизма представляются антагонистическими по отношению к магнитному полю: сверхпроводник выталкивает магнитное поле (эффект Мейснера–Оксенфельда), а ферромагнетик, наоборот, его концентрирует. Поэтому, в частности, название «антиферромагнетик» по смыслу больше подходит для сверхпроводников, чем для веществ, которые принято называть антиферромагнетиками.

Согласно упомянутой выше работе В. Л. Гинзбурга, сосуществование ферромагнетизма и сверхпроводимости возможно, если критическое значение магнитного поля H_c выше магнитной индукции B. Особый случай представляет проблема сосуществования и взаимного влияния пространственно разделенных и прилегающих друг к другу сверхпроводящей и ферромагнитной фаз. Такая постановка

проблемы предполагает исследование контактов между сверхпроводниками и магнетиками и, в частности, сверхпроводящих контактов через ферромагнитные прослойки. В соответствии с теорией, при определенных условиях эти контакты принято считать π-контактами. Физический смысл этого понятия можно пояснить следующим образом. Джозефсоновский ток J пропорционален первой производной от термодинамического потенциала Ω по разности фаз χ между сверхпроводниками:

$$J(\chi) = \frac{e}{\hbar}\frac{\partial \Omega}{\partial \chi}. \tag{2.10}$$

Здесь χ — разность фаз сверхпроводящих параметров порядка. Таким образом, минимум термодинамического потенциала достигается для разности фаз, при которой ток обращается в нуль. Во многих случаях, например в туннельных контактах, зависимость тока от разности фаз имеет простой вид:

$$J(\chi) = J_c \sin \chi. \tag{2.11}$$

Здесь J_c — критическое значение тока Джозефсона. В соответствии с этой зависимостью и связью сверхпроводящего тока с термодинамическим потенциалом основное состояние контакта при $J_c > 0$ реализуется, когда разность фаз $\chi = 0$. Такой контакт называется 0-контактом. Если же $J_c < 0$, минимум имеет место при $\chi = \pi$. Об этом случае принято говорить как о π-контакте. Чаще всего реализуются 0-контакты, как это имеет место для обычных изотропных сверхпроводников, разделенных немагнитной прослойкой. Возможность образования π-контактов вследствие магнитных свойств прослойки была предсказана теоретически еще в 1977 г. Что касается экспериментов, то только в 2001–2004 гг. π-контакты с обычными сверхпроводниками через ферромагнитные прослойки стали реальностью и предметом активных экспериментальных исследований. Это связано, в частности, с возможностью применения их в сверхпроводниковой электронике. Ниже в конспективной форме излагается теория магнитных контактов между чистыми сверхпроводниками.

Физический механизм, приводящий к 0–π-переходу в прозрачных контактах через прослойку ферромагнитного металла, связан с эффектом близости в прослойке. Обменное (магнитное) поле в ферромагнитном металле между двумя сверхпроводниками индуцирует осцилляции на фоне экспоненциального затухания волновой функции куперовских пар вглубь прослойки. В зависимости от толщины ферромагнитного слоя знаки волновой функции куперовских

пар на его противоположных границах могут совпадать или различаться. В первом случае получается 0-контакт, во втором — π-контакт. В результате критический ток Джозефсона оказывается осциллирующей функцией толщины прослойки. Осциллирующие эффекты возникают в большинстве проблем, относящихся к сосуществованию сверхпроводимости и магнетизма. В случае прослойки из ферромагнитного диэлектрика или полупроводника эффект близости выражен значительно слабее, чем для металла. Экспериментально показано, что ферромагнитный полупроводник создает для квазичастиц зависящий от спина потенциальный барьер в туннельных контактах, в результате чего вероятности прохождения для квазичастиц α- и β-спином (образное выражение — со спином «вверх» и «вниз») отличаются друг от друга. Эффект близости будет пренебрежимо мал и для прослойки из ферромагнитного материала, если на ее границах имеются туннельные потенциальные барьеры.

Возникает вопрос о свойствах джозефсоновского тока в контактах через магнитные прослойки при отсутствии эффекта близости. Для ответа на поставленный вопрос предварительно рассмотрим ситуацию, когда толщина прослойки меньше сверхпроводящей длины когерентности. Применительно к контактам речь идет об амплитудах отражения и прохождения частиц с α- и β-спином. В случае однородной намагниченности в прослойке состояния спина вдоль и против оси намагниченности характеризуются хорошими квантовыми числами, т. е. они сохраняются при отражении или прохождении через прослойку. Следовательно, в линейном по коэффициенту прозрачности D приближении (для случая малого значения D) эффекты близости не должны влиять на джозефсоновский ток. Другими словами, в силу малости этого коэффициента поведение магнитных контактов с коэффициентами прозрачности для квазичастиц (носителей джозефсоновского тока) с α- и β-спином будет одинаковым. Поэтому упомянутые выше осциллирующие эффекты в джозефсоновском токе появляться не могут.

Представляет, однако, интерес сопоставление поведения джозефсоновского тока в туннельных магнитных контактах по сравнению с таковым, когда прослойка между сверхпроводниками является немагнитной. Проведенные исследования показали, что в случае ферромагнитной прослойки джозефсоновский ток весьма чувствителен к разности фаз $\theta = \theta_\alpha - \theta_\beta$ амплитуд отражения квазичастиц с α- и β-спином. Еще одна характеристика магнитной прослойки — параметр δ $(= \pm 1)$, знак которого определяет знак критического тока Джозефсона. В немагнитном случае $\delta = -1$; естественно, для

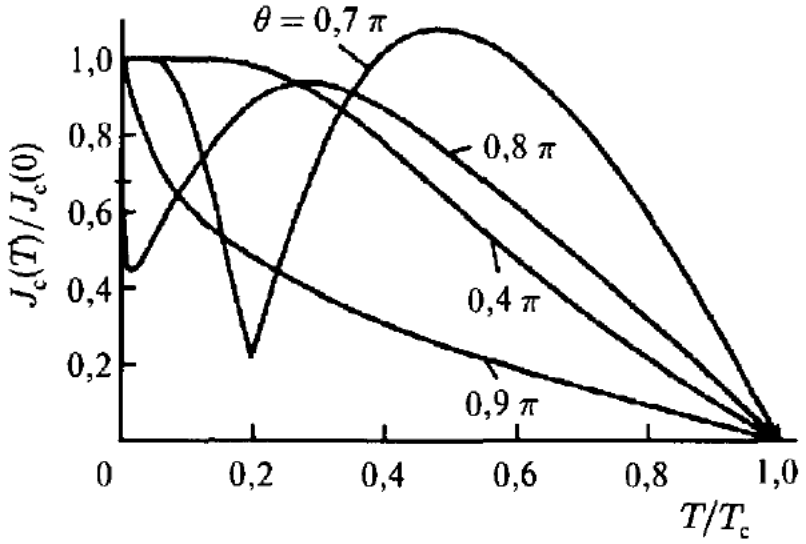


Рис. 2.8. Критический ток $J_c(T)$ при различных значениях θ, нормированный на свою величину при нулевой температуре $J_c(0)$

другого крайнего случая — магнитного барьера — $\delta = +1$. Указанные два параметра, а также температура образца определяют достаточно сложный характер тока Джозефсона через магнитные туннельные контакты, что отражают графики, приведенные на рис. 2.8 (для случая $D_\alpha = D_\beta = 0{,}1$ и фиксированного значения параметра δ).

В прослойке, состоящей из двух слоев ферромагнитного металла, разделенных немагнитным диэлектрическим барьером, лежащие в плоскости слоев намагниченности могут составлять друг с другом угол ϕ. Джозефсоновский ток весьма чувствителен к величине этого угла. Для значения $\phi = 0$, когда намагниченности двух ферромагнитных слоев параллельны друг другу, задача эквивалента контакту с однородной намагниченностью, рассмотренному выше. В частности, туннельный контакт с $\phi = 0$ при $\theta > \pi/2$ является π-контактом. В то же время при $\phi = \pi$, когда намагниченности двух слоев антипараллельны, обсуждаемый контакт ни при каких температурах и прозрачностях барьера не переходит в π-состояние. На рис. 2.9 приведена зависимость критического тока Джозефсона при $T = 0{,}1T_C$ от угла разориентировки намагниченностей ϕ для различных значений θ и прозрачности контакта $D = 0{,}01$.

Как видно из рис. 2.9, имеются два качественно различающихся режима поведения критического джозефсоновского тока как функции угла разориентировки. Эти два режима разделены характерным значением $\theta^*(T, D)$, которое зависит от температуры и прозрачности контакта. Для $\theta < \theta^*$ ток является монотонной функцией угла разориентировки и достигает максимального значения в случае антипараллельной ориентации намагниченностей. В то же время для

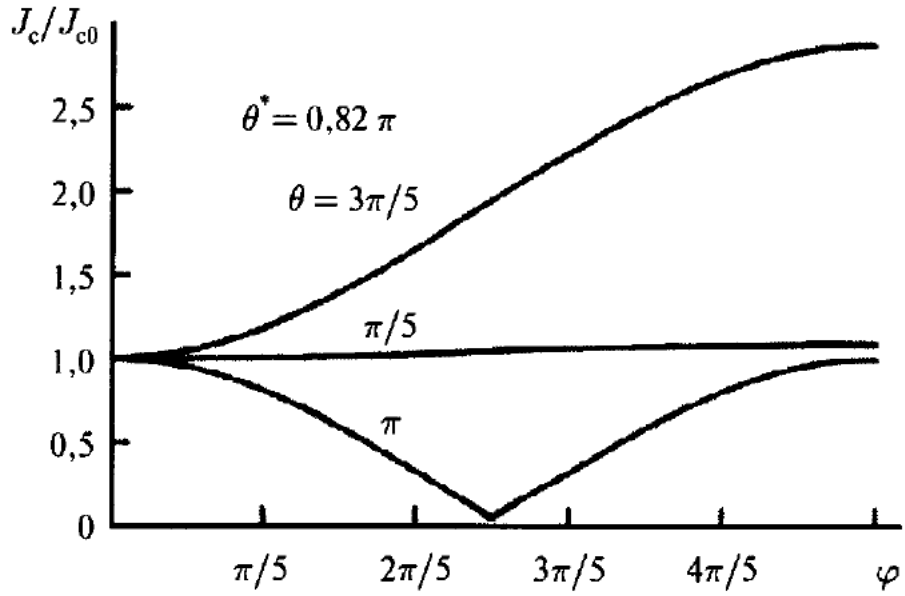


Рис. 2.9. Критический ток Джозефсона как функция угла ϕ, нормированный на свое значение при $\phi = 0$

$\theta > \theta^*$ ток немонотонно зависит от ϕ. Он имеет хорошо выраженный минимум при некотором промежуточном значении ϕ (при котором и осуществляется 0–π-переход) и максимум при $\phi = \pi$. В случае $\theta = \pi$ токи при $\phi = 0$ и $\phi = \pi$ равны друг другу.

На основании описанного здесь 0–π-перехода при изменении угла разориентировки можно представить переключатель контакта из π-состояния в 0-состояние при фиксированной температуре. Действительно, если коэрцитивная сила в одном из ферромагнитных слоев заметно больше, чем в другом, можно изменять взаимную ориентацию намагниченностей, включая внешнее магнитное поле и поворачивая его на некоторый угол, а затем выключая это поле. При этом величина поля должна быть подобрана так, чтобы оно могло вращать намагниченность только у одного ферромагнитного слоя, имеющего меньшую коэрцитивную силу.

§ 5. Электроны в криволинейных наноструктурах

Быстрый технологический прогресс, свидетелями которого мы являемся, позволяет, в частности, создавать низкоразмерные структуры самой разнообразной формы, такие как свитки, кольца, спирали, гофрировки и т. д. Это обусловливает интерес как физиков-теоретиков, так и экспериментаторов к исследованию таких систем. Принципиальным моментом в таких исследованиях является установление закономерностей, позволяющих учитывать криволинейность низкоразмерных наноструктур, а также характер влияния криволинейности на параметры, присущие таким структурам. В данном

параграфе обсуждаются основные закономерности, на основании которых можно описывать поведение электронов в низкоразмерных структурах сложной геометрической формы. Понижение размерности системы за счет ограничения движения электрона по одной или нескольким координатам приводит к поперечному квантованию состояний электрона. Если система неоднородна, то поперечные уровни начинают зависеть от продольной координаты. Такое представление адекватно, если характерный размер неоднородности велик по сравнению с толщиной слоя или квантовой проволоки. Подобное адиабатическое квантование можно применить к искривленным низкоразмерным системам. Под таковыми принято понимать системы, локально совпадающие с соответствующими плоскими двумерными или прямолинейными одномерными. Простой (но не единственно возможной) является ситуация «равноширинного» квантования, когда система в каждом поперечном сечении описывается одинаковым удерживающим потенциалом.

Если бы движение электрона происходило строго по поверхности или кривой, то его можно было бы описать с помощью соответствующего преобразования к криволинейным координатам двумерного или одномерного уравнения Шредингера для свободной частицы. Учет конечности толщины d поверхностного слоя или квантовой проволоки существенно усложняет эффективный гамильтониан. В первую очередь квантование поперечных состояний приводит к большим, пропорциональным $1/d^2$ вкладам в энергию. Если устремить толщину d к нулю, то эти вклады будут возрастать, в то время как кинетическая энергия продольного движения может оставаться конечной. Однако при постоянстве поперечных характеристик удерживающего потенциала и состояний вдоль поверхности эти вклады тоже постоянны и могут быть исключены сдвижкой энергии. Наличие искривления приводит к дополнительным вкладам в энергию, которые, оставаясь с одной стороны малыми по сравнению с энергией квантования, оказываются сравнимыми с продольной кинетической энергией. Наиболее известным вкладом является геометрический потенциал, не зависящий от характеристики поперечного потенциала и структуры поперечного состояния. Поскольку эта величина является локальной, то она определяется только локальными геометрическими характеристиками искривленной системы. По размерности геометрический потенциал должен быть пропорционален второй степени кривизны системы.

Если продольная кинетическая энергия электрона мала по сравнению с интервалами поперечного квантования, то геометрический

потенциал является основным следствием кривизны системы. Если же кинетическая энергия электрона сравнима или превышает указанные интервалы, то может проявиться влияние другого фактора: центробежное смещение электрона к внешней стороне квантовой ямы дает вклад в энергию, пропорциональный кривизне, кинетической энергии и толщине слоя.

Отличие искривленных одномерных систем от двумерных состоит в необходимости учитывать их поперечную геометрию (форму поперечного сечения). Поскольку поперечное сечение может испытывать поворот вдоль проволоки, локальный одномерный гамильтониан системы должен определяться как локальной кривизной системы, так и закрученностью проволоки вдоль ее оси. Кручение и кривизна оказывают влияние также на спиновую степень свободы, приводят к дополнительным вкладам в спин-орбитальное взаимодействие в криволинейных низкоразмерных системах.

Гамильтониан искривленной поверхности

Выражение для такого гамильтониана без учета спин-орбитального взаимодействия было получено с использованием уравнения Шредингера для электрона с квадратичным невырожденным спектром:

$$\left(-\frac{1}{2m}\Delta + U(\vec{r})\right)\psi = E\psi. \tag{2.12}$$

Здесь и далее полагаем, что $\hbar = 1$, m — эффективная масса.

На первом этапе предполагалось, что $\vec{a}(q_1, q_2)$ определяет параметрически поверхность в 3D-пространстве. Параметры q_1 и q_2 рассматривались как криволинейные координаты на поверхности. Любая точка в конечном слое, окружающем поверхность, задается следующим образом:

$$\vec{r}(q_1, q_2, q_3) = \vec{a}(q_1, q_2) + \vec{n}q_3, \quad |q_3| \leqslant \delta, \tag{2.13}$$

где $\vec{n} = \partial_1\vec{a} \times \partial_2\vec{a}/|\partial_1\vec{a} \times \partial_2\vec{a}|$ — орт нормали к поверхности, $\partial_i \equiv \partial/\partial q_i$, толщина слоя δ предполагается малой по сравнению с радиусом кривизны. Триада $\{q_1, q_2, q_3\}$ образует систему координат в 3D-пространстве.

Задача заключается в выводе эффективного гамильтониана для движения электрона вдоль поверхности. Предполагается, что:

1) дно ямы $q_3 = 0$ образует эквипотенциальную поверхность и потенциал зависит только от q_3;
2) характерные геометрические длины поверхности $q_3 = 0$, в частности радиусы кривизны, превышают ширину поверхностной ямы.

Такая потенциальная яма является локальной плоскостью, поэтому для описания состояний электрона можно воспользоваться адиабатическим приближением. Согласно этому приближению волновая функция ψ может быть представлена в виде разложения по функциям поперечного движения в яме $\phi_n(q_3)$:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{f}} \sum \psi_n(q_1, q_2)\phi_n(q_3),$$
$$\left(\frac{\vec{p}_3^{\,2}}{2m} + U\right)\phi_n = E_n\phi_n, \tag{2.14}$$

где E_n — энергия поперечного состояния, функция

$$f = \sqrt{\frac{\det(G_{ij})}{\det(g_{ij})}}$$

определяется отношением детерминантов трехмерного G_{ij} и поверхностного g_{ij} метрических тензоров. Процедура адиабатизации позволяет получить следующее выражение для эффективного гамильтониана электронов в n-й подзоне:

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2m}\widehat{D}_0 + V_g(q_1, q_2) + \widehat{H}_c, \qquad \widehat{H}_c = -\frac{1}{2m}(q_3)_{nn}\widehat{D}_1, \tag{2.15}$$

где

$$\widehat{D}_0 = \frac{1}{\sqrt{g}} \sum_{i,j=1}^{2} \partial_i \sqrt{g} g_{ij} \partial_j; \tag{2.16}$$

$$\widehat{D}_1 = -\left\{\widehat{D}_0, Sp(\widehat{\beta})\right\} - \frac{1}{\sqrt{g}}\partial_i\sqrt{g}\left[2(\widehat{h}^{-1})_{ij}\det(\widehat{\beta}) + g_{ij}Sp(\widehat{\beta})\right]\partial_j, \tag{2.17}$$

$(q_3)_{nn} = (\phi_n|q_3|\phi_n)$, $\widehat{\beta} = -(\widehat{h}\widehat{g}^{-1})$, $h_{ij} = h_{ji} = -\partial_i\vec{a}\partial_j\vec{n}$ — коэффициенты второй фундаментальной формы; фигурные скобки обозначают симметризацию произведения операторов.

Оператор $\widehat{D}_0$ представляет собой чисто поверхностную часть оператора Лапласа. Другими словами, $-\widehat{D}_0/2m$ — это продольная часть кинетической энергии. В классическом пределе по продольному движению этот гамильтониан приводит к движению частицы по геодезической линии. Геометрический потенциал V_g может быть выражен через главные кривизны поверхности $\chi_{1,2}$:

$$V(q_1, q_2) = -\frac{1}{8m}\left[(\mathrm{Tr}\,\widehat{\beta})^2 - 4\det\widehat{\beta}\right] \equiv -\frac{\hbar^2}{8m}(\chi_1 - \chi_2)^2. \tag{2.18}$$

Из данного выражения следует, что в классическом приближении геометрический потенциал обращается в нуль.

Величина $\widehat{H}_c$ связана с центробежной силой — электрон, движущийся вдоль криволинейной поверхности, смещается к внешней стороне потенциальной ямы; если потенциальная яма асимметрична, то его (электрона) потенциальная энергия изменяется пропорционально центробежной силе. В простейших случаях сферы и цилиндра выражение для $\widehat{H}_c$ имеет вид

$$\widehat{H}_c = -\frac{(q_3)_{nn}}{mR^3}\widehat{I}^2 \quad \text{(сфера)}, \tag{2.19}$$

$$\widehat{H}_c = -\frac{(q_3)_{nn}}{mR^3}\widehat{I}_z^2 \quad \text{(цилиндр)}, \tag{2.20}$$

где $\widehat{I}$, $\widehat{I}_z$ — операторы углового момента и его проекции на ось цилиндра. Таким образом, $\widehat{H}_c$ приводит к перенормировке эффективной массы относительно порядка δ/R, где δ — среднее значение поперечной координаты (эффективная толщина слоя); для цилиндра перенормировывается только азимутальная компонента массы.

Гамильтониан криволинейной квантовой проволоки

Выражение для гамильтониана было получено на основании модели, согласно которой система (квантовая проволока) исходно представляется как однородная прямолинейная проволока с поперечным сечением произвольной формы. Затем она закручивается вдоль оси и (или) изогнута, при этом изгиб и кручение проволоки произвольным образом зависят от q_3. Математически проволоку можно задать как геометрическое место точек, образованное плоской фигурой при ее движении вдоль кривой при следующих условиях:

1) плоскость фигуры остается нормальной к кривой в точках их пересечения;
2) фигура пересекается кривой в одной и той же точке.

Потенциал, отвечающий сформулированным выше предположениям, должен одинаково зависить от поперечных по отношению к кривой локальных координат в любом сечении с точностью до поворота системы координат вокруг касательной к кривой. Данное условие можно выполнить, если выбрать такую систему криволинейных координат, в которой потенциал не зависит от q_3. Дальнейший шаг вывода искомого выражения связан с введением подвижного репера кривой из касательной $\vec{t}(q_3) = \partial_3\vec{a}$, нормали $\vec{n}(q_3) = \partial_3\vec{t}/|\partial_3\vec{t}|$ и бинормали $\vec{b}(q_3) = \vec{t}\times\vec{n}$, а также векторов

$$\vec{n}_1 = \vec{n}\cos\phi - \vec{b}\sin\phi, \quad \vec{n}_2 = \vec{n}\sin\phi - \vec{b}\cos\phi. \tag{2.21}$$

Здесь $\phi(q_3)$ — угол поворота поперечного сечения вокруг $\vec{t}$. Далее вводятся новые координаты в соответствии с соотношением

$$\vec{r}(\vec{q}\,) = \vec{a}q_3 + \vec{n}_1 q_1 + \vec{n}_2 q_2. \tag{2.22}$$

В координатах q_i поперечный потенциал будет иметь вид $U = U(q_\perp)$, где $q_\perp = (q_1, q_2)$. При этом полагается, что толщина проволоки существенно меньше ее кривизны, а также что произведение внутреннего кручения проволоки $\omega = \partial_3\phi$ на ее толщину мало́. Эти параметры определяют адиабатичность движения электрона по проволоке: при продольном движении электроны сохраняют номер подзоны поперечного квантования. На основании вышеизложенных условий можно показать, что для круглой спирали радиусом R, шагом D и центросимметричным сечением без внутреннего кручения ($\omega = 0$) эффективный гамильтониан имеет вид (энергия отсчитывается от дна n-й подзоны)

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}_3^2}{2m} - \frac{\chi^2}{8m} + \frac{\beta\tau^2}{2m}, \tag{2.23}$$

где

$$\chi = 4\pi^2 R/(4\pi^2 R^2 + D^2), \quad |\tau| = 2\pi D/(4\pi^2 R^2 + D^2);$$

для нижней подзоны в проволоке квадратного сечения $\beta = \pi^2/6 - 1$.

Спин-орбитальное взаимодействие

Исходный оператор спин-орбитального (СО) взаимодействия для двумерного случая (искривленная квантовая яма) во введенных выше координатах $q_{1,2,3}$ записывается в виде

$$\widehat{H}_{so} = i\alpha\frac{1}{\sqrt{G}}(\partial_3 U)\varepsilon^{ij}(\sigma(\partial_i\vec{r}\,))\partial_j, \tag{2.24}$$

где ε^{ij} — символ Леви—Чивита, $\varepsilon^{11} = \varepsilon^{22} = 0$, $\varepsilon^{12} = \varepsilon^{21} = -1$, α — константа СО-взаимодействия.

Эффективный двумерный СО-гамильтониан был получен, исходя из малости параметра δ/R. На основании довольно громоздких вычислений, которые здесь опущены, было установлено, что оператор СО-взаимодействия содержит два вклада, пропорциональные соответственно поперечной T_n и продольной L_n кинетическим энергиям частицы в данной подзоне. Первый вклад происходит от градиента (поперек слоя) тангенциальных к слою скоростей электронов. Второй обусловлен центростремительной силой, заворачивающей частицу вдоль изогнутой поверхности (преобразованная к подвижной системе эта сила дает добавку к эффективному магнитному полю). При малой по сравнению с раднусом кривизны длине волны

продольного движения поверхность можно считать локально плоской. В этом случае из предыдущего выражения следует:

$$\widehat{H}_{so} = -2\alpha\left[T_n(\sigma_x\widehat{p}_y\chi_y - \sigma_y\widehat{p}_x\chi_x) - \frac{1}{2m}(\chi_x\widehat{p}_x^2 + \chi_y\widehat{p}_y^2)(\sigma_x\widehat{p}_y - \sigma_y\widehat{p}_x)\right]. \tag{2.25}$$

В качестве примера ниже приведен результат для электронного спектра на цилиндрической поверхности радиуса R:

$$e_{np_zj_z} = \frac{1}{2mR^2}\left\{k^2 + j_z^2 + \frac{1}{4} - \frac{\bar{\alpha}}{2}\left(\frac{1}{4} + 3j_z^2 - t_n\right) \pm \right.$$
$$\left. \pm \sqrt{j_z^2\left[1 + \bar{\alpha}t_n - \bar{\alpha}\left(j_z^2 + \frac{3}{4}\right)\right]^2 + \bar{\alpha}^2k^2\left(j_z^2 + \frac{1}{4}\right)^2}\right\}. \tag{2.26}$$

Здесь $\bar{\alpha} = 2\alpha/R^2$, $t_n = 2mR^2T_n$, $k = p_zR$; p_z и j_z — импульс вдоль оси и момент относительно оси цилиндра соответственно.

В одномерном случае (квантовая проволока с изгибом и кручением) оператор СО-взаимодействия в q-координатах имеет вид

$$\widehat{H}_{so} = \alpha\varepsilon^{ijk}\frac{1}{G^{1/4}}\bar{\sigma}_j(\partial_kU)\widehat{p}_i\frac{1}{G^{1/4}}, \qquad \partial_j = (\partial_j\mathbf{r}_i)\sigma_i. \tag{2.27}$$

Разлагая это выражение по степеням $q_{1,2}$ и усредняя по функциям поперечного движения n-й подзоны, можно получить усредненный СО-гамильтониан. В общем случае он линеен по продольному импульсу и содержит вклады, пропорциональные как кривизне, так и кручению проволоки. Вклад кручения исчезает, если $U(\vec{q}_\perp)$ обладает центром симметрии. В частности, для круглой спирали радиусом R с постоянным шагом D, образованной проволокой круглого сечения, закон дисперсии задается выражением

$$e_n^{\pm} - e_{\min}^{(n)} = \frac{1}{2m}\left[p^2 \pm |p|\sqrt{4(m\alpha\chi E_n)^2 + 4(m\alpha\chi E_n)\chi + \frac{\chi}{R}}\right], \tag{2.28}$$

где $e_{\min}^n$ — постоянный сдвиг n-й подзоны, зависящий от кривизны и кручения спирали.

Возможные применения

Возможные применения специфических свойств криволинейных низкоразмерных структур можно проиллюстрировать на примере изогнутой квантовой проволоки (ниже приведенные рассуждения справедливы также и для квантовой ямы в форме цилиндрической поверхности). Пусть проволока имеет вид сопряжения двух прямых с дугой окружности («открытая книга») (рис. 2.10).

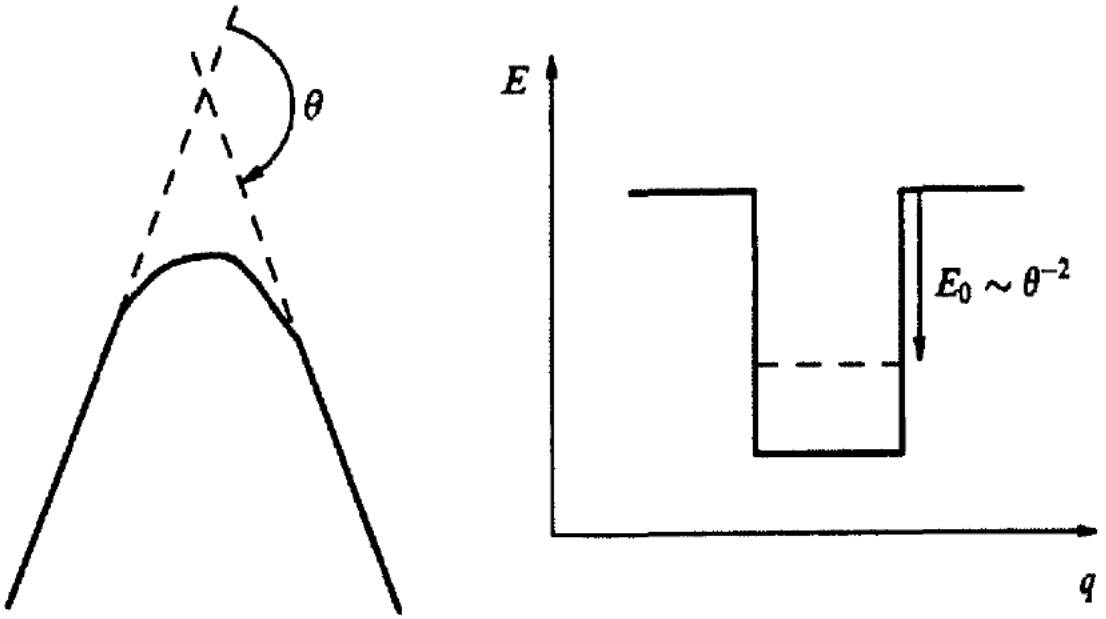


Рис. 2.10. Одиночная квантовая яма в изогнутой проволоки

Геометрический потенциал такой структуры изображается прямоугольной ямой глубиной $1/(8mR^2)$ и шириной $R\theta$, где R — радиус окружности, θ — угол между прямыми ($\theta \leqslant \pi$). В такой яме имеется одно и только одно связанное состояние — при $m = 0{,}07m_0(\mathrm{GaAs})$, $R = 100\,\text{Å}$, $\theta = \dfrac{\pi}{2}W_0 \approx 3$ К. Поскольку геометрический потенциал является ямой также и для дырок, можно ожидать конденсации экситонов в области изгиба проволоки. В данном случае мы имеем дело с бозе-частицами, спектр которых помимо континуальной части с положительной энергией содержит один отрицательный уровень. При превышении некоторого критического значения концентрации экситонов, зависящего от температуры, частицы начнут накапливаться в связанном состоянии. Для указанных выше параметров критическая концентрация составляет порядка 10^5 см$^{-1}$ при $T = 1$ К.

Для проволоки в форме кривой с одной точкой максимальной кривизны $q_3 = q_0$ (парабола, гипербола) при условии $a^* \ll R$, где a^* — эффективный радиус экситона, потенциал можно считать квадратичным по малым отклонениям $(q_3 - q_0)^2$. Поскольку $V_g \propto 1/m$, внутреннее движение в экситоне и движение его центра тяжести разделяются при равных массах электрона и дырки $m_e = m_h$. В этом гипотетическом случае вероятность образования экситона P зависит от квантового числа N осциллятора, описывающего движение центра масс:

$$P_{2N} \propto \frac{(2N)!}{2^{2N}(N!)^2}, \quad P_{2N+1} \equiv 0, \quad N = 0, 1, 2, \ldots . \tag{2.29}$$

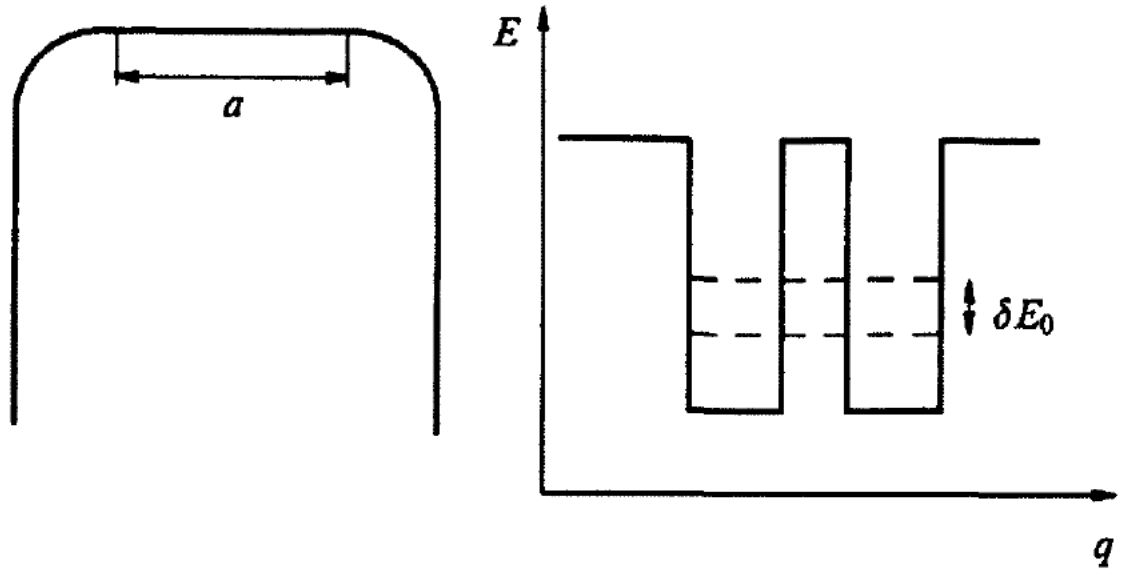


Рис. 2.11. Двухуровневая система в П-элементе

Таким образом, линия экситонного поглощения (и люминесценции) приобретает своеобразную тонкую структуру, масштаб которой порядка $1/(mR^2)$. При неравенстве масс $m_e \neq m_h$ разделение степеней свободы невозможно, и спектр усложняется, хотя его тонкая структура сохраняется (в случае прямой проволоки или плоской квантовой ямы присутствовала бы лишь одиночная линия, отвечающая нулевому полному импульсу экситона).

Теперь рассмотрим так называемый П-элемент (рис. 2.11). Ему соответствуют две идентичные потенциальные ямы на расстоянии a друг от друга. Резонансное расщепление уровней дает двухуровневую систему, все характерные параметры которой регулируются в процессе ее изготовления (механический кубит).

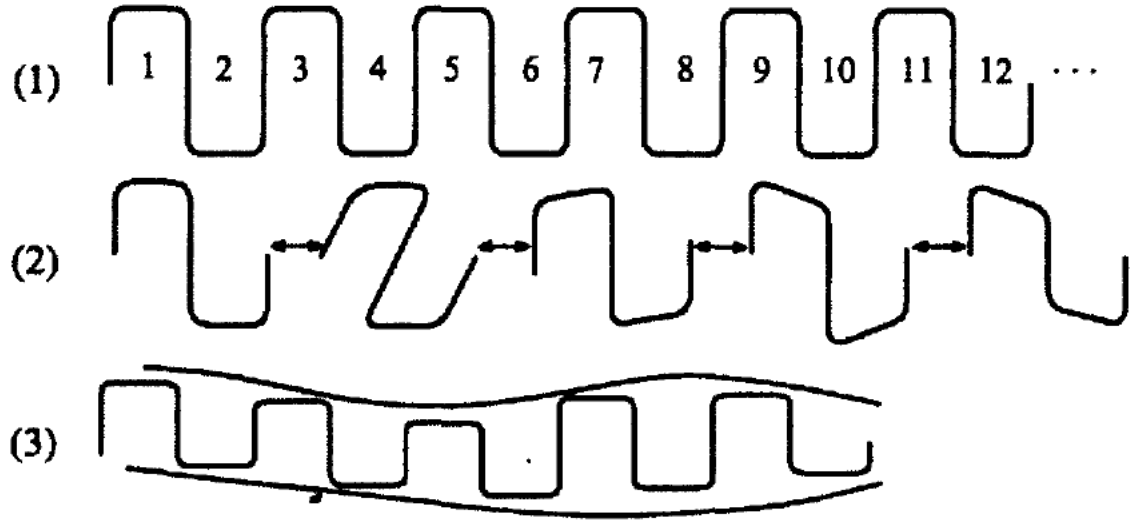


Рис. 2.12. Цепочка кубитов (меандр)

Цепочка П-элементов типа меандра (рис. 2.12) является соединением кубитов, связь между которыми может осуществляться, например, через обмен фононами поверхностной акустической волны (ПАВ) подходящей частоты. Прикладывая механические усилия к подложке, на которой находится проволока, можно деформировать определенные звенья меандра, что приводит к сдвигу уровней в ямах и даст возможность подстраивать элементы цепи в резонанс поверхностной акустической волной или выводить их из резонанса. Возможно также образование трехмерных структур механических кубитов.

§ 6. Физические основы спинтроники

Работа большинства электронных приборов основана на управлении потоками электронов при помощи электрического или магнитного полей (отсюда и происходит название «электроника»). Помимо заряда, электрон, как известно, обладает спином — внутренним моментом количества движения. С позиции классической физики электрон вращается вокруг собственной оси. Спин, однако, имеет квантовомеханическое происхождение и может ориентироваться относительно заданного направления лишь двумя способами — «вверх» (вдоль выделенного направления) или «вниз» (в противоположном направлении). Принято в связи с этим говорить о состояниях с α- или β-спином. Раздел электроники, использующий для создания функциональных устройств не только заряд, но и спин электрона, получил название «спинтроника». Спинтроника возникла в самом конце XX в., прежде всего, благодаря открытию в 1988 г. эффекта гигантского магнетосопротивления (ГМС). Речь идет о зависимости электрического сопротивления металлической трехслойной структуры ферромагнетик-парамагнетик-ферромагнетик от взаимной ориентации магнитных моментов двух ферромагнитных слоев.

Пояснение. Явление магнетосопротивления, т. е. изменение сопротивления немагнитного или ферромагнитного металла при наложении внешнего магнитного поля, известно давно. Однако для обычных образцов это изменение довольно мало: доли процента для немагнитных металлов и около 1 % для ферромагнитных. Гигантское же магнетосопротивление может достигать 100 % (по крайней мере, при низких температурах).

Одно из актуальных направлений спинтроники связано с интеграцией магнетизма в полупроводниковую архитектуру современных компьютеров. Это должно обеспечить возможность создания

всего компьютера на единой полупроводниковой основе с устройством для электронного считывания и записи информации с магнитных материалов. Для обработки информации необходимо иметь элементарное магнитное запоминающее устройство с электронным доступом. Один из подходов заключается для решения этой проблемы заключается в создании универсального объекта, совмещающего в себе свойства ферромагнетика (ФМ) и полупроводника (ПП). В 60-х гг. прошлого века интенсивно исследовались ферромагнитные полупроводники (халькогениды европия и кадмий-хромовые шпинели). Их основным недостатком является низкая температура Кюри T_C и плохая совместимость со стандартной полупроводниковой технологией (на основе Si, Ge, GaAs). В последние годы ведется активный поиск других ферромагнитных полупроводников. Главным препятствием является необходимость выполнения целого ряда требований в рамках одной структуры.

Альтернативный подход ориентирован на гибридные системы ФМ–ПП. Одно из достоинств этого подхода заключается в наличии дополнительной степени свободы — возможности независимого выбора из огромного числа ферромагнитных материалов и стандартных парамагнитных полупроводников. Другим достоинством является возможность считывать намагниченность ФМ при помощи полупроводника. Основой такой возможности является наличие сильной спиновой связи между спиновыми подсистемами ферромагнетика и полупроводника, что, в конечном счете, и позволяет использовать направление спина (его поляризацию) в качестве управляемого извне элемента.

В данном параграфе дается краткий анализ исследований, лежащих в основе спинтроники — новой ветви традиционной электроники, когда спин электрона наряду с его зарядом представляет собой активный элемент как для хранения, так и для передачи информации.

6.1. Спин-поляризованный транспорт в гетероструктурах

Природа предоставила нам естественный источник поляризованных по спину электронов в виде ферромагнитных металлов 3d-группы: Fe, Ni, Co и их сплавов. К настоящему времени происхождение ферромагнитного состояния этих металлов установлено с довольно большой точностью. Не вызывает сомнения тот факт, что возникновение спонтанной намагниченности обусловлено той частью межэлектронного кулоновского взаимодействия, которое меняется при перестановке двух идентичных ферми-частиц (электронов) и которая называется обменной энергией $E^{\text{обм}}$. Эта энергия

минимальна, если спины электронов в металле параллельны. С другой стороны, кинетическая энергия электрона в металле в соответствии с принципом Паули стремится разрушить спиновый порядок. Подробные расчеты зонной структуры почти всех металлов из таблицы Менделеева показали, что для металлов Fe, Ni, Co электронная плотность состояний $\rho(\varepsilon_F)$ на уровне Ферми достаточна велика для того, чтобы выполнялся критерий Стонера $E^{\text{обм}} \cdot \rho(\varepsilon_F) > 1$. Выполнение этого критерия обеспечивает неэквивалентное заселение подзон с различным направлением спина, вследствие чего система приобретает спонтанную намагниченность.

Основной вклад в намагниченность дают электроны d-симметрии, плотность состояний которых на уровне Ферми значительно превосходит плотность состояний электронов sp-симметрии. Однако электронный перенос в ферромагнитных металлах осуществляется в основном именно наиболее подвижными sp-электронами. Отсюда возникает вопрос о том, будет ли ток в ферромагнитном d-металле зависеть от ориентации спина d-электронов (т. е. поляризован по спину). Прямой ответ на данный вопрос как раз был получен в результате открытия упомянутого выше явления ГМС. Впервые оно наблюдалось в многослойной тонкопленочной структуре $[\text{Fe/Cr}]_n$, где Fe — тонкий, порядка нескольких ангстрем, слой железа, Cr — слой хрома, n — число повторений такого бислоя. Для данной системы существенно то обстоятельство, что толщина слоя хрома равна примерно 12 Å. Как показали экспериментальные исследования, это обусловлено тем, что с изменением толщины слоя хрома взаимная ориентация намагниченностей соседних слоев железа меняется от параллельной к антипараллельной; при этом она почти строго антипараллельна именно для толщины слоя Cr, равной 12 Å. Таким образом, намагниченности соседних слоев оказываются связанными антиферромагнитно (антипараллельно) в зависимости от толщины прослойки Cr. Если в отсутствие внешнего магнитного поля намагниченности соседних слоев железа ориентированы антипараллельно, то при наложении достаточно сильного магнитного поля (в данном случае $\sim$ 20 кЭ) эти намагниченности ориентируются параллельно друг другу и направлению приложенного поля. Например, сопротивление R системы $[\text{Fe}(4{,}5\,\text{Å})/\text{Cr}(12\,\text{Å})_{50}]$ при протекании тока в плоскости слоев для параллельной (R') и антипараллельной (R'') ориентаций намагниченностей меняется так, что отношение $(R'' - R')/R' \approx 1{,}2$ при температуре 1,5 К. Еще больший эффект наблюдается в аналогичных системах при протекании тока перпендикулярно плоскости слоев. К настоящему времени явление ГМС

уже наблюдалось и в значительно меньших внешних полях (~ 20 Э) для сэндвичевых структур $F_1|P|F_2$, где F_1 и F_2 — тонкие слои ферромагнитных металлов с различной коэрцитивной силой (например, пермаллой и кобальт), P — немагнитный металл (например, медь). В этом случае в начальном состоянии намагниченности ферромагнитных слоев параллельны, а внешнее магнитное поле больше по величине меньшего значения коэрцитивного поля одного слоя (пермаллоя), но меньше, чем коэрцитивное поле другого слоя. В результате слой с меньшей коэрцитивностью перемагничивается, и его намагниченность оказывается антипараллельной намагниченности другого слоя с большей коэрцитивностью. В результате и сопротивление системы сильно меняется, причем при значительно меньших значениях внешних магнитных полей, чем в случае многослойных структур [Fe/Cr].

Физическую сущность явления ГМС можно пояснить следующим образом. Как уже отмечалось выше, в ферромагнитном металле существуют по крайней мере две группы электронов:

1) *d*-электроны, почти не принимающие участия в электронном транспорте (иногда их называют тяжелыми электронами), но зона которых сильно расщеплена по спину;
2) *sp*-электроны (легкие электроны), для которых спиновое расщепление значительно меньше, чем для *d*-электронов, но которые в основном и переносят ток.

Учитывая качественный характер рассмотрения, можно предположить, что ферми-поверхности *sp*-электронов для разных направлений спина совпадают (хотя это, по крайней мере, совсем не обязательно). Тем не менее оказывается, что и в этом случае одна из основных характеристик, определяющих транспорт, а именно длина свободного пробега электрона, оказывается различной для *sp*-электронов с противоположными направлениями проекции спина. Такое различие обусловлено сильным рассеянием *sp*-электронов в *d*-зону, для которой плотности состояний для спинов «вверх» и «вниз» на уровне Ферми отличаются на порядок. Поскольку вероятность рассеяния любой частицы пропорциональна конечной плотности состояний, в которые рассеивается частица, время жизни τ *sp*-электронов с разным спином оказывается также различным. В соответствии с формулой Друде для проводимости можно записать:

$$\sigma^{\uparrow(\downarrow)} = \frac{ne^2}{m}\tau^{\uparrow(\downarrow)}, \qquad (2.30)$$

где e и m — заряд и масса электрона, n — плотность (число электронов в единице объема), $\tau^{\uparrow(\downarrow)}$ — время жизни электронов со спинами $\uparrow$ ($\downarrow$). Таким образом, общий ток в ферромагнитном металле оказывается поляризованным по спину.

Для конкретизации обсуждения явления рассмотрим ситуацию, когда ток протекает, например, в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, в многослойной структуре, описанной выше. Если намагниченности всех магнитных слоев параллельны друг другу, то электрон со спином, параллельным направлению намагниченности и имеющий бóльшее время жизни, может довольно свободно переносить ток из слоя в слой, создавая как бы короткое замыкание (сопротивление всей системы мало). Если же намагниченности соседних слоев антипараллельны, то электрон с любым направлением спина, переходя из слоя в слой, в одном из них испытывает сильное рассеяние, и ситуация «короткого замыкания» отсутствует, т. е. полное сопротивление системы велико. Именно это явление и отвечает за ГМС. Приведенные выше рассуждения справедливы, если в процессе движения электрона по системе проекция его спина сохраняется. Если же при столкновениях с примесями, особенно в немагнитной прослойке, разделяющей ферромагнитные слои, проекция спина электрона меняется, то явление ГМС исчезает. Необходимо также иметь в виду, что в структурах, обладающих ГМС, толщина всех слоев подбирается так, чтобы они не превосходили спин-диффузионную длину, т. е. длину свободного пробега, на которой теряется информация о спине носителя тока (электрона). Успехи в изучении природы ГМС позволили перейти к его практическому использованию. Уже являются коммерчески доступными магнитные головки (необходимые, в частности, для жестких дисков современных компьютеров) на основе этого явления для считывания сверхплотной информации с плотностью, достигающей нескольких гигабайт на квадратный сантиметр. Более того, имеются образцы головок, позволяющие записывать и считывать информацию с плотностью записи в несколько раз большей, чем указанное значение.

До сих пор рассматривался спин-поляризационный транспорт в гетероструктурах, в которых магнитные электроды разделены тонким слоем немагнитного металла. Последние несколько лет большое внимание уделяется изучению магнетосопротивления в магнитных туннельных структурах, в которых разделяющим слоем является изолятор. Рассмотрим, в связи с этим, сэндвичеву структуру типа $F_1|O|F_2$, где F_1 и F_2 — два ферромагнитных металла с различной коэрцитивностью, O — изолятор (обычно это оксид Al_2O_3) толщиной

несколько ангстрем. Если к такой системе приложить напряжение, то в ней возникнет ток. Так как этот ток обусловлен квантовым туннелированием через барьер, то он очень мал и эспоненциально спадает с ростом толщины изолятора. Если теперь внешним магнитным полем перевести систему из состояния с параллельной ориентацией намагниченностей F_1 и F_2 в состояние с антипараллельной ориентацией, ток при фиксированном падении напряжения через контакт изменится (обычно уменьшится), причем относительное изменение сопротивления достигает 30–50 % даже при комнатной температуре.

Количественная оценка явления ГМС в сэндвичевых структурах типа $F_1|O|F_2$ базируется на предположении, что вероятность туннелирования пропорциональна произведению плотностей состояний электронов на правом и левом электроде. В этом случае проводимость системы для параллельной ориентации намагниченностей равна

$$\sigma^P = A[\rho^{\uparrow}(\varepsilon_F)\rho^{\uparrow}(\varepsilon_F) + \rho^{\downarrow}(\varepsilon_F)\rho^{\downarrow}(\varepsilon_F)], \tag{2.31}$$

а для антипараллельной –

$$\sigma^{AP} = 2A\rho^{\uparrow}(\varepsilon_F)\rho^{\downarrow}(\varepsilon_F), \tag{2.32}$$

где A – константа, экспоненциально зависящая от толщины барьера. В этом случае относительное магнетосопротивление определяется отношением

$$\frac{\sigma^P - \sigma^{AP}}{\sigma^P} = \frac{2P^2}{1+P^2}, \tag{2.33}$$

где

$$P = \frac{\rho^{\uparrow}(\varepsilon_F) - \rho^{\downarrow}(\varepsilon_F)}{\rho^{\uparrow}(\varepsilon_F) + \rho^{\downarrow}(\varepsilon_F)} \tag{2.34}$$

– спиновая поляризация электронов в ферромагнитном электроде.

Более точный квантовохимический расчет, выполненный по модели свободных электронов с учетом обменного расщепления, дает такое же выражение для относительного магнетосопротивления, но с более сложным выражением для относительной спиновой поляризации.

Важная особенность туннелирования состоит в том, что подавляющий вклад в туннельный ток дают s- и p-электроны, а не более сильно обменнорасщепленные d-электр оны. Возможная причина этому – слабое перекрывание через интерфейс металл/изолятор волновых функций d-симметрии в металле с волновыми функциями s- и p-симметрии, которые только и присутствуют в изоляторе. Величина магнетосопротивления убывает с ухудшением качеств интерфейса, т. е. его шероховатости, а также с ростом температуры.

На основании вышеизложенного, а также с учетом всего опыта работы с устройствами, использующими спиновую поляризацию электронного транспорта, можно заключить, что в магнитных гетероструктурах ток является спин-поляризованным, т. е. он переносит не только заряд, но и спин. При этом наибольшее препятствие для поддержания этой спиновой поляризации тока представляют процессы, приводящие к перевороту спина, т. е. нарушающие спиновую когерентность. Электроны проводимости теряют память о своей спиновой ориентации в результате столкновений с фононами, другими электронами и примесями. Основным взаимодействием, в котором присутствует спин-зависящий потенциал, является спин-орбитальное взаимодействие, имеющее релятивистскую природу. Главными источниками его являются взаимодействия электронов с примесями и с ионами основной решетки. Взаимодействие с примесями носит случайный характер и приводит к рассеянию с не сохранением как импульса электрона, так и его спина. Взаимодействие с ионами основной решетки периодично в пространстве и само по себе не приводит ни к какой спиновой релаксации. Если же оно сопровождается каким-либо механизмом рассеяния на примесях или фононах с не сохранением импульса, то это будет влиять, в конечном счете, на спиновую релаксацию. Данный механизм релаксации называется механизмом Эллиота–Яфета.

Типичное время спиновй релаксации T_1 в обсуждаемых здесь сэндвичевых структурах составляет, как правило, несколько наносекунд. Время релаксации импульса τ составляет несколько десятков фемтосекунд при комнатной температуре. Таким образом, спиновая релаксация – существенно более долгий процесс по сравнению с релаксацией импульса. Приближенная оценка показывает, что $T_1 \approx \tau/b^2$, где $b \approx V_{SO}/\varepsilon_F \ll 1$ (V_{SO} – средняя энергия спин-орбитального взаимодействия и ε_F – энергия Ферми). Помимо рассеяния с переворотом спина ухудшение качества интерфейса также приводит к уменьшению туннельного магнетосопротивления, что было подтверждено экспериментально.

В заключение данного раздела необходимо отметить нарастающий интерес исследователей к изготовлению магнитных туннельных контактов с улучшенными характеристиками – с большими значениями магнетосопротивления и, что особенно важно, с меньшими значениями произведения сопротивления на площадь (рекомендуемые значения – 3 Ом $\cdot$ мкм^2). Большое внимание уделяется также повышению стабильности магнитного состояния трехслойного сэндвича при многократном перемагничивании магнитомягкого

слоя. Эта стабильность достигнута путем нанесения магнитожесткого слоя на слой антиферромагнетика типа Pt—Mn, Ir—Mn, Rn—Mn и Fe—Mn. В этом случае намагниченность слоя жестко привязана обменным взаимодействием к антиферромагнетику, причем данный слой оказывается намагниченным в одном направлении даже после 10^{10} перемагничиваний мягкого слоя. Столь большое внимание уделяется изучению и созданию новых типов магниторезистивных туннельных контактов в связи с задачей создания неразрушающейся, нестираемой, стойкой к радиационному воздействию оперативной памяти, которая может заменять традиционную память на полупроводниках.

6.2. Циркулярный фотогальвнический эффект в наноструктурах

В основе спинтроники, как было показано в предыдущем разделе, лежит использование дополнительной степени свободы электрона — спина. В связи с этим спиновые явления в физике гетероструктур вызывают повышенный интерес. Действительно, успехи, достигнутые при изучении оптической ориентации в полупроводниках и спиновых явлений в металлических гетероструктурах, создают базу для разработки твердотельных электронных устройств, таких как спиновый транзистор и квантовый компьютер. В основе создания таких приборов (а также других устройств спинтроники) лежат эффекты инжекции и детектирования спин-поляризованных носителей, достаточно длинное время их спиновой релаксации в процессах электронного транспорта и управление спиновой поляризацией внешним электрическим полем.

Один из наиболее изученных и распространенных способов спиновой инжекции — использование циркулярно поляризованного света, поглощение которого в полупроводниках приводит к спиновой ориентации носителей заряда, что в конечном счете сопровождается генерацией электрического тока. Такое возникновение постоянной электродвижущей силы, наведенной светом, получило название циркулярного фотогальванического эффекта (ЦФГЭ). Упомянутая электродвижущая сила зависит от знака циркулярной поляризации света; ее возникновение не связано с пространственной неоднородностью освещения или неоднородностью среды. Физическая сущность эффекта состоит в преобразовании углового момента фотонов в трансляционное движение свободных носителей заряда и феноменологически описывается соотношением

$$j_\lambda = \gamma_{\lambda\mu} i \left(\vec{E} \times \vec{E}^*\right)_\mu. \qquad (2.35)$$

Здесь $\vec{j}$ — плотность наведенного фототока, $\vec{E}$ — комплексная амплитуда электрического поля световой волны; для поперечной волны выполняется тождество

$$i(\vec{E} \times \vec{E}^*) \equiv E_0^2 P_{circ} \vec{e},$$

где E_0 — амплитуда $|\vec{E}|$, P_{circ} — степень циркулярной поляризации, $\vec{e}$ — единичный вектор в направлении распространения света. Согласно (2.35) ЦФГЭ разрешен в системах без центра инверсии, точечная симметрия которых не делает различия между какими-либо компонентами полярного и аксиального векторов. Именно этим свойством обладают гиротропные кристаллы. ЦФГЭ был предсказан в 1978 г. и впервые обнаружен в 1995 г. (в теллуре).

Явление ЦФГЭ может возникать и в двумерных (2D) наноструктурах, что и было продемонстрировано в 2000–2001 гг. экспериментально в полупроводниковых квантовых ямах. В таких структурах симметрии C_{2v} ЦФГЭ характеризуется двумя линейно независимыми компонентами γ_{xy} и γ_{yx} и возникает только при наклонном падении циркулярно поляризованного света. В этом случае векторное соотношение (2.35), записаннос в декартовой системе координат, принимает вид

$$j_x = \gamma_{xy} \vec{e}_y P_{circ} E_0^2, \quad j_y = \gamma_{yx} \vec{e}_x P_{circ} E_0^2. \tag{2.36}$$

В квантовой яме симметрии D_{2d} компоненты γ_{xy} и γ_{yx} совпадают. В структурах низкой симметрии C_s с плоскостью отражения $(1\bar{1}0)$ к соотношению (2.36) добавляется слагаемое вида

$$j_x = \gamma_{xz} \vec{e}_z P_{circ} E_0^2 \tag{2.37}$$

и циркулярный ток возникает также при нормальном падении света.

Из вышеизложенного следует, что изучение возникновения ЦФГЭ и его динамики позволяет получать информацию о временах спиновой релаксации в полупроводниковых наноструктурах и величине спинового расщепления, играющего важную роль в управлении спиновыми процессами. Фактически речь идет о новом инструменте для изучения симметрии гетероструктур и процессов спиновой инжекции. Ниже обсуждаются основные моменты явления ЦФГЭ в некоторых наноструктурах.

Микроскопические механизмы ЦФГЭ

Преобразование углового момента фотонов в трансляционное движение свободных носителей становится возможным благодаря

спин-орбитальному взаимодействию. Оно описывается спин-зависимыми слагаемыми в эффективном гамильтониане электронов, ответственных за линейное по волновому вектору $\vec{k}$ расщепление спиновых веток на дисперсионной кривой. Эти слагаемые имеют вид $\sum_{\lambda\mu} \beta_{\lambda\mu} k_\lambda \sigma_\lambda$, где σ_λ — спиновые матрицы Паули, а тензор β по симметрийным свойствам аналогичен тензору γ. Качественно природу возникновения ЦФГЭ можно пояснить следующим образом. Поглощение циркулярно поляризованного света приводит к оптической ориентации электронных спинов, а связь между спином и вектором $\vec{k}$, описываемая тензором β, — к направленному движению носителей заряда, электронов или/и дырок, т. е. к электрическому току.

Микроскопически плотность тока ЦФГЭ, или просто циркулярного фототока, связана с неравновесной функцией распределения свободных носителей стандартным выражением

$$\vec{j} = e \sum_{n\vec{k}} \vec{v}_{n\vec{k}} f_{n\vec{k}},$$

где e — заряд электрона, $\vec{v}_{n\vec{k}}$ — групповая скорость в состоянии $|n, \vec{k}\rangle$, индекс n нумерует и зоны, и спиновые состояния. Необходимым условием для появления тока является асимметрия функции распределения, конкретнее — наличие составляющей $f^-_{n\vec{k}}$, антисимметричной к обращению волнового вектора и спина электрона. В общем случае два различных механизма вносят вклад в ЦФГЭ: асимметрия оптического возбуждения и асимметрия спиновой релаксации оптически ориентированных носителей. Первый вклад j_1 вызван асимметрией распределения по квазиимпульсу носителей в момент их фотовозбуждения циркулярно поляризованным светом. Второй вклад j_2 возникает в процессе спиновой релаксации оптически ориентированных термализованных носителей. По порядку величины токи j_1 и j_2 можно оценить как $eWS_0(\beta/\hbar)\tau_p$, где W — вероятность поглощения фотонов в единицу времени в единице d-мерного объема ($d = 3, 2, 1$ соответственно в объемном кристалле, квантовой яме, квантовой проволоке), S_0 — средний спин фотовозбуждаемых носителей, β — одна из компонент тензора β, τ_p — время релаксации свободных носителей по импульсу. Хотя значения j_1 и j_2 могут быть одного порядка, физическое различие между этими вкладами становится очевидным при резком выключении фотовозбуждения. В самом деле, ток j_1 спадает за время τ_p, тогда как затухание тока j_2 определяется временем спиновой релаксации τ_s, которое обычно много больше времени τ_p.

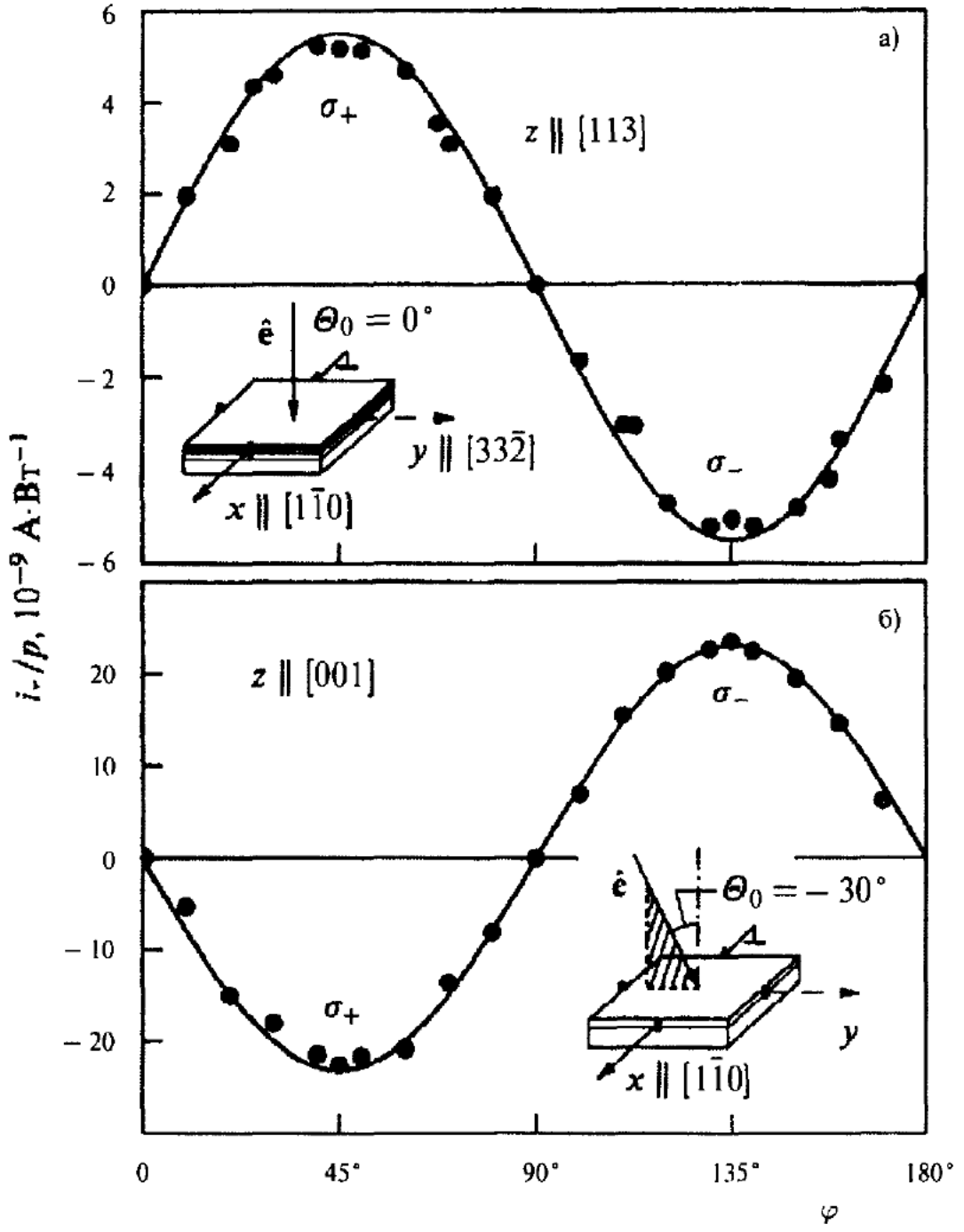


Рис. 2.13. Фототок в гетероструктуре, отнесенный к мощности оптической накачки, в зависимости от угла φ, определяющего спиральность фотонов

Полезно отметить, что ЦФГЭ — электронный аналог механических систем, которые преобразуют вращательное движение в поступательное. Существует, как известно, два различных способа такого преобразования. Один реализуется в системах с винтом, например в самолетах с пропеллером; другой — в системах, в которых имеется контакт между круглой и плоской поверхностями, например между колесом машины и поверхностью земли. Электронный аналог эффекта пропеллера описывается диагональными компонентами тензора β, в частности слагаемыми $\beta_{\lambda\lambda} k_\lambda \sigma_\lambda$. В этом случае при распро-

странении света вдоль оси λ циркулярный фототок генерируется в том же направлении. В такой геометрии наблюдался ЦФГЭ в объемных кристаллах: теллуре, силленитах $Bi_{12}RO_{20}$ (R = Ge, Si, Ti) и германате свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$.

Аналог эффекта колеса описывается недиагональными компонентами тензора β. Это имеет место, например, в квантовых ямах симметрии C_{2v} и D_{2d}.

На рис. 2.13 представлены экспериментальные данные, иллюстрирующие ЦФГЭ в структурах с квантовыми ямами GaAs/AlGaAs p-типа (точечная симметрия C_s, рис. 2.13 а) и InAs/AlGaSb n-типа (точечная симметрия C_{2v}, рис. 2.13 б), выращенными соответственно вдоль осей [113] и [001]. На вставках показана геометрия эксперимента. Сплошные кривые рассчитаны по формулам (2.36) и (2.37). В качестве источника использовался мощный импульсный субмиллиметровый лазер на NH_3 с оптической накачкой. Линейно поляризованное излучение пропускалось через четвертьволновую пластинку, и на образец падал эллиптически поляризованный свет со степенью циркулярной поляризации $P_{circ} = \sin 2\varphi$, где φ – угол между плоскостью поляризации лазерного света и оптической осью пластинки $\lambda/4$. Кривые на рис. 2.13 измерены при комнатной температуре и длине волны света $\lambda = 76$ мкм. При этом к образцу не прикладывалось никакого внешнего напряжения. В соответствии с феноменологическими формулами (2.36) и (2.37) фототок пропорционален $\sin 2\varphi$, т. е. достигает экстремума при циркулярной поляризации света и меняет полярность при изменении знака циркулярной поляризации. В первом образце циркулярный фототок наблюдается и при нормальном падении, тогда как во втором он возникает только при отклонении возбуждающего луча от нормали к внешней поверхности.

ЦФГЭ в структурах с квантовыми ямами SiGe *и в углеродных нанотрубках*

Кристаллы с решеткой алмаза, в частности полупроводники Ge и Si, обладают центром инверсии, и в них запрещен ЦФГЭ. Однако это не препятствует выращиванию на основе таких полупроводников нецентросимметричных гетероструктур. Так, фотогальванический эффект обнаружен в структурах с двухслойными квантовыми ямами $Si_{0.75}Ge_{0,25}$(4 нм)/$Si_{0.55}Ge_{0.45}$(2,4 нм), ограниченными барьерами из Si, и в асимметрично легированных структурах с квантовыми ямами $Si_{0.75}Ge_{0,25}$, выращенными вдоль осей [001] и [113]. Для проверки измерения проводились также в композиционно симметричной и симметрично легированной структуре с 60 квантовыми ямами

$Si_{0,7}Ge_{0,3}$. Фототок в этом образце не обнаружен, несмотря на то что в нем число ям было намного больше, чем в других, асимметричных структурах.

ЦФГЭ является перспективным для изучения одномерных структур, таких как углеродные нанотрубки. За исключением «зигзагообразных» и «креслообразных», все остальные нанотрубки киральны, т. е. имеют спиральную симметрию и допускают фототок

$$j_z = \gamma i\left(\vec{E} \times \vec{E}^*\right)_z, \tag{2.38}$$

где z — главная ось структуры. В отличие от рассмотренного выше механизма, в углеродных нанотрубках ЦФГЭ не связан со спином, поскольку в углероде спин-орбитальное взаимодействие очень мало. Появление циркулярного фототока j_z обусловлено связью между волновым вектором k_z и орбитальным угловым моментом электрона m, характеризующим симметрию электронной волновой функции по отношению к винтовому вращению вокруг оси z. Наличие такой связи приводит к поправкам к энергии электрона, пропорциональным произведению mk_z и описывающим электронный аналог эффекта пропеллера.

6.3. Гибридная структура ферромагнетик-полупроводник

На первый взгляд обратным влиянием ПП на магнитные свойства ФМ можно было бы пренебречь. Действительно, плотность носителей заряда (и спина) в немагнитном (парамагнитном) полупроводнике намного меньше, чем плотность магнитных атомов в металлических ферромагнетиках и ферромагнитных полупроводниках. Отсюда можно сделать казалось бы естественный вывод о том, что полупроводник не способен управлять мощной спиновой системой ферромагнетика. Однако это не всегда так. Например, контакт тонкой ферромагнитной пленки и полупроводника сопровождается изгибом зон в полупроводнике (барьер Шотки) и накоплением вблизи интерфейса значительного числа носителей заряда (электронов или дырок). Сильное обменное взаимодействие (кулоновское взаимодействие с учетом принципа Паули) между носителями заряда в ПП и магнитными атомами в ФМ-пленке приводит к возникновению объединенной спиновой системы, свойства которой сильно отличаются от магнитных свойств самой пленки. Уникальность системы заключается в том, что электрические и магнитные свойства парамагнитного полупроводника легко изменяются оптически или электрически. Это означает, что и ферромагнитными свойствами (например, формой петли магнитного гистерезиса) объединенной

системы можно управлять. В итоге полупроводник не только является подложкой, на которой покоится ФМ, но и сам активно участвует в обработке информации. Считывание намагниченности и управление ею осуществляется с его помощью. Влияние ПП на ФМ тем сильнее, чем тоньше ферромагнитная пленка. Именно тонкие пленки (толщиной несколько нанометров) используются для плотной записи информации. В итоге гибрид ФМ–ПП может оказаться перспективным элементарным магнитным запоминающим устройством с электронным управлением.

Оптическое чтение и управление магнетизмом в гибридах ФМ—ПП

Первый пример считывания намагниченности и управления магнитными свойствами с помощью полупроводника в гибридной системе (Ni—GaAs) был представлен российскими исследователями в работах, опубликованных в 1994–1995 гг. Для считывания использовался неравновесный спин оптически ориентированных электронов полупроводников. Основу обсуждаемого здесь эксперимента составляет генерация спин-поляризованных электронов циркулярно поляризованным светом, передающим угловой момент в спиновую систему электронов полупроводника. Если при этом за время жизни фотовозбужденные электроны не утрачивают полностью своей начальной спиновой поляризации, то аннигиляция электронов сопровождается излучением, которое поляризовано по кругу. Степень круговой поляризации ρ фотолюминесценции (ФЛ) равна проекции среднего по ансамблю электронов спина $\vec{S}$ на направление наблюдателя z, обычно совпадающее с нормалью к плоскости структуры.

В магнитном поле $\vec{H}$ спин каждого электрона вращается (прецессирует) вокруг направления поля с ларморовой частотой $\omega = \gamma H$ (γ – гиромагнитное отношение). В стационарных условиях спин $\vec{S}$ не зависит от времени и отклоняется от первоначального направления z, уменьшаясь по величине. Это приводит к эффекту Ханле – уменьшению степени поляризации ФЛ с ростом величины магнитного поля.

На рис. 2.14 приведена схема, иллюстрирующая эксперименты по оптической ориентации, а также эффект Ханле в полупроводнике. Стрелки показывают стационарный средний спин $\vec{S}$ электронов в поперечном магнитном поле $\vec{H}$ различной величины. Измеряемой является проекция S_z спина на направление наблюдения (ось z) в зависимости от величины магнитного поля. Полуширина кривой магнитной деполяризации $H_{1/2}$ определяется равенством величины $\gamma H_{1/2}$ и обратного времени жизни $1/T_S$ неравновесного спина. Чем

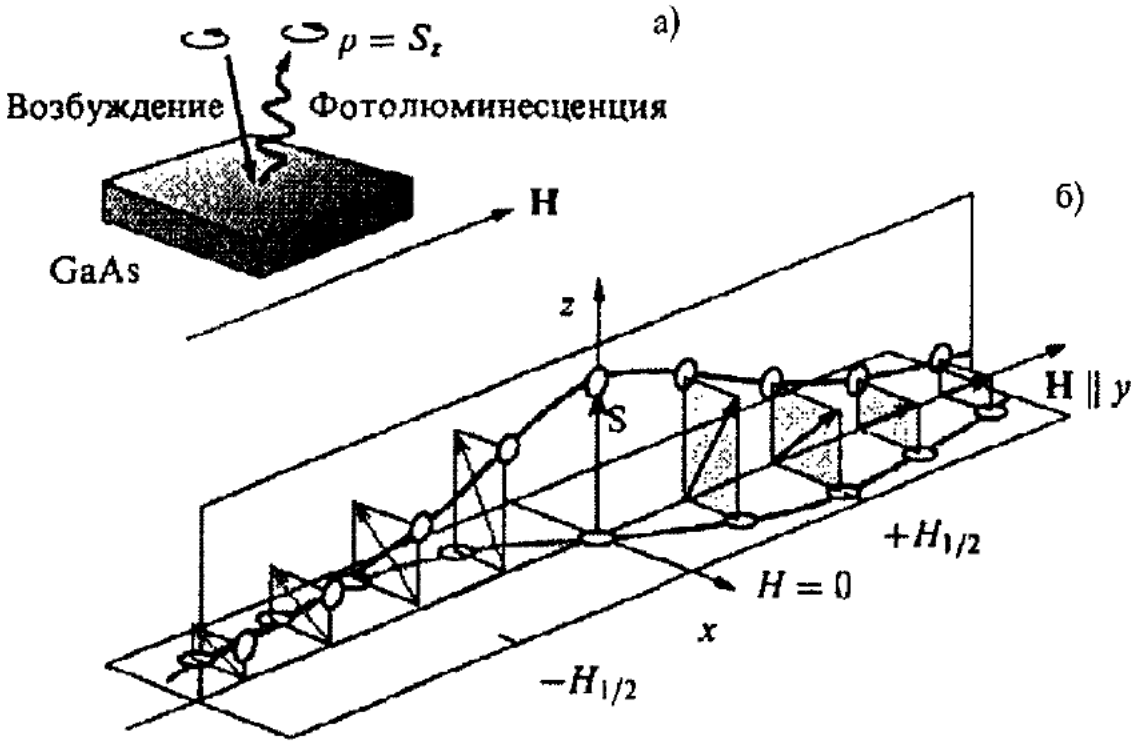


Рис. 2.14. Схема эксперимента по оптической ориентации (а) и эффекта Ханле (б)

больше время существования неравновесного спина T_S, тем меньшее магнитное поле необходимо для его поворота и деполяризации люминесценции. Фактически имеется оптический магнетометр на основе эффекта Ханле, чувствительность которого определяется величиной $H_{1/2}$. Полуширина $H_{1/2}$ сильно зависит от агрегатного состояния вещества. Например, оптическая ориентация парамагнитных атомов в газах сохраняется в течение рекордно долгого времени $T_S \sim 1$ с, что обусловливает сверхмалые величины $H_{1/2} \sim 10^{-6}$ Э. В конденсированных средах время релаксации спина существенно укорачивается вследствие усиления взаимодействий, не сохраняющих спин.

В полупроводниках самые узкие полуширины $H_{1/2}$ (1–10 Э) имеют место в GaAs n-типа (соответственно, время $T_S \sim 10^{-8}$–10^{-7} с). Эти экспериментальные факты позволяют планировать создание систем в качестве носителей информации. Уже имеются сообщения об использовании для чтения информации с магнитной пленки состава Ni—GaAs, в котором при гелиевой температуре $H_{1/2} = 2$ Э, что соответствует времени жизни спина $T_S \approx 130$ пс. Поля рассеяния вблизи поверхности ферромагнетика наиболее сильны тогда, когда ФМ-пленка размагничена, т. е. разбита на множество доменов с чередующимся направлением вектора намагниченности $\vec{M}$. Прецессия в статических полях доменов приводит к расфазировке электронных

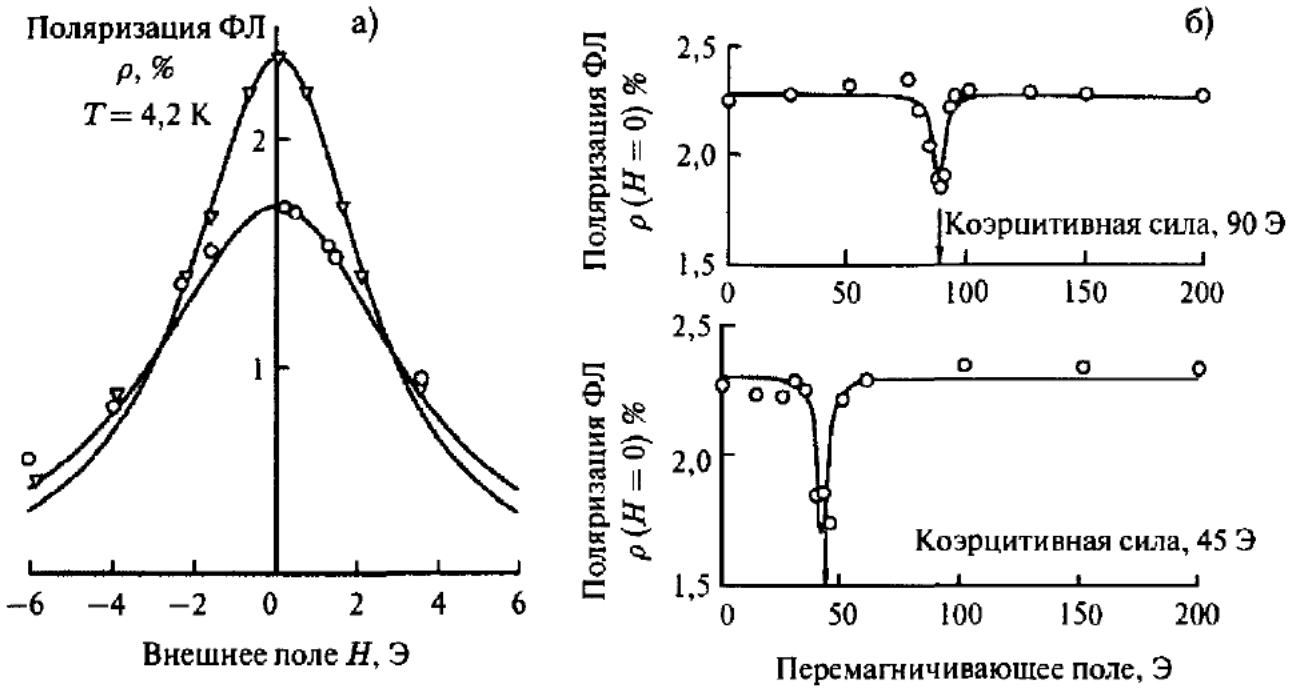


Рис. 2.15. (а) Эффект Ханле в структуре Ni—GaAs, предварительно размагниченной (кружки) и намагниченной в поле 400 Э (треугольники). (б) Зависимость степени поляризации ФЛ в нулевом внешнем магнитном поле $\rho(H = 0)$ от величины перемагничивающего поля H^*

спинов, уменьшая средний спин $\vec{S}$ и поляризацию ФЛ. Рисунок 2.15 а иллюстрирует эффект Ханле для электронов в арсениде галлия для двух случаев: когда пленка предварительно намагничена (треугольники) и размагничена (кружки). Видно, что при размагничивании образца степень поляризации ФЛ уменьшается, причем наибольшая разница достигается в нулевом внешнем магнитном поле.

Напряженность магнитного поля h_c, при котором магнитный момент образца обращается в нуль, называется коэрцитивной силой. Ее можно оценить, измеряя поляризацию в нулевом поле $\rho(H = 0)$ после перемагничивания ферромагнетика внешним полем H^*. Если перемагничивающее поле H^* равно полю h_c, то пленка размагничена, и поляризация ФЛ минимальна. Точка на верхней зависимости рис. 2.15 б получена в условиях, когда луч лазера в процессе перемагничивания перекрывался, т. е. в темноте. Острый минимум соответствует полю $h_c = 90$ Э. Определенная с помощью магнитометра на эффекте Ханле коэрцитивная сила h_c в два с половиной раза превышает коэрцитивную силу, измеренную с помощью сверхпроводящего квантового интерференционного детектора (СКВИДа). Различие между этими методиками заключается в том, что СКВИД регистрирует в основном магнитный момент самой пленки никеля, толщина которой (40 нм) гораздо больше толщины интерфейса Ni—GaAs (несколько нм). Однако при оптическом детектирова-

нии вклады полей рассеяния от никеля и интерфейса в расфазировку спинов электронов в GaAs не сводятся к алгебраической сумме магнитных моментов никеля и интерфейса. Дело в том, что длина диффузии (L_s) неравновесного электронного спина в глубь NiGaAs равна примерно 13 нм и на порядок превышает размер доменов пленки никеля (около 1 мкм). Поэтому поля доменов никеля быстро затухают у поверхности, и основная масса электронов полупроводника их не чувствует. Напротив, магнитные поля доменов интерфейса проникают в полупроводник на расстояние, не меньшее, чем L_s, вызывая расфазировку электронных спинов в глубине полупроводников. Таким образом, в экспериментах по оптической ориентации проявляется ультратонкий интерфейс Ni—GaAs, вследствие того что магнитные поля рассеяния никеля и интерфейса пространственно разделены.

Важная особенность гибридной системы Ni—GaAs заключается в том, что в ней можно оптически управлять ферромагнетизмом интерфейса. Освещение образца приводит к сильному уменьшению коэрцитивной силы интерфейса (нижняя зависимость на рис. 2.15 б) и практически не влияет на коэрцитивную силу пленки никеля. Сравнение верхней и нижней зависимостей на рис. 2.15 б показывает, что коэрцитивная сила при освещении в два раза меньше, чем в темноте. Данный эффект, названный фотокоэрцитивностью, не чувствителен к поляризации света и локален, т. е. происходит лишь в области засветки. Спектральные исследования показали, что фотокоэрцитивность связана с воздействием полупроводника на ферромагнетик: эффект резко падает, если энергия фотона меньше ширины запрещенной зоны GaAs. Возможное объяснение фотокоэрцитивности основано на управляемом светом обменном взаимодействии электронов полупроводника с магнитными атомами ФМ на гетерогранице.

Явление фотокоэрцитивности открывает возможность оптического считывания и записи на интерфейсе Ni—GaAs. С этой целью необходимо к изначально намагниченному образцу Ni—GaAs приложить внешнее перемагничивающее магнитное поле, равное коэрцитивному полю на свету (в одной из уже опубликованных на этот счет работ оно равнялось 45 Э). В темноте такое поле не способно изменить намагниченность. Однако локальная засветка (например, He—Ne-лазером) приводит к размагничиванию освещенных участков. Так можно осуществлять запись информации, в которой единице соответствуют намагниченные, а нулю — размагниченные участки структуры. Считывание можно производить оптическим способом в нулевом внешнем магнитном поле с помощью оптически ориенти-

рованных электронов GaAs: поляризация электронов под размагниченными участками оказывается низкой, а под намагниченными — высокой.

Явление фотокоэрцитивности имеет место при слабых световых потоках (~ 10 мВт $\cdot$ см$^{-2}$) и не связано с перегревом образца светом. Тем самым данный способ отличается от стандартной термической записи, при которой ФМ разогревается светом почти до температуры Кюри. На сегодня накоплен экспериментальный материал, показывающий важную роль полупроводника в оптическом считывании намагниченности и управлении коэрцитивным полем.

Считывание и управление магнетизмом в гибридах ФМ—ПП электрическим способом

Для полноценной интеграции ФМ в полупроводниковую электронику необходимо считывать и записывать информацию не только (и не столько) оптическим, сколько электрическим способом.

Предложено и отработано два основных подхода к электрическому считыванию намагниченности при участии полупроводника. Первый способ основан на зависимости сопротивления трехслойной структуры ФМ–ПП—ФМ от взаимной ориентации намагниченностей ферромагнетиков. Такая зависимость имеет место в результате различия полупроводниковых туннельных барьеров для спинов «вверх» и «вниз». Она возможна и вследствие накопления неравновесного спина в полупроводнике при инжекции поляризованных электронов через контакт «ферромагнитный металл — полупроводник». Второй подход обеспечивает считывание даже в двухслойной структуре ФМ—ПП. Он основан на спин-орбитальном взаимодействии, физическая природа которого заключается в следующем. Спин движущегося в электрическом поле носителя заряда испытывает действие эффективного магнитного поля, величина и направление которого определяются величинами и направлениями скоростей носителя заряда и внешнего электрического поля. В результате спин-орбитальной связи электропроводимость в плоскости слоя гибридной системы ФМ—ПП зависит от взаимной ориентации электрического тока и магнитного момента. Здесь уместно вспомнить об аномальном эффекте Холла (зависимость коэффициента Холла от намагниченности $\vec{M}$), который широко используется для детектирования спиновой поляризации в ферромагнетиках и немагнитных полупроводниках.

Важный шаг на пути к магнитному запоминающему устройству с электронным доступом заключается в электрическом управлении

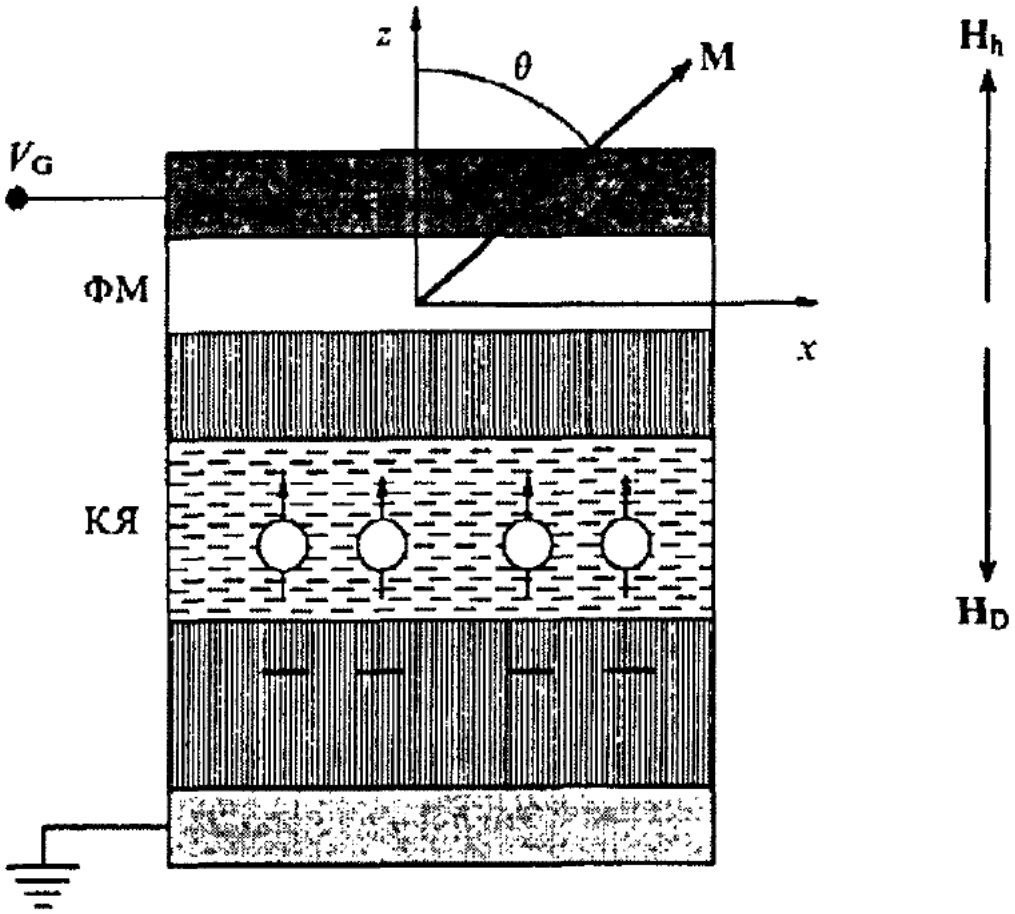


Рис. 2.16. Схема структуры, действующей на основе эффекта обменного связывания ФМ и ПП

ферромагнетизмом с помощью полупроводника. Ориентацию магнитного момента гибрида ФМ–ПП можно изменять электрически вследствие обменной связи спиновых систем ферромагнетика и полупроводника. Чтобы понять физическую сущность этого процесса, уместно обратиться к обменному взаимодействию магнитных атомов ФМ и газа дырок в ближайшей ПП квантовой яме в отсутствие внешнего магнитного поля (рис. 2.16). Квантовая яма (КЯ) образуется тонким слоем узкозонного полупроводника, ограниченного с двух сторон слоями широкозонных материалов (на рис. 2.16 показаны вертикальной штриховкой). Они являются барьерами, ограничивающими движение носителей заряда в направлении роста областью с толщиной, меньшей длины волны де Бройля (размерное квантование). Избирательное легирование нижнего барьера акцепторами (штрихи на рис. 2.16) создает в квантовой яме носители заряда дырочного типа (кружки на рис. 2.16). Сильное спин-орбитальное взаимодействие в сочетании с размерным квантованием вызывает расщепление валентной зоны. При этом основное состояние отвечает так называемым тяжелым дыркам, спин которых жестко привязан к направлению оси структуры. В этом случае обменное

взаимодействие спиновых систем магнитных атомов ФМ и дырок полупроводника, характеризующееся константой J, анизотропно: энергия $E_{exc} = -Jnm_zS_z$, приходящаяся на единицу поверхности, пропорциональна произведению z-компоненты среднего спина $\vec{S}$ дырок (с поверхностной концентрацией n) и z-компоненты единичного вектора $\vec{m}$ вдоль вектора намагниченности $\vec{M}$. Обменное взаимодействие расщепляет зоны дырок со спинами «вверх» и «вниз» на величину $J \sim 0{,}1$ эВ, индуцируя их высокую спиновую поляризацию $S_z \sim 1$. В свою очередь, поляризованные дырки создают поле $\vec{H}_h$, стремящееся в равновесии направить вектор $\vec{M}$ вдоль нормали, понижая тем самым энергию E_{exc}. Величину этого поля можно определить, приравнивая энергию E_{exc} к энергии $-M_zH_hd$ взаимодействия намагниченности с эффективным полем: $H_h = JnS_z/Md$ (d — толщина пленки). Однако при выходе вектора $\vec{M}$ из плоскости увеличивается магнитостатическая энергия пленки, обусловленная магнитно-дипольным взаимодействием. Поскольку нормальная составляющая вектора магнитной индукции $\vec{B}$ непрерывна на границе ФМ–ПП ($B_z = H + 4\pi M_z = 0$), то выход из плоскости сопровождается появлением размагничивающего поля напряженностью $H_D = -4\pi M_z$ ($H_D \sim 1$ кЭ). Равновесная конфигурация соответствует равенству обменного и размагничивающего полей. Отсюда можно оценить отношение поверхностных концентраций дырок в яме n и магнитных атомов $N \approx Md/\mu_B$, необходимое для управления ориентацией намагниченности ФМ. Такая оценка вытекает из соотношения $n/N \approx \mu_DH_D/JS_z \approx 10^{-4}$. Иными словами, одна дырка способна управлять десятью тысячами магнитных атомов. Физическая причина удивительного на первый взгляд результата связана с тем, что анизотропное обменное взаимодействие ФМ и ПП преодолевает сравнительно слабое магнитно-дипольное взаимодействие. При этом обменная энергия самого ФМ не затрагивается, поскольку все спины атомов ФМ поворачиваются без нарушения их параллельной ориентации: изотропное обменное взаимодействие внутри ФМ задает величину вектора $\vec{M}$, но не его направление. В отличие от случая ФМ, в полупроводнике сильное спин-орбитальное взаимодействие в валентной зоне в сочетании с размерным квантованием фиксирует направление, вдоль которого выстраиваются спины дырок. В равновесии поляризованные дырки индуцируют в ФМ ось легкого намагничивания вдоль нормали, и энергию E_{exc} можно рассматривать как энергию магнитной анизотропии. Ею можно управлять, подавая смещение V_G на затвор (рис. 2.16), либо путем перекрытия их волновых функций с магнитным слоем, т. е. величиной J.

Перемагничивание ферромагнетика с помощью полупроводника

В предыдущих разделах было показано, что в равновесных условиях полупроводник и ФМ образуют единую, сильно связанную систему, магнитными свойствами которой можно управлять оптически или электрически с помощью немагнитного полупроводника. Следующий важный шаг заключается в динамическом управлении магнитным моментов ФМ с помощью полупроводника. Физическую идею этого процесса иллюстрирует рис. 2.17.

Предположим, что равновесие (рис. 2.17 а) в системе нарушается вследствие обращения в нуль поля H_h. Тогда магнитный момент испытывает когерентное вращение (рис. 2.17 б) вокруг размагничивающего поля с угловой частотой $\omega = \gamma H_D$ и периодом прецессии $T = 2\pi/\omega = (2\gamma M_z)^{-1}$. Спустя полупериод $T/2$ компонента намагниченности в плоскости пленки инвертируется. Если в этот момент вновь установить обменную связь между ФМ и КЯ, то устойчивым будет состояние с инвертированной компонентой M_x. Действительно, если время спиновой релаксации дырок короткое, то поляризация дырок и обменное поле H_h по окончании импульса быстро восстанавливаются до прежний значений, и намагниченность оказывается ориентированной, как показано на рис. 2.17 в. Выключить поле H_h можно, подавая импульсы напряжения V_G на затвор (см. рис. 2.17). Периодом прецессии можно управлять, подстраивая z-компоненту намагниченности изменением концентрации дырок в КЯ до подачи импульса. Например, если $M_z = 25$ Э, то время $T \sim 1$ нс.

Важная черта описанного выше подхода к управлению магнетизмом заключается в отсутствии необходимости огромных плотностей токов ($\sim 10^5$–10^8 А $\cdot$ см$^{-2}$), применяемых в полуметаллических и металлических системах, поскольку здесь используется эффект электрического поля. Кроме того, требование быстрого установления равновесия в спиновой системе полупроводника легко реализует-

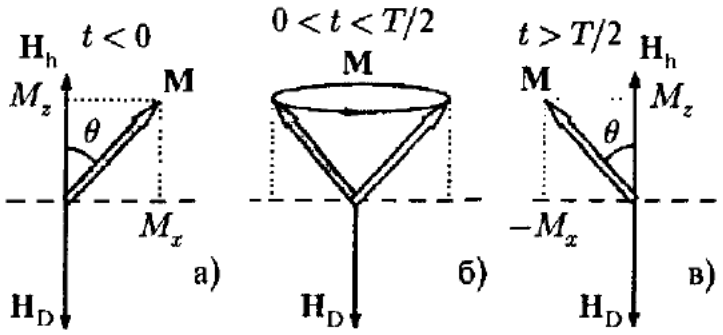


Рис. 2.17. Управление ориентацией вектора $\vec{M}$ при импульсном изменении поля H_h

ся при повышенных температурах. Если в системах, предполагающих использовать неравновесный спин, это является большим недостатком, то данный подход обращает его в достоинство. Отклонение от равновесия происходит в спиновой системе ферромагнетика (но не полупроводника) в течение времени поворота τ вектора $\vec{M}$ на 180°. Поэтому время возвращения $\vec{M}$ к равновесию (время релаксации) внутри самого ФМ должно быть больше τ. Время релаксации в обычных металлических ферромагнетиках невелико (около 1 нс). Для этих целей лучше подходят неметаллические ФМ (для никелевых ферритов при комнатной температуре время релаксации — порядка 100 нм).

Заключение

В данном разделе гибрид ФМ–ПП представлен как единая перестраиваемая система. Целый ряд экспериментов может быть интерпретирован в рамках модели сильно связанной спиновой системы ферромагнетика и полупроводника. Уникальность объединенной системы заключается в возможности перестройки ее магнитных свойств электрическим или оптическим методами. Система ФМ–ПП представляет элементарное магнитное запоминающее устройство, в котором полупроводнику отводится роль не только подложки, но и активного участника обработки информации. Свобода, заключающая в выборе среди парамагнитных полупроводников и большого числа ферромагнетиков желаемой пары ФМ–ПП, предоставляет много возможностей. В самое ближайшее время можно ожидать создания новых таких гибридных систем, а также новых примеров оптического и электрического считывания и записи информации в них. Динамическое управление процессом намагничивания с помощью полупроводника сделает реальной интеграцию магнетизма в полупроводниковую электронику. Энтузиазм в этой области напоминает 60-е гг. прошлого столетия, когда ученые искали идеальную пару полупроводников для создания гетероперехода и полупроводниковых гетеролазеров. Сегодня надо найти идеальную пару ФМ–ПП, что представляет собой не менее интересную и актуальную задачу.

§ 7. Введение в акустоэлектронику

Акустические (звуковые) волны (АВ) высокой частоты (более 20 кГц) — ультразвук — давно используются в различных областях науки и техники. Для АВ характерна относительно низкая скорость

распространения (в 10^5 раз меньше скорости света), а также простота и высокая эффективность возбуждения в пьезоэлектрических материалах, что обусловило их широкое применение в радиотехнике и электронике. Линии задержки на объемных акустических волнах (ОАВ) используются в радиотехнике многие десятки лет. Не менее хорошо известны и другие устройства, использующие ОАВ в пьезоэлектрических материалах, — кварцевые резонаторы для стабилизации частоты. Оба этих устройства представляют собой широко известные примеры применения АВ (ультразвука) в радиоэлектронных системах обработки и передачи информационных сигналов. Уместно здесь отметить выдающийся вклад советских ученых в обсуждаемую здесь область знаний. Уже в 1927 г. в Ленинграде прошла 1-я Всесоюзная конференция по пьезоэлектрическим колебаниям и их использованию для стабилизации частоты, на которой ведущими учеными страны из Москвы, Ленинграда, Нижнего Новгорода, Харькова были представлены результаты работ соответствующих лабораторий.

Акустоэлектроникой в узком смысле этого слова с начала шестидесятых годов прошлого века стали называть исследование эффектов, связанных со взаимодействием АВ и свободных электронов в твердых телах. По-видимому, впервые этот термин был официально признан на симпозиуме по ультразвуку в г. Сендаи (Япония) в 1966 г. Вскоре акустоэлектроникой в широком смысле стали называть область науки и техники, изучающую и использующую взаимодействие высокочастотных акустических волн с электрическим полем и электронами в твердых телах. Обычно имеются в виду следующие три эффекта, обуславливаемые указанным выше взаимодействием:

1. Электронное поглощение АВ.
2. Изменение скорости АВ из-за взаимодействия с электронной плазмой в твердом теле.
3. Акустоэлектрический эффект — увлечение электронов АВ и, как следствие, появление постоянного электрического напряжения или постоянного электрического тока в направлении распространения АВ.

Первые два эффекта были впервые исследованы И. Г. Шапошниковым в 1941 г. и изучались затем многими авторами. Третий эффект открыт Р. Г. Парментером в 1953 г. и также впоследствии детально исследован другими авторами.

В 1956 г. К. Б. Толпыго и З. И. Урицким и независимо от них Г. Вайнрахом была высказана идея о возможности усиления ОАВ

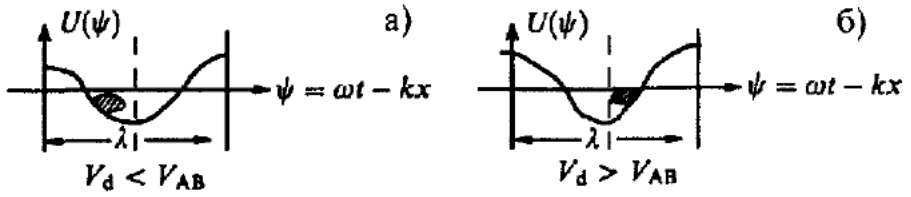


Рис. 2.18. Усиление акустических волн в полупроводниках сверхзвуковым дрейфом электронов: (а) $V_d < V_{AB}$ — «электронное» поглощение; (б) $V_d > V_{AB}$ — «электронное» усиление.

сверхзвуковым дрейфовым потоком электронов. Этот эффект был впервые обнаружен и исследован экспериментально в 1961 г. А. Р. Хатсоном, Дж. Г. МакФи и Д. Л. Уайтом в пьезокристаллическом полупроводнике CdS. Полученное усиление было весьма велико; например, на частоте 45 МГц оно составляло 54 дБ $\cdot$ см$^{-1}$. Ввиду открывшейся принципиальной возможности создания типов полупроводниковых усилителей и генераторов эта работа вызвала бурный поток исследований акустоэлектронных явлений в твердых телах. Было, в частности, показано, что механизм усиления АВ в «низкочастотном» случае, $kl \ll 1$, где K — волновое число АВ, l — длина свободного пробега электронов, подобен механизму усиления в лампе бегущей волны.

Пьезоэлектрическое поле АВ собирает электроны в сгустки, которые, двигаясь вместе с волной, оказываются либо на заднем (рис. 2.18 а), либо на переднем (рис. 2.18 б) склоне потенциальных ям, создаваемых АВ (V_d — скорость дрейфа электронов, V_{AB} — скорость АВ). В «высокочастотном» случае, $kl \gg 1$, механизм усиления АВ (которая может рассматриваться как поток когерентных фононов) представляет собой коллективное черенковское излучение фононов сверхзвуковыми электронами.

7.1. Акустоэлектронные явления на поверхностных акустических волнах

Вскоре, однако, стало ясно, что описанный выше красивый эффект усиления объемных АВ дрейфовым потоком электронов в пьезокристаллическом полупроводнике трудно использовать практически. Дело в том, что подвижность электронов в хороших пьезополупроводниках (типа CdS, CdSe и др.) весьма мала (~ 200 см$^2 \cdot$В$^{-1} \cdot$с$^{-1}$), и чтобы получить скорость дрейфа электронов порядка скорости звука ($\sim 3 \cdot 10^5$ см $\cdot$ с$^{-1}$) необходимо приложить напряжение порядка нескольких киловольт. Из-за сильного джоулева перегрева такой усилитель может работать только в импульсном режиме.

Рис. 2.19. Усиление ПАВ сверхзвуковым дрейфом электронов в слоистой структуре пьезоэлектрик-полупроводник. Условие усиления ПАВ – $V_d > V_{AB}$

Принципиальными оказались исследования, первые результаты которых были опубликованы в 1964 г. (работа Ю. В. Гуляева и В. И. Пустовойта). Речь идет об использовании поверхностных акустических волн (ПАВ) в слоистой структуре пьезоэлектрик-полупроводник. На рис. 2.19 представлена схема такой структуры, позволяющей, в частности, усиливать ПАВ сверхзвуковым дрейфом электронов.

Благодаря электрическому полю, которое сопровождает ПАВ в пьезоэлектрике и которое выходит за пределы поверхности, ПАВ может взаимодействовать с электронами в соседнем полупроводнике. И наоборот, электрические поля в полупроводнике могут воздействовать на ПАВ через пьезоэффект. Так, если скорость дрейфа электронов в полупроводнике больше скорости ПАВ, то ПАВ будет усиливаться — практически в полном соответствии с механизмом усиления лампы бегущей волны. Только теперь можно взять сильный пьезоэлектрик, не заботясь о его проводимости, и полупроводник с высокой подвижностью электронов, возможно и непьезоэлектрический.

Дальнейшее развитие эта идея получила в работе, опубликованной в 1965 г., авторы которой Р. М. Уайт и Ф. Вольтмер предложили возбуждать ПАВ электрически с помощью периодической структуры из вложенных одна в другую гребенок металлических электродов на поверхности пьезоэлектрика (рис. 2.20) — так называемого встречно-штыревого преобразователя. Период структуры равен длине волны, и к этим гребенкам прикладывается переменное напряжение с периодом, также равным периоду волны. Такая конструкция позволяет преобразовывать электрический сигнал в ПАВ с высокой эффективностью (потери менее 1 дБ).

Вышеупомянутые работы Ю. В. Гуляева и В. И. Пустовойта, а также Р. М. Уайта и Ф. Вольтмера явились первыми публикациями, в которых было предложено использовать ПАВ для обработки информационных сигналов.

Действительно, поверхностная акустическая волна распространяется вдоль поверхности твердого тела с относительно малой ско-

Рис. 2.20. Простейшая конструкция встречно-штыревого преобразователя

ростью и доступна в любой точке на поверхности ее распространения. Таким образом, с сигналом в виде ПАВ можно контактировать, влиять на него, преобразовывать, усиливать, отводить часть энергии и т. д. Так как длина волны ПАВ примерно в 10^5 раз короче длины электромагнитной волны той же частоты, вся обработка сигнала в виде ПАВ происходит на расстояниях примерно в несколько сантиметров или даже миллиметра.

Широкие исследования физических явлений, связанных со взаимодействием ПАВ с электрическими полями и электронами в пьезоэлектрических диэлектриках и полупроводниках и слоистых структурах пьезоэлектрик-полупроводник, были проведены в 1970–1990 гг. в Европе, США, СССР, Японии и других странах. Это привело к интенсивной разработке акустоэлектронных приборов и их использованию в различных радиоэлектронных системах обработки информации и связи. По состоянию на 2005 г. номенклатура акустоэлектронных компонент на ПАВ, выпускаемых в мире, достаточна широка. В ее состав входят полосовые фильтры, дисперсионные фильтры, линии задержки, дисперсионные линии задержки, резонаторы и генераторы, устройства для кодирования и декодирования сигналов, устройства для быстрого преобразования Фурье, цифровые фильтры Найквиста, синтезаторы частоты, устройства для сверстки и корреляции сигналов, сенсоры, другие элементы. Полосовые фильтры для телевидения, стереорадиовещания, авторадио, видеомагнитофонов, CD- и DVD-плейеров, сотовых телефонов составляют 90 % рынка изделий на ПАВ.

Можно назвать по крайней мере шесть перспективных устройств с использованием ПАВ на основе слоистых структур типа пьезоэлектрик-полупроводник:

1. Усилитель ПАВ сверхзвуковым дрейфом электронов типа лампы бегущей волны. Одно из преимуществ такого усилителя — полная электрическая изоляция входа от выхода.
2. Акусто-инжекционный транзистор, в котором усиление сигнала достигается благодаря модуляции проводимости области между

коллекторными электродами в результате бунчировки электронов акустической волной, генерируемой входным сигналом.

3. Устройства с переносом заряда акустической волной.
4. Конвольверы и корреляторы, основанные на поперечном акустоэлектрическом эффекте в ПАВ. Появляющиеся новые эффективные конструкции этих устройств позволяют надеяться на их широкое применение для распознавания сигналов и другой обработки информации.
5. Еще одним перспективным прибором является устройство считывания изображений с помощью коротких акустических импульсов, распространяющихся в слоистой структуре «пьезоэлектрик — фоточувствительный полупроводник» и вызывающих локальный поперечный акустоэлектрический эффект. Это устройство в определенном смысле является аналогом видикона, только вместо электронного луча используется акустический импульс.
6. Устройства памяти, которые основываются на эффекте захвата вторичных электронов, выбитых внешним импульсным электронным лучом, в поверхностный слой пьезоэлектрика в соответствии с распределением потенциала в бегущей АВ. Дело выглядит так, как будто ПАВ «остановилась» на какое-то время (часы или дни — в зависимости от остаточной проводимости пьезоэлектрика). Считывание «записанной» информации осуществляется подачей на поверхность другого короткого импульса, который закорачивает пьезоэлектрические поля. Существующие напряжения релаксируют и возбуждают ту же самую ПАВ, которая может быть зарегистрирована выходным преобразователем.

7.2. Акустоэлектроника сверхвысоких частот

Параллельно с работами по физике и технике приборов на ПАВ в 1960-е и 1970-е годы были проведены детальные исследования распространения акустических волн, объемных и поверхностных, в проводящих материалах — полупроводниках и металлах, а также взаимодействия АВ со свободными электронами. Было обнаружено много новых эффектов, разработаны новые методы изучения материалов. Среди наиболее значительных достижений в этой области следует отметить создание новых методов характеризации материалов, их механических, электрических, магнитных, тепловых и других свойств с помощью акустических волн. Другим крупным научным результатом можно считать теоретическое предсказание и описание, а также экспериментальное исследование нового класса кинетических явлений в твердых телах, связанных с увлечением электронов

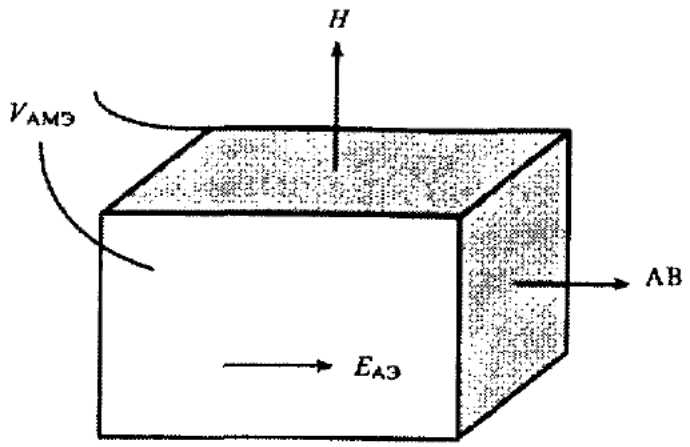


Рис. 2.21. Акустомагнитоэлектрический эффект в полупроводниках

акустическими волнами. Представителем этого класса эффектов является акустомагнитоэлектрический (АМЭ) эффект (рис. 2.21).

Он состоит в возникновении под действием акустической волны в образце, помещенном в магнитное поле, перпендикулярное направлению распространению АВ, электрического тока или напряжения (если образец разомкнут), перпендикулярного как магнитному полю, так и направлению распространения АВ.

Вследствие увлечения электронов АВ возникают и другие явления переноса: акустотермический эффект, акустомагнетотермический эффект, «акустические» (т. е. на акустоэлектрическом токе) эффекты Эттингстаузена и Пельтье. Вследствие «бунчировки» электронов, увлекаемых АВ, все эти эффекты имеют важные особенности. Так, при обычном эффекте Пельтье нельзя получить очень низкие температуры, так как при температуре $T \to 0$ коэффициент Пельтье $\Pi \sim (kT/\varepsilon_F)^2 \to 0$, где ε_F — энергия Ферми. В случае «акустического» эффекта Пельтье $\Pi_{АЭ} \to \text{const}$ при $T \to 0$; таким образом, открываются возможности получения низких температур.

В настоящее время бóльшая часть задач по обработке и формированию сигналов на частотах ниже 2 ГГц успешно решается с помощью акустоэлектронных компонент на ПАВ на основе пьезоэлектриков. Однако дальнейшее продвижение таких устройств в коротковолновую часть СВЧ-диапазона резко ограничивается современными технологическими возможностями изготовления на поверхности пьезоэлектрического кристалла периодической субмикронной структуры металлических электродов для возбуждения (приема) ПАВ. Оказалось, что для акустоэлектронных устройств, работающих в коротковолновой части СВЧ-диапазона длин волн, целесообразнее использовать объемные акустические волны (ОАВ).

Современные исследования в области создания акустоэлектронных устройств для коротковолновой части СВЧ-диапазона на ОАВ сосредоточены в следующих направлениях:

1. Решение физических и технологических проблем, связанных с созданием СВЧ-резонаторов на объемных акустических волнах и составных фильтровых структур на основе электрического или акустического соединения резонаторных элементов. Здесь основное внимание уделяется изучению новых принципов работы акустических резонаторов и фильтров СВЧ, построению теории, анализу возможных предельных значений параметров таких устройств, разработке технологий их изготовления, а также экспериментальной проверке их работоспособности. Принципиально важным является поиск для продвижения в область СВЧ новых акустических материалов с низкими значениями коэффициентов поглощения и температурного коэффициента задержки акустических волн.
2. Разработка акустоэлектронных микроволновых датчиков физических величин на основе СВЧ-резонаторов. Как показал проведенный анализ, на основе тонкопленочных СВЧ-резонаторов могут быть созданы весьма перспективные датчики физических величин. Уже предложены, изготовлены и экспериментально исследованы датчики температуры, давления и газового состава, в которых в качестве чувствительного элемента используются тонкопленочные СВЧ-резонаторы на ОАВ. Указанные датчики обладают лучшей чувствительностью к изменяемым факторам, чем компоненты на ПАВ, и, кроме того, имеют меньшие размеры и совместимы с микроволновыми антеннами. Это делает перспективным их использование в пассивных беспроводных сенсорах в системах дистанционного, в том числе экологического, мониторинга.
3. Разработка оригинальных технологических методик, необходимых для изготовления акустоэлектронных СВЧ-устройств, в первую очередь методик выращивания пленок и многослойных тонкопленочных структур с заданными акустическими и электрическими свойствами.
4. Разработка методов измерения акустических параметров тонких пленок. Акустические свойства тонких пленок пьезоэлектриков и металлов, как правило, отличаются от свойств массивных образцов, и возникает необходимость в их непосредственном измерении.

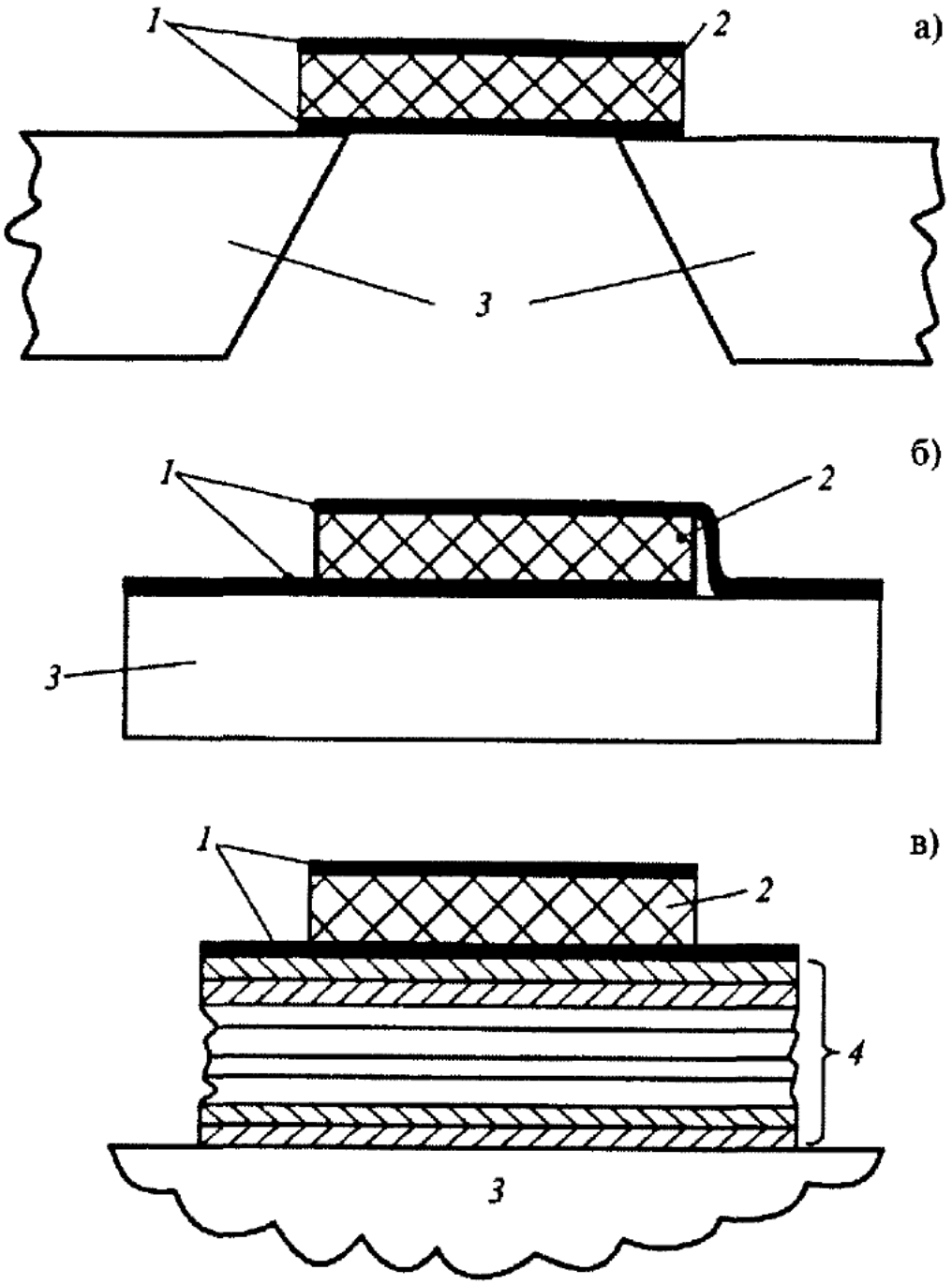


Рис. 2.22. Различные типы СВЧ-резонаторов на объемных акустических волнах: 1 — металлические электроды; 2 — пьезоэлектрическая пленка; 3 — подложка; 4 — четвертьволновая тонкопленочная слоистая структура

Резонансным частотам резонаторов на ОАВ, работающих в коротковолновой части СВЧ-диапазона длин волн, соответствуют микронные и субмикронные значения толщины пьезоэлектрического слоя. Вследствие хрупкости тонких слоев и трудностей получения таких слоев с заданной толщиной для их создания не пригодны конструктивные и технологические решения, применяющиеся при изготовлении кварцевых резонаторов на ОАВ. Поиск новых принципов создания резонаторов и фильтров привел к разработке тонкопле-

ночных структур и развитию технологии их получения. Некоторые типы составных СВЧ-резонаторов на ОАВ схематически показаны на рис. 2.22.

СВЧ-резонаторы мембранного типа

На рис. 2.22 а показана структура тонкопленочного резонатора мембранного типа. В англоязычной литературе для обозначения этого типа резонаторов используется аббревиатура TFR (Thin-Film Resonator). Мембрана, содержащая тонкую пьезоэлектрическую пленку оксида цинка или нитрида алюминия, расположена между металлическими пленочными электродами. Резонаторы такого типа изготовляются на полупроводниковых подложках с использованием методов селективного травления, широко применяемых в кремниевой и арсенид-галлиевой технологиях. Достоинствами этого типа резонаторов являются: работа на основной гармонике пьезоэлектрического преобразователя, лежащей непосредственно в СВЧ-диапазоне; возможность изготовления резонаторов на полупроводниковой (например, кремниевой) подложке и объединения их с другими электронными компонентами, изготовленными на этой же подложке.

Добротность резонаторов мембранного типа невысока — меньше 1000 уже на частоте 1 ГГц. Это обусловлено относительно большими значениями коэффициентов поглощения акустических волн материалов, на основе которых возможно создание мембран, — кремния, арсенида галлия, пленок окиси цинка или нитрида алюминия. Мембранным резонаторам посвящено большое число экспериментальных работ. Основное внимание при исследованиях этих резонаторов уделялось выяснению возможности создания на их основе датчиков различных физических величин, так как из-за малой толщины мембраны даже незначительные внешние факторы сильно влияют на частоту резонатора. На основе мембранных структур возможно создание СВЧ-фильтров импедансного типа, в качестве элементов которых используются отдельные пленочные резонаторы.

Многочастотные составные резонаторы

Многочастотный составной резонатор на ОАВ (high overtone bulk acoustic wave resonator, HBAR) схематически представлен на рис. 2.22 б. Он содержит подложку — пластинку толщиной в несколько сотен микрон, на поверхности которой размещен тонкопленочный электроакустический преобразователь, состоящий из пьезоэлектрической пленки (ZnO или AlN) с микронной толщиной и металлических пленок электродов. Пластинки изготовляются из монокристаллов

Таблица 2.1

Материал	Добротность	Частота, ГГц
Сапфир	$6{,}5 \cdot 10^3$	7,6
ИАГ	$5{,}0 \cdot 10^4$	3,8
$LiNbO_3$	$2{,}5 \cdot 10^3$	5,6

с рекордно малым поглощением акустических волн — сапфира, алюмомагниевой шпинели, танталата или ниобата лития, иттрий-алюминиевого граната (ИАГ). Оптически отполированные лицевые поверхности пластинки строго плоскопараллельны (с допустимой погрешностью несколько угловых секунд). Пьезоэлектрическая пленка обеспечивает электрическую связь всей резонаторной структуры с внешней цепью. По существу такие устройства являются высокодобротными акустическими аналогами резонаторов Фабри–Перо. Этот тип резонатора является многочастотным (эффективно могут возбуждаться до несколько сотен гармоник основной частоты структуры). Между плоскопараллельными поверхностями, ограничивающими резонатор, укладываются сотни акустических полуволн. С помощью пьезоэлектрической пленки резонатор может возбуждаться на гармониках, лежащих в широкой полосе частот. Толщина пьезоэлектрической пленки (и электродов) много меньше (в сотни раз), чем толщина пластинки-подложки. Колебательная энергия в резонаторе накапливается в основном в пластинке-подложке, и его добротность практически определяется акустическими потерями в материале подложки.

Подложки изготовляются из материалов с очень низкими коэффициентами поглощения акустических волн, поэтому данный тип СВЧ-резонатора на ОАВ обладает чрезвычайно большой добротностью. Типичные достигнутые значения добротности многочастотного резонатора представлены в табл. 2.1.

В электрической схеме резонатор может возбуждаться на одной из выбранных высших гармоник. Возможна небольшая перестройка частоты за счет изменения емкости, последовательно включенной в цепь, содержащую резонатор, что открывает пути для компенсации уходов частоты, точной подстройки и синхронизации частоты СВЧ-резонатора. Таким образом, перспективно использование многочастотных резонаторов в синтезаторах частоты СВЧ с электронным переключением частоты генерации и синхронизируемых малошумящих СВЧ-генераторов, работающих непосредственно на частотах дециметрового и сантиметрового диапазонов.

СВЧ-резонаторы с акустической изоляцией пьезоэлектрического преобразователя от подложки

Структура тонкопленочного СВЧ-резонатора на ОАВ с акустической изоляцией пьезоэлектрического преобразователя от подложки (solid mounted resonator, SMR) представлена на рис. 2.22 в. Она состоит из подложки (обычно кремниевой), на поверхности которой последовательно размещены многослойная брэгговская отражательная структура и пьезоэлектрический резонатор. Резонатор акустически нагружен на очень маленький акустический импеданс, что почти эквивалентно наличию у него свободной границы. В то же время толстая подложка обеспечивает механическую прочность структуры. Резонатор образует пьезоэлектрическая пленка (ZnO или AlN) с пленочными металлическими электродами. Брэгговская отражательная структура состоит из чередующихся тонкопленочных четвертьволновых слоев, выполненных из акустических материалов с большим относительным контрастом акустических импедансов. Многослойная брэгговская структура (на практике бывает достаточно 6–8 слоев, например SiO_2—AlN) практически полностью отражает акустические волны. Потеря за счет ухода энергии в подложку при этом много меньше потерь собственно в материале резонатора. Такие резонаторы работают на основной гармонике пьезоэлектрического преобразователя, лежащей непосредственно в СВЧ-диапазоне. Их можно изготовлять на полупроводниковой подложке и объединять с другими электронными компонентами, изготовленными на этой же подложке.

Как и в случае с мембранным резонатором, для получения высокой добротности необходимо подобрать пьезоэлектрические материалы с малыми акустическими потерями. Одним из таких материалов является ниобат лития. Было показано, что в этом случае за счет использования материала с малыми акустическими потерями можно достичь весьма высоких значений добротности, $Q = 5{,}2 \cdot 10^4$ и $Q = 1{,}7 \cdot 10^4$ соответственно на частоте основного резонанса (2,995 ГГц) и вблизи третьей гармоники этой частоты (9 ГГц). Однако четвертьволновая структура содержит большое число гетероэпитаксильных слоев, и изготовление такого резонатора связано со значительными технологическими трудностями.

Заключение

В начале данного раздела отмечалось, что прогресс в акустоэлектронике СВЧ связан с развитием пьезоэлектрической элсмснтной базы СВЧ-диапазона на объемных акустических волнах. Это обу-

словлено продвижением современных систем связи, радиолокации, навигации в область более высоких рабочих частот, 3–10 ГГц. Акустоэлектронные СВЧ-устройства на ОАВ имеют ряд потенциальных преимуществ перед аналогичными СВЧ-устройствами, основанными на других принципах. Для дальнейшего развития акустоэлектронной элементной базы на ОАВ и внедрения ее в практику необходимо продолжить поиски решений следующих фундаментальных проблем:

- разработка новых принципов создания высокодобротных тонкопленочных акустических резонаторов и фильтров СВЧ, развитие теории, описывающей их работу;
- поиск новых акустических материалов и структур, которые характеризуются малыми потерями при распространении акустических волн СВЧ, для резонаторов и фильтров;
- разработка физических принципов акустоэлектронных методов генерации акустических и электромагнитных колебаний СВЧ в пленках пьезоэлектрических полупроводников, в частности исследование акустоэлектронной нелинейности и нахождение условий генерации узких спектральных линий в резонаторах на основе тонких пленок полупроводников;
- развитие технологий выращивания пьезоэлектрических, диэлектрических и металлических пленок с заданными электрофизическими и акустическими свойствами;
- развитие и использование новых методик исследования физических свойств тонких слоев и пленок, создание методов контроля акустических параметров тонких слоев и пленок.

Литература

1. *Максимов Е. Г.* Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Современное состояние // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 10. С. 1033–1061.
2. *Садовский М. В.* Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках // Там же. 2001. Т. 171. № 5. С. 539–564.
3. *Аксенов В. Л.* Нейтронография купратных высокотемпературных сверхпроводников // Там же. 2002. Т. 172. № 6. С. 701–705.
4. *Пономарев Я. Г.* Туннельная и андреевская спектроскопия высокотемпературных сверхпроводников // Там же. 2002. Т. 172. № 6. С. 705–711.
5. *Копаев Ю. В.* Модели высокотемпературной сверхпроводимости // Там же. 2002. Т. 172. № 6. С. 712–715.
6. *Черноплеков Н. А.* Состояние работ по сильноточной прикладной сверхпроводимости // Там же. 2002. № 6. С. 716–722.

7. *Меркулов И. А.* Спиновые системы квантовых точек // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 12. С. 1455–1458.
8. *Ведяев А. В.* Использование поляризованного по спину тока в спинтронике // Там же. 2002. Т. 172. № 12. С. 1458–1461.
9. *Ивченко Е. Л.* Циркулярный фотогальванический эффект в наноструктурах // Там же. 2002. Т. 172. № 12. С. 1461–1465.
10. *Белявский В. И., Копаев Ю. В.* Обобщенный взгляд на природу высокотемпературной сверхпроводимости // Там же. 2004. Т. 174. № 4. С. 457–465.
11. *Мицен К. В., Иваненко О. М.* Фазовая диаграмма $La_{2-x}M_xCuO_4$ как ключ к пониманию природы ВТСП // Там же. 2004. Т. 174. № 5. С. 545–563.
12. *Елесин В. Ф., Капаев В. В., Копаев Ю. В.* Сосуществование ферромагнетизма и неоднородной сверхпроводимости // Там же. 2004. Т. 174. № 9. С. 1017–1022.
13. *Бараш Ю. С., Бобкова И. В., Копп Т.* Теория магнитных контактов между чистыми сверхпроводниками // Там же. 2004. Т. 174. № 9. С. 1022–1026.
14. *Максимов Е. Г.* Высокотемпературная сверхпроводимость сегодня // Там же. 2004. Т. 174. № 9. С. 1026–1027.
15. *Гинзбург В. Л.* Несколько замечаний об изучении сверхпроводимости // Там же. 2005. Т. 175. № 2. С. 187–190.
16. *Белявский В. И., Копаев Ю. В.* Первая международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» // Там же. 2005. Т. 175. № 2. С. 191–196.
17. *Елесин В. Ф.* Явления абсолютной отрицательной проводимости в неравновесных трехмерных полупроводниках // Там же. 2005. Т. 175. № 2. С. 197–2001.
18. *Гантмахер В. Ф., Зверев В. Н.* Магнитопримесные резонансы как индикатор инверсной функции распределения фотоэлектронов в полупроводниках // Там же. 2005. Т. 175. № 2. С. 201–205.
19. *Рыжий В. И.* Абсолютная отрицательная проводимость, индуцированная микроволновым излучением, и состояния с нулевым сопротивлением в двумерных электронных системах: история и современное состояние // Там же. 2005. Т. 175. № 2. С. 205–213.
20. *Дорожкин С. И.* Фотоотклик в магнетопроводимости высокосовершенных двумерных электронных систем на облучение электромагнитными волнами миллиметрового диапазона // Там же. 2005. Т. 175. № 2. С. 213–218.
21. *Тимофеев В. Б.* Коллективные экситонные явления в пространственно разделенных электрон-дырочных слоях в полупроводниках // Там же. 2005. Т. 175. № 3. С. 315–327.
22. *Захарченя Б. П., Коренев В. Л.* Интеграция магнетизма в полупроводниковую электронику // Там же. 2005. Т. 175. № 6. С. 629–635.
23. *Гуляев Ю. В.* Акустоэлектроника (исторический обзор) // Там же. 2005. Т. 175. № 8. С. 887–895.

24. *Алексеев С. Г., Гуляев Ю. В., Котелянский И. М., Мансфельд Г. Д.* Некоторые тенденции развития акустоэлектроники сверхвысоких частот // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 8. С. 895–899.

25. *Магарилл Л. И., Чаплик А. В., Энтин М. В.* Спектр и кинетика электронов в криволинейных наноструктурах // Там же. 2005. Т. 175. № 9. С. 995–1000.

26. *Романенко А. И., Окотруб А. В., Кузнецов В. Л., Котосонов А. С., Образцов А. Н.* Неоднородные электронные состояния в углеродных наноструктурах различной размерности и кривизны образующих их графеновых слоев // Там же. 2005. Т. 175. № 9. С. 1000–1004.

27. *Белов В. В., Доброхотов С. Ю., Маслов В. П., Тудоровский Т. Я.* Обобщенный адиабатический принцип для описания динамики электрона в искривленных наноструктурах // Там же. 2005. Т. 175. № 9. С. 1004–1010.

28. *Трунин М. Р.* Анизотропия проводимости и псевдощель в микроволновом отклике высокотемпературных сверхпроводников // Там же. 2005. Т. 175. № 10. С. 1017–1037.

Глава 3

Новые магнитные материалы

§ 1. Новые магнитные состояния в кристаллах

Одним из основных видов магнитных взаимодействий в кристаллах является обменное взаимодействие, которое обычно описывается гейзенберговским гамильтонианом вида

$$\widehat{H} = J\widehat{S}_1\widehat{S}_2, \tag{3.1}$$

где J – обменный интеграл, определяемый перекрытием электронных оболочек взаимодействующих ионов; $\widehat{S}_1$, $\widehat{S}_2$ – операторы спинов. Гамильтониан системы многих магнитных ионов записывается в виде суммы парных взаимодействий. В зависимости от знака J основное состояние системы должно обладать либо максимальным ($J < 0$), либо минимальным ($J > 0$) полным спином. В первом случае основным является ферромагнитное состояние типа $|\uparrow\uparrow \ldots\rangle$, которое может реализовываться в кристаллических структурах любой размерности и симметрии. Разнообразные магнитные свойства ферромагнетиков интенсивно изучались в течение всего прошлого века.

Менее тривиальный случай возникает при положительном знаке обменного интеграла. Прежде всего, классическое (нееловское) состояние вида $|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \ldots\rangle$, удовлетворяющее условию минимальности полного спина, оказывается несобственным и поэтому может рассматриваться только в качестве приближения. Тем не менее, отличие основного состояния трехмерных антиферромагнетиков от такого состояния (нулевые колебания параметров порядка) проявляется только в виде спиновой редукции, т. е. уменьшении упорядоченной компоненты спинов по сравнению с полным спином ионов, $\langle S\rangle/S < 1$. При понижении размерности системы влияние нулевых колебаний увеличивается и в случае одномерной спиновой цепочки приводит к полному разрушению дальнего магнитного порядка. Основное состояние спиновой цепочки является синглетным, причем среднее значение проекции спина на каждом узле равно нулю: $\langle S_i^z\rangle = 0$. В цепочке спинов $S = 1/2$ антиферромагнитные корреляции спадают по степенному закону, а спектр возбуждений не имеет

щели и вблизи $k = 0$ аналогичен спектру спиновых волн в обычном антиферромагнетике. Для цепочек спинов $S = 1$ спектр возбуждений отделен от синглетного основного состояния щелью обменной природы $\Delta \sim 0{,}4J$, а корреляции убывают экспоненциально. Благодаря наличию щели магнитные возбуждения вымерзают при низких температурах $T \ll \Delta$, обращая в нуль магнитную теплоемкость и восприимчивость.

Другое существенное отличие антиферромагнитных систем от ферромагнетиков проявляется в возможности геометрической фрустрации обменного взаимодействия, т. е. такого пространственного расположения магнитных ионов в кристалле, при котором невозможно одновременное антипараллельное упорядочение всех взаимодействующих спинов. Такой эффект может привести к формированию неколлинеарной спиновой структуры, приведенная энергия основного состояния которой выше, чем у коллинеарного магнетика (слабая фрустрация), а в некоторых случаях полностью препятствует образованию дальнего порядка (сильная фрустрация). В последнем случае образуется принципиально новое сильнокоррелированное спиновое состояние, разупорядоченное вплоть до температур $T \ll JS^2/k_B$, которое называется «коллективным парамагнетиком».

1.1. Индуцированный примесями магнитный порядок в спин-щелевом магнетике

Помимо квазиодномерных цепочек с целым спином, имеется ряд других спин-щелевых систем, таких как лестничные структуры, димерные системы, а также спиновые цепочки с альтернированным обменом. В последнем случае в результате нарушения трансляционной симметрии кристалла (удвоения периода решетки) обменный интеграл соседних ионов в цепочке попеременно принимает два значения: $J \pm \delta$. Альтернирование спиновых цепочек может быть обусловлено структурой кристалла, а может возникать спонтанно в результате спин-пайерлсовского перехода, происходящего вследствие выигрыша в обменной энергии за счет димеризации. При этом в спектре возбуждений цепочки спинов $S = 1/2$ появляется щель, величина которой определяется параметром альтернирования: $\Delta \cong \delta$. Появление спиновой щели (так же как и для цепочек $S = 1$) обусловливает конечность длины корреляции $\zeta \cong v\hbar/\Delta$. Такое состояние устойчиво по отношению к малым возмущениям за счет анизотропии и обменного взаимодействия между цепочками, однако может искусственно разрушаться путем допирования немагнитных примесей. При замещении магнитного иона немагнитным

происходит обрыв спиновой цепочки и локальное нарушение синглетного состояния. В результате вблизи атомов примеси образуются области антиферромагнитно скоррелированных ненулевых средних проекций спина, т. е. области локального антиферромагнитного порядка. Такие антиферромагнитные области предложено называть кластерами.

Указанные кластеры образованы спинами основной матрицы на фоне синглетного, т. е. немагнитного состояния. Число магнитных ионов в кластере составляет порядка ζ/a (a — межатомное расстояние), а модуль средней проекции спина достигает максимума вблизи конца цепочки и убывает при удалении в глубь цепочки. Кластер имеет ненулевые спин и магнитный момент. Помимо этого, возникновение кластеров приводит к необычному явлению — стимулированию дальнего антиферромагнитного порядка примесями, внедренными в спин-щелевую матрицу. Этот эффект был предсказан в 1991 г. и впоследствии обнаружен экспериментально в ряде работ, опубликованных в 1995–2002 гг. Возникновение магнитного порядка при введении немагнитных примесей объясняется тем, что крылья спиновых кластеров перекрываются, а кластеры в соседних цепочках коррелируются слабым межцепочечным взаимодействием. Параметр порядка оказывается при этом сильно неоднородным.

Удобным объектом для изучения стимулирования магнитного порядка примесями является неорганический спин-пайерлсовский магнетик $CuGeO_3$. Температура спин-пайерлсовского перехода в нем составляет $T_{SP} = 14{,}5$ K, величина спиновой щели при низкой температуре — $\Delta(0) \cong 25$ K. Спиновая щель открывается при температуре T_{SP}, а при температуре ниже 7 K приближается к максимальному значению $\Delta(0)$. Магнитные ионы Cu^{2+} ($S = 1/2$) можно замещать, например, немагнитными ионами Zn, Mg. Эти примеси занимают в решетке $CuGeO_3$ позиции ионов Cu^{2+}, причем предел растворимости превышает 6 %. Таким образом, при допировании можно вводить регулируемое число обрывов димеризованных цепочек. Вклады обрывов цепочек в восприимчивость и сигналы магнитного резонанса хорошо заметны на фоне синглетной и немагнитной матриц.

Фазовый переход в антиферромагнитное (упорядоченное) состояние сопровождается трансформацией спектра магнитного резонанса. Если принять во внимание, что сигнал парамагнитной фазы определяется свойствами изолированных магнитных ионов, а антиферромагнитной фазы — колебаниями параметра порядка, то по характеру изменения спектра можно определить температуру перехода и другие характеристики фазового превращения. При до-

статочно большой концентрации примеси (более 3 %) примесные ионы расположены недалеко друг от друга, на расстоянии порядка длины корреляции ζ. При таких концентрациях переход в антиферромагнитное состояние в $Cu_{(1-x)}Mg_xGeO_3$ оказывается в целом аналогичным фазовому переходу в обычных трехмерных антиферромагнетиках.

Особый интерес представляет случай малых концентраций, когда расстояние между примесными атомами в цепочках превосходит длину ζ и спиновые кластеры разделены остатками синглетной матрицы. На рис. 3.1 изображена эволюция спектра магнитного резонанса при переходе через точку Нееля в допированном спин-пайерлсовском магнетике – монокристалле $Cu_{(1-x)}Mg_xGeO_3$ с $x = 0{,}017$ (рабочая частота спектрометра $\nu = 36$ ГГц, $T_N = 2{,}25$ К). На вставке показано разложение резонансной линии при $T = 1{,}5$ К на два поглощения лоренцовой формы (штриховые линии).

При понижении температуры линия парамагнитного резонанса расщепляется на две. Первая компонента соответствует парамагнит-

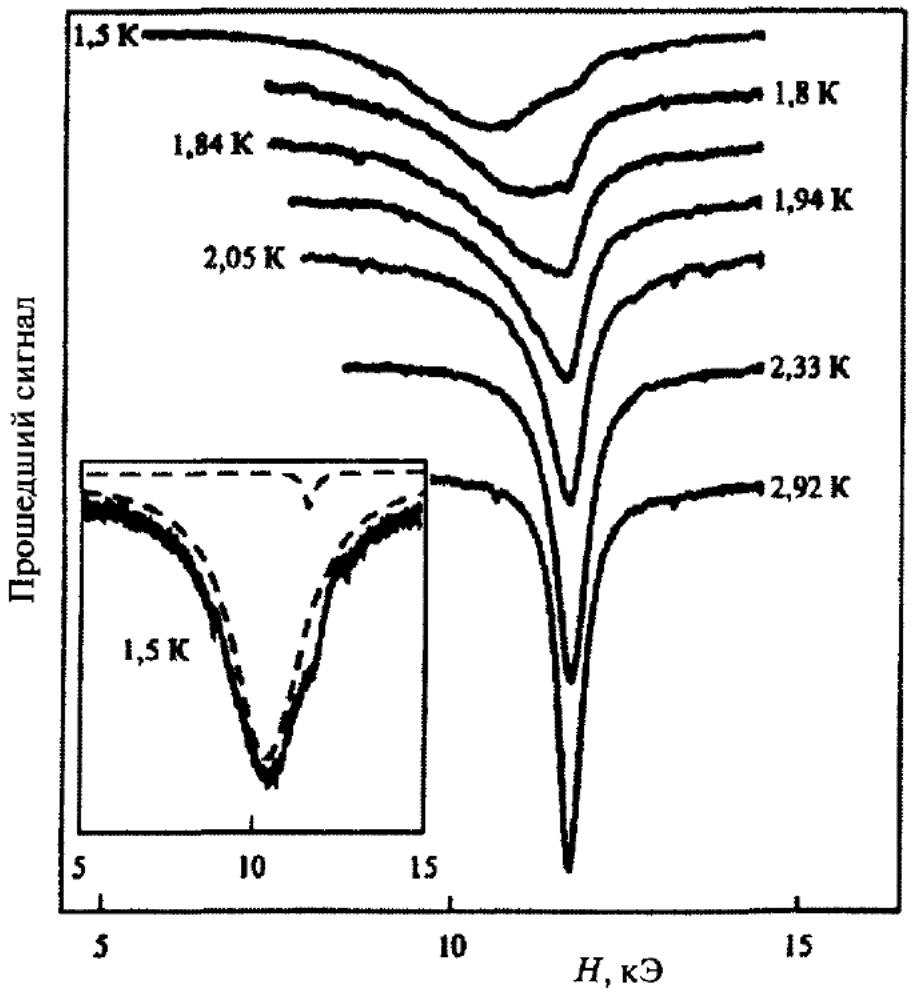


Рис. 3.1. Изменение формы линии магнитного резонанса монокристалла $Cu_{(1-x}Mg_xGeO_3$ в окрестности температуры Нееля

ному резонансу — значение резонансного поля не зависит от температуры и совпадает с резонансным полем парамагнитной фазы. Значение резонансного поля второй компоненты зависит от температуры, и частотно-полевая зависимость для нее соответствует спектру двухосного ферромагнетика. Существует широкая область температур, в которой одновременно наблюдаются две линии — антиферромагнитного и парамагнитного резонанса. Однородность распределения примесей по образцу и малый температурный интервал перехода (0,1 К) исключают возможность объяснения сосуществования двух линий магнитного резонанса за счет макроскопической неоднородности образца. Одновременное наличие двух резонансных мод не может быть описано в рамках рассмотрения одной фазы, поскольку антиферромагнитной фазе соответствуют колебания параметра порядка, исключающие парамагнитную моду резонанса, а парамагнитная фаза, тем более, не допускает расщепление линии. Существование двух резонансных мод может объясняться микроскопическим фазовым расслоением образца на парамагнитные и ферромагнитные области. В связи с этим рассмотрим спиновые кластеры, образующиеся вокруг примесных атомов, полагая, что когерентный антиферромагнитный порядок существует в области диаметром D, который может быть оценен из соотношения

$$k_B T \sim JS^2 \exp\left\{-\frac{2D}{\zeta}\right\}. \qquad (3.2)$$

На расстояниях, бóльших чем D, антиферромагнитные корреляции разрушаются тепловыми флуктуациями. В поперечных направлениях антиферромагнитные корреляции распространяются на расстояния, определяемые обменными интегралами в соответствующих направлениях.

Исходя из этого можно использовать упрощенную модель для описания магнитных свойств образца, согласно которой в окрестности каждого примесного центра существует антиферромагнитная область эллиптической формы. Длина эллипса вдоль цепочек оценивается с помощью выражения (3.2), а поперечный размер эллипса получается уменьшением этого значения в соответствии с отношением обменных интегралов.

При высокой температуре области локального антиферромагнитного порядка малы и не касаются друг друга, дальний порядок отсутствует, и кластеры дают вклад в восприимчивость и сигнал магнитного резонанса вследствие наличия у каждого кластера полного магнитного момента. Поэтому восприимчивость и частота магнитного резонанса имеют парамагнитный характер. При понижении

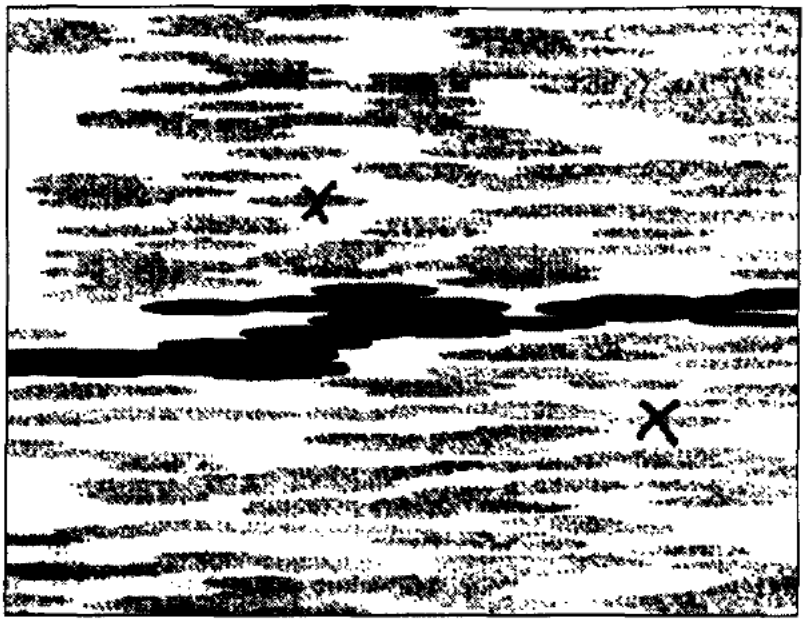


Рис. 3.2. Результат упрощенного моделирования структуры, индуцированной примесями упорядоченной фазы

температуры размер кластера увеличивается, некоторые из них начинают соприкасаться друг с другом, что приводит к возникновению более протяженных областей с когерентным антиферромагнитным порядком, включающих в себя несколько примесных атомов. Наконец возникает упорядоченная область, «протекающая» через весь образец. Возникновение этой области соответствует порогу протекания в задаче о перколяции взаимопроникающих сфер. Рис. 3.2 иллюстрирует возникновение структуры, индуцированной примесями упорядоченной фазы. На нем серым цветом отмечены области локального антиферромагнитного порядка, черным выделена область макроскопического упорядочения, белый цвет соответствует неупорядоченным областям. Крестиком отмечены два одиночных кластера.

При перколяционном значении D, а также значениях, близких к нему, в образце еще имеются одиночные кластеры (два из них помечены крестиком на рис. 3.2), изолированные от больших антиферромагнитных областей слабо возмущенной синглетной матрицей. Свободные спины этих кластеров дают сигналы парамагнитного резонанса так же, как и выше критической точки. Таким образом, при температуре ниже точки Нееля в образце имеются три типа областей:

1) области достаточно большого размера с локальным антиферромагнитным порядком, дающие резонансные сигналы АФМР;
2) области синглетной матрицы, не имеющие магнитного отклика;
3) одиночные кластеры, отделенные от антиферромагнитных областей синглетной матрицей.

1.2. Треугольные антиферромагнетики

Выше отмечалось, что антиферромагнитное обменное взаимодействие (в отличие от ферромагнитного) может оказаться фрустрированным вследствие особенностей кристаллической структуры. Наглядным примером такого эффекта являются антиферромагнитные структуры на плоской гексагональной решетке, так называемые треугольные антиферромагнетики. Магнитные моменты, находящиеся в вершинах правильных треугольников, не могут образовать обычную коллинеарную структуру. Минимум классической обменной энергии достигается при условии, что соседние спины ориентированы под углом 120° друг к другу. Такое состояние является двукратно вырожденным. Антиферромагнитное взаимодействие между плоскостями в реальных гексагональных кристаллах не нарушает эту структуру, упорядочивая спины в соседних плоскостях антипараллельно. Статические и динамические свойства таких систем существенно зависят от соотношения обменных взаимодействий магнитных ионов друг с другом внутри гексагональных плоскостей и между ними, но в обоих случаях значительно отличаются от свойств обычных двухподрешеточных антиферромагнетиков. Основные различия проявляются в тензорах магнитной восприимчивости, фазовых диаграммах (в особенности в магнитном поле), числе и полевых зависимостях мод магнитного резонанса.

Интенсивное экспериментальное и теоретическое исследование квазиодномерных треугольных антиферромагнетиков начато в конце 70-х – начале 80-х гг. прошлого века. Такие системы в основном реализуются на кристаллических структурах типа ABX_3 (A — щелочной металл, B — магнитный $3d$-ион, X — галоген), обычно обладающих пространственной групной симметрии $P6_3/mmc(D^4_{6h})$. Магнитные ионы расположены в узлах простой гексагональной решетки Браве, причем обменное взаимодействие между соседями вдоль оси шестого порядка оказывается в 10–100 раз больше взаимодействия в базисной плоскости. В упорядоченной фазе соседние спины вдоль цепочек направлены антипараллельно, а внутри гексагональных плоскостей — под углом примерно 120° друг к другу. В зависимости от знака магнитной анизотропии плоскости спинов могут лежать либо в базисной плоскости кристалла (легкоплоскостные антиферромагнетики $CsMnBr_3$, $KNiCl_3$ и другие), либо в плоскости, содержащей ось шестого порядка C_6 (легкоосные антиферромагнетики $CsNiCl_3$, $RbNiCl_3$, $CsMnI_3$). Магнитные свойства таких систем существенно различаются.

Что касается квазидвумерных систем, то первые экспериментальные результаты их исследований были опубликованы в 1996 г. и относятся к соединению $RbFe(MoO_4)_2$.

1.3. Сильнофрустрированные антиферромагнетики

В предыдущем разделе рассмотрен случай слабой фрустрации обменного взаимодействия, не препятствующей образованию неелевского состояния. Однако существуют кристаллические решетки (типа кагоме, граната и пирохлора), в которых обменное взаимодействие не может стабилизировать какое-либо упорядочение. С начала девяностых годов прошлого века изучено несколько таких систем, в том числе пирохлорный антиферромагнетик $Gd_2Ti_2O_7$. Магнитные ионы Gd^{3+} ($S = 7/2$, $L = 0$) в этом кристалле образуют гранецентрированную кубическую решетку Бравс, базисом которой является правильный тетраэдр. На рис. 3.3 дано схематическое изображение кристаллической структуры пирохлора в проекции на плоскость [111]. Серыми и белыми треугольниками обозначены тетраэдры с магнитными ионами в вершинах, выходящие из плоскости соответственно вниз и вверх; жирной линией обведен шестиугольник, образованный гранями соседних тетраэдров. Стрелками показа-

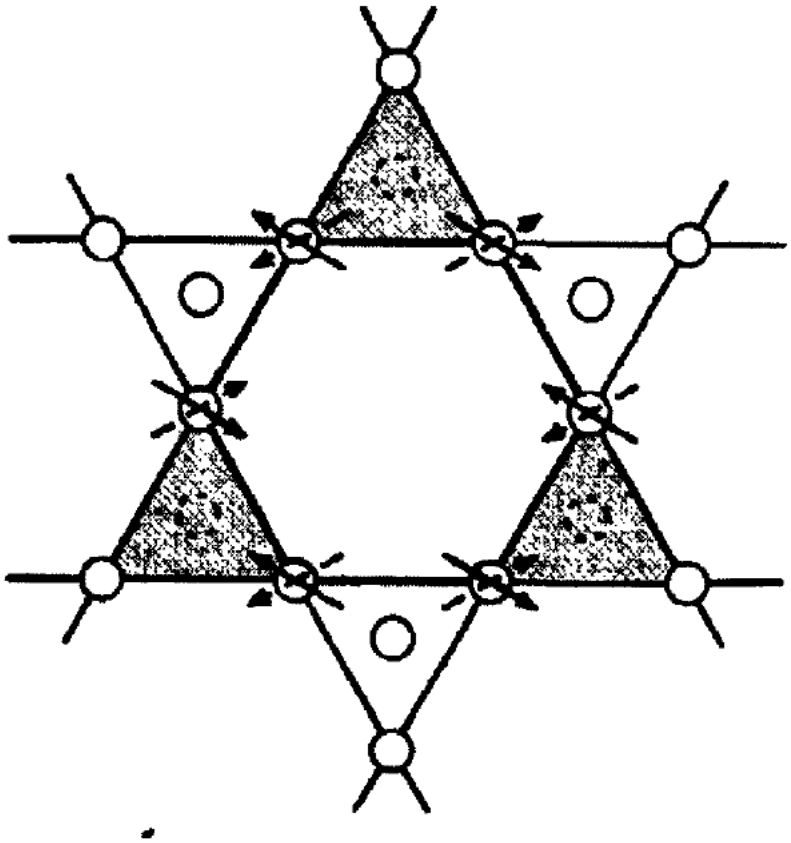


Рис. 3.3. Схематическое изображение кристаллической структуры пирохлора в проекции на плоскость [111]

но антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов на шестиугольнике.

Магнитное основное состояние такой структуры в приближении обмена между ближайшими соседями должно удовлетворять условию равенства нулю полного спина на каждом тетраэдре, однако таких классических состояний оказывается бесконечно много.

Флуктуации различных практически вырожденных по энергиям состояний приводят к тому, что спиновая система не упорядочивается вплоть до $T = 0$. Экспериментальные исследования теплоемкости и магнитной восприимчивости, а также нейтронные эксперименты показали, что $Gd_2Ti_2O_7$ действительно остается разупорядоченным в широком интервале температур ниже температуры Кюри–Вейсса $\theta_{CW} \cong 10$ К. Переход в упорядоченную фазу, предположительно обусловленный диполь-дипольным взаимодействием, происходит только при температуре $T_N \approx 1$ К.

Бесконечное вырождение основного состояния фрустрированного магнетика эквивалентно наличию в спектре его возбуждений макроскопического числа локальных мягких мод. Эти моды соответствуют вращательным степеням свободы групп спинов, находящихся в вершинах шестиугольников, образованных ребрами соседних тетраэдров в кагоме-плоскостях (см. рис. 3.3). Если спины по периметру шестиугольника упорядочены антипараллельно, то в отсутствие внешнего поля их поворот в спиновом пространстве на произвольный угол не изменяет полную обменную энергию системы.

Основное термодинамическое следствие существования мягких мод состоит в том, что значительная часть магнитной энтропии не вымерзает вплоть до температур, много меньших θ_{CW}. Такие моды сохраняются в системе вплоть до поля насыщения H_S (в $Gd_2Ti_2O_7$ $H_S \cong 70$ кЭ), после чего они приобретают щель зеемановской природы. Переход от невырожденного, полностью поляризованного состояния, существующего выше H_S, в бесконечно вырожденное состояние ниже H_S происходит посредством «конденсации» макроскопического числа локальных мод и сопровождается большим изменением энтропии в окрестностях критического поля. Данное свойство является предпосылкой существования в $Gd_2Ti_2O_7$ усиленного магнитокалорического эффекта. Его проявление было продемонстрировано в процессе изучения зависимости температуры образца $Gd_2Ti_2O_7$, находящегося в квазиадиабатических условиях, от магнитного поля при размагничивании (начиная с различных температур T_i). На всех полученных в описываемом здесь эксперименте зависимостях (кривых) $T_S(H)$, начинающихся от 10 К и ниже, наблюдает-

ся резкое падение температуры в области значений поля 120–60 кЭ (в отличие от равномерного охлаждения идеального парамагнетика по закону $T/H = \text{const}$), причем максимальное отношение начальной температуры к конечной T_i/T_f больше 10. Этот эксперимент наглядно демонстрирует принципиальную роль сильной обменной фрустрации в магнитном охлаждении $Gd_2Ti_2O_7$.

Для количественного описания полученных данных было выполнено моделирование методом Монте-Карло для классического антиферромагнетика в приближении ближайших соседей. Единственным параметром, необходимым для такого моделирования, является обменная константа J. Она может быть оценена по величинам поля насыщения и Кюри–Вейсса, которые для пирохлорного магнетика выражаются в приближении молекулярного поля следующим образом:

$$g\mu_B H_S = 8JS, \quad k_B\theta_{CW} = 2JS(S+1). \tag{3.3}$$

Оценка обменной константы из обоих выражений дает величину $J \cong 0{,}3$ К. Результаты моделирования этим значением параметра J находятся в прекрасном согласии с экспериментом. На этом основании была произведена оценка хладопроизводительности процесса с использованием зависимостей адиабатического размагничивания $T_S(H)$ и данных по теплоемкости $C(T)$ антиферромагнетика $Gd_2Ti_2O_7$ в сильном магнитном поле $H = 90$ кЭ, полученных на калориметре "Quantum Desidn" в диапазоне температур 1,5–20 К. Расчет производился с учетом того, что количество тепла, поглощаемого магнетиком при изотермическом размагничивании, задается простым соотношением

$$\Delta Q = T\Delta S. \tag{3.4}$$

На основании этого выражения было найдено, что хладопроизводительность ΔQ имеет максимум вблизи 4 К, достигая значения 30 Дж $\cdot$ моль$^{-1}$. Такое количество тепла соответствует теплоте испарения приблизительно одного моля жидкого ^{3}He при $T = 3$ К, что создает принципиальную возможность использования пирохлорного магнетика $Gd_2Ti_2O_7$ в криотехнике.

Заключение

Дано описание нескольких типов сильнокоррелированных диэлектрических спиновых систем с антиферромагнитным обменным взаимодействием, в которых, в отличие от обычных магнитных кристаллов, упорядочение спинов при низких температурах либо вовсе отсутствует, либо реализуется необычным образом. В неупорядоченных низкоразмерных структурах проявляются новые эффекты,

в частности индуцирование магнитного порядка немагнитными примесями. В критической точке, соответствующей возникновению этого нетривиального упорядочения, экспериментально обнаружено микроскопическое фазовое расслоение магнитных состояний диэлектрической матрицы.

Геометрическая фрустрация антиферромагнитного обменного взаимодействия на гексагональной кристаллической решетке может привести к возникновению экзотических неколлинеарных магнитных структур треугольного типа, обладающих своеобразными динамическими свойствами. В частности, в случае сильной фрустрации в магнетиках на пирохлорной решетке невозможность обычного упорядочения сопровождается полным разрушением дальнего порядка и образованием нового коллективного парамагнитного состояния типа спиновой жидкости, обладающего уникальной термодинамикой в магнитном поле. Открываются перспективы практического применения усиленного магнитокалорического эффекта в криотехнике.

§ 2. Гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках

Исследователями достаточно давно было замечено, что три класса кристаллических твердых тел: ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики, несмотря на разную природу происходящих в них структурных фазовых переходов, демонстрируют целый ряд сходных свойств. Среди них — возникновение доменов, аномалии физических свойств в окрестностях перехода, наличие гистерезиса. Имея это в виду, японский ученый Кетзиро Аизу в 1969 г. предложил вышеназванные тела объединить в один класс веществ с общим названием ферроики, что связано с наличием в их английском названии общей приставки «ферро». Мультиферроики — класс кристаллических твердых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического.

В данном разделе рассмотрены материалы, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением — сегнетомагнетики. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических (МЭ) эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным по-

лем. Все это позволяет говорить о сегнетомагнетиках как о возможных материалах для создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации.

Хотя первый сегнетомагнетик был синтезирован еще в 1961 г., долгое время исследования этого вида материала представляли чисто академический интерес, что связано со сравнительно небольшими величинами наблюдаемых магнитоэлектрических эффектов. Кроме того, они наблюдались при низких температурах. Так, для классического магнитоэлектрического материала Cr_2O_3 (хромит) величина магнитоэлектрического эффекта $\alpha = P/H$ составляет $3{,}7 \cdot 10^{-12}$ с $\cdot$ м$^{-1}$. На два порядка большие величины МЭ-эффектов наблюдались в материале $TbPO_4$ — $3 \cdot 10^{-10}$ с $\cdot$ м$^{-1}$. В принятой терминологии такие эффекты называют гигантскими. Однако магнитоэлектрический эффект в данном соединении существует лишь при температурах, меньших 2 К. Только в 2003 г. появились публикации с сообщением о получении материалов с гигантским магнитоэлектрическим эффектом при комнатных температурах.

Обнаружение гигантских МЭ-эффектов особенно интересно в свете бурного развития новой отрасли микроэлектроники — спиновой электроники, использующей транспортные свойства спинполяризованных электронов. Главная проблема спиновой электроники — преобразование информации в форме намагниченности в электрическое напряжение. В настоящее время эта задача решается с использованием гигантского магнитного сопротивления (ГМС). Гигантский магнитоэлектрический эффект представляет собой альтернативное решение данной проблемы. Представляют также интерес перспективы использования магнитоэлектрических материалов в устройствах магнитной памяти. При повышении плотности записи информации существенным ограничивающим фактором является магнитодипольное взаимодействие. В связи с этим применение магнитоэлектриков, большинство из которых относятся к антиферромагнетикам, имеет большие перспективы. В качестве битов информации в таких материалах могут выступать магнитоэлектрические домены.

Для использования сегнетомагнетиков в практических целях желательно одновременное выполнение следующих требований:

1) высокие значения (выше комнатных) температур электрического и магнитного переходов;
2) большое значение МЭ-эффекта;
3) малая электропроводность при комнатных температурах.

Среди различных сегнетомагнитных материалов один из самых привлекательных — феррит висмута $BiFeO_3$. Интерес к нему имеет как фундаментальный научный, так и практический аспект. Феррит висмута, благодаря своей относительно простой химической и кристаллической структуре, интересен как модельный объект для исследования из первых принципов (ab initio). Кроме того, феррит висмута представляет практический интерес как основа для создания магнитоэлектрических материалов, что в значительной мере связано с рекордно высокими температурами электрического ($T_C = 1083$ K) и магнитного ($T_N = 643$ K) упорядочений.

Кристаллическая структура феррита висмута характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой с параметрами (в гексагональной установке) $a_{hex} = 5{,}58$, $c_{hex} = 13{,}9$. Нейтронографические исследования, результаты которых были опубликованы в 1962 г., показали, что в феррите висмута существует антиферромагнитное упорядочение G-типа, при котором каждый атома окружен шестью атомами с противоположной ориентацией спина. Более точные измерения, проведенные на времяпролетном нейтронном дифрактометре и опубликованные в 1982 г., выявили наличие более сложной пространственно-модулированной структуры с большим периодом $\lambda = 620 \pm 20$ Å, несоизмеримым с периодом кристаллической решетки. Магнитные моменты ионов железа, сохраняя локально взаимную антиферромагнитную ориентацию G-типа, поворачиваются вдоль направления распространения модулированной волны в плоскости, перпендикулярной гексагональной базисной плоскости.

Феррит висмута принадлежит к пространственной группе $R3c$. Однако при анализе его магнитоэлектрических свойств удобно рассматривать спонтанную поляризацию в первом приближении теории возмущений. При этом в качестве нулевого приближения используется прагруппа с центром симметрии $R3\bar{c}$. Пространственная группа $R3\bar{c}$ насчитывает 8 неприводимых представлений: четыре одномерных (Γ_1, Γ_2, Γ_5, Γ_6) и четыре двумерных (Γ_3, Γ_4, Γ_7, Γ_8). Порождающими элементами симметрии группы $R3\bar{c}$ являются тождественное преобразование E^+, пространственная инверсия I^+, ось симметрии третьего порядка $3z^+$, ось симметрии второго порядка $2x^+$. Знак «+» в верхнем индексе оператора симметрии означает, что при преобразовании симметрии магнитная подрешетка переходит сама в себя, знак «−» означает, что подрешетка переходит в подрешетку с противоположным направлением спина. Эти особенности операторов симметрии никак не сказываются на правилах преобразования электрических и магнитных полей, но влияют на правила

преобразования вектора антиферромагнетизма $\vec{L}$, определяемого как разность векторов намагниченности подрешеток:

$$\vec{L} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2. \tag{3.5}$$

Анализ свойств сегнетомагнетика основан на рассмотрении поведения компонент векторов электрического поля $\vec{E}$, магнитного поля $\vec{H}$, электрической поляризации $\vec{P}$, намагниченности $\vec{M}$ и вектора анти-ферромагнетизма $\vec{L}$ в процессе преобразования симметрии. На этом основании можно показать, что симметрия кристалла разрешает существование в феррите висмута линейного МЭ-эффекта и спонтанной намагниченности. Однако при обычных условиях эти эффекты не наблюдаются, что связано с существованием пространственно-модулированной спиновой структуры. Имеется в виду тот факт, что в соответствии с теорией изменение вектора антиферромагнетизма в пространстве имеет периодический характер и представляет собой циклоиду. Поэтому усредненные по объему образца значения тензора магнитоэлектрического эффекта и намагниченности равны нулю.

2.1. Фазовый переход, индуцированный магнитным полем

Поскольку наличие циклоиды приводит к тому, что в среднем по объему магнитоэлектрический эффект и спонтанная поляризация равны нулю, необходимым условием возникновения этих эффектов является разрушение пространственно-модулированной структуры. Одним из способов подавления модулированной структуры может быть приложение сильного магнитного поля. Расчеты показывают, что при значениях приложенного поля, бóльших некоторого критического, существование пространственно-модулированной структуры может стать энергетически невыгодным по сравнению с однородным состоянием. Теоретические оценки величины критического поля H_c, при котором происходит фазовый переход в однородное состояние, показали, что $H_c \sim 200$ кЭ. Первоначально разрушение пространственно-модулированной структуры в феррите висмута и появление линейного магнитоэлектрического эффекта было подтверждено экспериментально путем измерения зависимости поляризации от магнитного поля в импульсных полях. При этом значение критического поля составляло действительно ~ 200 кЭ. Впоследствии при наблюдении электронного парамагнитного резонанса в феррите висмута в постоянном магнитном поле было уточнено значение поля перехода; оно оказалось равным 180 кЭ.

2.2. Материалы на основе феррита висмута и гигантский магнитоэлектрический эффект

Помимо приложения сильных магнитных полей существуют и другие способы подавления пространственно-модулированной структуры. Один из них — замещение ионов висмута редкоземельными ионами. Соединения с формулой $RFeO_3$ (редкоземельные ортоферриты) также имеют перовскитовую структуру, но орторомбически искаженную. Введение редкоземельных примесей в феррит висмута может увеличить константу анизотропии настолько, что существование пространственно-модулированной структуры станет энергетически невыгодно. К настоящему времени опубликованы результаты измерения МЭ-эффекта в соединениях феррита висмута $Bi_{1-x}R_xFeO_3$, в которых ионы висмута замещались редкоземельными ионами лантана, гадолиния и диспрозия с достаточно высоким содержанием редкоземельных примесей ($x = 0{,}45$ и $0{,}55$). Наибольшие значения линейного магнитоэлектрического эффекта наблюдались на соединениях диспрозия при температуре жидкого гелия (4,2 К). При повышении температуры линейный магнитоэлектрический эффект уменьшается и при температуре жидкого азота наблюдается только для соединений диспрозия. Еще одной интересной особенностью твердых растворов феррита висмута является наличие эффекта переключения поляризации в малых полях с характерным гистерезисом типа «бабочка». Измерения поляризации в высоких полях для феррита висмута с меньшим содержанием ионов лантана ($x < 0{,}3$) показали, что при таких концентрациях примеси пространственно-модулированная структура сохраняется, но наличие лантановых добавок приводит к уменьшению поля перехода из пространственно-модулированного в однородное состояние. Однако сравнительно небольшие величины наблюдаемых эффектов и потеря магнитоэлектрических и диэлектрических свойств при комнатных температурах пока не позволяют говорить о практическом использовании данного вида материала.

Получены обнадеживающие результаты в тонких пленках $BiFeO_3$, где наблюдался гигантский магнитоэлектрический эффект. Предполагается, что разрушение пространственно-модулированной структуры в них происходит вследствие эпитаксильных напряжений, которые через магнитострикционный или пьезоэлектрический механизмы могут создавать критические для фазовых переходов напряженности магнитного и электрического полей. Помимо больших значений магнитоэлектрического эффекта в тонких пленках наблюдались аномально высокие значения поляризации (0,6 Кл $\cdot$ м$^{-2}$), на поря-

док превышающие значения поляризации для объемных образцов (0,061 Кл $\cdot$ м$^{-2}$). Большие значения МЭ-эффектов могут быть получены в композитных материалах, т. е. в структурах, состоящих из чередующихся магнитострикционных и пьезоэлектрических слоев. Такой составной материал ведет себя как эффективная магнитоэлектрическая среда, в которой МЭ-взаимодействие осуществляется через механическую подсистему.

§ 3. Физические свойства манганитов

Особое внимание к манганитам связано с возможностью образования в них разного типа неоднородных зарядовых и спиновых состояний, таких как решеточные и магнитные поляроны, капельные и страйповые структуры и т. п. Аналогичные явления характерны для многих сильнокоррелированных систем с преобладанием потенциальной энергии взаимодействия электронов над их кинетической энергией. В частности, они широко обсуждаются в ВТСП-материалах. Здесь уместно отметить, что одним из первых наиболее ярких примеров такого рода неоднородных состояний являются ферромагнитные капли (ферроны) в антиферромагнитной матрице при слабом легировании. В последние годы широко обсуждается связь фазового расслоения с природой колоссального магнитосопротивления в манганитах.

Обычно фазовое расслоение исследуется в области малых концентраций и низких температур вблизи перехода между антиферромагнитным и ферромагнитным состояниями. Однако имеются указания на то, что даже в области оптимальных концентраций и низких температур (в ферромагнитной фазе) состояние манганитов также неоднородно. При высоких температурах и оптимальных концентрациях экспериментальные данные вновь свидетельствуют о наличии заметных ферромагнитных корреляций малого радиуса (температурных ферронов) в парамагнитной фазе. Ниже рассматриваются экспериментальные и теоретические результаты, полученные в процессе изучения специфики фазовых расслоений в манганитах, а также особенности их транспортных свойств.

3.1. Теоретическая модель

Для объяснения корреляций между транспортными и магнитными свойствами в манганитах Зинер предложил в 1951 г. модель двойного обмена. В этой модели предполагается, что электрон проводимости движется в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ по ионам Mn^{4+} и сильно взаи-

модействует (ферромагнитным образом) с локальными моментами ионов марганца. Поскольку спин электрона проводимости должен быть направлен параллельно локальному спину, то в классической картине такой электрон не может двигаться в антиферромагнитном окружении. Андерсен и Хасегава решили в 1955 г. задачу об амплитуде перескока электрона с атома на атом. Они получили выражение, согласно которому амплитуда перескока имеет вид

$$l_{eff} = l \cos\left(\frac{\chi}{2}\right), \tag{3.6}$$

где l — затравочная амплитуда перескока, а χ — угол между локальными моментами атомов. Таким образом, электрон проводимости стремится ферромагнитно упорядочить ближайшие локальные спины. Это приводит к конкуренции антиферромагнетизма локальных спинов (обусловленного механизмом суперобмена) и ферромагнетизма локальных спинов через электрон проводимости (механизм двойного обмена). В 1960 г. де Жен предположил, что эта конкуренция приводит к однородному подкошенному состоянию: угол между локальными спинами подрешеток постоянный во всем образце и меняется монотонно от π (коллинеарный антиферромагнетик) до 0 (коллинеарный ферромагнетик) с увеличением концентрации носителей заряда.

Несколько авторов в 70-х гг. прошлого века независимо предположили существование автолокализованного состояния электрона в антиферромагнитной матрице, которое получило название «магнитный полярон» или «феррон». Электрону в антиферромагнитном окружении часто выгодно образовать вокруг себя ферромагнитную область и автолокализоваться в ней, что приводит к мелкомасштабному расслоению на ферро- и антиферромагнитную фазы. При этом оказалось, что модель двойного обмена в случае малых концентраций носителей заряда неустойчива по отношению к фазовому расслоению и что энергия ферронного состояния ниже, чем энергия однородного подкошенного состояния. Кроме того, возникает вопрос об устойчивости поляронного состояния при учете квантовых флуктуаций локальных спинов. Эти трудности теории были решены Нагаевым (1996 г.), который развил подход, учитывающий флуктуации локальных спинов, согласно которому локальный спин и спин электрона проводимости на занятом этим электроном узле образуют состояние с полным спином $S + 1/2$, но с двумя возможными значениями проекции спина $S \pm 1/2$. Таким образом, существуют две эффективные зоны, соответствующие двум различным проекциям

полного спина:

$$l_{\pm}(\chi) = \frac{l}{2S+1}\left(\sqrt{2S+1+S^2\cos^2\frac{\chi}{2}} \pm S\cos\frac{\chi}{2}\right). \qquad (3.7)$$

Квантовая амплитуда перескока значительно отличается от классической амплитуды перескока де Жена, Андерсона, Хасегавы, которая задается выражением (3.6). В отличие от классического описания, в квантовом случае электрон может двигаться по антиферромагнитной матрице, образуя состояние с $S^z_{tot} = S + 1/2$ на одном узле и состояние с $S^z_{tot} = S - 1/2$ на соседнем:

$$\left|S^z_{tot} = S + \frac{1}{2}\right\rangle \to \left|S^z_{tot} = S - \frac{1}{2}\right\rangle \to \left|S^z_{tot} = S + \frac{1}{2}\right\rangle \ldots . \qquad (3.8)$$

Таким образом, в случае движения одного электрона по антиферромагнитной матрице ширины двух зон с $S^z_{tot} = S \pm 1/2$ равны: $l_+ = l_- = l/\sqrt{2S+1}$, а в случае движения по ферромагнитной матрице ширина одной зоны в $1/(2S+1)$ раз меньше другой: $l_+ = l$, $l_- = l/(2S+1)$. В качестве конкретного значения амплитуды перескока здесь можно привести величину $\approx 0{,}3$ эВ, соответствующую сильному электрон-решеточному взаимодействию, которое сильно сужает ширину зоны проводимости $W = 2zl_{eff}$.

3.2. Ферронное состояние

Как отмечалось выше, в случае классической амплитуды перескока $l\cos(\chi/2)$ электрон может перейти в автолокализованное состояние и образовать ферромагнитную каплю в антиферромагнитной матрице. В простейшем случае можно считать, что граница между ферромагнитной и антиферромагнитной областями резкая, без переходной неоднородной области. В этом случае энергия ферронного состояния равна

$$E_{pol} = -lx\left(z - \frac{\pi^2 d^2}{R^2}\right) + \frac{1}{2}zJ_{ff}S^2 + \frac{4\pi}{3}x\left(\frac{R}{d}\right)^3 - \\ - \frac{1}{2}zJ_{ff}S^2\left[1 - \frac{4\pi}{3}x\left(\frac{R}{d}\right)^3\right], \qquad (3.9)$$

где R — радиус феррона, d — период решетки, J_{ff} — константа антиферромагнитного взаимодействия двух соседних локальных спинов, величина которой составляет примерно 0,001 эВ в случае слабого взаимодействия. Первое слагаемое в выражении (3.9) описывает выигрыш в кинетической энергии вследствие образования ферромагнитной области. Второе слагаемое соответствует проигрышу в гейзенберговой энергии антиферромагнитного взаимодействия локальных спинов в ферроне. Последнее слагаемое отвечает выигрышу

в энергии антиферромагнитного взаимодействия вне феррона. Радиус феррона получается из условия минимизации энергии $dE/dR = 0$. В результате получаются следующие соотношения для энергии и радиуса феррона:

$$E_{pol} = -zxl + \frac{5}{3}\pi^2 xl\left(\frac{2zJ_{ff}S^2}{\pi l}\right)^{2/5} - \frac{1}{2}zJ_{ff}S^2, \tag{3.10}$$

$$R_{pol} = d\left(\frac{\pi l}{2zJ_{ff}S^2}\right)^{1/5}. \tag{3.11}$$

Обратимся к случаю квантовой амплитуды перескока, чему соответствует соотношение (3.8). Так как амплитуда перескока в антиферромагнитной области $l \neq 0$ и электрон проводимости может двигаться по антиферромагнитной матрице с эффективной массой $m^* \sim \sqrt{2S+1}$, то в этом случае представляет интерес исследовать на устойчивость ферронное состояние. Для простоты можно рассмотреть континуальный предел, т. е. полагая радиус феррона много большим периода решетки d (для простоты можно также далее положить d=1). В этом случае выражение для полной энергии принимает вид

$$E = -\int [z|\psi|^2 + \psi^*\Delta\psi]l(\chi)\,dV + zJ_{ff}S^2\int \cos^2\frac{\chi}{2}\,dV, \tag{3.12}$$

где

$$l(\chi) = \frac{l}{2S+1}\left(\sqrt{2S+1+S^2\cos^2\frac{\chi}{2}} + S\cos\frac{\chi}{2}\right).$$

Поскольку волновая функция электрона должна быть нормированной на единицу, т. е.

$$\int |\psi|^2\,dV = 1,$$

следует минимизировать по параметрам χ и ψ функционал вида

$$F = E(\psi,\chi) - l\beta\int |\psi|^2\,dV,$$

где β — множитель Лагранжа. Соответствующие уравнения Эйлера–Лагранжа принимают вид

$$[2z\psi + \Delta\psi]l(\chi) + \Delta[l(\chi)\psi] - 2\beta l\psi = 0, \tag{3.13}$$

$$\left[(z|\psi|^2 + \psi^*\Delta\psi)\frac{\partial l(\chi)}{\partial\cos(\chi/2)} - 2zJ_{ff}S^2\cos\frac{\chi}{2}\right]\sin\frac{\chi}{2} = 0. \tag{3.14}$$

Для решения этой системы принято использовать следующую итерационную процедуру:

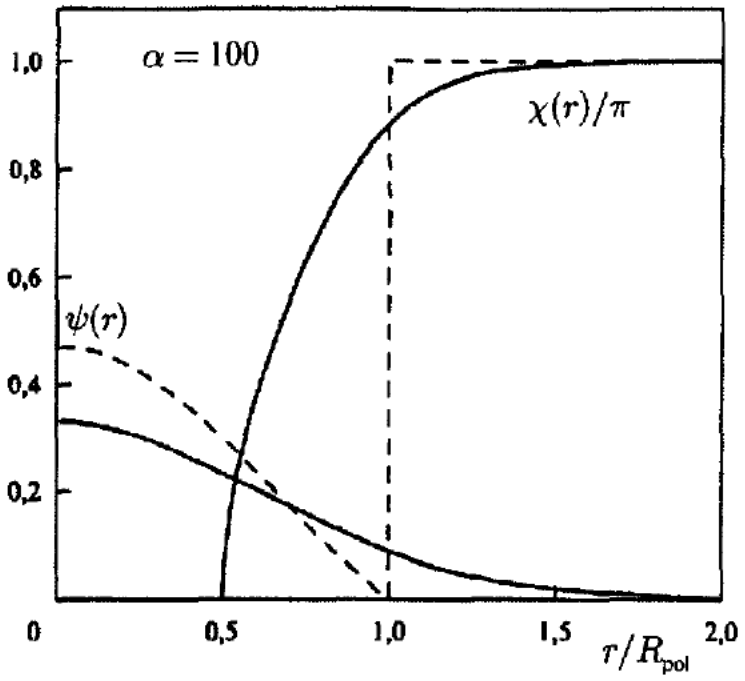


Рис. 3.4. Волновая функция электрона $\psi(\vec{r})$ и угол подкоса $\chi(\vec{r})$ в квантовом (сплошные линии) и классическом (штриховые линии) случаях

а) выбирается затравочная функция для угла подкоса $\chi(\vec{r})$;

б) решается первое дифференциальное уравнение (3.13), чтобы получить волновую функцию электрона $\psi(\vec{r})$;

в) найденное значение волновой функции используется для решения второго алгебраического уравнения (3.14), чтобы определить функцию угла подкоса $\chi(\vec{r})$;

г) возвращаются к шагу а) до тех пор, пока не будет достигнута приемлемая точность.

Функции $\psi(\vec{r})$ и $\chi(\vec{r})$, полученные численным решением, приведены на рис. 3.4. Из этого рисунка следует, что феррон представляет собой хорошо локализованный объект, а переходная область от ферромагнитной ($\chi = 0$) к антиферромагнитной фазе ($\chi = \pi$) является довольно узкой. Однако ферронное состояние может исчезнуть при относительно малых значениях параметра $\alpha = l/J_{ff}S^2 \leqslant \alpha_c \approx 75$. Действительно, как можно увидеть из рис. 3.5, существует переход порогового типа от ферронного состояния к однородному антиферромагнитному состоянию при $\alpha < \alpha_c$. Здесь следует отметить, что для более точного вычисления значения α_c необходимо решать вариационную задачу, поскольку при малых значениях параметра α радиус феррона становится сравнимым с периодом решетки и, соответственно, континуальное приближение (3.12) не является корректным.

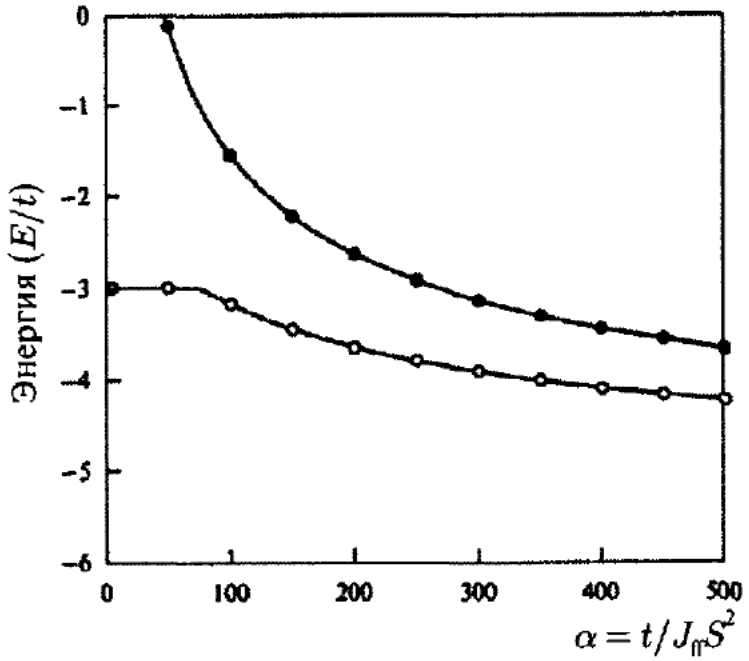


Рис. 3.5. Энергия основного состояния феррона в квантовом (о) и классическом (•) случаях для локального спина $S = 3/2$

3.3. Транспортные свойства

Особенности физических свойств манганитов во многом определяются их транспортными свойствами. Здесь будут рассмотрены основные моменты теории, позволяющей описывать движение электронов проводимости в манганитах.

Рассмотрим систему, состоящую их N носителей, помещенных в антиферромагнитную матрицу объемом V_s. В основном состоянии носители образуют автолокализованные ферронные состояния радиуса R. Предполагается, что число ферронов равно числу носителей тока в образце. При этом под воздействием внешнего поля носители могут туннелировать с феррона на феррон, создавая пустые и двукратно заполненные ферроны.

Чтобы создать двукратно заполненный феррон, системе необходимо преодолеть энергетический барьер V порядка величины кулоновского отталкивания между носителями. Если принять, что радиус феррона равен примерно 10–20 Å, а диэлектрическая проницаемость $\varepsilon \approx 10$–20, то для кулоновского отталкивания получается величина $V = e^2/\varepsilon R \approx 0{,}1 - 0{,}02$ эВ. В данном приближении предполагается, что температура достаточно низка, т. е. тепловая энергия мала по сравнению с величиной кулоновского барьера. Таким образом, можно пренебречь вероятностью образования феррона, содержащего более двух носителей.

Носители в двукратно заполненном ферроне могут образовывать состояния с полным спином, равным 0 или 1. В последнем случае в силу принципа Паули носители занимают основной и первый возбужденный уровни в ферроне. При этом можно показать, что расстояние между этими уровнями в ферроне превышает энергию кулоновского отталкивания V, поэтому в таком приближении правомерно рассматривать только такие двукратно заполненные феррон-ные состояния, в которых спины электронов антипараллельны.

В рамках рассматриваемой здесь модели перенос заряда, что и характеризует транспортные свойства манганитов, может осуществляться одним из следующих способов:

1. В начальном состоянии есть два феррона, каждый из которых содержит по одному электрону. Затем электрон туннелирует с одного феррона на другой, и в конечном счете имеется один пустой и один двукратно заполненный феррон.
2. Электрон переходит с двукратно заполненного феррона на пустой феррон. В конечном состоянии возникают два однократно заполненных феррона.
3. Электрон переходит с двукратно заполненного феррона на однократно заполненный феррон.
4. Электрон переходит с однократно заполненного феррона на пустой феррон.

Каждый из перечисленных процессов определяется соответствующей вероятностью туннелирования. Далее, чтобы рассчитать проводимость, необходимо просуммировать вклады в ток от каждого из возможных туннельных процессов.

На основании вышеизложенного можно получить выражение, которое позволяет аналитически рассчитать различные вклады в магнитосопротивление манганита, а также прогнозировать характер изменения этого сопротивления в зависимости от величины внешнего магнитного поля и температуры образца. В частности, в больших полях (10–20 Тл и выше) магнитосопротивление растет (при варьировании температуры образца) экспоненциально.

3.4. Фазовое расслоение в легированных манганитах

Исследования, выполненные в течение последних примерно десяти лет, позволили заключить, что важную роль в физике манганитов играют неоднородности, проявляющиеся, в частности, в виде зарядового упорядочения катионов марганца, структурных и магнитных поляронов или как фазовое расслоение. Решающую роль

в установлении в установлении структуры манганитов играют методы нейтронографии. С середины 90-х гг. прошлого века и по настоящее время выполнено большое количество нейтронографических работ, позволивших установить в легированных манганитах фазовое расслоение как на микроскопических (порядка 10 Å), так и на мезоскопических (порядка 1000 Å) масштабах длины. В частности, с помощью неупругого рассеяния нейтронов изучались магнитные корреляции и длинноволновая спиновая динамика в составах $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, $0 \leqslant x \leqslant 1/2$. При значении $x = 1/3$, соответствующем максимуму магнетосопротивления, и температуре выше 200 К (температура перехода из ферромагнитной фазы в парамагнитную $T_C = 250$ К) наблюдалось развитие критических спиновых флуктуаций, размер которых вплоть до T_C оценивался примерно в 12 Å. Обнаружено сосуществование ферромагнитного и антиферромагнитного состояний для образца $La_{0,53}Ca_{0,47}MnO_3$ при $T = 0,93T_C$. При этом в области антиферромагнитного состояния при малом уровне допирования ($x = 0,05$ и $0,08$) также были обнаружены магнитные кластеры, или магнитные поляроны, с характерными размерами порядка 10 Å.

В серии работ, выполненных в 1998–2002 гг., детально исследованы соединения с общей формулой $(La_{1-y}Pr_y)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, являющиеся типичными представителями трехмерных перовскитных манганитов. Указанные соединения интересными оказались, в частности, потому, что изменение y от 0 до 1, приводящее к уменьшению среднего радиуса А-катиона (r_A) всего на $\sim 0,03$ Å, оказывается достаточным для радикального изменения типа магнитной структуры и транспортных свойств: соединение $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ является ферромагнитным металлом ниже 250 К, а соединение $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ — диэлектриком со сложной магнитной структурой, возникающей ниже 150 К. Кроме того, в составах $(La_{1-y}Pr_y)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ в 1998 г. был открыт колоссальный изотопический эффект, проявляющийся в том, что при замене изотопа ^{16}O на ^{18}O металлическое состояние меняется на диэлектрическое.

Наиболее подробно был изучен состав $(La_{0,25}Pr_{0,75})_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ с изотопами ^{16}O и ^{18}O. Анализ трансформации нейтронограмм в процессе варьирования температуры показал, что в образце с ^{18}O при $T \leqslant 145$ К происходит антиферромагнитное упорядочение. Для образца с ^{16}O при той же температуре возникает антиферромагнитная (АФМ) структура, однако дальнейшее понижение температуры приводит к возникновению ФМ-структуры. Очевидной интерпрета-

цией этого факта явилось предположение о фазовом расслоении, т. е. возникновение областей с ФМ-упорядочением и постепенным заполнением ими почти всего объема образца (при $T \leqslant 50$ К около 85 % объема образца упорядоченно ферромагнитно). Прецизионный структурный анализ показал, что кристаллографические параметры образцов с изотопами ^{16}O и ^{18}O (параметры элементарной ячейки, межатомные расстояния и валентные углы) совпадают с высокой точностью во всем интервале температур выше точки перехода образца с ^{16}O в ФМ-фазу. Структурная идентичность образцов при $T > T_{ФМ}$ и малость структурных изменений при переходе образца с ^{16}O в металлическое состояние позволили утверждать, что структурные эффекты не являются причиной их принципиально разного поведения при низкой температуре.

Для получения более детальной информации о природе упорядоченности в соединениях $(La_{1-y}Pr_y)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ были выполнены эксперименты по изучению влияния внешнего магнитного поля на их магнитную структуру. На рис. 3.6 приведены магнитные фазовые диаграммы для составов с ^{16}O и ^{18}O. Видно, что обе диаграммы качественно одинаковы. Между однородным ферромагнитным-металлическим (ФМ–М) и антиферромагнитным-диэлектрическим (АФМ–Д) состояниями находится двухфазная область. Состояние при высокой температуре – парамагнитно-диэлектрическое (ПМ–Д). Температура АФМ-перехода слабо зависит от концентрации Pr, а ТФМ линейно уменьшается с увеличением y. Но есть и отличия: диаграмма с изотопом ^{18}O смещена к бо́льшим $\langle r_A \rangle$ по сравнению с диаграммой с изотопом ^{16}O, т. е. в сторону меньших y, двухфазная область существенно уже по y, АФМ-структура всегда коллинеарна, т. е. ФМ-компонента отсутствует, и, соответственно, ниже $T_{АФМ}$ нет дополнительной линии перехода. Наконец, наклон функции $T_{ФМ}(y)$ заметно другой (в составах с ^{16}O температура уменьшается с ростом y медленнее). Видно также, что АФМ-порядок появляется, только если $T_{АФМ} > T_{ФМ}$.

Для теоретической интерпретации наблюдаемого фазового расслоения в $(La_{1-y}Pr_y)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ важен вопрос о характерном размере возникающих неоднородностей. Анализ ширины дифракционных пиков позволил дать его нижнюю оценку как ~ 1500 Å. Столь большие размеры проводящих и диэлектрических областей требуют поиска механизмов стабилизации двухфазного состояния, не связанных с разделением зарядов. Один из возможных механизмов – исходная химическая неоднородность изучаемых составов

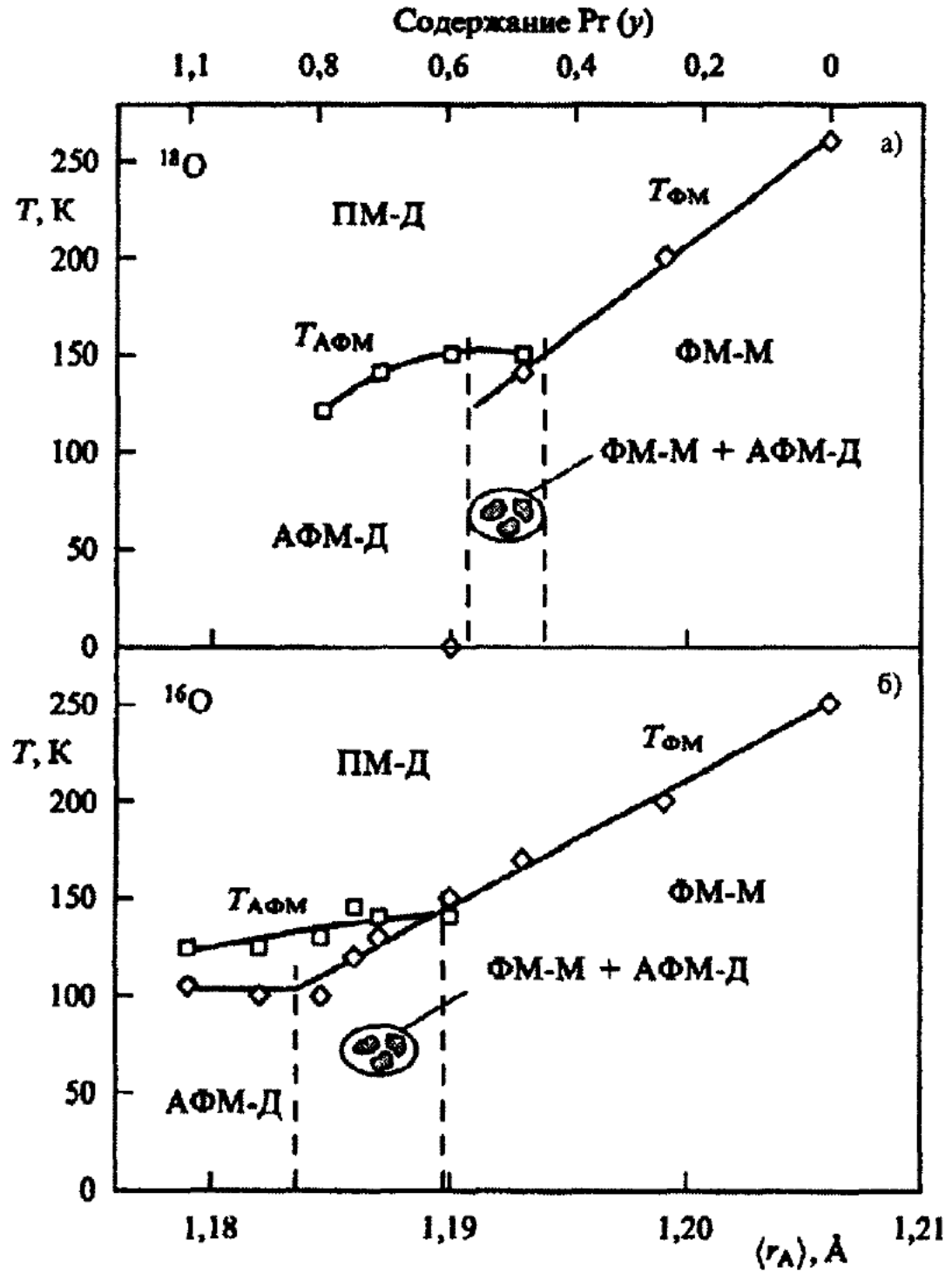


Рис. 3.6. Магнитная фазовая диаграмма $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ с изотопами ^{18}O (а) и ^{16}O (б) (температура перехода как функция среднего радиуса A-катиона или содержания Pr)

(случайные замещения La на Ca или Pr), приводящая к сильным флуктуациям вероятности перескока электрона по возможным позициям. Моделирование этой ситуации методом Монте-Карло продемонстрировало появление гигантских металлических и диэлектрических кластеров с характерными размерами порядка $250a$, где $a \approx 4$ Å – среднее расстояние между атомами Mn. Еще одним меха-

низмом может быть кристаллографический, предполагающий значительные различия в атомной структуре сосуществующих фаз. В связи с этим был проведен сравнительный анализ структуры образцов $(La_{0,25}Pr_{0,75})_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, обогащенных изотопами кислорода ^{16}O и ^{18}O, первый из которых при $T < 110$ К переходил в смешанное ФМ+АФМ металлическое состояние, а второй оставался диэлектриком с коллинеарной АФМ-структурой. Оказалось, что средние значения углов <Mn—O—Mn> и межатомных расстояний <Mn—O> в металлической и диэлектрической фазах существенно различны. Возникающий при этом скачок в объеме элементарной ячейки ($\Delta V/V \approx -0{,}15\,\%$) приводит к появлению поля напряжений со случайной ориентацией на границах сосуществующих фаз. Соответствующее изменение свободной энергии может служить стабилизирующим двухфазное состояние фактором (т. е. приводить к фазовому расслоению).

§ 4. Ферромагнетики с памятью формы

В данном параграфе рассматриваются свойства ферромагнетиков, обнаруживающих память формы и сверхупругость (сверхпластичность) и допускающих управление этими эффектами с помощью магнитного поля. Память формы в таких веществах связана с мартенситным фазовым переходом, а влияние магнитного поля на параметры мартенситной фазы обусловлено магнитоупругим взаимодействием. Специфика магнитоупругого взаимодействия здесь заключается в том, что взаимодействующими сторонами выступают большие, скоррелированные между собой ансамбли структурных и ферромагнитных доменов. В этом плане магнитоупругое взаимодействие в ферромагнетиках с памятью формы, приводящее к гигантским магнитодеформациям, существенно отличается от магнитострикции, представляющей собой, по сути дела, одночастичный эффект.

Возможность обратимого управления формой и размерами некоторых веществ с помощью механического напряжения, электрического и магнитного полей позволяет выделить их в отдельный класс функциональных материалов. К ним принадлежат магнитострикционные материалы, пьезоэлектрические материалы и вещества с памятью формы. Иерархии достижимых обратимых деформаций кристаллов за счет магнитострикции (МС), пьезоэффекта (ПЕ) и памяти формы (СМ) таковы:

$$\frac{\Delta L_{\text{МС}}}{L} \approx 10^{-3}, \quad \frac{\Delta L_{\text{ПЕ}}}{L} \approx 10^{-2}, \quad \frac{\Delta L_{\text{СМ}}}{L} \approx 10^{-1}.$$

Каждый из указанных способов влияния на геометрические размеры тела имеет свои преимущества и недостатки и свои области практического использования. Магнитострикторы применяются как излучатели и приемники звука, стабилизаторы частоты и линии задержки в радиотехнических и акустических устройствах, а также как микроактуаторы (позиционирующие устройства) и магнитомеханические реле. Вещества с памятью формы применяются для изготовления термочувствительных силовых элементов, разъемных и неразъемных, не требующих пайки и сварки, а также в качестве различного года фиксаторов в медицине. К преимуществам магнитострикционных материалов относится малое время отклика, а к достоинствам веществ с памятью формы — большая величина обратимых деформаций.

Исследования ферромагнетиков с памятью формы направлены на получение таких материалов, где быстрый отклик сочетался бы с большими обратимыми деформациями. В качестве таких материалов рассматривались некоторые сплавы Гейслера и интерметаллические соединения Co—Ni, Fe—Pd, Fe—Pt, Fe—Ni—Co—Ti. Высшие достижения в этой области связаны с ферромагнитным сплавом Гейслера Ni_2MnGa. Этот уникальный сплав, а точнее, целое семейство сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$, позволил добиться управляемого магнитным полем изменения линейных размеров кристаллов до 6 %, что отвечает теоретическому пределу деформации для мартенситного превращения в этом материале.

4.1. Мартенситные превращения и эффект памяти формы

Мартенситные превращения — это структурные фазовые переходы бездиффузионного кооперативного типа. Такие превращения характеризуются согласованными смещениями соседних атомов на расстояния меньше межатомных, строгой кристаллографической связью между решетками исходной и конечной фаз, изменением формы превращенной области.

Впервые мартенситные превращения были обнаружены в сплавах на основе железа (сталях). Первоначально под ними понимали структурные превращения из высокотемпературной гранецентрированной кубической (ГЦК) фазы (γ-фаза, аустенит) в низкотемпературную объемноцентрированную кубическую (ОЦК) фазу (α-фаза, мартенсит). К настоящему времени основные закономерности этих превращений установлены. Оказалось, что превращения, аналогичные мартенситному превращению в сталях, наблюдаются в твердых телах разнообразной природы (металлах, диэлектриках, полупро-

водниках, органических соединениях) и являются одним из основных видов фазовых превращений в твердом состоянии.

Наиболее общей чертой мартенситных превращений является то, что они происходят в твердой среде при низких температурах, когда диффузионные процессы заморожены. Условия протекания мартенситных превращений (упругая среда, низкие температуры) определяют все основные их особенности. Проявления мартенситных превращений чрезвычайно многообразны. Они могут протекать атермически со скоростью звука или быть термически активируемыми и развиваться с измеримой скоростью, быть обратимыми или необратимыми, приводить к возникновению морфологически разных структур, зависящих от кристаллогеометрии и свойств исходной и конечной фаз, а также от развития релаксационных процессов. Среди превращений, носящих название мартенситных, есть превращения «почти второго рода» и ярко выраженные превращения первого рода, сопровождающиеся большими тепловыми и объемными эффектами и значительным гистерезисом между прямым и обратным превращениями.

Появление кристалла новой фазы внутри исходной матрицы приводит к возникновению упругой и поверхностной энергий. Если различие кристаллических решеток фаз невелико и приспособление (аккомодация) кристаллов новой фазы и матрицы не сопровождается необратимой пластической деформацией, то превращение может иметь полностью обратимый характер. Гистерезис между прямым и обратным превращениями в этом случае невелик, и при обратном превращении полностью восстанавливается структура исходной фазы. Такому обратимому характеру превращения, помимо малого различия решеток исходной и конечной фаз, способствует низкий модуль упругости и высокий предел упругости фаз, что обеспечивает упругую аккомодацию собственной деформации превращения. Мартенситные превращения такого типа называются термоупругими. Обратимый характер превращения является необходимым условием для появления обратимых эффектов при внешнем нагружении: сверхупругости, резиноподобного поведения, эффекта памяти формы.

Если различие кристаллических решеток фаз велико и не может быть аккомодировано упругим образом, превращение сопровождается пластической деформацией и возникновением структурных дефектов, препятствующих легкому движению межфазных границ. Обратное превращение в этом случае происходит не столько путем постепенного уменьшения размеров кристаллов мартенсита и их исчезновения, сколько путем зарождения и роста кристаллов аусте-

нита внутри мартенситной матрицы. Этот процесс сопровождается увеличением числа ориентировок высокотемпературной фазы в отличие от восстановления исходной ориентировки при термоупругом превращении. Мартенситные превращения такого типа называются нетермоупругими.

Поскольку мартенситные превращения являются фазовыми переходами первого рода, их принято характеризовать температурами начала и конца превращения. Превращение из аустенита в мартенсит (прямое превращение) характеризуется температурой M_s появления зародышей мартенситной фазы в аустенитной матрице и температурой M_f завершения формирования мартенсита. При обратном превращении эти температуры обозначаются как A_s и A_f.

Резкой границы между термоупругими и нетермоупругими превращениями нет: в той или иной мере все мартенситные превращения являются обратимыми, и вопрос скорее заключается в величине гистерезиса между прямым и обратным превращением. В ряде случаев (сплавы Cu—Sn, Fe—Pt, Fe—Co—Ni—Ti) путем термической обработки можно менять величину гистерезиса и таким образом изменять тип мартенситного превращения.

Аномалии механических свойств присущи всем низкотемпературным структурным фазовым превращениям, независимо от природы вещества, магнитных и электрических свойств фаз. Специфические же эффекты, связанные с воздействием электрического или магнитного поля, появляются лишь тогда, когда одна из фаз обладает сегнетоэлектрическими или ферромагнитными свойствами соответственно.

Если в силу кристаллогеометрии мартенситное превращение является превращением «почти второго рода» и параметром порядка служит собственная деформация при превращении ε, то сопряженная с этой деформацией упругая константа в точке начала превращения обращается в нуль или становится малой. Примером могут служить низкотемпературные структурные переходы в сверхпроводниках NbSn и V_3Si. В других веществах, в которых кристаллогеометрия превращения такова, что в принципе они могли бы быть переходами второго рода, но происходят как превращения первого рода (превращения в сплавах In—Tl, Au—Cd, Mn—Cu), при приближении к точке начала превращения константы упругости уменьшаются, но остаются конечными. Наконец, если превращение является ярко выраженным переходом первого рода, как это наблюдается, например, в Li, Na и Cs или при переходе гранецентрированной высокотемпературной фазы в низкотемпературную объемноцентри-

рованную фазу в сплавах железа, то упругие константы не имеют аномалий при приближении к мартенситной точке.

Сверхупругость и сверхпластичность

Выше мартенситной точки превращение может быть вызвано действием внешних напряжений. Внешние напряжения совершают работу на пути, определяемом собственной деформацией при превращении ε. Эта работа дает дополнительный вклад в термодинамическую движущую силу превращения. Сдвиг температуры термодинамического равновесия фаз T_0 и, соответственно, мартенситной точки M_s описывается обобщенным уравнением Клапейрона

$$\frac{dT_0}{d\sigma_{ij}} = \frac{\varepsilon}{\Delta S},$$

где σ_{ij} — внешние напряжения, сопряженные с ε, ΔS — изменение энтропии при превращении.

При фиксированных ε и ΔS сдвиг мартенситной точки тем больше, чем выше внешние напряжения. Однако при напряжениях, превосходящих предел упругости, начинается пластическая деформация, препятствующая термоупругому превращению. Это ограничивает как уровень допустимых напряжений, так и предельно возможное повышение мартенситной точки, при котором еще сохраняется термоупругий характер превращения. Если температура M_σ (температура, при которой превращение может быть вызвано напряжениями, не превосходящими предел упругости) расположена выше температуры конца обратного превращения A_f, то при снятии внешних напряжений мартенсит, возникший под действием напряжений, превращается в исходную фазу, т. е. превращение оказывается механоупругим. Таким образом, в некотором интервале температур, примыкающим к мартенситной точке, при действии внешней нагрузки наблюдаются механоупругое мартенситное превращение и обратимая «сверхупругая» деформация, связанная с этим превращением.

В некоторых сплавах под действием внешних напряжений может наблюдаться одно или даже несколько превращений мартенситной фазы в другие мартенситные фазы. В этом случае сверхупругость, обусловленная этими механоупругими превращениями, может наблюдаться и ниже мартенситной точки.

При нагружении сплавов в температурном интервале M_s–A_s мартенсит, возникший под действием внешних напряжений, не исчезает при снятии напряжений, и в замен сверхупругости в этом

случае наблюдается остаточная деформация, обусловленная появлением мартенсита (сверхпластичность). При температуре M_s напряжения, вызывающие начало превращения и псевдопластическую деформацию, близки к нулю. По мере повышения температуры напряжения, вызывающие сверхпластическую деформацию, увеличиваются в соответствии с обобщенным уравнением Клапейрона. На некотором удалении от мартенситной точки напряжения, вызывающие превращение, могут превзойти предел текучести материала и наряду с превращением начинается обычная пластическая деформация. При определенных условиях взаимодействие пластической деформации и мартенситного превращения может привести к значительной пластической деформации, предшествующей разрушению материала.

Эффект памяти формы

В большинстве сплавов с термоупругим мартенситным превращением приложение нагрузки в мартенситной фазе приводит к возникновению остаточной деформации. Эта деформация осуществляется за счет перестройки мартенситной структуры (путем двойникования, роста благоприятно ориентированных относительно внешней нагрузки кристаллов мартенсита за счет других, менее благоприятно ориентированных кристаллов и пр.). С повышением температуры исходная ориентация и структура высокотемпературной фазы, а тем самым и исходная форма образца, восстанавливаются при обратном превращении. Этот эффект восстановления формы деформированного образца в результате обратного мартенситного превращения при нагрузке называется эффектом памяти формы.

Восстановление формы при обратном превращении наблюдается как при термоупругих, так и при нетермоупругих мартенситных превращениях. Сплавы с термоупругим превращением отличаются тем, что в них степень восстановления формы очень велика и приближается к 100 %. Все факторы, благоприятствующие термоупругому характеру мартенситного превращения, благоприятствуют и максимальному проявлению эффекта памяти формы.

Так как образование зародышей низкотемпературной фазы при мартенситном превращении происходит гетерогенно, о чем свидетельствует микроструктурная обратимость превращения, создание наиболее благоприятных мест зарождения мартенсита может определить всю последовательность возникновения кристаллов мартенсита и, соответственно, суммарное изменение формы образца при превращении. Создание и закрепление центров гетерогенного зарождения позволяет управлять ходом мартенситного превращения

при циклическом изменении температуры. В результате превращение происходит по одним и тем же путям как при охлаждении, так и при нагреве, и возникает двусторонняя (обратимая) память формы.

Получить обратимый эффект памяти формы можно несколькими путями: деформацией, выходящей за пределы обратимой деформации, в аустенитном или мартенситном состоянии; многократным повторением циклов «охлаждение — деформация — нагрев», приводящих к эффекту памяти формы; многократным повторением циклов нагружения при температуре выше температуры конца обратного превращения, приводящих к сверхупругости (псевдоупругости); повторением циклов «нагружение выше A_f — охлаждение под нагрузкой до температуры конца мартенситного превращения M_f — снятие нагрузки — нагрев выше A_f»; термической обработкой под нагрузкой. После любой из этих обработок возникает спонтанная деформация при охлаждении, причем величина этой деформации меньше, чем при обычном эффекте памяти. Кроме того, усилия, возникающие при прямом превращении, значительно меньше тех, которые характерны для обратного превращения. Обратимость исчезает при малой нагрузке, хотя без нагрузки она воспроизводится сотни раз. Легкое исчезновение эффекта памяти при прямом превращении под нагрузкой объясняется тем, что для прямого превращения имеется выбор из нескольких кристаллографических вариантов, и выбирается тот вариант, который приводит к уменьшению внешних напряжений. В связи с этим в силу данных кристаллографических причин практически невозможно увеличить усилие, возникающее при прямом превращении.

Все перечисленные выше эффекты, реализующиеся в координатах «нагрузка — температура», образуют базис ниже проведенного рассмотрения мартенситных превращений и сопровождающих их эффектов в ферромагнетиках. Присутствие магнитной подсистемы в веществах, испытывающих такие превращения, обогащает картину и позволяет рассматривать происходящие в них явления в координатах «нагрузка — магнитное поле — температура». Влияние магнитного поля не сводится лишь к модификации перечисленных эффектов, а открывает новые возможности для управления формой и размерами ферромагнетиков с памятью формы. Магнитным полем можно смещать температуры структурных фазовых переходов и влиять на топологию мартенситной фазы. Параметры магнитной подсистемы ферромагнетика играют при этом решающую роль. Разница в намагниченности аустенита и мартенсита определяет величину смещения температуры фазового перехода в магнитном

поле. Константы магнитоупругой связи и магнитокристаллической анизотропии определяют возможность перестройки мартенситных вариантов магнитным полем.

В координатах «магнитное поле — температура» принципиально возможна реализация тех же явлений, которые наблюдаются в немагнитных материалах в координатах «нагрузка — температура». Под действием магнитного поля деформации, выходящие за пределы одноионной магнитострикции, наблюдались в некоторых сплавах Гейслера и в ряде других интерметаллических соединений. Наибольшее внимание в настоящее время привлекает сплав Гейслера Ni_2MnGa, мартенситное превращение в котором происходит в ферромагнитном состоянии.

4.2. Сплав Гейслера Ni_2MnGa

Упругая подсистема

Сплавы Гейслера — это тройные интерметаллические соединения с общей формулой X_2YZ. Принадлежащий к этому семейству сплав Ni_2MnGa при комнатной температуре имеет структуру $L2_1$, которую, как показано на рис. 3.7, можно представить в виде ОЦК-решетки, в которой атомы Ni занимают позиции в центре куба, а атомы Mn и Ga, чередуясь, занимают угловые позиции.

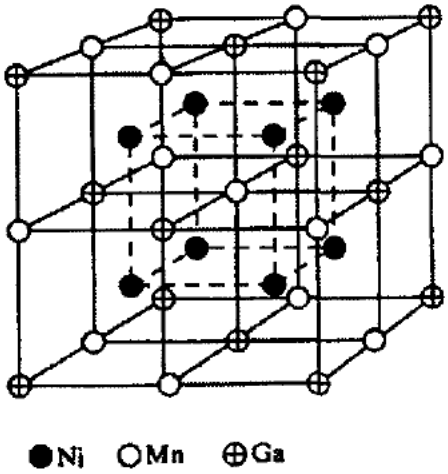


Рис. 3.7. Структура $L2_1$ аустенитной фазы Ni_2MnGa

Из расплава это соединение сразу переходит в частично упорядоченную фазу $B2'$ и с понижением температуры испытывает фазовый переход 2-го рода типа «беспорядок — порядок». Температура перехода $B2'$—$L2_1$ в Ni_2MnGa составляет примерно 1070 K (температура плавления $Ni_2MnGa \sim 1380$ K). В кубической $L2_1$-фазе Ni_2MnGa остается до $T_m \sim 200$ K, когда этот сплав Гейслера испытывает фазовый переход 1-го рода в мартенситную тетрагональную фазу с $c/a < 1$. Постоянная кубической решетки Ni_2MnGa при комнатной температуре $a = 5{,}825$ Å, и объем элементарной ячейки $V_{cub} \sim 198$ Å^3 (число формульных единиц на элементарную ячейку $Z = 4$). При низких температурах параметры тетрагональной решетки $a = b = 5{,}920$ Å, $c = 5{,}566$ Å, $c/a = 0{,}94$, и объем элементарной ячейки равен 195 Å^3.

Предмартенситные явления

Структурным превращениям мартенситного типа, наблюдаемым в широком классе материалов, предшествуют различные предпереходные явления. К таковым относятся формирование мягких мод в решетке, аномальное уширение рефлексов в рентгеновском спектре, появление твидной структуры и т. д. Предпереходные явления наблюдаются в сверхпроводниках со структурой A15 и сегнетоэлектриках со структурой перовскита, а также в широком классе сплавов с памятью формы. Сплав Гейслера Ni_2MnGa выделяется среди других соединений, испытывающих мартенситные превращения, тем, что в нем наряду с предпереходными явлениями наблюдается предмартенситный фазовый переход.

Физическая природа такого перехода стала предметом ряда теоретических и экспериментальных работ, включая нейтронографические исследования, транспортные, магнитные, механические, ультразвуковые измерения и электронную микроскопию. Так в эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов на монокристалле Ni_2MnGa с мартенситным переходом при $T_m \sim 220$ K основное внимание было уделено поперечной акустической фононной моде TA_2 в направлении $[\zeta\zeta 0]$. Анализ показал, что температура предмартенситного перехода $T_p \sim 260$ K. Поскольку она существенно выше температуры мартенситного превращения T_m, это означает, что между T_p и T_m кристалл Ni_2MnGa находится в промежуточной между аустенитом и мартенситом фазе. Нейтронографические исследования монокристаллов Ni_2MnGa со значительным отклонением от стехиометрии выявили несколько интересных особенностей этих сплавов. В частности, было обнаружено, что в образцах состава $Ni_{51,5}Mn_{23,6}Ga_{24,9}$ и $Ni_{52,9}Mn_{26,6}Ga_{20,5}$ отсутствует предмартенситный переход.

Практически во всех рентгенографических и нейтронографических исследованиях Ni_2MnGa наряду с основными рефлексами низкотемпературной мартенситной фазы наблюдались дополнительные сверхструктурные рефлексы. Исследования кристаллической структуры низкотемпературной фазы в нестехиометрических соединениях выявили сложную картину формирования различных мартенситных фаз и наличие межмартенситных фазовых переходов в системе $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$. На раннем этапе такие сверхструктурные эффекты описывались как статические волны смещений (модуляции). Но в последние несколько лет развивается альтернативный подход, где сверхструктурные рефлексы мартенсита трактуются как длиннопериодические перетасовки плотноупакованных плоскостей ти-

па [110]. Выполненные к настоящему времени исследованиях показали, что оба подхода приводят к совпадающим результатам. К настоящему времени установлено наличие немодулированной мартенситной фазы и мартенсита с пятислойной и семислойной модуляциями вдоль кристаллографического направления [110]. Пятислойная модуляция происходит таким образом, что каждая пятая плоскость [110] не испытывает смещений, тогда как остальные четыре сдвинуты из регулярных положений объемноцентрированной тетрагональной решетки в направлении [110]. Аналогично реализуется и семислойная модуляция.

Из экспериментальных данных по наблюдению модуляций кристаллической решетки в мартенситной фазе видно, что тип мартенсита (период модуляции) зависит от состава исследованных сплавов. Их классификацию удобно проводить по температуре мартенситного перехода M_s. Пятислойный мартенсит имеет кристаллическую решетку тетрагональной симметрии и формируется при охлаждении в сплавах, имеющих температуру мартенситного перехода $M_s <$ 270 К. Семислойный мартенсит формируется в сплавах с более высокой температурой M_s и имеет кристаллическую структуру, отличающуюся от тетрагональной.

Магнитная подсистема

Из расчетов зонной структуры сплавов Гейслера X_2MnZ следует, что $3d$-состояния Mn со спином «вверх» почти полностью заполнены и что $3d$-волновые функции Mn перекрываются с $3d$-волновыми функциями атома X. Расчеты также показали, что $3d$-состояния Mn со спином «вниз» почти не заполнены. Эти расчеты были подтверждены данными фотоэмиссионной спектроскопии. В частности, было показано, что магнитный момент в сплаве Гейслера Ni_2MnGa локализован в основном на атомах марганца, $\mu_{Mn} \approx 4{,}17\mu_B$, а магнитный момент на атомах никеля $\mu_{Ni} \leqslant 0{,}3\mu_B$. Температурные зависимости намагниченности Ni_2MnGa, измеренные в полях от 1 до 16 кЭ, представлены на рис. 3.8. Этот сплав переходит в ферромагнитное состояние при температуре Кюри $T_C = 376$ К.

В области мартенситного превращения при $T_m = 202$ К в слабых полях наблюдается резкое уменьшение намагниченности, соответствующее возрастанию магнитокристаллической анизотропии, а из измерений в сильных полях следует, что намагниченность насыщения в мартенситной фазе несколько превышает намагниченность насыщения в аустенитной фазе.

Проведены систематические исследования влияния отклонения от стехиометрии на магнитные свойства $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. Замена ча-

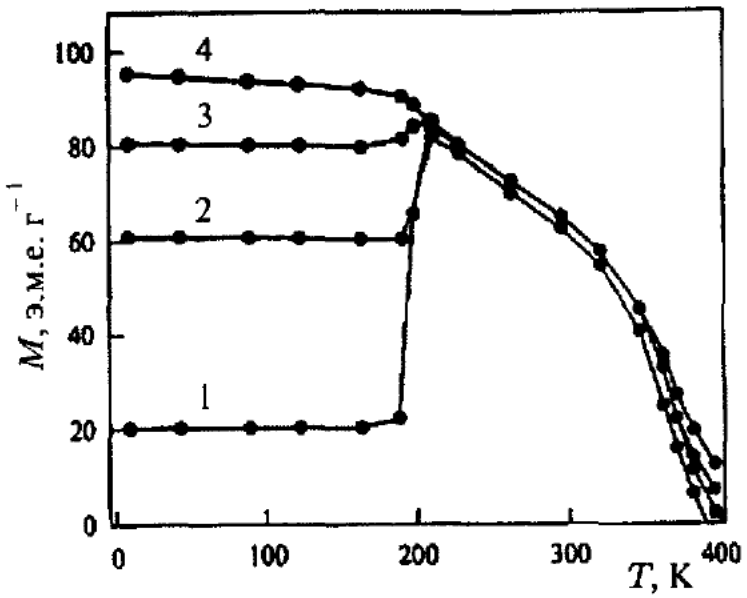


Рис. 3.8. Температурные зависимости намагниченности Ni_2MnGa. 1 – 1 кЭ; 2 – 4 кЭ; 3 – 8 кЭ; 4 – 16 кЭ

сти атомов Mn на атомы Ni сопровождается уменьшением намагниченности, ростом T_m и уменьшением T_C. Уменьшение намагниченности и температуры Кюри можно объяснить уменьшением числа атомов — носителей магнитного момента, тогда как рост температуры мартенситного превращения обусловлен увеличением числа электронов проводимости. Атомы Ni имеют на *d*-оболочке на три электрона больше, чем атомы Mn. Замещение атомов Mn атомами Ni приводит к изменению поверхности Ферми и тем самым к повышению температуры, при которой происходит структурный переход.

Наряду с аномалиями, вызванными мартенситным переходом, наблюдались также особенности в температурных и полевых зависимостях магнитных свойств сплавов Ni_2MnGa, вызванные межмартенситными и предмартенситными переходами. Наиболее ярко аномалии, соответствующие межмартенситным переходам, проявляются на температурных зависимостях низкополевой магнитной восприимчивости, что свидетельствует об изменении магнитной анизотропии при переходе одной мартенситной фазы в другую.

Так последовательность межмартенситных переходов наблюдалась при отогреве предварительно сжатого вдоль кристаллографического направления [110] и разгруженного при температуре жидкого азота монокристалла $Ni_{52,6}Mn_{23,5}Ga_{23,9}$. Как видно из рис. 3.9, наряду с аномалиями низкополевой магнитной восприимчивости χ при температуре Кюри $T_C = 370$ К и температуре мартенситного перехода $T_m = 290$ К, две дополнительные аномалии наблюдаются при температурах 190 и 230 К. Эти аномалии интерпретируются как

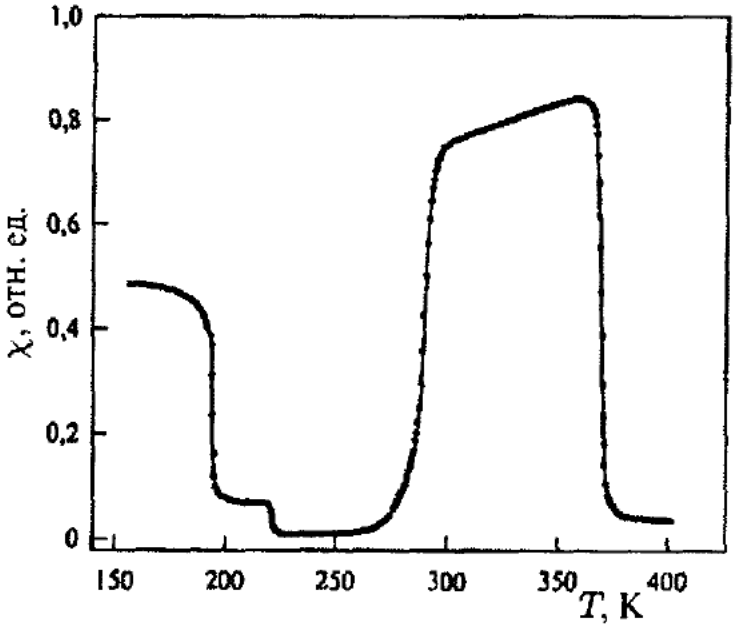


Рис. 3.9. Температурная зависимость низкополевой магнитной восприимчивости монокристалла $Ni_{52,6}Mn_{23,5}Ga_{23,9}$ предварительно сжатого и разряженного при температуре жидкого азота

следствие межмартенситных переходов из немодулированной мартенситной фазы в семислойный мартенсит при $T = 190$ К и затем из семислойного в пятислойный мартенсит при $T = 230$ К.

На температурных зависимостях низкополевой магнитной восприимчивости и намагниченности Ni_2MnGa также проявляются особенности в области предмартенситного фазового перехода. Поскольку формирование предмартенситной фазы сопровождается появлением статической волны смещений, можно предположить, что магнитная анизотропия в предмартенситной фазе больше, чем в кубической, что сопровождается уменьшением намагниченности при T_P, как показано на рис. 3.10.

Перестройка мартенситных доменов с невыгодно ориентированным по отношению к внешнему магнитному полю вектором намагниченности может приводить к аномалиям на полевых зависимостях намагниченности. На рис. 3.11 показаны полевые зависимости намагниченности монокристаллического образца $Ni_{48}Mn_{31}Ga_{21}$ с температурами ферромагнитного и мартенситного переходов $T_C = 371$ К и $M_s = 300$ К. Измерения, проведенные при $T = 290$ К, показали, что медленный рост намагниченности сменяется на быстрый при критическом значении поля $H \sim 3{,}5$ кЭ. Намагниченность достигает насыщения в поле порядка 5 кЭ. При последующем уменьшении поля намагниченность остается практически постоянной вплоть до 1,3 кЭ, что приводит к большому гистерезису.

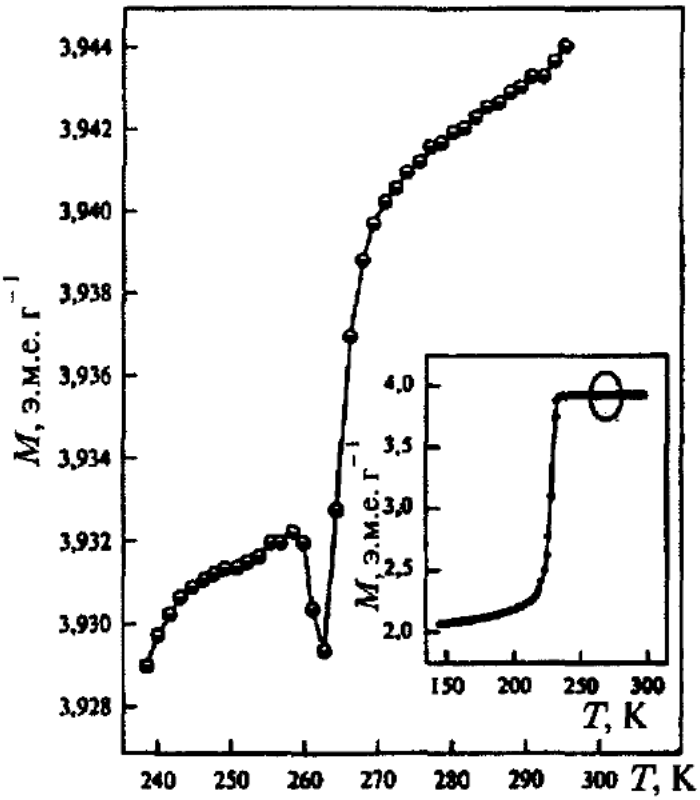


Рис. 3.10. Температурная зависимость намагниченности поликристалла $Ni_{2,02}Mn_{0,98}Ga$ в поле $H = 100$ Э в окрестности предмартенситного перехода. На вставке показана зависимость $M(T)$ в широком интервале температур.

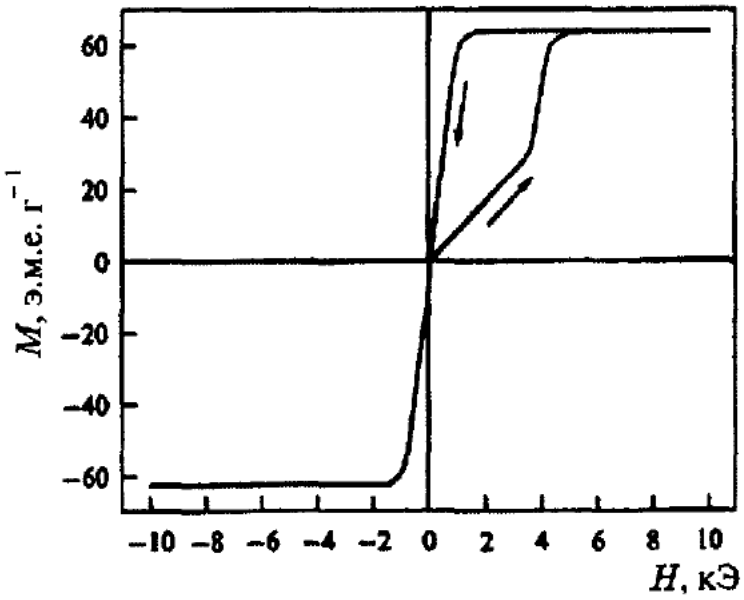


Рис. 3.11. Полевые зависимости намагниченности мартенситной фазы монокристалла $Ni_{48}Mn_{31}Ga_{21}$ при $T = 290$ K

Гистерезис наблюдается только при первом цикле намагниченности, при втором цикле намагниченность выходит на насыщение в слабом магнитном поле. Аномальное поведение кривых намагни-

ченности объясняется тем, что при некотором критическом значении поля происходит перераспределение мартенситных доменов еще до того, как вектор намагниченности полностью поворачивается до направления магнитного поля. Перераспределение мартенситных доменов происходит таким образом, что ось c, которая является осью легкого намагничивания тетрагональной мартенситной фазы, ориентируется вдоль направления внешнего магнитного поля.

Хотя в основном сплавы $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ обладают магнитными свойствами, типичными для ферромагнетиков, некоторые сплавы этой системы демонстрируют необычные магнитные характеристики, такие как, например, гистерезис магнитного перехода и «метамагнитные» аномалии в сплавах с совпадающими температурами структурного и магнитного фазовых переходов. Такая ситуация может быть достигнута при замещении либо части атомов марганца на атомы никеля, либо части атомов галлия на атомы никеля. В первом случае магнитоструктурный переход реализуется в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0{,}18$–$0{,}20$), во втором случае он реализуется в сплаве $Ni_{53}Mn_{25}Ga_{22}$. Магнитокристаллическая анизотропия представляется основным параметром, от которого зависит возможность достижения гигантских деформаций, индуцируемых магнитным полем в ферромагнетиках с памятью формы. Хотя образование и рост выгодно ориентированных по отношению к магнитному полю структурных доменов не имеет, на первый взгляд, отношения к этому параметру, именно им определяется путь, по которому система достигает состояния с наинизшей возможной энергией.

Результаты измерений намагниченности монокристаллического образца $Ni_{51,3}Mn_{24,0}Ga_{24,7}$ показали, что легкая ось в кубической фазе ориентирована вдоль кристаллографической оси [100] и что константа магнитокристаллической анизотропии в этой фазе сравнительно невелика. Константа одноосной анизотропии мартенситной фазы этого образца имеет ту же направленность, однако по величине она на два порядка больше аналогичной константы аустенитной фазы.

Как и остальные физические параметры, магнитокристаллическая анизотропия сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ меняется при изменении химического состава этих соединений.

Структура магнитных доменов в $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ исследовалась на монокристаллических тонких пленках и массивных монокристаллах, ограниченных по плоскостям типа [100]. Результаты этих исследований показали, что доменная структура аустенитной фазы формируется, в основном, 180-градусными доменами с век-

торами намагниченности $\vec{M} \parallel [100]$. Магнитная доменная структура качественно меняется при мартенситном превращении, когда происходит формирование мартенситных вариантов. В низкотемпературной фазе несколько магнитных доменов располагаются в пределах одного мартенситного варианта. Поскольку соседние мартенситные варианты разделены двойниковой границей, это приводит к появлению рельефа на поверхности образца, и векторы намагниченности в соседних мартенситных вариантах оказываются направленными под некоторым углом по отношению друг к другу. Доменная структура в пределах одного мартенситного варианта состоит, как и в аустенитной фазе, из 180-градусных доменов. Ширина магнитных доменов варьируется в пределах 5–40 мкм. Приложение магнитного поля к образцу приводит к изменению как ферромагнитной, так и мартенситной доменных структур. В слабом поле меняется топология ферромагнитных доменов, которые приобретают вид «елочек» с общей доменной стенкой, совпадающей с двойниковой границей. При дальнейшем увеличении магнитного поля процессы переориентации магнитного момента в ферромагнитных доменах и смещения границ мартенситных вариантов конкурируют между собой.

Прежде чем перейти к дальнейшему описанию физических свойств Ni_2MnGa, следует сделать замечание о химическом составе этого сплава Гейслера. Практически все параметры сплава Ni_2MnGa оказались очень чувствительными к химическому составу образца. Состав образца существенно сказывается на температурах фазовых превращений и на формировании сверхструктур в аустенитном и мартенситном состояниях.

Механизмы магнитодеформаций

Существование структурного фазового перехода в ферромагнитной матрице открывает возможность влиять на температуру этого перехода магнитным полем. Степень этого влияния определяется разницей намагниченностей высокотемпературной и низкотемпературной фаз. Максимальное изменение линейных размеров образца, достижимое за счет смещения температуры структурного перехода, равно $\Delta V/3$, где ΔV – изменение объема при структурном переходе. Это выполняется и для структурного перехода мартенситного типа, если распределение мартенситных вариантов, формирующихся при индуцированном магнитном полем превращении из аустенита в мартенсит, изотропно. Однако даже в поликристаллических образцах ферромагнетиков с памятью формы особенности текстуры могут приводить к существенным дилатометрическим эффектам при

мартенситном переходе, достигающим 0,2 %. В случае монокристаллических или сильно текстурированных поликристаллических образцов дилатометрические эффекты могут достигать бóльших значений. Проведенные исследования показали, что при термоциклировании через температуру мартенситного перехода в магнитном поле формирование мартенситных вариантов с выгодной по отношению к приложенному магнитному полю ориентацией является доминирующим. Следовательно, изменение линейных размеров, вызванное смещением температуры мартенситного перехода в таких материалах, может значительно превосходить стрикцию перехода.

Технология приготовления сплавов Ni_2MnGa оказывает существенное влияние на их магнитохимические свойства. Один из методов приготовления этих сплавов используется в порошковой металлургии и заключается в спекании мелкодисперсного порошка электрическим разрядом под давлением. Обратимое изменение линейных размеров таких образцов при мартенситном превращении достигает 0,2 . Гигантские магнитодеформации в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0{,}16$–$0{,}20$), приготовленных этим образом, достигались лишь после предварительной тренировки.

Процедура обработки образца $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ заключалась в том, что он в мартенситном состоянии подвергался одноосному сжатию до 2 %. После разгрузки образца остаточная деформация составила 1,1 %. При первом нагреве образец продемонстрировал эффект памяти формы, почти полностью восстановив свои первоначальные размеры. Последующие циклы «нагрев — охлаждение» показали, что образец имеет двустороннюю память формы. Как видно из рис. 3.12 а, многократное обратимое изменение длины этого образца при мартенситном переходе достигало 0,5 %. Измерение магнитодеформации в данном образце проводилось при температуре, фиксированной в интервале прямого мартенситного превращения.

Оказалось, что увеличение дилатометрического эффекта мартенситного превращения в образце с двусторонней памятью формы приводит к увеличению магнитодеформации. В нетренированном образце $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ магнитодеформация, измеренная в температурном интервале мартенситного перехода, не превышала 0,02 %, в то время как в образце с двусторонним эффектом памяти формы значения магнитодеформации в тех же условиях опыта достигала $\approx 0{,}12$ %. Такая деформация, однако, как показано на рис. 3.12 б, наблюдалась лишь при первом цикле ввода-вывода магнитного поля, а при последующих циклах обратимое значение магнитодеформации составило 0,05 %.

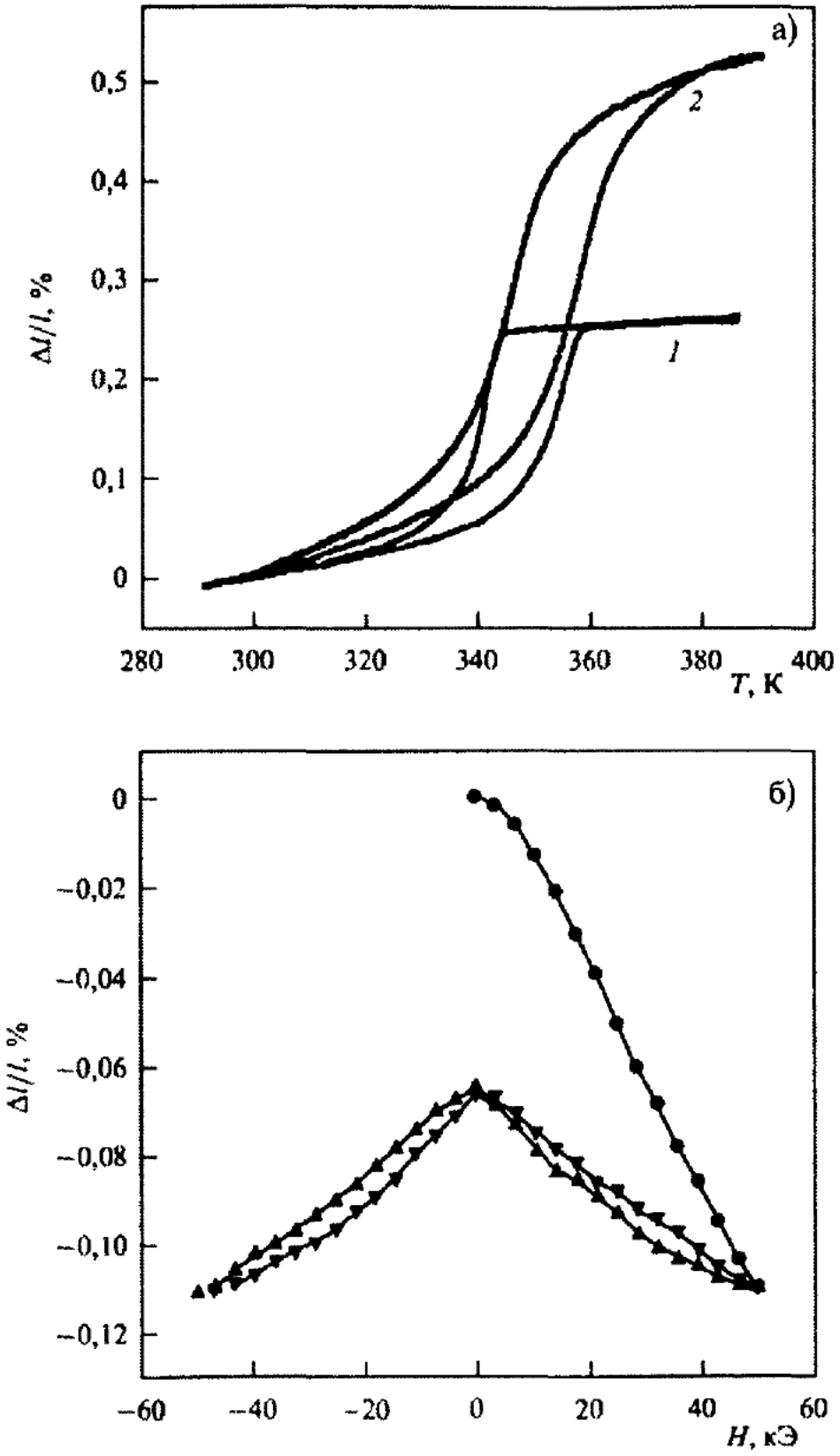


Рис. 3.12. (а) Температурные зависимости относительного удлинения образца $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$, приготовленного методом порошковой металлургии без предварительного сжатия (1) и с предварительным сжатием на 2 % в мартенситном состоянии (2). (б) Магнитодеформация образца $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ с эффектом двусторонней памяти формы, измеренная при $T = 351$ К

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что величина магнитодеформации, получаемая за счет смещения температуры мартенситного перехода магнитным полем, прямо зависит от дилатометрического эффекта превращения. Хотя получение больших магнитодеформаций посредством смещения температуры мартенситного перехода требует применения достаточно сильных магнитных полей, этот метод имеет определенные перспективы, поскольку получаемые при этом магнитодеформации сопоставимы со стрикцией фазовых переходов, индуцируемых магнитным полем в интенсивно изучаемых в этом отношении сплавах Fe—Rh, Mn—As, $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ и $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. Среди этих материалов наибольшее значение линейной магнитострикции, $\Delta L/L \approx 0{,}3$ %, наблюдалось в $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ в магнитном поле 70 кЭ. Преимуществом сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ является возможность достижения гигантских магнитодеформаций при температурах, существенно превышающих комнатную температуру, что важно в практических приложениях.

Ферромагнитные сплавы с памятью формы уникальны в том плане, что они допускают достижение гигантских магнитодеформаций за счет переориентации мартенситных вариантов магнитным полем. Этот механизм был предложен и впервые реализован в 1996 г., когда была получена 0,2%-ная деформация, индуцированная полем 8 кЭ в монокристалле Ni_2MnGa нестехиометрического состава с температурой мартенситного перехода $T_m \approx 276$ К. Далее, в 1999 г. с помощью этого механизма были достигнуты необратимая (1,3 %) и обратимая циклическая (0,5 %) деформации, индуцированные магнитным полем $H < 10$ кЭ в монокристалле $Ni_{51,3}Mn_{24,0}Ga_{24,7}$. Наконец, в 2000 г. было объявлено о достижении 6 %-ной деформации в мартенситной фазе монокристаллических образцов нестехиометрического состава $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$.

Механизм перестройки мартенситных доменов магнитным полем схематически показан на рис. 3.13. Известно, что охлаждение сплавов с памятью формы ниже температуры M_f приводит к образованию самоаккомодированных мартенситных вариантов (рис. 3.13 а). В этом представлении границы ферромагнитных доменов совпадают с границами мартенситных вариантов. Магнитное поле $\vec{H}$ может при некоторых условиях приводить к росту мартенситных вариантов, магнитный момент которых выгодно ориентирован по отношению к магнитному полю (рис. 3.13 б). Этот процесс приводит к изменению формы образца. В идеальном случае при некотором критическом значении магнитного поля $\vec{H}_c$ все мартенситные варианты выстраиваются вдоль одного направления магнитного поля

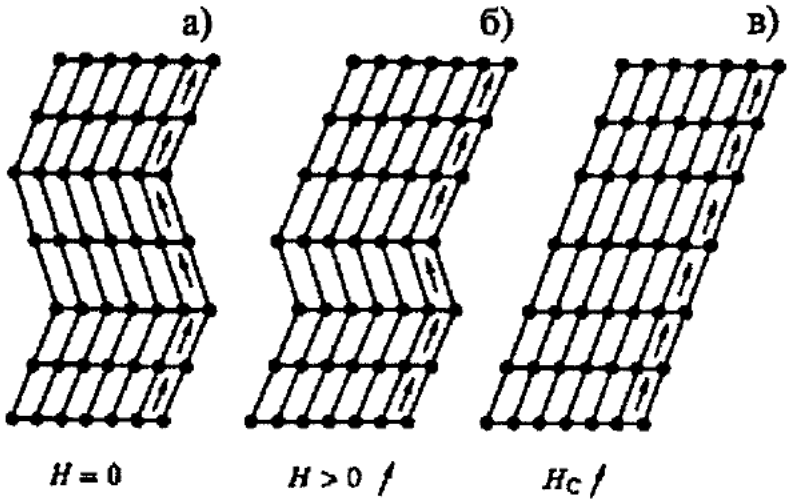


Рис. 3.13. Перераспределение мартенситных вариантов в магнитном поле

(рис. 3.13 в). Такая картина подтверждается прямыми наблюдениями, проведенными на монокристалле $Ni_{53,8}Mn_{23,7}Ga_{22,5}$. Действительно, при приложении магнитного поля объемная доля выгодно расположенных мартенситных вариантов возрастала за счет уменьшения доли невыгодно расположенных мартенситных вариантов.

Максимальное значение магнитодеформации, вызванной перераспределением мартенситных вариантов, определяется собственной деформацией исходной кубической решетки при мартенситном переходе, $1 - c/a$. Так, для системы сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ типичное значение $c/a \approx 0{,}94$ позволяет получать магнитодеформации порядка 6 %. Магнитные поля, необходимые для этого, составляют $\sim$ 10 кЭ. Гигантские значения магнитодеформации, наблюдаемые в этих сплавах, обусловлены не только большими искажениями исходной фазы при мартенситном переходе, но и благоприятным соотношением между эффективным упругим модулем, препятствующим движению границ мартенситных доменов, и константой одноосной магнитокристаллической анизотропии K_u.

Для наблюдения гигантских деформаций, индуцированных магнитным полем в сплавах $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$, исследуемые образцы обычно размещаются в опорном магнитном поле или подвергаются предварительной одноосной деформации. Достичь этого эффекта можно также, изменяя ориентацию магнитного поля. Кроме того, сообщалось о наблюдении циклических воспроизводимых магнитодеформаций на свободных образцах. При выводе магнитного поля в отсутствии внешней нагрузки или опорного напряжения приобретенная магнитодеформация сохраняется. Обратимая магнитодеформация достигается в присутствии внешней нагрузки или опорного напряжения. Поскольку магнитодеформация, получаемая за счет пе-

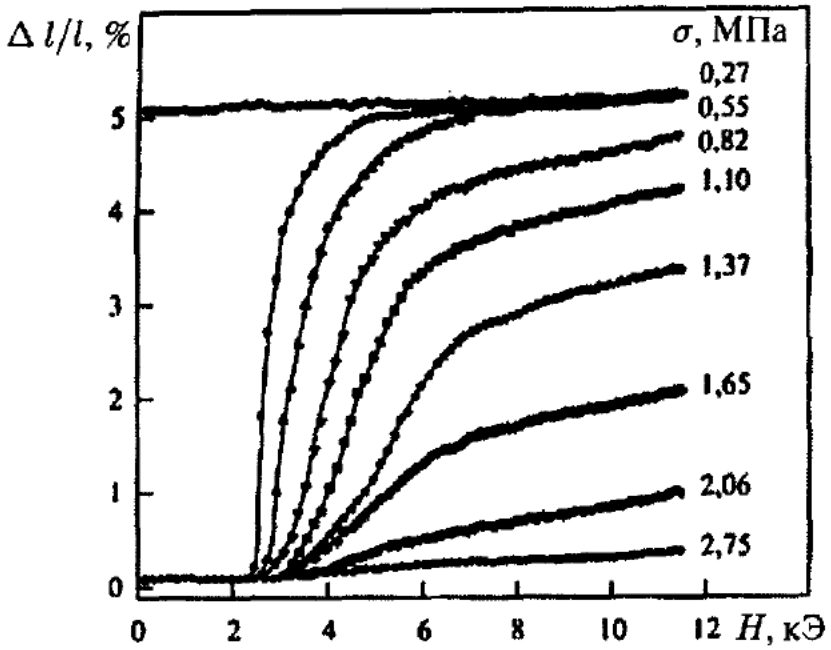


Рис. 3.14. Магнитодеформация в монокристалле $Ni_{49,8}Mn_{28,5}Ga_{21,7}$ при различных значениях внешней одноосной нагрузки

рестройки мартенситных вариантов, наблюдается в сравнительно небольших полях, она легко подавляется внешними нагрузками, как показано на рис. 3.14.

4.3. Теория фазовых переходов в кубических ферромагнетиках

Как следует из экспериментальных данных, в ферромагнитных сплавах с памятью формы происходят как структурные, так и магнитные фазовые превращения. Более того, в некоторых интервалах структурных и магнитных параметров ферромагнетиков эти превращения накладываются друг на друга. Интенсивные экспериментальные исследования ферромагнетиков с памятью формы стимулировали развитие теории связанных структурных и магнитных превращений, основные моменты которой излагаются ниже.

Полная энергия

Наблюдаемая экспериментально последовательность фазовых превращений в сплавах $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ может быть описана теорией Ландау для связанных структурных и магнитных фазовых переходов. Особенности кристаллической и магнитной структуры ферромагнитных сплавов Гейслера Ni—Mn—Ga требуют введения трех взаимодействующих параметров порядка, описывающих изменение структуры кристаллической решетки, ее модуляцию и намагниченность. В этой системе параметров при низких температурах могут осуществляться как ферромагнитное кубическое, так и ферромаг-

нитное тетрагональное состояния (модулированные или немодулированные).

Искажения кубической решетки при структурных переходах описываются однородными деформациями, записанными в виде линейных комбинаций компонент тензора деформаций e_{ii}:

$$e_1 = \frac{1}{3}(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}),$$
$$e_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(e_{xx} - e_{yy}), \qquad (3.15)$$
$$e_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})$$

Деформация e_1, соответствующая изменению объема, не нарушает симметрию решетки. Нарушение симметрии происходит за счет деформаций e_2 и e_3, ответственных за переход решетки из кубической фазы в тетрагональную. Данный переход сопровождается смягчением комбинации упругих модулей C_{11}–C_{12}. Полное выражение для плотности свободной энергии, описывающее переход в тетрагональное состояние, должно также содержать деформации $e_4 = e_{xy}$, $e_5 = e_{yz}$, $e_6 = e_{zx}$, которые приводят к искажению элементарной ячейки до более низкой симметрии, чем тетрагональная.

При описании модулированного состояния в кристалле, обусловленного наличием акустических фононовых мод типа ($^1/_3$ $^1/_3$ 0), необходимо учитывать, что существует шесть различных направлений волнового вектора модуляции. Они могут быть записаны как $\vec{k}_1 = \zeta(110)$, $\vec{k}_2 = \zeta(011)$, $\vec{k}_3 = \zeta(101)$, $\vec{k}_4 = \zeta(1\bar{1}0)$, $\vec{k}_5 = \zeta(01\bar{1})$, $\vec{k}_6 = \zeta(\bar{1}10)$, где $\zeta = {}^1/_3$. В связи с этим, как правило, должен существовать параметр порядка, содержащий двенадцать компонент (шесть амплитуд и шесть фаз): $\psi_1 \ldots \psi_6$, $\varphi_1 \ldots \varphi_6$, где $\psi_j = |\psi_j| \exp(i\varphi_j)$. Смещения атомов, соответствующие каждому из этих параметров порядка, имеют вид $\vec{u}_j(\vec{r}) = |\psi_j|\vec{p}_j \sin(\vec{k}_j\vec{r} + \varphi_j)$, где $\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_6$ – единичные векторы поляризации, направленные соответственно $[\bar{1}10]$, $[0\bar{1}1]$, $[101]$, $[110]$, $[011]$, $[101]$.

Выражение для плотности свободной энергии, описывающее структурные переходы из кубической фазы, должно быть инвариантно по отношению к пространственным преобразованиям точечной группы симметрии O_h. Оно состоит из слагаемых трех типов:

$$F = F_e(e_j) + F_\psi(\psi_i) + F_{e\psi}(e_j, \psi_i). \qquad (3.16)$$

Здесь $F_e(e_j)$ – плотность упругой энергии, содержащая члены, ответственные за ангармонизм упругой подсистемы по отношению

к параметру порядка (e_2, e_3). Выражение для нее имеет вид

$$F_e(e_j) = \frac{1}{2}(C_{11}+2C_{12})e_1^2 + \frac{1}{2}a(e_2^2+e_3^2) + \frac{1}{2}C_{44}(e_4^2+e_5^2+e_6^2) + \\ + \frac{1}{3}be_3(e_3^2-3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2+e_3^2)^2, \qquad (3.17)$$

где коэффициенты a, b, c являются линейными комбинациями компонент модулей упругости 2-го, 3-го и 4-го порядков соответственно:

$$a = C_{11} - C_{12}$$
$$b = \frac{1}{6\sqrt{6}}(C_{111} - 3C_{112} + 2C_{123}), \qquad (3.18)$$
$$c = \frac{1}{48}(C_{1111} + 6C_{1112} - 3C_{1122} - 8C_{1123}).$$

Поскольку выражение (3.17) содержит слагаемые 3-го порядка, то фазовый переход по параметру порядка (e_2, e_3) является переходом первого рода. При подходе к точке структурного перехода в тетрагональную фазу упругий модуль $a = C_{11} - C_{12}$, и вблизи точки перехода ($T \to T_m$) его можно записать в виде $a = a_0(T - T_m)$, где T_m – температура мартенситного перехода.

Полное выражение для второго слагаемого в (3.16) можно найти в оригинальных публикациях. Здесь будет рассмотрен простейший вариант модуляции, учитывающий лишь одну фононную моду 1/3(110). Она описывается параметром порядка $\psi = |\psi|e^{i\varphi}$ (индекс j опущен для простоты записи), что позволяет представить выражение для плотности модуляционной части свободной энергии в виде

$$F_\psi(\psi) = \frac{1}{2}A|\psi|^2 + \frac{1}{4}B|\psi|^4 + \frac{1}{6}C_0|\psi|^6 + \frac{1}{6}C_1\left[\psi^6 + (\psi^*)^6\right]. \qquad (3.19)$$

Последнее слагаемое в этой формуле минимизируется по отношению к фазе:

$$\psi^6 + (\psi^*)^6 = |\psi|^6\left[e^{-i6\varphi} + e^{i6\varphi}\right] = 2|\psi|^6\cos 6\varphi.$$

Минимум энергии (3.19) реализуется при $\varphi = \pm\pi/6, \pm\pi/2, \pm 5\pi/6$, если $C_1 > 0$, и $\varphi = 0, \pm\pi/3, \pm 2\pi/3, \pi$, если $C_1 < 0$. Для дальнейшего анализа выражения (3.19) введем обозначение $C' = C_0 - |C_1|$ и для устойчивости положим, что $C' > 0$. Параметр A зависит от температуры и вблизи температуры перехода в модулированное состояние ($T \to T_p$) может быть представлен в виде $A = A_0(T - T_p)$.

Часть плотности свободной энергии $F_{e\psi}$, которая связывает деформации e_i с параметром порядка, описывающим модуляцию, должна иметь форму, инвариантную относительно всех операций

симметрии, связанных с e_i и ψ_j. С учетом лишь одной фононной моды $1/3(110)$ выражение для $F_{e\psi}$ имеет вид

$$F_{e\psi}(\psi, e_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}D_1 e_1 + \frac{2}{\sqrt{6}}D_2 e_3 + D_3 e_4\right)|\psi|^2. \qquad (3.20)$$

Как следует из эксперимента, структурные превращения в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ происходят в ферромагнитной матрице, что делает необходимым учет влияния магнитной подсистемы на структурные переходы. Носителями магнитного момента в данных сплавах являются главным образом атомы марганца как в кубической, так и в тетрагональной фазах. Это позволяет описывать сплавы $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ в модели одноподрешеточной магнитной подсистемы с вектором макроскопической намагниченности $\vec{M}$. При описании магнитной подсистемы для удобства вводится в рассмотрение безразмерный вектор намагниченности $\vec{m} = \vec{M}/\vec{M}_0$, где $\vec{M}_0$ – намагниченность насыщения.

Вклад от магнитной подсистемы в полную энергию кубического ферромагнетика состоит из двух слагаемых. Первое из них имеет обменное происхождение. Оно необходимо для того, чтобы учесть зависимость модуля вектора намагниченности $\vec{m}$ от температуры. Это слагаемое записывается в виде

$$F_{ex}(m) = \frac{1}{2}\alpha\left(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2\right) + \frac{1}{4}\delta_1\left(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2\right)^2. \qquad (3.21)$$

Здесь α и δ_1 – обменные постоянные. Параметр обменного взаимодействия α зависит от температуры и вблизи точки Кюри может быть представлен как $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$, где T_C – температура Кюри. Второе слагаемое – энергия магнитной анизотропии кубического ферромагнетика, которую можно записать как

$$F_a(m_i) = K_1\left(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2\right), \qquad (3.22)$$

где K_1 – первая константа кубической анизотропии.

Свободная энергия должна также содержать слагаемые, связывающие компоненты $\vec{M}$ с другими параметрами порядка системы. Первое из них связывает компоненты намагниченности m_i с деформациями e_i и имеет вид

$$F_{me}(m_i, e_j) = \frac{1}{\sqrt{3}}B_1 e_1 m^2 + B_2\left[\frac{1}{\sqrt{2}}e_2\left(m_x^2 - m_y^2\right) + \frac{1}{6}e_3\left(3m_z^2 - \vec{m}^2\right)\right] + \\ + B_3(e_4 m_x m_y + e_5 m_y m_z + e_6 m_z m_x). \qquad (3.23)$$

Это выражение представляет собой простейшую форму магнитоупругой энергии с феноменологическими магнитными постоянными B_1, B_2 и B_3.

Второе слагаемое описывает взаимодействие компонент вектора намагниченности m_i с модуляционными параметрами порядка ψ и может быть записано в виде

$$F_{m\psi}(m_i, \psi) = \left[\frac{1}{3}N_1\vec{m}^2 + N_2\left(m_z^2 - \frac{1}{3}\vec{m}^2\right) + N_3 m_x m_y\right]|\psi|^2. \qquad (3.24)$$

Здесь коэффициенты N_i представляют собой параметры связи между магнитной и модуляционной подсистемами.

В итоге окончательное выражение для плотности свободной энергии приобретает вид

$$F = F_t(e_i) + F_\psi\left(|\psi|^2\right) + F_{e\psi}\left(e_i, |\psi|^2\right) + F_{ex}(m) + \\ + F_a(m_i) + F_{me}(m_i, e_j) + F_{m\psi}\left(m_i, |\psi|^2\right). \qquad (3.25)$$

Формула (3.25) для плотности свободной энергии содержит переменные, не ответственные за фазовые переходы, т. е. являющиеся косвенными параметрами порядка: e_1, e_4, e_5, e_6. После минимизации свободной энергии по этим переменным происходит перенормировка ряда констант, входящих в (3.25):

$$B' = B - 2\left[\frac{D_1^2}{3(C_{11}+2C_{12})} + \frac{D_3^2}{C_{44}}\right], \qquad K = K_1 - \frac{B_3^2}{2C_{44}},$$

$$N_1 = \frac{1}{3}N_1 - \frac{D_1 B_1}{6(C_{11}+2C_{12})}, \qquad N_3' = N_3 - \frac{B_3 D_3}{C_{44}},$$

$$\delta = \delta_1 - \frac{2B_1^2}{3(C_{11}+2C_{12})}.$$

После этого выражение для плотности свободной энергии кубического ферромагнетика принимает вид

$$F = \frac{1}{2}a\left(e_2^2 + e_3^2\right) + \frac{1}{3}be_3\left(e_3^2 - 3e_2^2\right) + \frac{1}{4}c\left(e_2^2 + e_3^2\right)^2 + \\ + \frac{1}{2}A|\psi|^2 + \frac{1}{4}B'|\psi|^4 + \frac{1}{6}C'|\psi|^6 + \frac{2}{\sqrt{6}}D_2 e_3|\psi|^2 + \\ + \frac{1}{2}\alpha\vec{m}^2 + \frac{1}{4}\delta\vec{m}^4 + K\left(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2\right) + \\ + B_2\left[\frac{1}{\sqrt{2}}e_2\left(m_x^2 - m_y^2\right) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3\left(3m_z^2 - \vec{m}^2\right)\right] + \\ + \left[N_1'\vec{m}^2 + N_2\left(m_z^2 - \frac{1}{3}\vec{m}^2\right) + N_3' m_x m_y\right]|\psi|^2. \qquad (3.26)$$

Фазовая диаграмма при $T_m < T_C$

На практике использование формулы (3.26) в теоретических расчетах обычно связывается с конкретизацией входящих в нее параметров и учете особенностей строения и свойств описываемых систем. Например, из анализа экспериментальных работ по измерению магнитной анизотропии следует, что от состава сплава зависит и первая константа кубической анизотропии K. Так, в сплавах, близких к стехиометрии, константа K положительна, а в сплавах с большим отклонением от стехиометрии она оказывается отрицательной. В связи с этим при теоретическом описании фазовых переходов в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ необходимо рассматривать как случай $K > 0$, так и случай $K < 0$. Выяснилось, что последний случай приводит к более сложным фазовым диаграммам, чем первый.

С целью иллюстрации возможностей современной теории фазовых переходов рассмотрим (на качественном уровне) структурный переход в ферромагнитной матрице, т. е. когда $T_m < T_C$. При этом в формуле (3.26) можно положить $\vec{m}^2 = 1$ и перейти от декартовых компонент намагниченности m_x, m_y, m_z к полярному θ и азимутальному ϕ углам этого вектора. Остановимся только на случае $K > 0$. Для определенности будем полагать, что константа магнитострикции $B_2 > 0$ (это следует из результатов измерения констант магнитострикции) и модуль упругости четвертого порядка $c > 0$.

Процесс анализа начинается с минимизации свободной энергии (3.26) по e_2, e_3, θ, ϕ, что позволяет установить равновесные состояния, в которых может находиться данная система. Далее, в зависимости от структурных и магнитных параметров, а также характера деформаций устанавливаются области существования равновесных состояний. На рис. 3.15 приведена рассчитанная таким образом фазовая диаграмма кубического ферромагнетика в координатах a, b при $T_m < T_C$. На этом рисунке в зависимости от величины упругости модулей второго (a) и третьего (b) порядков показана возможность реализаций соответствующих структурных превращений (C — кубическая фаза, T — тетрагональная фаза, R — ромбическая фаза; сплошные кривые — линии фазовых переходов, штриховые — линии потери устойчивости фаз). При $b > 0$ на линии AE, определяемой уравнением

$$a = \frac{2}{9}\frac{b^2}{c} + \frac{\sqrt{6}B_2 c}{b}, \qquad (3.27)$$

происходит фазовый переход 1-го рода из фазы C в фазу T. Этот переход сопровождается скачком деформаций e_3 и является мартенситным превращением. С точки зрения симметрии он является

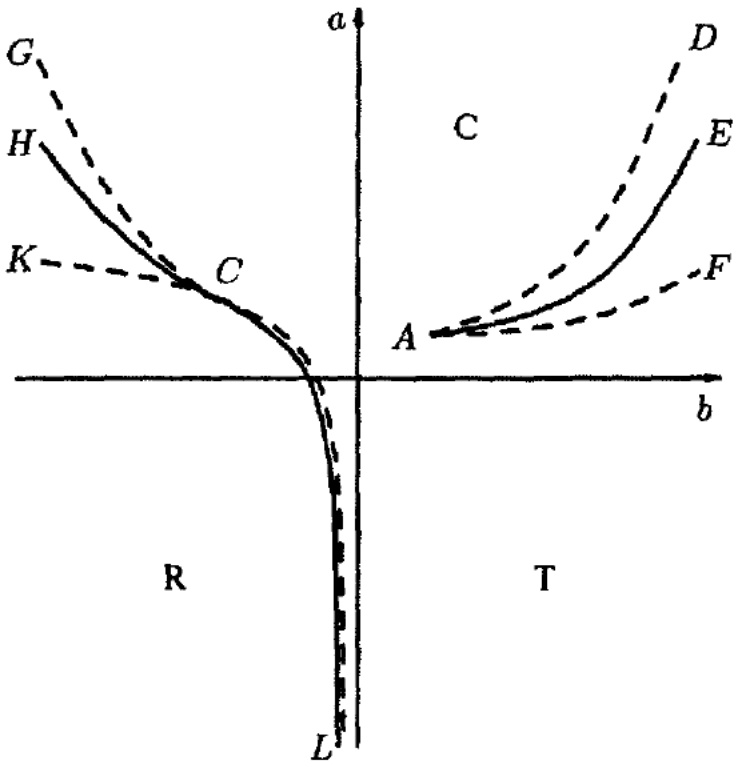


Рис. 3.15. Фазовая диаграмма кубического ферромагнетика при $T_m < T_C$

изоструктурным переходом и имеет точку окончания (критическую точку) A с координатами $(18cB_2^2)^{1/3}$, $(9\sqrt{6}B_2c^2)^{1/3}$. Левее точки A переход из фазы C в фазу T происходит плавно, не сопровождаясь скачком деформаций e_3. При $b \leqslant 0$ на линии CH происходит мартенситное превращение (структурный фазовый переход 1-го рода) из кубической фазы C в ромбическую фазу R, сопровождаемое скачком деформаций e_2 и e_3. На линии CL происходит структурный фазовый переход 2-го рода между этими фазами. Выражение для линии фазового перехода 1-го рода CH может быть найдено из условия равенства энергии фаз C и R. Критическая точка окончания фазового перехода 1-го рода C имеет координаты

$$\left(\frac{\sqrt{6}}{3} - \frac{1}{2}\right)(B_2^2 c)^{1/3}, \quad -\left(\frac{16\sqrt{6}}{9B_2c^2}\right)^{1/3}.$$

Видно, что координаты точек A и C определяются величиной магнитострикции B_2.

Аналогичным образом можно получить и проанализировать фазовые диаграммы и при других условиях, отличных от условия $T_m < T_C$.

Влияние магнитного поля на мартенситную структуру

Такое влияние может быть учтено на основании следующих представлений. С переходом из высокотемпературной кубической

в низкотемпературную тетрагональную модификацию монокристалл $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ разбивается на три типа мартенситных доменов, каждый из которых отвечает деформации (сжатию или растяжению) кристаллической решетки вдоль направлений типа [100]. В ферромагнитном кристалле структурные домены разбиваются, в свою очередь, на магнитные домены. Направление намагниченности в каждом магнитном домене совпадает с главной кристаллографической осью структурного домена. Для определенности в структурном домене 1-го типа тетрагональная ось направлена вдоль оси x, в доменах 2-го и 3-го типов — вдоль осей y и z соответственно. Подразумевается, что каждый из структурных доменов разбивается на 180-градусные магнитные домены.

В отсутствие внешнего магнитного поля все структурные домены имеют одну и ту же энергию и, соответственно, объемы, занимаемые каждым типом доменов, равны между собой. Включение магнитного поля, направленного вдоль оси x, приводит к тому, что объемы доменов 1-го типа увеличиваются за счет доменов 2-го и 3-го типов. Объемные доли доменов разных типов при наличии поля записываются в следующем виде:

$$f_1 = \frac{1}{3} + \zeta, \quad f_{23} = \frac{2}{3} - \zeta, \tag{3.28}$$

где f_1 — объемная доля доменов 1-го типа, f_{23} — объемная доля доменов 2-го и 3-го типов, ζ — параметр, учитывающий изменение объемов доменов при наличии магнитного поля.

В отсутствие магнитного поля кубический ферромагнетик может перейти в тетрагональные фазы с намагниченностями вдоль осей типа [001]. Например, в фазе с $m_z = 1$ ($\vec{M} \parallel [001]$) тензор спонтанной деформации имеет вид

$$e_{ij} = \begin{Vmatrix} e_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & e_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & e_{zz} \end{Vmatrix}, \tag{3.29}$$

где

$$e_{xx} = -\frac{B_1}{3(C_{11}+2C_{12})} - \frac{e_0}{\sqrt{6}}, \qquad e_{zz} = -\frac{B_1}{3(C_{11}+2C_{12})} + \frac{2e_0}{\sqrt{6}},$$

а константа e_0 определяется из уравнения

$$ae_0 + be_0^2 + ce_0^3 + \frac{2B_2}{\sqrt{6}} = 0.$$

В остальных двух фазах с намагниченностями вдоль осей [100] и [010] тензор спонтанных деформаций получается из (3.29) циклической перестановкой индексов. Таким образом, в ферромагнетике могут осуществляться три тетрагональные фазы с одинаковой энергией, и, как следствие этого, в кристалле возможны три типа структурных доменов. Первые слагаемые в выражениях для e_{ik} описывают изменение деформаций за счет объемной магнитострикции. По сравнению с эффектами, связанными со структурными искажениями решетки, ими можно пренебречь.

Подстановка формулы (3.29) в полную энергию кубического ферромагнетика (3.26) и последующее решение позволяют, в конечном счете, получить зависимость характеристик сплава $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ (тензора деформации и намагниченности) от величины внешнего магнитного поля.

Смещение температуры структурного фазового перехода под действием магнитного поля

Смещение температуры мартенситного перехода в магнитном поле обусловлено двумя причинами. Во-первых, смещением линии фазового перехода при изменении свободной энергии (3.26) аустенитной и мартенситной фаз при наличии магнитного поля. Во-вторых, изменением термодинамического условия равновесия аустенитной и мартенситной фаз в магнитном поле. Первое обстоятельство приводит к незначительному смещению температуры фазового перехода и к существенному сужению гистерезиса мартенситного перехода в относительно слабых магнитных полях. Это обусловлено малостью энергии магнитоупругого взаимодействия. Второе обстоятельство может привести к значительному смещению температуры фазового превращения. Ниже этот эффект рассмотрен более подробно.

В эксперименте обычно измеряются температуры начала мартенситного T_{ma} и аустенитного T_{am} превращений. Их зависимость от магнитного поля находится из условия фазового равновесия (уравнения Клапейрона–Клаузиуса). При $T = T_{am}$ условие фазового равновесия может быть записано в следующем виде:

$$\Phi_m(T_{am}, H) - \Phi_a(T_{am}, H) = \\ = \Delta\phi(T_{am}) - (M_m V_m - M_a V_a)H + \phi_e^{am} + \phi_s^{am} = 0. \qquad (3.30)$$

При $T = T_{ma}$ оно имеет вид:

$$\Phi_a(T_{am}, H) - \Phi_m(T_{am}, H) = \\ = \Delta\phi(T_{ma}) - (M_a V_a - M_m V_m)H + \phi_e^{ma} + \phi_s^{ma} = 0. \qquad (3.31)$$

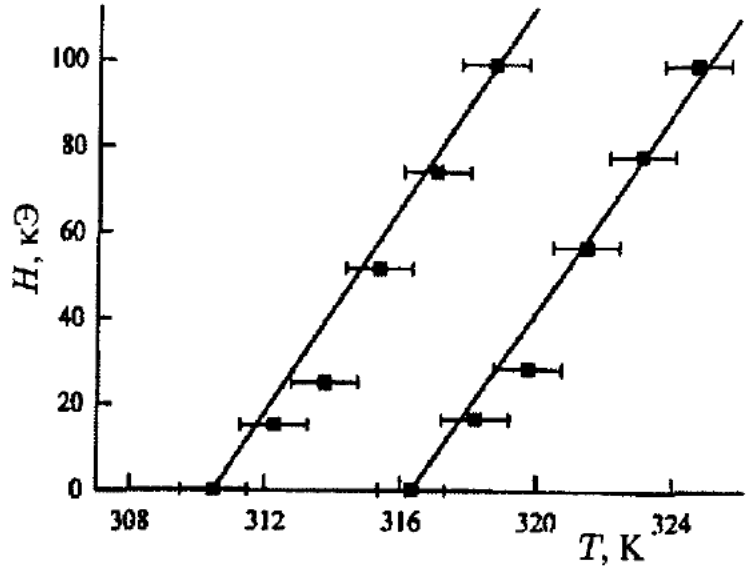


Рис. 3.16. Экспериментальная и теоретическая зависимости $T_{ma}(H)$ и $T_{am}(H)$ для сплава $Ni_{2,15}Mn_{0,81}Ga_{0,04}$. Сплошные линии – теория, точки – эксперимент

Здесь $\Phi_{a,m}$ – термодинамические потенциалы аустенитной и мартенситной фаз, $M_{a,m}$ и $V_{a,m}$ – намагниченности и объемы этих фаз, $\phi_{e,s}$ – добавочные энергии, связанные с появлением дополнительных напряжений из-за согласованного сопряжения фаз на аустенит-мартенситных двойниковых границах и с поверхностной энергией этих двойниковых границ, $\Delta\phi(T) = Q(T - T_m)/T_m$, где Q и T_m – скрытая теплота и температура фазового превращения соответственно.

Из формул (3.30) и (3.31) можно получить полевые зависимости температур T_{ma} и T_{am}:

$$T_{am,ma} = T_m \left\{ \frac{1 + \left[\left(M_m V_m - M_a V_a \right) H \mp \left(\phi_e^{am,ma} + \phi_s^{am,ma} \right) \right]}{Q} \right\}. \quad (3.32)$$

Для нахождения входящих в это выражение неизвестных величин $M_{a,m}$ и T_m проводилась минимизация свободной энергии (3.26). На основе этого затем проводились расчеты для установления явных зависимостей $T_{ma}(H)$ и $T_{am}(H)$.

Графики на рис. 3.16 иллюстрируют результаты таких расчетов. Здесь же нанесены экспериментальные результаты, полученные для сплава $Ni_{2,15}Mn_{0,81}Ga_{0,04}$. Видно, что имеется хорошее согласие теории и эксперимента.

Заключение

Комплексное исследование ферромагнетиков с памятью формы привело к реализации нового механизма управления размерами и формой вещества с помощью магнитного поля. Достигнутые при

этом деформации более чем на порядок превышают рекордные значения магнитодеформаций в магнитострикторах. На пути практического применения ферромагнетиков с памятью формы уже имеются значительные достижения. Внедрение позиционирующих устройств (актуаторов) и сенсоров на основе этого класса материалов требует, однако, решения еще целого ряда проблем. Это, прежде всего, повышение износоустойчивости материалов, воспроизводимость обратимых магнитодеформаций, изучение роли старения и др. Важным направлением исследования сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ является улучшение динамических характеристик актуаторов и сенсоров на основе гигантских магнитодеформаций. В области теории необходимо дальнейшее развитие статистической модели фазовых превращений в сплавах $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ с тем, чтобы можно было моделировать конкретное поведение образцов во времени (кинетика превращений) под действием внешних напряжений и магнитных полей.

Литература

1. *Малыгин Г. А.* Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы // Успехи физических наук. 2001. Т. 171. № 2. С. 187–212.
2. *Васильев А. Н., Бучельников В. Д., Такаги Т., Ховайло В. В., Эстрин Э. И.* Ферромагнетики с памятью формы // Там же. 2003. Т. 173. № 6. С. 577–608.
3. *Каган М. Ю., Клапцов А. В., Бродский И. В., Кугель К. И., Сбойчаков А. О., Рахманов А. Л.* Мелкомасштабное фазовое расслоение и электронный транспорт в манганитах // Там же. 2003. Т. 173. № 8. С. 877–883.
4. *Аксенов В. Л., Балагуров А. М., Помякушин В. Ю.* Нейтронография легированных манганитов // Там же. 2003. Т. 173. № 8. С. 883–887.
5. *Звездин А. К., Пятаков А. П.* Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Там же. 2004. Т. 174. № 4. С. 465–470.
6. *Сосин С. С., Прозорова Л. А., Смирнов А. И.* Новые магнитные состояния в кристаллах // Там же. 2005. Т. 175. № 1. С. 92–99.
7. *Лободюк В. А., Эстрин Э. И.* Изотермическое мартенситное превращение // Там же. 2005. Т. 175. № 7. С. 745–765.
8. *Бучельников В. Д., Васильев А. Н., Коледов В. В., Таскаев С. В., Ховайло В. Г., Шавров В. Г.* Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства // Там же. 2006. Т. 176. № 8. С. 900–906.

Глава 4

Пространственная организация в конденсированных средах

§ 1. Структурообразование в нелинейных динамических системах

Нелинейная динамика включает в себе два тесно связанных крупных блока — динамические системы в 0-мерном пространстве (0D), или точечные системы, описываемые обыкновенными дифференциальными уравнениями, и динамические неравновесные структуры в пространственно-распределенных системах (1D, 2D), описываемые дифференциальными уравнениями в частных производных. Трехмерные структуры (3D) на этот счет изучены слабо. Большинство понятий, выработанных для 0D систем с диссипацией, таких как аттрактор (устойчивая точка, предельный цикл и т. д.), бифуркация, устойчивость решения, применяются и для описания пространственных структур, существующих вдали от равновесия.

Неравновесная динамика претендует на универсальность. Она хорошо описывает структуры, простирающиеся в диапазоне от нескольких микрон (размер живой клетки) до планетарных масштабов (экологические системы, климат). Уже известны также данные, свидетельствующие о том, что законы нелинейной динамики проявляются как в мире квантовой механики, так и космологии. Это объяснимо, так как эти законы являются математическими и не опираются на природу действующих сил (электромагнитные, гравитационные или слабые взаимодействия). Законы динамического структурообразования в физике, химии, биологии, экологии и даже социологии одинаковы. Поэтому многое, что сделано в одной области, может быть использовано (с некоторыми переработками) в других областях; структуры, найденные в одной динамической системе, могут быть обнаружены и в других.

Универсальность нелинейной динамики делает важным удачный выбор лабораторных систем, в которых можно изучать законы структурообразования. Наиболее богатой на различные структуры оказалась реакция Белоусова–Жаботинского (БЖ) в обращенной микро-

эмульсии аэрозоля ОТ (здесь ОТ – торговая марка, в качестве аэрозоля может быть сурфактант или поверхностно активное вещество – ПАВ). В процессе изучения данной системы (сокращенное обозначение – БЖ–АОТ-система) были открыты новые типы волн, такие как антиспирали, волновые пакеты, стоячие волны, штрихволны, сегментные спирали, а также колеблющиеся кластеры и локализованные колеблющиеся пятна – осциллоны.

Можно выделить два главных типа динамических структур: это волны и стационарные структуры. Волны в химических системах можно классифицировать по их принадлежности к триггерным или фазовым волнам. Термин «триггерные волны» подразумевает, что это волны переключения между двумя состояниями системы. Причем конечное состояние системы после прохождения волны может совпадать с ее исходным состоянием (двойное переключение). Триггерные волны могут возникать как в колебательной среде, так и в среде с устойчивым стационарным состоянием, но при условии возбудимости среды. Скорость триггерных волн в большинстве случаев определяется выражением типа $(D/\tau)^{1/2}$, где D – коэффициент диффузии, τ – характерное время катализа.

Фазовые волны по определению связаны с перемещением в пространстве фазы колебаний, происходящих в каждой пространственной точке и, соответственно, могут существовать только в колебательной системе. Фазовые волны могут быть как высоко-, так и низкоамплитудными и иметь практически любую скорость. В случае волновых пакетов (или пакетных волн), являющихся специфическим случаем фазовых волн, амплитуда колебаний мала и эти волны имеют синусоидальный вид, а их скорость определяется групповой и фазовой скоростями, вычисляемыми из дисперсионных кривых.

Для классификации волн можно также воспользоваться их геометрическим видом и выделить плоские, концентрические и спиральные волны. Как триггерные, так и фазовые волны могут быть спиральными в в виде окружностей с одним центром (пейсмекеры или мишени). Если учесть направление движения волн (к центру или от центра), то спиральные и концентрические волны могут быть как «нормальными», движущимися от центра, так и антиспиральными и антипейсмекерами (волны движутся к центру).

Пакетные волны после многочисленных отражений от стенок могут преобразовываться в стоячие волны, аналогичные, например, механическим стоячим волнам при колебаниях струны или акустическим (или электромагнитным) стоячим волнам. В частности, при внешнем периодическом возбуждении сердечной мышцы были обна-

ружены стоячие волны возбуждения, которые относятся к триггерным волнам. Триггерные волны могут вести себя подобно машинам на дорогах и образовывать пробки или так называемые shock structures. Известны также и одиночные волны в виде солитонов.

Стационарные структуры — это в основном периодические и пространственные структуры Тьюринга, имеющие определенную длину волны, зависящую от диффузии реагентов и их реакционной способности. Обнаружены также и колеблющиеся во времени структуры с почти стационарными границами без определенной длины волны. Они получили название кластеров. Кластеры аналогичны стоячим волнам, но последние имеют характерную длину волны, а кластеры — нет. Стоячие волны, колеблющиеся кластеры и сегментные спирали несколько стирают различие между движущимися волнами и стационарными структурами. Например, сегментные спирали (или штрихволны) — это движущиеся 1D структуры Тьюринга.

Почти все это многообразие динамических структур было обнаружено в БЖ–АОТ-системе. Данный раздел посвящен описанию обнаруженных в указанной системе основных структур. Дается также краткая характеристика АОТ-эмульсиям, БЖ-реакции и БЖ–АОТ-системам. Кроме того, излагаются основы математического аппарата, позволяющего классифицировать и анализировать различные структуры.

1.1. АОТ-микроэмульсии

Обращенная АОТ–МЭ является термодинамически стабильной системой, состоящей из трех компонентов: воды, сурфактанта (АОТ) и масла (масло — это какой-либо предельный углеводород, например октан). В случае БЖ–АОТ-системы реагенты БЖ-реакции растворены в воде или, другими словами, в водной псевдофазе (водная фаза не является непрерывной и поэтому называется псевдофазой). Если концентрация растворенной в воде соли или кислоты велика (больше 0,1 М), то свойства микроэмульсии (МЭ) изменяются. Обращенную МЭ АОТ можно рассматривать как физическую среду, в которой могут диффундировать, сталкиваться, сливаться и разделяться капельки воды нанометрового размера.

Молекула АОТ имеет маленькую полярную группу (SO_3^--группа) и два длинных жирных хвоста, которые обращены к гидрофобной фазе. Сложить такие молекулы вместе без промежутков по принципу голова к голове, а хвост к хвосту можно только одним способом: полярные головы смотрят к центру сферы, образованной жирными хвостами (рис. 4.1). Такие геометрические свойства молекул АОТ

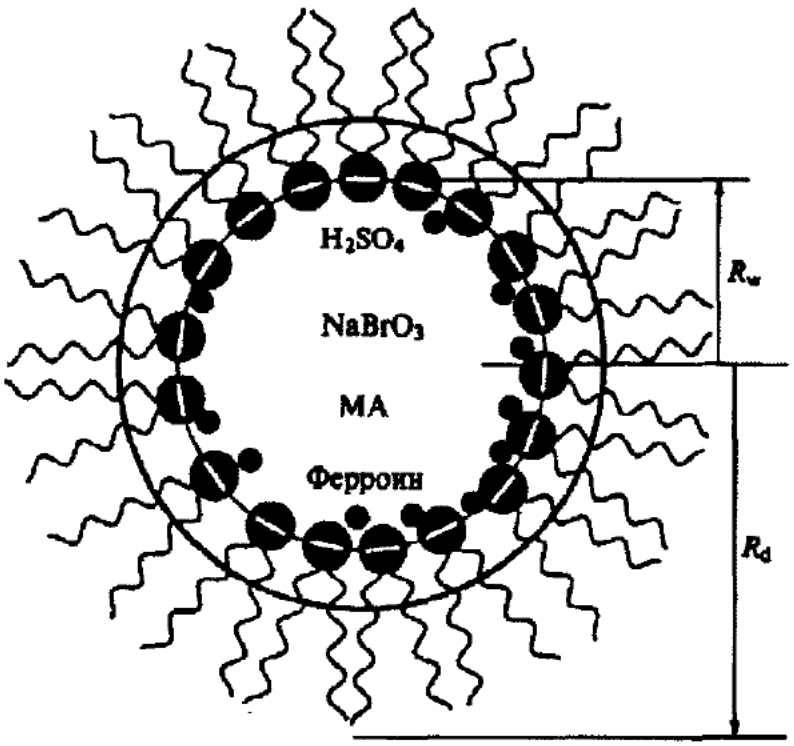


Рис. 4.1. Водная капля обращенной АОТ-микроэмульсии, нагруженная исходными реагентами реакции Белоусова–Жаботинского

делают АОТ–МЭ обращенной, а это означает, что капельки воды, окруженные монослоем молекул АОТ, плавают в непрерывной гидрофобной фазе (в октане). Раднус водного ядра капельки R_w (нм) определяется приближенно как $R_w = 0{,}17\omega$, где $\omega \equiv [H_2O]/[\text{АОТ}]$; R_w не зависит от объемной доли октана а МЭ. Общий радиус капельки с учетом монослоя АОТ (гидродинамический радиус) R_d больше R_w на длину молекулы АОТ (около 1,1 нм). Концентрацию капелек воды можно уменьшить простым добавлением октана к МЭ. Поэтому обычно вначале готовят концентрированную МЭ, а потом ее разбавляют до требуемой концентрации. В исходной концентрированной МЭ объемная доля воды ϕ_w составляет около 0,3 (30 %), а объемная доля капелек ϕ_d (с учетом оболочки АОТ) достигает 0,7 (70 %). Между ϕ_d и ϕ_w существует приближенной соотношение

$$\phi_d \approx \phi_w \left(1 + \frac{21{,}6}{\omega}\right). \tag{4.1}$$

Многие физические свойства МЭ почти пороговым образом зависят от ϕ_d, что связано с явлением перколяции. Если $\phi_d \ll \phi_w$ (порог перколяции $\phi_{cr} \cong 0{,}5$), то условно можно представлять МЭ как среду, в которой свободно плавают капельки воды. Вязкость такой МЭ почти такая же, как вязкость воды, а электропроводность — почти такая же, как чистого октана. Для такой МЭ коэффициент

диффузии капельки воды D_d и ее радиус R_d связаны соотношением Стокса–Эйнштейна

$$D_d = \frac{kT}{6\pi\eta R_d}, \tag{4.2}$$

где η – вязкость органического растворителя, k – постоянная Больцмана, T – температура. Соотношение (4.2) используется для определения радиуса капельки в экспериментах по динамическому рассеянию света. Коэффициент диффузии капельки D_d на один–два порядка (в зависимости от радиуса капельки и ϕ_d) меньше коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ в октане, который равен примерно 10^{-5} см$^2 \cdot$ с$^{-1}$. Так как все исходные реагенты БЖ-реакции гидрофильны и находятся в водном ядре капелек, то их коэффициент диффузии определяется коэффициентом диффузии всей капельки D_d. Некоторые образующиеся по ходу БЖ-реакции интермедиаты, такие как молекулярный бром Br_2 или радикал BrO_2^*, растворимы в октане и их коэффициент диффузии составляет около 10^{-5} см$^2 \cdot$ с$^{-1}$. Существенное различие (в 10–100 раз) коэффициентов диффузии различных интермедиатов реакции является определяющим фактором для возникновения неравновесных структур, таких как структуры Тьюринга или антиспирали.

Массообмен между капельками довольно эффективен и происходит в результате процесса столкновения – слияния – разделения двух капель. Бимолекулярная константа эффективных столкновений между капельками (таких столкновений, которые приводят к кратковременному слиянию капелек или появлению между ними мостика-канала) порядка 10^7 М$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$. Так как диффузионно-контролируемая константа k_{diff} приближенно равна 10^9 М$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$, то это означает, что только каждое сотое столкновение приводит к массообмену.

Если типичная концентрация капелек находится в пределах 10^{-5}–10^{-3} М, то характерное время массообмена можно оценить как 10^{-4}–10^{-2} с, что на несколько порядков меньше всех характерных времен БЖ-реакции (секунды–минуты).

Если объемная доля капелек ϕ_d больше ϕ_{cr}, то наступает перколяция. С кинетической точки зрения перколяцию в АОТ–МЭ можно интерпретировать так, что скорость слияния капелек превосходит скорость разделения димеров. В этом случае принято говорить об образовании водных динамических каналов, которые пронизывают всю МЭ от края до края (рис. 4.2 а). Вязкость такой МЭ увеличивается на 1–2 порядка, а электропроводность – на 4–5 порядков. При этом в такой МЭ коэффициенты диффузии молекул воды и углево-

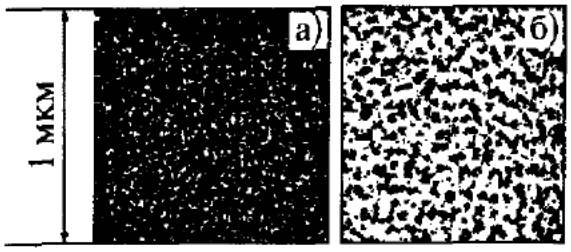


Рис. 4.2. Компьютерная модель микроэмульсии. Каждая точка соответствует капельке воды: (а) объемная доля капель $\phi_d = 0{,}7$ (выше порога перколяции), (б) $\phi_d = 0{,}3$ (ниже порога перколяции)

дорода практически одинаковы ($\cong 10^{-5}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$). В довольно узком диапазоне концентраций капелек, когда $\phi_d \cong \phi_{cr}$, капельки МЭ образуют кластеры (рис. 4.2 б). Данное употребление термина «кластер» имеет более традиционное значение как совокупность отдельных элементов, в то время как в ранее использованном термине «колеблющиеся кластеры» термин «кластер» означал одинаковость фаз и амплитуд концентрационных колебаний в некоторой пространственной области.

Распределение капелек по размерам, даже в случае кластеров, является довольно узким в случае 3-компонентной системы, поэтому АОТ–МЭ можно назвать монодисперсной. Однако если концентрация какой-либо соли в водной псевдофазе велика, то наблюдается бимодальное распределение капелек по размерам, которое очень медленно (несколько суток) релаксирует к мономодальному распределению с ожидаемым средним радиусом капельки $R_d = (0{,}17\omega + 1{,}1)$ нм. Это иллюстрирует рис. 4.3, на котором показана зависимость относи-

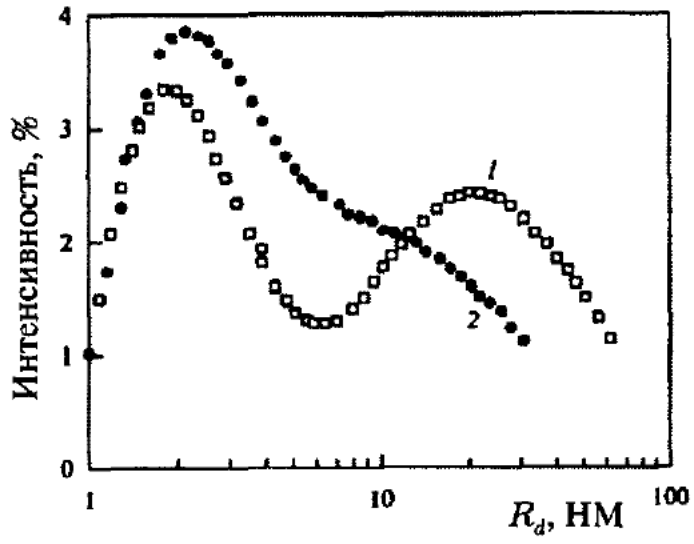


Рис. 4.3. Зависимость относительной интенсивности рассеянного света от гидродинамического радиуса капельки R_d

тельной интенсивности рассеянного света от гидродинамического радиуса капельки R_d (распределение капелек по размерам), полученная в экспериментах по динамическому рассеянию света АТО-микроэмульсией, нагруженной компонентами БЖ-реакции ($[H_2SO_4] = 0{,}1$ М, $[MA] = 0{,}6$ М): 1 – свежая МЭ, 2 – та же МЭ спустя один день ($\omega = 15$, $\phi_d = 0{,}55$). Поведение АОТ–МЭ, нагруженных высокими концентрациями солей или сильных кислот, пока мало изучено.

1.2. Реакция Белоусова–Жаботинского и ее модели

Реакция БЖ хорошо исследована. По своей сути она представляет собой окисление малоновой кислоты (МК) броматом в кислой среде. Изначально Белоусов использовал лимонную кислоту вместо МА. Возможно также использование и целого ряда других органических субстратов вместо МА, в этом случае пузыри CO_2 не образуются. БЖ-реакция катализируется такими ионами металлов или металлокомплексами, как Ce^{3+}, Mn^{2+}, $Fe^{2+}(phen)_3$ или $Ru^{2+}(bpy)_3$, где phen – фенантролин, а bpy – бипиридин. Для наблюдения волн или структур обычно применяются два последних металлокомплекса, за которыми удобно следить оптически.

Детальный химический механизм БЖ-реакции может состоять из трех десятков элементарных реакций. Работать с таким механизмом, особенно при изучении пространственных структур, невозможно. Оказалось, что можно подобрать более простые модели, отражающие основные закономерности БЖ-реакции. Одна из таких моделей включает в себе 6 переменных и 12 реакций:

$$Y \to X + P, \qquad k_1, \tag{4.3}$$

$$X + Y \to 2P, \qquad k_2, \tag{4.4}$$

$$X \to 2X + 2Z, \qquad k_3, \tag{4.5}$$

$$2X \to P, \qquad k_4, \tag{4.6}$$

$$Y + P \to W, \qquad k_Y, \tag{4.7}$$

$$W \to Y + P, \qquad k_H, \tag{4.8}$$

$$W + MA \to Y, \qquad k_W, \tag{4.9}$$

$$P + MA \to BrMA, \qquad k_P, \tag{4.10}$$

$$Z + BrMA \to Y, \qquad k_Z, \tag{4.11}$$

$$Z + MA \to 0, \qquad k_M, \tag{4.12}$$

$$W \to U, \qquad k_F, \tag{4.13}$$

$$U \to W, \qquad k_B, \tag{4.14}$$

где $X = HBrO_2$, $Y = Br^-$, Z – ферриин (окисленная форма ферроина), $P = HOBr$, $W = Br_2$ в водной фазе, $U = Br_2$ в октане. Концентрации МА и броммалоновой кислоты (БгМА) считаются постоянными. Молекула X является активатором, так как в реакции (4.5) она автокаталитически размножается. Частица Y – ингибитор, так как в реакции (4.4) она убивает активатор и препятствует автокатализу. Ее критическая концентрация $y_{кр}$ определяется из равенства скоростей реакций (4.4) и (4.5) как $y_{кр} = k_3/k_2$. Если $y > y_{кр}$, то автокатализ подавлен. В процессе автокатализа катализатор переходит в окисленную форму, обозначенную как Z (например, $Fe^{2+}(phen)_3$). Органический субстрат, малоновая кислота, используется для восстановления катализатора. В процессе БЖ-реакции малоновая кислота бромируется и образующаяся броммалоновая кислота также реагирует с окисленной формой катализатора, но при этом уже выделяется ингибитор Y. Это реализация химической отрицательной обратной связи. Сочетание положительной (автокатализ) и отрицательной обратной связи в БЖ-реакции приводит к колебаниям в хорошо перемешиваемом (часто – проточном) реакторе. Данный механизм довольно точен, но все еще сложен. Проведенные исследования позволили предложить модель с четырьмя переменными, которая описывается следующими обыкновенными дифференциальными уравнениями (эта модель позволяет описать практически все явления волновой нестабильности и нестабильности Тьюринга, обнаруженные в БЖ–АОТ-системе):

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{fz(q-x)}{q+x} + x - x^2 - \beta x + s\right) + \frac{D_x}{D_u}\Delta x, \tag{4.15}$$

$$\frac{\partial z}{\partial \tau} = x - z - \alpha z + \gamma u + \frac{D_z}{D_u}\Delta z, \tag{4.16}$$

$$\frac{\partial s}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon_2}(\beta x - s + \varphi u) + \frac{D_s}{D_u}\Delta s, \tag{4.17}$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon_3}\left[\alpha z - \left(\gamma + \frac{\chi}{2}\right)u\right] + \frac{D_u}{D_u}\Delta u, \tag{4.18}$$

где лапласиан $\Delta \equiv \partial^2/\partial r^2$ в случае 1D и $\Delta \equiv \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ для 2D (в последнем определении x и y – пространственные координаты). Коэффициенты диффузии D_x и D_z равны коэффициенту диффузии целой нанокапли воды, который приближенно равен 10^{-7} см$^2 \cdot$ с$^{-1}$, а коэффициенты D_s и D_u приближенно равны коэффициенту диффузии низкомолекулярных молекул в октане ($\sim 10^{-5}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$). Что касается других величин (безразмерных переменных и параметров),

входящих в уравнения (4.15)–(4.18), то их введение предусматривает рассмотрение соответствующей модели и математических процедур преобразования соответствующих уравнений к безразмерному виду. Заинтересованный читатель может найти детали такого рассмотрения в публикациях, приведенной в конце данной главы.

Модель (4.15)–(4.18) является моделью гомогенной системы, в которую не входят в явном виде такие параметры микрогетерогенной АОТ-микроэмульсии, как размер капель R_d и их объемная доля ϕ_d. Так как размер нанокапелек воды на четыре порядка величины меньше всех характерных размеров наблюдаемых волн и неравновесных структур, считается оправданным описывать эту среду как гомогенную с помощью обычных уравнений (термин «обычный» здесь означает, что все недиагональные элементы матрицы коэффициентов диффузии равны нулю). Параметры же микроэмульсии R_d и ϕ_d неявным образом отражаются в коэффициентах диффузии в константах массообмена между фазами (α, β, γ). Случай, когда матрица коэффициентов диффузии имеет ненулевые недиагональные члены (взаимная диффузия), а также случай, когда необходимо учитывать флуктуации (в нанокаплях флуктуации концентраций и констант скоростей весьма значительны), требуют отдельного рассмотрения.

Линейный анализ стабильности стационарного состояния реакционно-диффузионной системы типа (4.15)–(4.18) выявляет два базовых вида диффузионной нестабильности: нестабильность Тьюринга и волновая нестабильность. В случае тьюринговой нестабильности реальная часть собственного значения характеристического уравнения $\mathrm{Re}\,\Lambda$ положительна для некоторого конечного интервала волновых чисел $\vec{k} > 0$, имеет максимум при некотором $\vec{k} = \vec{k}_T$ и, как правило, $\mathrm{Re}\,\Lambda < 0$ при $\vec{k} = 0$, а мнимая часть $\mathrm{Im}\,\Lambda$ равна нулю. В этом случае образуются периодические в пространстве и стационарные во времени концентрационные структуры, названные структурами Тьюринга. В случае волновой нестабильности $\mathrm{Re}\,\Lambda$ также положительна в некотором интервале волновых чисел, но мнимая часть не равна нулю. Это порождает периодические во времени и пространстве волны или структуры. Впервые оба типа нестабильности были описаны в классической работе Тьюринга, опубликованной в 1952 г.

Техника линеаризации реакционно-диффузионных уравнений (нахождение якобиана) и нахождения собственных значений Λ характеристического уравнения подробно описаны в литературе. В соответствии с существующими представлениями любое сколь угодно малое отклонение системы от ее равновесного положения изменяется со временем как $\exp(\Lambda t + i\vec{k}\vec{r})$. Поэтому, если $\mathrm{Re}\,\Lambda > 0$ при

каком-либо $\vec{k}$, то система продолжает отклоняться от равновесия все дальше и дальше. В этом случае принято говорить, что система нестабильна. Для модели (4.15)–(4.18) характеристический детерминант записывается в виде

$$\begin{vmatrix} A_{11} - \vec{k}^2 D_x - \Lambda & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} - \vec{k}^2 D_z - \Lambda & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} - \vec{k}^2 D_s - \Lambda & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} - \vec{k}^2 D_u - \Lambda \end{vmatrix}, \tag{4.19}$$

где коэффициенты диффузии D_x, D_z, D_s , D_u – безразмерные величины,

$$A_{11} = \frac{1}{\varepsilon}\left[1 - 2x_{ss} - \beta - \frac{2qfz_{ss}}{(x_{ss}+q)^2}\right],$$

$$A_{12} = \frac{1}{\varepsilon}\frac{f(q - x_{ss})}{x_{ss}+q}, \quad A_{13} = \frac{1}{\varepsilon},$$

$$A_{14} = A_{23} = A_{32} = A_{41} = A_{43} = 0,$$

$$A_{21} = 1, \quad A_{22} = -1 - \alpha, \quad A_{24} = \gamma,$$

$$A_{31} = \frac{\beta}{\varepsilon_2}, \quad A_{33} = -\frac{1}{\varepsilon_2}, \quad A_{34} = \frac{\chi}{\varepsilon_2},$$

$$A_{42} = \frac{\alpha}{\varepsilon_3}, \quad A_{44} = \frac{\gamma}{\varepsilon_3},$$

а стационарное значение x_{ss} находится из решения квадратного уравнения

$$x_{ss} = 0{,}5\left\{B + \left[B^2 + 4q\left(1 + \frac{\chi\alpha}{\gamma} + f\right)\right]^{1/2}\right\}, \tag{4.20}$$

где $B = 1 + \chi\alpha/\gamma - q - f$. Дальнейший анализ основан на получении дисперсионных кривых – зависимостей $\mathrm{Re}\,\Lambda$ и $\mathrm{Im}\,\Lambda$ от волнового числа $\vec{k}$ путем задания (подбора) параметров, входящих в уравнения (4.15)–(4.18). Проведенные исследования показали, что при небольшом изменении коэффициентов диффузии или параметров массообмена между водной и органической фазами можно получить все виды неустойчивости.

1.3. Структуры Тьюринга

Структуры Тьюринга были открыты в 1990 г. спустя 38 лет после их теоретического предсказания. Они были найдены в гомогенной

химической системе «хлорит—иодит—малоновая кислота» при температуре +5° С. БЖ–АОТ-система — еще одна экспериментальная химическая система, в которой обнаруживаются структуры Тьюринга при комнатной температуре. Это оказывается возможным в достаточно простых условиях эксперимента без использования специального реактора, непрерывно снабжающего тонкий реакционный слой новыми реагентами. Экспериментальная установка должна включать два плоских оптических стекла, разделенных тонкой (80–100 мкм) тефлоновой прокладкой с внутренним диаметром 25 мм и внешним 50 мм. Внутренняя область (между стеклами) диаметром 25 мм заполняется реакционной АОТ-микроэмульсией так, что свободного места (пузырей воздуха) нет. Оптические стекла должны быть слегка сжаты. За структурами в таком устройстве можно следить через стереомикроскоп, снабженный цифровой камерой, соединенной с компьютером.

Освещение реактора производится через интерференционный фильтр с длиной волны пропускания, соответствующей максимуму поглощения используемого катализатора. Это 508 нм для ферроина, 450 нм для комплекса $Ru(bpy)_3^{2+}$ и 532 нм для батоферроина. Типичные стационарные во времени структуры Тьюринга показаны на рис. 4.4 *а–в*. Они имеют форму пятен (а), пятен с полосами (б) и лабиринта (в). Во всех случаях характерный пространственный размер структур Тьюринга около 0,2 мм. Если эксперименты проводить в закрытой установке без снабжения свежими реагентами, то все структуры живут ограниченное время (несколько часов). На рис. 4.4 г приведены для сравнения структуры, полученные в модели (4.3)–(4.14), в которой лишь Br_2 в октане может диффундировать быстро. Экспериментальные структуры не являются во многих случаях столь правильными гексагональными пятнами, как модельные. Возможно, что процесс подстройки (или перестройки) пятен к правильной геометрической форме занимает бóльшее время, которого у закрытой системы нет. Однако в некоторых опытах наблюдались идеально правильные гексагональные структуры Тьюринга. Аналогичные гексагональные пятна получены и в модели (4.15)–(4.18).

Принято считать о существовании трех базовых видов структур Тьюринга: гексагональные пятна, полосы и структуры типа пчелиных сот, которые можно рассматривать как инвертированные гексагональные пятна. Эти структуры обнаружены экспериментально, а также в компьютерных моделях. Помимо базовых структур имеются и более сложные формы структур Тьюринга с такими названиями, как «черный глаз» и др. Их образование связано со взаимодействи-

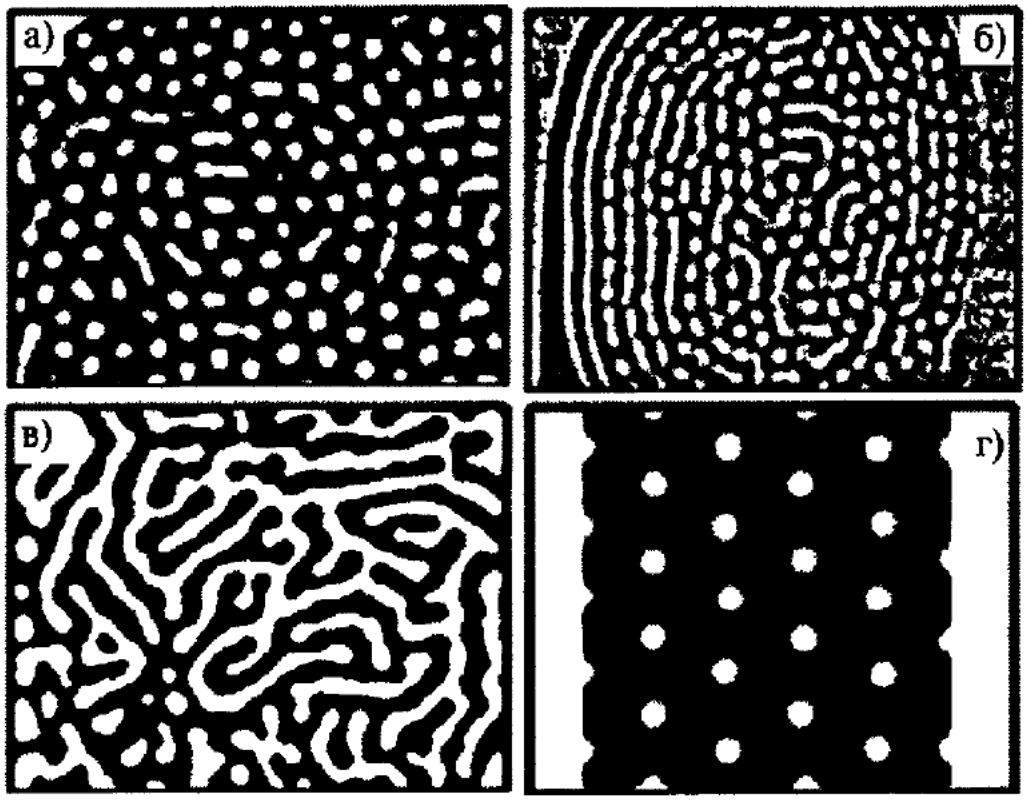


Рис. 4.4. Структуры Тьюринга: (а–в) – в БЖ–АОТ-системе, (г) – в модели (4.3)–(4.14). Размер кадра: (а), (в) – 2,6 × 1,9 мм; (б) – 3,8 × 2,8 мм; (г) – 50 × 50 (безразмерные единицы, переход к см осуществляется умножением на $(10^{-5})^{1/2}$)

ем простейших форм структур Тьюринга (обладающих различными длинами волн), реализующихся в соседних тонких слоях. Из общетеоретических соображений следует, что если лабиринтные структуры, показанные на рис. 4.4 б, являются стабильными, то должно существовать бесконечно много различных форм структур Тьюринга.

Первые теоретические работы (не считая классическую работу Тьюринга 1952 г.) стали появляться в 80–90-х гг. XX в. Первые экспериментальные работы были осуществлены в 2000–2001 гг. Сравнение свойств волновых пакетов (и стоячих волн) в химических системах со свойствами волновых пакетов (и стоячих волн) в физике (оптике, акустике, физике поверхностных и гидродинамических волн) выявляет как достаточно много общего, так и некоторые различия. Для обозначения целой группы явлений, связанных с волновыми свойствами реакционно-диффузионных систем, предложено ввести термин «химическая оптика».

1.4. Волновая нестабильность

Чтобы возникла волновая нестабильность, в модели химической системы должно быть как минимум три переменных. Этот вывод

получается из анализа квадратного характеристического уравнения для системы с двумя переменными:

$$2\Lambda_{1,2} = \mathrm{Tr}\, A \pm \left[\mathrm{Tr}(A)^2 - 4 \det A\right]^{1/2}, \qquad (4.21)$$

где $\mathrm{Tr}\, A$ — след характеристической матрицы A (типа (4.19)), а $\det A$ — ее детерминант. В случае волновой нестабильности $\mathrm{Re}\,\Lambda = \mathrm{Tr}\, A$, $\mathrm{Im}\,\Lambda \neq 0$ и след $\mathrm{Tr}\, A$ должен быть немонотонной функцией волнового числа $\vec{k}$. Однако для системы с двумя переменными $\mathrm{Tr}\, A = a_{11} + a_{22} - \vec{k}^2(D_u + D_v)$, т. е. $\mathrm{Tr}\, A$ является монотонной функцией $\vec{k}$ и, следовательно, не может иметь максимума при $k > 0$, что необходимо для волновой нестабильности.

Компьютерные исследования показали, что из любой реакционно-диффузионной системы с двумя переменными типа «активатор — ингибитор» можно получить волновую нестабильность добавлением третьей переменной, второго быстро диффундирующего активатора, линейно связанного с «главным», медленно диффундирующим активатором. В БЖ–АОТ-системе роль медленно диффундирующего активатора выполняют молекулы $HBrO_2$, находящиеся в водных каплях, а роль быстро диффундирующего активатора играет радикал BrO_2^* (или димер этого радикала Br_2O_4), способный диффундировать через органическую фазу.

Пакетные волны

Примеры волновых пакетов, обнаруженных в БЖ–АОТ-системе, приведены на рис. 4.5. Стрелки указывают направление движения волн в волновых пакетах. На снимке 4.5 в в правом нижнем углу виден край тефлоновой прокладки. Белый цвет на снимках соответствует максимальной концентрации окисленной формы катализатора (феррин), а черный — минимальной. В отличие от триггерных волн, которые могут распространяться по всей системе и пересекать ее от края и до края, пакетные волны, являющиеся по своей природе фазовыми, движутся только в пределах этого пакета. На рис. 4.5 а показан волновой пакет и две невозмущенные области в нижнем левом и верхнем правом углах. Волны движутся только внутри пакета и плавно исчезают на его краю, не достигая невозмущенной зоны в верхнем правом углу. Другой пример представлен на рис. 4.5 б. Волны в пакете, состоящие из двух длинных (горизонтальных) волн, движутся быстро, но пакет стоит практически на месте. Позади пакета образовались хаотические волны.

Еще одну возможность отражает рис. 4.5 в, когда пакетные волны соответствуют отрицательной дисперсии и движутся к центру

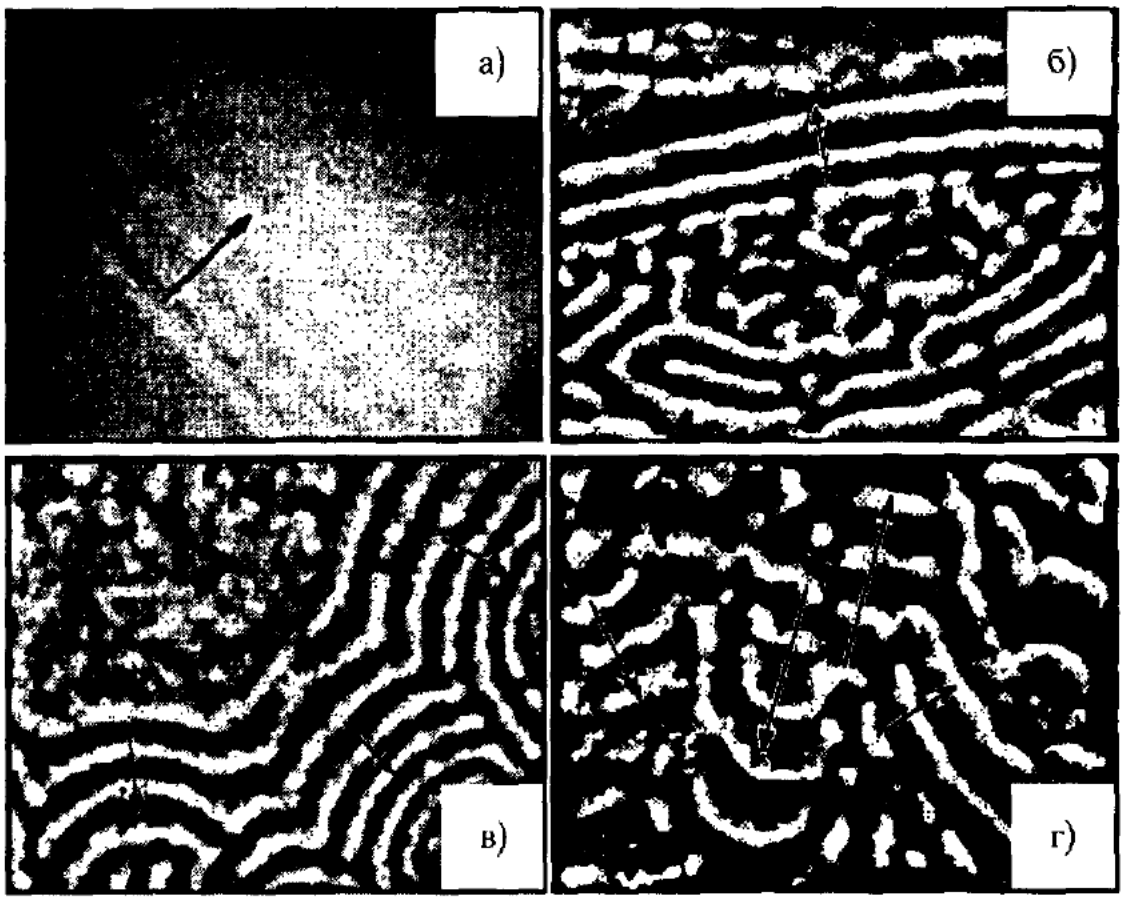


Рис. 4.5. Различные формы волновых пакетов в БЖ–АОТ-системе: (а) изолированный волновой пакет, (б) волновой пакет в виде двух длинных плоских волн, за которым развился волновой хаос, (в) волновые пакеты с отрицательной кривизной волн, (г) волновые пакеты, движущиеся в различных, в частности противоположных (в центре), направлениях

возмущения. Оказалось, что как и в случае волновых пакетов в оптике или акустике, при столкновении двух волновых пакетов в химической реакционно-диффузионной системе они проходят один сквозь другой. Обнаруженное разнонаправленной движение волновых пакетов практически в одной и той же пространственной области показано на рис. 4.5 г.

Антиспирали

При условии, что БЖ–АОТ-система имеет отрицательную дисперсию ($d\,\mathrm{Im}\,\Lambda/dk < 0$ при $\vec{k} = \vec{k}_w$), могут возникать антиспирали и антипейсмекеры – новый вид спиральных (или концентрических) волн, движущихся к центру (рис. 4.6). Для всех экспериментально найденных антиспиралей частота спирали оказывается меньше частоты объемных колебаний ω_0 ($\omega_0 = \mathrm{Im}\,\Lambda$ при $\vec{k} = 0$). Антиспирали существуют также и в тех случаях, когда точечная система (та же

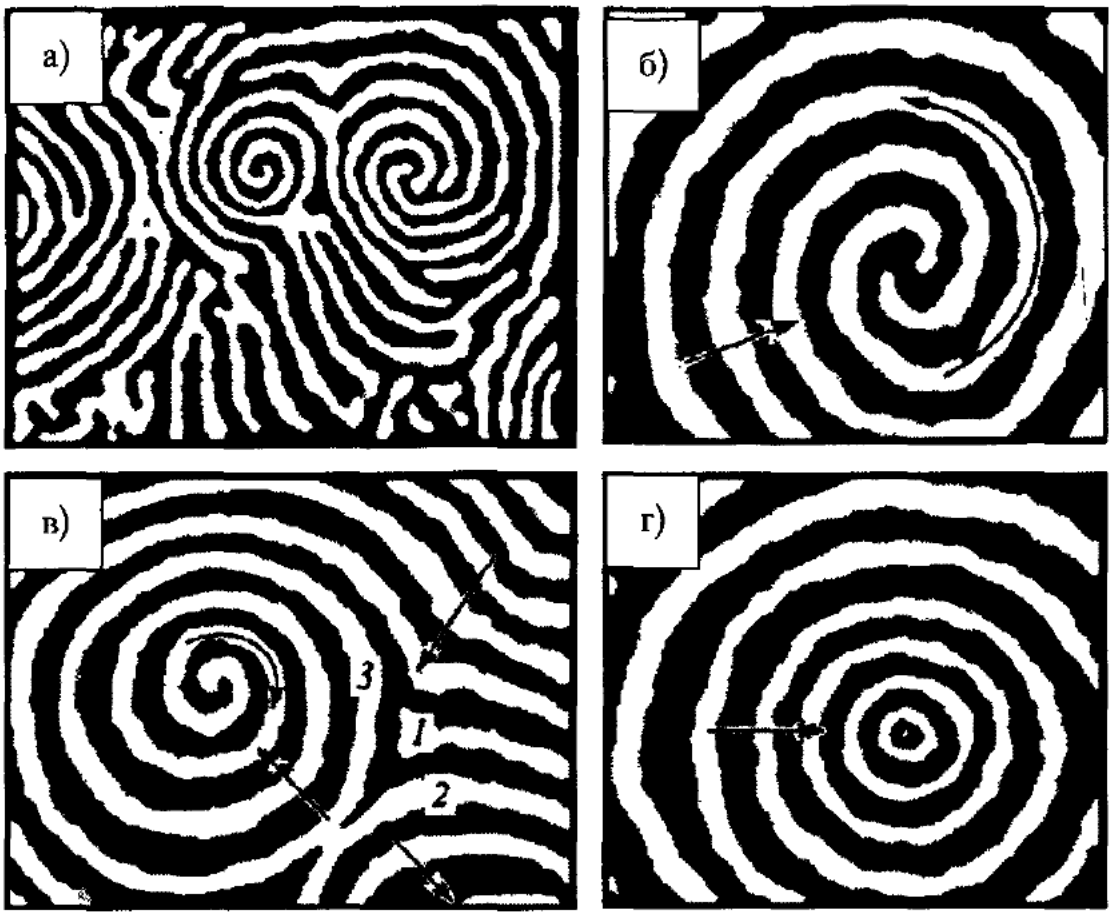


Рис. 4.6. Антиспирали (а–в) и антипейсмекеры (г) в БЖ–АОТ-системе. Стрелки указывают направления движения волн и вращения антиспиралей

система в хорошо перемешиваемом реакторе) находится в стационарном состоянии, т. е. не испытывает никаких колебаний.

Ускоряющие волны

При значениях объемной доли водных нанокапель в микроэмульсии, бóльших порогах перколяции, можно наблюдать ускоряющие волны. Когда две волны приближаются друг к другу (рис. 4.7), они постепенно начинают ускоряться, а их кривизна — увеличиваться (волны заостряются). Это находится в противоречии с известным уравнением, связывающим скорость триггерной волны и ее кривизну:

$$v = v_0 - \frac{1}{r}D, \tag{4.22}$$

где v_0 — скорость плоской волны, D — коэффициент диффузии, r — радиус дуги волны ($1/r$ — кривизна). В соответствии с (4.22) увеличение $1/r$ должно приводить к замедлению волны. Но в эксперименте наблюдается обратное, а именно значительное (в разы) увеличение скорости волны. Когда волны приближаются друг к другу достаточно близко, между ними возникает некоторый мостик (рис. 4.7 б). После

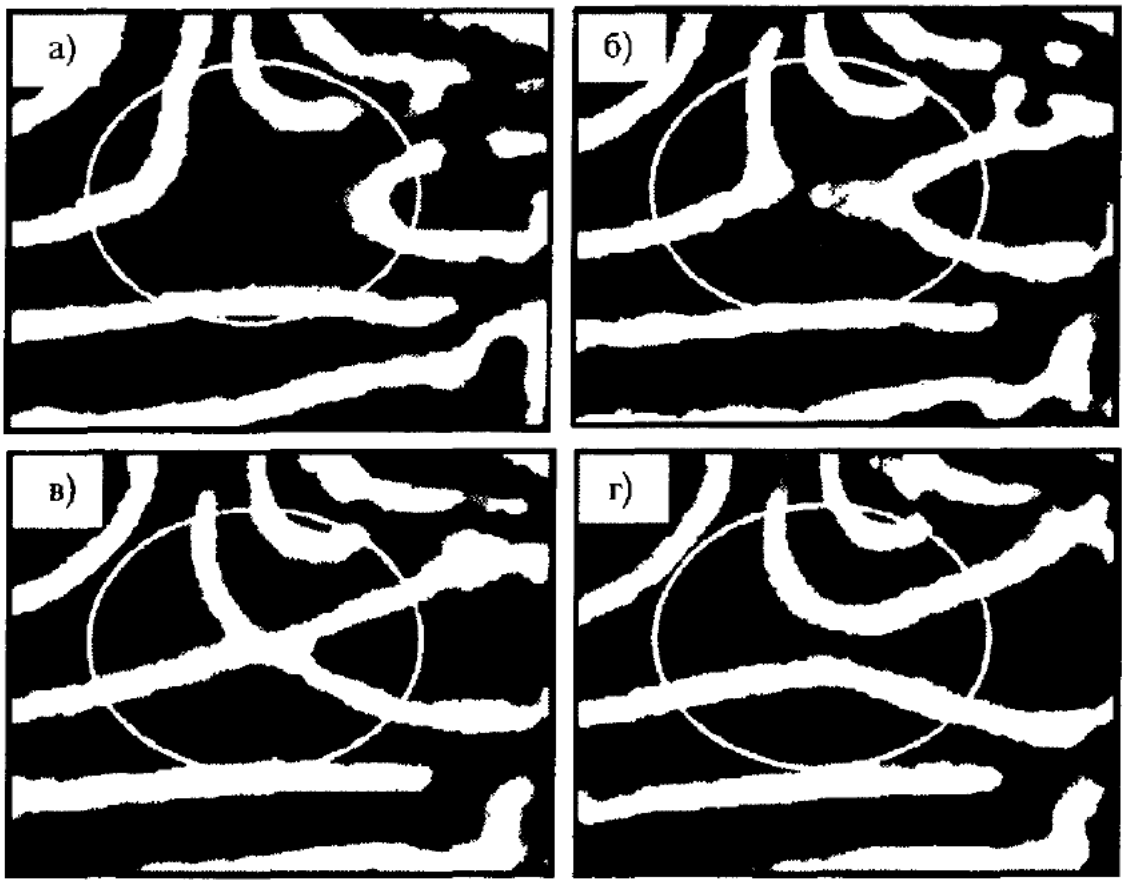


Рис. 4.7. Ускоряющие волны в БЖ–АОТ-системе. Эллипсами выделены зоны, в которых две волны ускоряются перед столкновением друг с другом

столкновения волны не аннигилируют, как это случается с обычными волнами, а перезамыкаются и расходятся в перпендикулярном направлении (рис. 4.7 г). Это явление было объяснено влиянием быстро диффундирующего активатора ($HBrO_2^*$), концентрация которого перед волной может быть значительной. При приближении двух волн концентрация $HBrO_2^*$ между ними может как минимум удвоиться, что приводит к автокатализу и, как следствие, к ускоренному распространению волн.

Расчеты на основании такого представления хорошо совпадают с экспериментальными наблюдениями.

Сегментные волны и спирали

Проведенные исследования БЖ–АОТ-системы показали, что константы протекаемых в них химических реакций зависят от размера капель. Следовательно, в разных пулах (капли разного диаметра) БЖ-реакция протекает по разному. Свежеприготовленные микроэмульсии, наполненные реагентами БЖ-реакции, имеют бимодальное распределение капель по размеру (рис. 4.3). Такую систему можно смоделировать двумя диффузно связанными подсистемами с не-

которой (не измеренной в эксперименте) константой массообмена между ними, которая может быть различна для разных реагентов (k_x и k_z):

$$\frac{\partial x_1}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon_1}\left(x_1 - x_1^2 + f_1 z_1 \frac{q_1 - x_1}{x_1}\right) - \phi k_z (x_1 - x_2) + D_{x_1}\Delta x_1, \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon_2}\left(x_2 - x_2^2 + f_2 z_2 \frac{q_2 - x_2}{x_2 + q_2}\right) - k_x (x_2 - x_1) + D_{x_2}\Delta x_2, \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial z_1}{\partial \tau} = x_1 - z_1 - \phi k_z (z_1 - z_2) + D_{z_1}\Delta z_1, \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial z_2}{\partial \tau} = x_2 - z_2 - k_z (z_2 - z) + D_{z_2}\Delta z_2. \quad (4.26)$$

При некоторых параметрах модель (4.23)–(4.26) может иметь три стационарных состояния. Как правило, среднее состояние — это неустойчивое седло. Два других состояния могут иметь различные типы устойчивостей. В случае, если одно (главное) состояние устойчиво, а другое обладает нестабильностью, система (4.23)–(4.26) описывает удивительный тип волн, названный штриховыми или сегментными волнами. Эти волны были обнаружены в эксперименте в виде плоских, концентрических и спиральных волн, показанных на рис. 4.8. Причина возникновения этих спиралей обусловлена сочетанием двух факторов: движущихся триггерных волн и стационарных 1D структур Тьюринга. Здесь уместно заметить, что в микроэмульсиях, в которых распределение капель по размерам близко к мономодальному, штриховые волны не наблюдались.

Некоторые биологические объекты, такие как морские раковины, лишайники или шишки деревьев, демонстрируют сегментные спирали. Закладка листьев при филотаксисе также происходит в не-

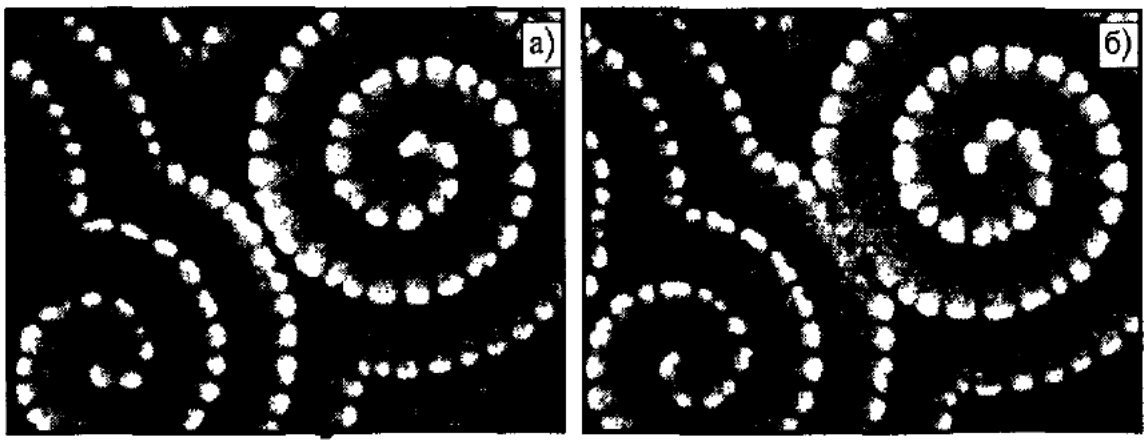


Рис. 4.8. Сегментные спирали в БЖ–АОТ-системе; Δt между снимками (а) и (б) равно 66 секунд

которых случаях в виде сегментных спиралей. Поэтому обнаруженные в химической системе сегментные спирали могут иметь значение для биологии, в частности для понимания морфогенеза.

Локализованные структуры. Осциллон

Выше рассмотрена ситуация, когда система имеет несколько стационарных состояний (три). Здесь обсуждается случай, когда пространственно распределенная система при одних и тех же параметрах может находиться в стационарном или колебательном состоянии. Из теории колебаний в точечных (0D) динамических системах известно, что стационарное состояние может потерять устойчивость через нестабильность Андронова–Хопфа двумя способами: надпороговым и подпороговым. В последнем случае (жесткого возбуждения колебаний) существует диапазон параметров, в котором система может находиться в двух состояниях: колебательном или стационарном (в зависимости от начальных условий).

Для пространственно распределенной системы с одним стационарным состоянием и нестабильностью Тьюринга гомогенное стационарное состояние может потерять устойчивость также двумя способами: надпороговым и подпороговым. В этом случае в некотором узком диапазоне параметров возникают стационарные структуры, подобные структурам Тьюринга (рис. 4.9 а, б). Однако в отличие от структур, показанных на рис. 4.4, они не занимают всю область реактора, а остаются локализованными. Вероятно, в центре этих концентрических локализованных структур Тьюринга находятся микроскопические частички пыли, которые послужили локальными надпороговыми возмущениями однородного состояния. Спустя полчаса-час эти локализованные структуры начинают колебаться. Поведение такой отдельной структуры, удаленной от других структур, показано на рис. 4.9 в, г. Эти структуры были названы осциллонами. Следует заметить, что в данном случае нет никакого внешнего воздействия на систему.

В реакционно-диффузионных системах существует еще один тип неравновесных структур, названных колеблющимися кластерами, которые реализуются в колебательных системах, подверженных внешнему периодическому воздействию. Кластеры подобны стоячим волнам, но не имеют характерной длины волны и периодичности в пространстве. Их форма может определяться начальными условиями, но в некоторых случаях (хаотические кластеры) и она не зависит от начальных условий.

По способу организации периодического воздействия на систему можно различать автономные системы, в которых интегральный

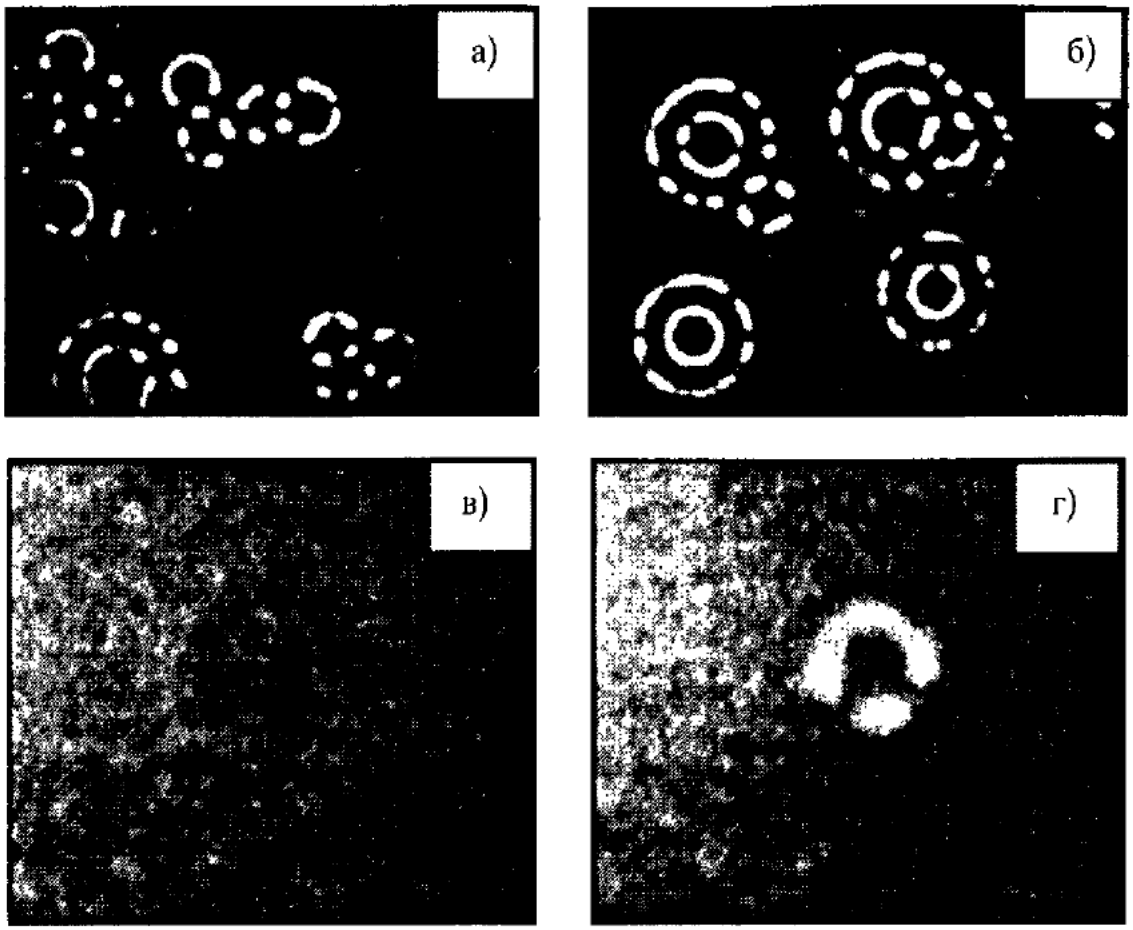


Рис. 4.9. Локализованные структуры Тьюринга (а, б) и осциллон в двух противофазах (в, г). Период колебаний осциллона — 47 с, его внешний диаметр — около 0,6 мм

сигнал от всей реакционно-диффузионной системы управляет однородным ингибирующим воздействием на систему (как правило, этим воздействием является свет, а система должна быть фоточувствительна) и не автономные, в которых периодическое воздействие имеет свою собственную частоту. Для автономных систем можно ввести линию задержки между интегральным сигналом от системы и воздействием на систему. Этот прием увеличивает число различных типов кластеров.

Заключение

Разнообразие вышерассмотренных неравновесных структур позволяет рассматривать БЖ—АОТ-реакцию как удачную и перспективную для изучения структурообразования в реакционно-диффузионных системах. Некоторые из вновь обнаруженных неравновесных структур (такие как сегментные спирали или антиспирали) пока не найдены (или не опознаны) ни в одной биологической или экологической системе. Тем не менее эти структуры могут помочь понять поведение реальных биологических и физических объектов.

Перспективным направлением развития неравновесного структурообразования в реакционно-диффузионных системах является изучение взаимодействия этих структур со средой и формирование неравновесных структур нового типа. В качестве такой среды могут выступать «мягкие материалы», например гели, микроэмульсии, жидкие кристаллы. В частности, показано, что БЖ-реакция может изменить структуру этих материалов; pH-осцилляторы также могут периодически изменять структуру некоторых материалов (гидрогелей). Теоретической базой для этого направления могут служить результаты исследований, показавших, что при взаимодействии термодинамически стабильных наноструктур размером l с неравновесными концентрационными структурами размером L (десятые доли миллиметра) могут возникнуть новые структуры с характерным размером $(lL)^{1/2}$. Весьма вероятно, БЖ–АОТ-система может подойти для таких исследований, которые будут иметь прямое отношение к самым загадочным вопросам возникновения жизни.

§ 2. Кластеры и кластерные пучки

Одним из наиболее развивающихся направлений исследований в физике и химии являются исследования с кластерными пучками. Особый интерес к исследованию кластеров связан с тем, что они представляют собой промежуточное звено между отдельными элементарными частицами (атомами и молекулами) и обычными жидкостью или твердым телом. Кластеры часто называют «новой фазой вещества», поскольку они показывают (благодаря дискретной структуре их энергетических уровней и большой величине отношения поверхность/объем) новые характерные свойства, которые отличны от свойств как отдельных составляющих их частиц, так и объемного вещества. Поэтому ожидается, что изучение структуры и динамики кластеров позволить устанавливать минимальный предел на число частиц в кластере, при котором начинают проявляться физические свойства объемного вещества. Следует отметить, что к настоящему времени (2006 г.) удалось в отдельных случаях установить предельное число частиц, начиная с которого в кластере проявляются некоторые характеристики макроскопического вещества. Так, например, установлено, что в нанокапельках (кластерах) гелия сверхтекучесть начинает проявляться тогда, когда число частиц в кластере составляет $N \geqslant 60$–100. Однако в большинстве случаев эта граница весьма условна, поскольку разные свойства жидкости или твердого тела начинают проявляться при разном числе частиц в кластере.

Быстрое развитие науки о кластерах привело к возникновению ряда новых, важных для практического применения направлений исследований:

1) возбуждение больших кластеров сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами и его применение для генерации рентгеновского излучения и нейтронов;
2) получение новых материалов и обработка поверхности.

Весьма важным для практического приложения направлением является исследование фуллеренов — кластеров углерода, характеризующихся замкнутой структурой, а также углеродных нанотрубок. Уместно в связи с этим отметить, что за работы по получению и исследованию фуллеренов группе ученых — Р. Е. Смолли, Р. Ф. Керлу и Г. Крото — присуждена Нобелевская премия по химии за 1996 г.

2.1. Методы получения

Кластерами называются агрегаты, насчитывающие от нескольких единиц до нескольких миллионов атомов, которые удерживаются вместе различными типами связей с энергией этой связи в диапазоне от нескольких десятых электронвольт до нескольких электронвольт. В основе науки о кластерах лежат ранние исследования коллоидов, аэрозолей и туманов, датируемые второй половиной XIX в. Начало интенсивным исследованиям кластеров было положено в результате развития с середины XX в. теории молекулярных и кластерных пучков. В 1956 г. Беккер и Хенкес обнаружили интенсивную конденсацию в сверхзвуковых струях, формирующихся при газодинамическом расширении газа через небольшие сопла. Хотя само явление конденсации газа в расширяющихся струях уже наблюдалось в 1942 г., началом нового этапа в кластерной науке можно считать 1961 г., когда Бентли и Хенкес независимо друг от друга наблюдали с помощью масс-спектрометра генерацию кластеров CO_2 в газодинамических струях. Начиная с этого момента комбинация кластерных пучков и масс-спектрометров играет важную роль в исследовании кластеров. Существует довольно много способов получения кластеров, подробное рассмотрение которых не входит в план написания данной книги. Поэтому ниже дается краткая характеристика основных методов.

В условиях термодинамического равновесия газ или пар всегда содержит определенную долю кластеров, в основном малого размера, преимущественно димеров. Доля кластеров большого размера экспоненциально уменьшается с ростом размера кластера, если

энергия связи в кластере является монотонной функцией его размера. Наиболее простой способ получения кластерных пучков — эффузионные источники, поскольку в эффузионных молекулярных пучках термодинамическое равновесие газа не нарушается (если выполняется условие Кнудсена). Однако в таких пучках доля кластеров очень мала, и в них, в основном, содержатся лишь кластеры малого размера. Во многих же экспериментах требуются интенсивные кластерные пучки и кластеры большого размера. Поэтому были разработаны другие методы. Классификация существующих ныне методов получения кластерных пучков весьма условна, поскольку в ряде случаев используется комбинация нескольких способов. Тем не менее источники кластеров можно разделить на классы. В основных методах получения кластеров используются сверхзвуковые газодинамические струи, агрегация газов, эрозия поверхности, распыление, лазерная абляция, импульсный дуговой разряд.

Агрегация газа

В этом методе твердый или жидкий материал испаряется в холодный газ, который находится либо в стационарном состоянии, либо в потоке. Атомы или молекулы охлаждаются за счет столкновений с холодным газом. В результате имеют место конденсация и образование кластеров. Поэтому процесс образования кластеров аналогичен процессу формирования дыма, облаков или тумана в природе. Источники для агрегации газа часто называются «источниками дыма». Испарение конденсированного вещества может производиться либо в печах, либо в дуговом разряде, горящем в благородном газе. Последний метод был успешно применен для получения первых макроскопических количеств C_{60}. Для указанной цели можно использовать также импульсные разряды.

В процессе агрегации обычно получаются кластеры большого размера ($N \leqslant 10\,000$). На размер получаемых кластеров влияют условия агрегации: время, давление газа, температура и скорость потока охлаждающего газа. В зависимости от указанных условий размер кластеров изменяется в довольно широких пределах. Интенсивности получаемых кластерных пучков существенно меньше таковых, получаемых в сверхзвуковых струях. Однако можно получать кластеры, характеризующиеся довольно низкой температурой ($T < 100$ К). Из-за большого числа столкновений с охлаждающим газом поступательная скорость кластеров является весьма неоднородной, так что кластеры разной массы имеют разные распределения по скоростям.

Эрозия поверхности

В этом методе применяется удаление атомов или молекул с поверхности твердого тела или жидкости за счет:

а) соударения тяжелых ионов с поверхностью;

б) воздействия интенсивного лазерного излучения (лазерная абляция);

в) импульсного дугового разряда;

г) электрического поля высокого разрешения.

Распыление

Метод основан на том, что тяжелые ионы, имеющие довольно большую энергию, соударяются с твердой мишенью. В качестве мишени используются твердый или замороженный газ либо жидкость. Высокоэнергетическое столкновение иона с поверхностью индуцирует выброс с поверхности атомов, молекул и кластеров. При этом обычно формируются кластеры небольшого размера, а их температура близка к температуре испарения материала мишени. Получаемые кластеры характеризуются довольно широким распределением по энергии (примерно до 10 эВ).

Лазерная абляция

В данном методе интенсивное излучение импульсного лазера фокусируется на мишень, что приводит к испарению нескольких атомных слоев материала мишени. Горячая плазма, образующаяся в лазерном фокусе, расширяется, и при этом формируются кластеры размером до нескольких сотен частиц. Температура кластеров в зависимости от условий расширения примерно равна температуре источника. Метод лазерной абляции легко можно комбинировать с методом агрегации газа. В результате можно улучшить повторяемость процесса формирования кластеров, увеличить размер получаемых кластеров и уменьшить температуру кластеров.

Импульсные дуговые разряды

В этом методе для испарения частиц с поверхности электрода используется (вместо лазерного излучения) импульсный дуговой разряд. В результате получаются преимущественно ионизованные кластеры. В комбинации с методом агрегации газа можно получить интенсивные пучки кластеров.

Агрегация кластеров

Разработанный сравнительно недавно метод агрегации кластеров основан на том, что кластеры благородных газов конвертируются в кластеры металлов за счет процесса захвата атомов металла большими кластерами инертных газов. Указанный метод успешно применяется для получения молекулярных или атомных кластеров внутри или на поверхности наноканелек (кластеров) сверхтекучего гелия. Процесс захвата атомов или молекул большими кластерами инертных газов успешно применяется также для получения и исследования смешанных кластеров.

Получение кластерных пучков в сопловых источниках

Наиболее распространенным методом получения кластеров является однородная конденсация газа при расширении в процессе истечения из сопла. Газ, первоначально находящийся над соплом в покое при температуре T_0 и давлении p_0, при истечении через отверстие в сопле в вакуумную камеру расширяется. При расширении газ ускоряется и охлаждается адиабатически. Когда газ за счет охлаждения становится пересыщенным, начинается рост кластеров. В результате в струе образуется смесь кластеров и газа (неконденсированных частиц).

Поток газа пропорционален величине $p_0 d^2 T_0^{-1/2}$, где d — диаметр отверстия сопла, а p_0 и T_0 — соответственно давление и температура газа над соплом. Обычно в установках для получения кластеров диаметр отверстия сопла составляет от 5–10 до 200 мкм, давление — от 1 до 50–60 атмосфер. В импульсных соплах диаметры отверстий составляют от 0,1 до 2 мм. В приближении идеального газа сопло с диаметром отверстия 50 мкм при $T_0 \cong 300$ К и $p_0 \cong 2$ атм обеспечивает поток газа, равный примерно 4 атм $\cdot$ см$^3 \cdot$ с$^{-1}$ ($\cong 0{,}16$ ммоль $\cdot$ с$^{-1}$). Чтобы реализовать откачку такого потока газа, требуются диффузионные насосы, обеспечивающие скорость откачки около 10 000 л $\cdot$ с$^{-1}$ для He ($\cong 4000$ л $\cdot$ с$^{-1}$ для азота) при предельном рабочем давлении около $3 \cdot 10^{-4}$ торр. Молекулярный (кластерный) пучок выделяется из расширяющейся струи с помощью скиммера, который располагается на расстоянии примерно 1–3 см от сопла. Чтобы избежать рассеяния пучка на скиммере, передние кромки его стенок должны быть как можно тоньше. Обычно используются изготовляемые электрофорезным напылением скиммеры с диаметром входного отверстия 0,5–2 мм.

Лазерный метод получения металлических кластеров

Прежде всего, это метод получения атомных и кластерных пучков металлов. Он также используется для получения кластеров полупроводниковых материалов, углерода, в том числе фуллеренов, кластерных и атомных пучков других тугоплавких элементов, включая и пучки бинарных кластеров, например $(Si_xC_{1-x})_N$. Существует несколько вариантов импульсных лазерных источников для получения атомных и кластерных пучков металлов и других тугоплавких материалов. В основе всех их лежит лазерное испарение материала, из которого получают упомянутые выше пучки. Образец этого материала располагается вблизи канала сопла, так что образующиеся за счет лазерного испарения атомы захватываются газом-носителем и охлаждаются в процессе газодинамического расширения, формируя кластеры.

На рис. 4.10 показано поперечное сечение импульсного источника кластерного пучка. В этом источнике излучение от импульсного лазера высокой интенсивности фокусируется на стержень из исследуемого вещества и небольшое количество этого вещества испаряется в поток инертного газа-носителя (обычно гелия), в котором пары металла охлаждаются и конденсируются в кластеры. Образующаяся таким образом смесь затем расширяется в вакуум. При этом область нагрева ограничивается небольшим участком мишени, так

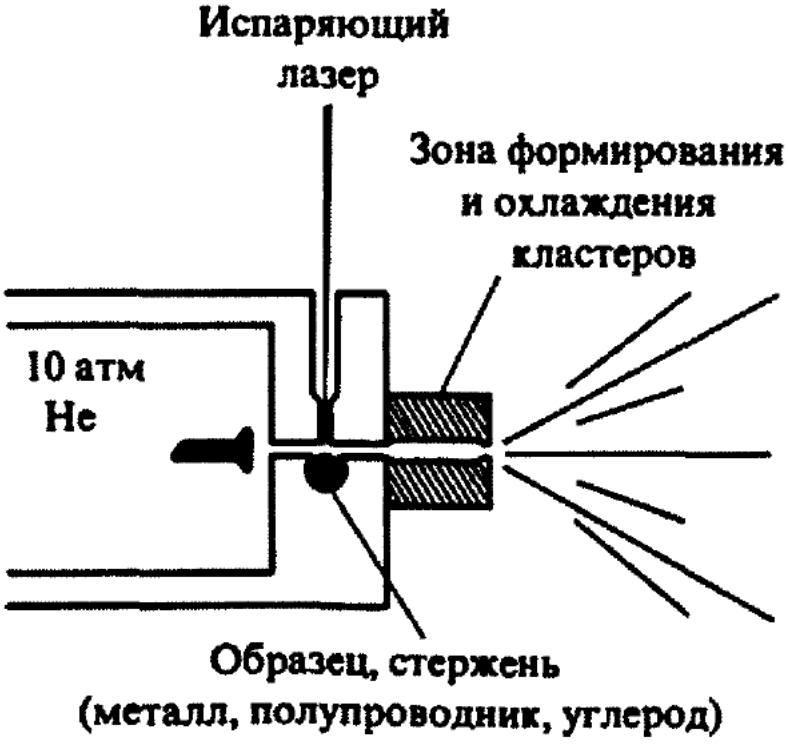


Рис. 4.10. Импульсный источник для получения кластерных пучков металлов

что ни теплозащиты, ни охлаждения не требуется. Кроме того, поскольку газ подается короткими импульсами, для откачки вакуумной камеры подходит насос умеренной производительности. Из-за простоты и универсальности такого источника, а также потому, что в нем можно получать даже кластеры большинства тугоплавких материалов, он используется во многих лабораториях лишь с небольшими изменениями.

В таком источнике поток инертного газа-носителя направляется через узкий канал (обычно диаметром 1–1,5 мм). Давление газа в источнике (перед клапаном) составляет до 10 атм, а в канале может достигать 1 атм. Перпендикулярно к этому каналу просверлено отверстие, которое позволяет направлять на мишень-стержень излучение лазера. Для испарения образца используется излучение либо эксимерного лазера, либо второй гармоники Nd : YAG-лазера (длина волны — 532 нм). Энергия в импульсе обычно составляет 30–50 мДж, длительность импульса — 5–50 нс. Лазерный импульс испаряет небольшое количество вещества, которое выбрасывается в виде плазмы. Установлено, что наиболее эффективна конструкция, имеющая дополнительную зону для формирования и охлаждения кластеров (рис. 4.10). Ее принято называть интегрирующей чашей. Длина этой зоны составляет примерно 1,5 см, диаметр — около 0,4 см, а диаметр отверстия звукового сопла — 0,1–0,25 см. Приставка с интегрирующей чашей обычно прикрепляется к выходной части стандартного импульсного сопла. Степень кластеризации может варьироваться путем изменения давления газа, момента включения лазерного импульса относительно середины газового импульса, а также длины и геометрии канала в направлении вниз по потоку от точки испарения. При сверхзвуковом расширении газа на выходе из сопла в вакуумную камеру процесс кластеризации может продолжаться. Температура частиц газа в струе падает от величины, незначительно превышающей комнатную температуру, до нескольких градусов Кельвина. По мере того как газ расширяется, столкновения между частицами в струе практически прекращаются. При этом формируется узкое, остро направленное распределение частиц по скоростям. Из образовавшейся струи холодных кластеров с помощью скиммеров выделяется молекулярный (кластерный) пучок, который затем анализируется с помощью масс-спектрометра.

2.2. Методы детектирования и исследования кластерных пучков

Рассмотренные выше методы позволяют получать распределения кластеров по размерам, а не кластеры определенного размера.

Это связано с сугубо статистическим характером процесса формирования кластеров. В экспериментах же, а также в теоретических расчетах чаще всего необходимы кластеры определенного размера. Поэтому разработка методов диагностики кластерных пучков и методов селекции кластеров по размерам является весьма актуальной задачей. По крайней мере средний размер кластеров в пучке и само распределение кластеров по размерам должны быть известны. В данном разделе дается краткая характеристика наиболее распространенных методов диагностики кластерных пучков, а также способов выделения кластеров определенного размера.

Масс-спектрометрический метод

Первая информация о распределении кластеров по размерам в сверхзвуковом пучке была получена в начале шестидесятых годов прошлого века как раз с помощью масс-спектрометрических исследований. Этот метод является наиболее прямым, хотя и не лишен недостатков. Кластерный пучок проходит через ионный источник, где кластеры ионизуются либо электронным ударом, либо фотонами. Массовый анализ продуктов ионизации позволяет получать распределение кластерных ионов, произведенных в ионном источнике. Однако ионизация — довольно сложный процесс, хотя бы потому, что ионизации подвергается не только материнский кластер. Имеет место фрагментация кластеров, зависящая от энергии, вложенной в кластер. В результате в масс-спектре наблюдаются не только пики, соответствующие материнскому кластеру, но и пики, соответствующие фрагментам. Последние могут накладываться на материнские пики кластеров меньшего размера. Поэтому измеренное с помощью масс-спектра распределение кластеров по размерам может существенно отличаться от распределения нейтральных кластеров в пучке.

Фрагментация больших кластеров, для которых испарение небольшого числа составляющих его атомов не является существенным на практике, определяется избытком энергии, вложенной в кластер в процессе ионизации. Чтобы фрагментация была незначительной, избыток энергии должен быть как можно меньше. Однако это трудно реализовать при ионизации кластеров электронным ударом, поскольку при малых ускоряющих напряжениях эффекты пространственного заряда позволяют получать электронные пучки только высокой интенсивности. Соответственно имеет место сильная фрагментация кластеров. Однако при ионизации кластеров лазером за счет подбора длины волны излучения можно работать вблизи

порога ионизации. В этом случае измеренное распределение кластеров по размерам соответствует (для больших кластеров) распределению в нейтральном пучке. При этом необходимо, чтобы мощность излучения была низкой, поскольку в противном случае интенсивная фрагментация может происходить за счет многофотонных процессов или последовательного поглощения нескольких фотонов.

Метод индуцированной электронным пучком флуоресценции

В этом методе, который часто называют методом EBIF (Electron Beam Induced Fluorescence), молекулы или атомы кластера возбуждаются в высокие электронные состояния электронным ударом. Вслед за этим возбужденные частицы флуоресцируют в нижние энергетические состояния. При энергиях электронов свыше 1 кэВ поперечное сечение для дипольного взаимодействия становится много больше сечения для мультиплетных взаимодействий и поэтому начинают доминировать дипольно разрешенные переходы. Информацию о начальном распределении молекул по квантовым состояниям можно получить из спектра флуоресценции, если известны вероятности переходов в возбужденные состояния и вероятности переходов в нижние состояния. Метод индуцированной электронным пучком флуоресценции существенно отличается от метода индуцированной лазером флуоресценции (LIF – Laser Induced Fluorescence) тем, что первоначальное возбуждение не является селективным по длине волны. Это существенно усложняет интерпретацию спектра флуоресценции, поскольку существует несколько каналов возбуждения молекулы в определенное квантовое состояние. Тем не менее этот метод успешно применяется в исследованиях с молекулярными и кластерными пучками.

Дифракция электронов

В методе дифракции электронов требуются хорошо коллимированные электронные пучки (диаметром около 100 мкм в плоскости рассеяния) с энергией порядка 50 кэВ и током электронов в несколько микроампер. Электроны, которые пересекают кластерный пучок под прямым углом, дают дифракционную картину, которая записывается на фотопленку. Получаемую дифракционную картину можно расшифровать на основании хорошо известных положений теории явления дифракции, наблюдаемой от кристаллов и порошков.

Рассеяние света

Рэлеевское рассеяние света уже давно используется для определения среднего радиуса кластеров размерами несколько десятков

ангстрем. В основе метода лежит теория Ми для рассеяния электромагнитных волн на однородных сферических частицах, имеющих коэффициент преломления n и магнитную восприимчивость $\mu = 1$. Источником информации о размерах кластеров в исследуемом пучке является вид наблюдаемой картины рассеяния света. Эта которая становится явно характерной, когда радиус кластеров сравним с длиной волны излучения.

Рассеяние частиц

Рассеяние кластерного пучка, распространяющегося через камеру, содержащую газ, можно использовать для нахождения среднего размера кластеров. Если же вместо камеры с газом для рассеяния кластерного пучка использовать атомный или молекулярный пучок, который пересекает кластерный пучок, то можно определить как средний размер кластеров, так и распределение кластеров по размерам (в случае больших кластеров). В случае микрокластеров за счет рассеяния можно даже производить селекцию кластеров по размерам. С помощью метода рассеяния на газе можно изучать разные параметры кластерных пучков.

Лазерно-болометрический и пироэлектрический методы

Довольно распространенным методом исследования кластерных, а также молекулярных пучков является лазерно-болометрический. Он успешно применяется для исследования Ван-дер-ваальсовых комплексов. В этом методе молекулы или кластеры в пучке возбуждаются лазерным излучением, а болометром измеряется энергия частиц пучка. Следует отметить, что при возбуждении молекул в пучке болометром детектируется увеличение энергии молекулярного пучка, связанное с поглощением молекулами энергии из лазерного излучения. В случае же кластерных пучков болометром чаще всего детектируется уменьшение энергии пучка. Это связано с тем, что поглощение лазерного излучения, как правило, приводит к диссоциации кластеров и к последующему разлету образующихся фрагментов из пучка. Происходит обеднение (истощение) пучка. В результате полная энергия, доставленная на болометр, уменьшается. Этот метод успешно используется в экспериментах по спектроскопии молекул и кластеров внутри нанокапелек сверхтекучего гелия.

Для детектирования молекулярных и кластерных пучков довольно часто применяется также пироэлектрический метод, который по своей сути очень близок к болометрическому. Метод основан на измерении энергии кластеров, достигших поверхности активного элемента пироэлектрического приемника, где эта энергия преоб-

разуется в тепло, в результате чего индуцируется сигнал. Последний после усиления детектируется осциллографом.

2.3. Получение микропленок и новых материалов, обработка поверхности

Взаимодействие низко- и высокоэнергетических кластерных пучков металлов, полупроводников и сплавов с твердой поверхностью интенсивно исследуется в связи с широким применением кластерных пучков в технических приложениях. В основном они применяются для модификации свойств поверхности за счет осаждения пленок или ее обработки, а также при получении новых материалов. Этот интерес обусловлен большой важностью иметь поверхность с определенными свойствами в различных областях современной технологии, включая микроэлектронику, оптоэлектронные устройства, электрохимию, системы с большой памятью, плазменные дисплеи. Главное применение кластерных пучков связано с получением материалов, собранных из кластеров, которые характеризуются специфическими свойствами и образуют один из двенадцати существующих типов наноструктур. Если иметь в виду процесс столкновения кластеров с поверхностью, то интерес к нему связан с тремя приложениями — для получения микропленок, новых материалов и обработки (чистки) поверхности.

Осаждение пленок

С помощью кластерных пучков можно изготовлять однородные тонкие пленки различных материалов — металлические, диэлектрические, полупроводниковые, органические. В случае использования низкоэнергетических кластеров их энергия в момент столкновения с поверхностью определяется, главным образом, массой атомов используемого для получения кластеров вещества, типом газа-носителя и условиями в лазерном источнике кластерного пучка. Энергия кластеров в пучке составляет $\leqslant 0{,}1$–$0{,}5$ эВ на атом. В случае использования высокоэнергетических пучков кластерных ионов энергия последних определяется электрическим потенциалом, ускоряющим ионы. В этом случае металлические кластеры (Al, Co, Cu, Fe, Mo или Ti), содержащие один заряд и от 10^3 до 10^4 атомов, ускоряются в электрическом поле до энергии $\geqslant 10$ эВ на атом и осаждаются на поверхность. Экспериментально установлено, что морфология осаждаемой пленки сильно зависит от кинетической энергии падающих на поверхность кластеров.

Получение новых материалов

С помощью низкоэнергетических кластерных пучков можно получать образованные из кластеров пленки с неизвестными ранее морфологией и свойствами. Взаимодействие кластерного пучка с подложкой, на которую он направлен, зависит от энергии и размера кластера. Если энергия мала (обычно ниже 1 эВ на атом), кластер осаждается на поверхность без фрагментизации. Он прилипает к поверхности, и его атомы расплываются по ней. В этом случае кластер сталкивается с поверхностью подобно жидкой капле и образует с поверхностью плоский контакт. Далее атомы наружной поверхности кластера расходятся по всей поверхности вследствие диффузионного движения. В результате атомы образуют тонкую пленку на поверхности подложки. В зависимости от условий (состава, размера и интенсивности потока падающих кластеров, природы и температуры поверхности, уровня вакуума в камере, где происходит осаждение пленки) можно получить наноструктурные пленки из материалов разного типа (металлов, полупроводников, органических материалов, сплавов) и с разными свойствами.

Пленки из новых материалов можно приготовлять также путем нанесения на подложку твердой матрицы из инертного газа (например, Ar, Kr) и последующей бомбардировки ее твердыми кластерами. Эти материалы представляют собой однородные пленки с внедренными в них кластерами близких размеров (так как в пучке превалируют «магические» кластеры). Они могут служить фильтрами, поскольку кластеры поглощают в определенной области спектра). Спектральные характеристики таких фильтров зависят от сорта, размера и плотности кластеров. В случае прозрачной матрицы эти материалы могут применяться как элементы оптоэлектроники. В процессе поглощения кластеров, как и в случае поглощения атомов, возможно насыщение, поэтому рассматриваемые пленки могут служить оптическими затворами из-за их нелинейной прозрачности.

Пленки с внедренными кластерами магнитных материалов (Fe, Co, Ni) являются магнитными наноструктурами. Они подобны магнитным материалам, состоящим из доменов. Однако поскольку размер отдельных зерен этих пленок, т. е. размер отдельных кластеров, в несколько раз меньше доменов в обычных магнитных материалах, магнитное поле насыщения для этих новых материалов меньше. К тому же близкие размеры зерен — внедренных кластеров — обеспечивают более высокую точность и избирательность приборов, в которых используются эти магнитные материалы. Кроме того, возможность менять тип и размер внедренных кластеров позволяет

управлять параметрами магнитных пленок. Поэтому пленки с внедренными кластерами, как и собираемые из кластеров материалы, являются перспективными для изготовления точных приборов.

Здесь уместно отметить, что кластеры, которые формируются путем агломерации атомов, в том числе на поверхности твердых тел, представляют собой новое состояние вещества. Они обладают новыми свойствами, которые зависят от их размера, формы, состава и характеристик составляющих их частиц. Химические свойства стабильных металлических кластеров могут быть похожими на свойства различных атомов периодической системы. Так, например, химические свойства кластера Al_{13} похожи на свойства атомов галогена, в то время как алюминий является металлом. Свойства кластера CAl_{12} похожи на свойства атома инертного газа, а свойства кластера NAl_{12} — на свойства атома щелочного металла. Следовательно, можно собирать кластеры как «суператомы». Вероятно, из таких кластеров как из «строительных блоков» можно синтезировать кристаллы. Реальное преимущество использования кластеров для этой цели заключается в том, что свойства кластеров можно изменять, варьируя их размер и состав. Проведенные расчеты показали, что кластерные твердые тела, созданные на основе этих «суператомов», должны быть метастабильными. При этом, хотя атомы, из которых сделаны кластеры, являются металлами, связь между кластерами может быть или довольно слабой (типа ван-дер-ваальсовой), или сильной (типа ионной), а сами кристаллы из этих кластеров могут быть неметаллами.

Обработка поверхности

Высокоэнергетические кластерные пучки используются также для обработки поверхности. С помощью высокоэнергетических кластеров можно проделывать дырки в металлической фольге, изготовляя таким образом сита, формировать кратеры на поверхности твердых тел, чистить и сглаживать поверхность. Высокоэнергетические пучки используются также в литографии. В случае проделывания дырок и формирования кратеров каждый отдельный кластер подобен малому снаряду. Размер проделанной кластером дырки зависит от его размера и энергии. Чем больше энергия кластера, тем больше диаметр дырки. Тем самым можно управлять размером и плотностью дырок в сите. Однако в отличие от случая с атомными ионными пучками, когда размеры создаваемых дефектов сравнимы с размерами самих атомов, в случае кластерных пучков размеры формируемых ими отверстий существенно превышают размеры кластера. Так, если сфокусированный пучок атомных ионов галлия позволяет создать

на поверхности пятно диаметром около 8 нм, то под действием быстрых металлических кластеров в микронной фольге образуется отверстие диаметром порядка 1 мкм, хотя размеры отдельных кластеров не превышают 10 нм. Следует отметить, что механизмы образования столь больших отверстий на сегодня (2006 г.) остаются невыясненными. Как носители потока энергии кластерные пучки применяются также для чистки поверхности. В этом случае поверхностные атомы испаряются под действием быстрых кластеров.

Использование высокоэнергетических кластерных пучков в литографии позволяет получать очень гладкие поверхности и резкие границы. Например, в одной из опубликованных работ сообщалось об изготовлении шестигранных глухих отверстий (ямочек) на поверхности боросиликатного стекла (пирекса) с очень резкими краями. Поверхность дна ямок была такой же гладкой, как и исходная поверхность используемого материала. Детальные исследования показывают, что при столкновении кластера с поверхностью происходит плавление материала поверхности.

Высокоэнергетические кластерные пучки используются для сглаживания грубых структурированных металлических поверхностей. В частности, было показано, что при обработке грубой поверхности структурированной пленки из меди высокоэнергетическими металлическими кластерными ионами Cu_N^- ($\overline{N} = 1400$, $E_{kin} = 18$ эВ $\cdot$ атом$^{-1}$) поверхность пленки существенно сглаживается. Эффект процесса сглаживания возрастал по мере увеличения размеров кластеров от 15 до 72 нм. Сглаживание происходит в результате формирования пленки из осаждаемых кластеров на обрабатываемой поверхности и последующего тока частиц кластера и материала поверхности от вершин к подножию холмиков структурированной поверхности. При этом верхние части холмиков транспортируются в долины. Более подробное изложение обсуждение затронутых здесь разделов, связанных с физикой кластеров, в частности с процессами в кластерах, возникающих при взаимодействии последних с твердой поверхностью, можно найти в обстоятельном обзоре Г. Н. Макарова «Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью». Указанный обзор содержит также обширный список публикаций, в которых отражены результаты выполненных к настоящему времени исследований, связанных с кластерными пучками.

2.4. Кластеры нанометровых размеров

Бурное развитие нанотехнологий в конце XX и начале XXI в. обусловливает интенсивное развитие физики очень малых частиц —

кластеров нанометровых размеров. При этом не остается в стороне ни одна из областей физики твердого тела. Уже опубликовано большое число работ, в которых изучаются наночастицы диэлектриков, полупроводников и металлов. Физика наночастиц — нанофизика — обладает специфическими чертами, так как у наночастиц появляются новые свойства, которые не присущи объемным материалам. Поэтому она существенно отличается от физики макроскопических объектов по характеру обсуждаемых в ней проблем. В нанофизике возникают специфические проблемы и при сравнении эксперимента с теорией. Но именно благодаря решению проблем, стоящих перед нанофизикой, открываются новые возможности для получения физической информации, что, в свою очередь, обещает новые перспективы для технологий.

Изобретение и широкое использование микроскопов с атомным разрешением (сканирующие туннельные микроскопы, атомные силовые микроскопы) или с субатомным разрешением (микроскопы ближнего поля) способствовали резкому росту исследований индивидуальных наночастиц различной природы. Наиболее эффективными при исследований динамики одиночных наночастиц являются люминесцентные методы. Фотоны флуоресценции, излучаемые одиночной наночастицей, находящейся под действием непрерывного возбуждения лазерным светом или туннельным током сканирующего туннельного микроскопа, являются источником информации о локальной динамике наночастицы и ее локального окружения.

Наиболее богатый материал накопился к началу XXI в. по спектроскопии одиночных молекул (СОМ). Может показаться, что этот вид спектроскопии ассоциируется со спектроскопией молекулы, не взаимодействующей с остальными, т. е. со спектроскопией сильно разряженного газа. На самом деле СОМ есть спектроскопия молекул, внедренных в твердую матрицу (полимер, стекло или кристалл), область собственного оптического поглощения которой отделена значительным энергетическим интервалом от области оптического поглощения примеси. Очевидно, что межмолекулярное взаимодействие существенно влияет на оптическую полосу примесной молекулы и именно это межмолекулярное взаимодействие является главным объектом изучения в СОМ, которая имеет два принципиальных преимущества перед спектроскопией молекулярных ансамблей:

1. В неупорядоченных матрицах, таких как полимер или стекло, локальное окружение у разных индивидуальных примесных молекул различно. Это приводит к неоднородному уширению оптических полос и потере информации о локальных свойствах

индивидуальных примесных центров, если детектируются фотоны, поглощенные или испущенные всеми молекулами ансамбля примесных центров. Если же регистрируются фотоны, поглощенные и излученные только одной молекулой, то такая последовательность фотонов является уже источником информации о данной индивидуальной молекуле и ее локальном окружении. Поэтому СОМ, снабжающая исследователей информацией о взаимодействии индивидуального примесного центра с его локальным окружением, обладает огромным преимуществом перед спектроскопией молекулярных ансамблей, в которой такая информация остается скрытой.

2. Спектроскопия одиночных молекул позволяет исследовать локальную динамику примесного центра, т. е. молекулы, взаимодействующей с ближайшим окружением. Эта динамика проявляется в зависимости коэффициента поглощения от времени измерения. Извлечение такой временной зависимости из экспериментальных данных осложняется, однако, тем, что эти данные в СОМ имеют флуктуационный характер.

Исследование флуктуаций — основа СОМ. Для наблюдателя в макромире любое событие в микромире является случайным, происходит с определенной вероятностью. В ансамбле молекул случайные события, суммируясь, позволяют иметь дела с вероятностью события, которую, с другой стороны, можно рассчитать методами квантовой механики. Поэтому не возникает принципиальных проблем при сопоставлении результатов теории и эксперимента — вероятность измеренную можно сравнить с вероятностью рассчитанной. Напротив, каждое единично измеряемое событие в СОМ есть флуктуация. Например, если в локальном окружении примесной молекулы при ее облучении происходит изменение, влияющее на ее частоту поглощения, то квантовый переход в окружении молекулы проявится в скачке резонансной частоты ее линии. Другими словами, произойдет флуктуация коэффициента поглощения именно данной индивидуальной молекулы. Принципиальной особенностью СОМ является флуктуационный характер экспериментальных данных. Поэтому в СОМ возникает проблема статистической обработки флуктуаций с целью получения вероятности, которую можно было бы сравнить с вероятностью, рассчитанной в рамках теоретической модели.

Спектроскопия одиночных молекул возникла в конце 80-х – начале 90-х гг. прошлого века и первые годы развивалась как низкотемпературная спектроскопия ограниченного класса одиночных примесных молекул, растворенных в кристалле паратерфенила или

полимерах. С середины 1990-х гг. произошло резкое расширение класса молекул, изучаемых методами СОМ, и было положено начало исследованиям одиночных квантовых точек полупроводников. В этих работах одиночные молекулы, а иногда и квантовые точки исследовались при комнатной температуре, что чрезвычайно важно с точки зрения практического использования результатов этих работ.

Детектирование спектра возбуждения флуоресценции является основным методом исследования в СОМ. Действительно, при изучении одиночной молекулы метод поглощения света не эффективен, так как трудно заметить исчезновение одного фотона из огромного числа фотонов лазерного света, облучающего образец. Значительно выгоднее исследовать поглощение с помощью наблюдения флуоресценции, так как свечение молекулы пропорционально интенсивности поглощаемого ею света. Поэтому измеряется интенсивность всей флуоресценции как функция частоты возбуждающего лазера. Поскольку спектр флуоресценции всегда смещен в сторону длинных волн относительно спектра поглощения, то, помещая за образцом светофильтр, можно практически полностью отсечь фотоны возбуждающего света, и тогда сдвинутые относительно них по частоте фотоны флуоресценции заметить значительно легче. Кроме того, отношение сигнал/шум оказывается много больше, чем в методе поглощения света.

В краткой истории СОМ четко прослеживаются два этапа развития. На первом этапе, который длился примерно до середины 1990-х гг., в качестве одиночных молекул исследовались молекулы пентацена и несколько других молекул ароматического ряда. Эти молекулы объединяет то, что все они имеют большой коэффициент поглощения и большой квантовый выход флуоресценции. В качестве твердой матрицы выбирались кристаллы паратерфенила, в которых такие молекулы легко растворяются, не образуя агрегаты или полимеры.

Существенное расширение класса молекул и переход к исследованиям при комнатной температуре стали возможными благодаря использованию с СОМ комфокальных микроскопов. С применением комфокальной микроскопии начался второй этап развития СОМ. Поток работ по СОМ резко возрос, и работы стали более разнообразными по объектам исследования. Большой интерес вызвала открывшаяся возможность исследования одиночных многоатомных молекул красителя и молекул биологического класса, таких как полимерные молекулы, дендримерные молекулы, светособирающие антенны центров фотосинтеза, молекулы белка, ферменты и даже

одиночные молекулы ДНК со встроенными хромофорами. Поскольку биологические молекулы функционируют при комнатной температуре, то возможность исследования таких одиночных объектов при комнатной температуре является очень важной. Преимущество комфокального микроскопа над обычным люминесцентным микроскопом заключается в обрезании паразитного света люминесценции от элементов образца, которые не связаны непосредственно с излучаемыми молекулами. В комфокальный микроскоп нельзя «увидеть» площадку, меньшую λ^2, где λ — длина волны света флуоресценции. Следовательно, раствор с исследуемыми молекулами должен содержать на такой площадке не более одной молекулы, что реально достижимо при концентрациях менее 10^{-10} моль $\cdot$ л$^{-1}$.

Что касается свечения самих одиночных молекул, то их флуоресценцию можно наблюдать с помощью обычного люминесцентного микроскопа. Простейшие оценки подтверждают эту возможность. Действительно, беря сечение поглощения красителя $\sigma = 10^{-16}$ см^2, мощность лазера $I = 100$ Вт $\cdot$ см$^{-2}$, энергию фотона $E = 3 \cdot 10^{-19}$ Дж, можно найти, что число актов поглощения в одну секунду составляет $I\sigma/E = 30\,000$ с$^{-1}$. Полагая квантовый выход флуоресценции равным 0,5, сбор света объектом — 0,125, пропускание всей остальной оптики — 0,5, приходим к эффективности регистрируемого глазом света в 3 %, что соответствует примерно $30\,000 \times 0{,}03 \approx 1000$ фотонов в 1 секунду. Такая величина потока фотонов превосходит порог чувствительности глаза примерно в 20 раз.

Принципиальное отличие флуоресценции одиночной молекулы от флуоресценции ансамбля проявляется не в спектральных характеристиках излучения (полосы флуоресценции практически совпадают), а во временно́м поведении флуоресценции. Интенсивность флуоресценции ансамбля молекул не зависит от времени в шкале десятков секунд, а интенсивность флуоресценции одиночной молекулы флуктуирует. Именно эти флуктуации интенсивности полосы флуоресценции и позволяют исследовать динамику передачи энергии и другие внутримолекулярные процессы в одиночной молекуле. В ансамбле молекул флуктуации флуоресценции исчезают из-за усреднения флуктуаций многих молекул. Ключевым моментом теории флуоресценции одиночной молекулы (наночастицы) является расчет вероятности испускания фотона флуоресценции при непрерывном возбуждении молекулы светом лазера. Этот и другие вопросы СОМ подробно освящены в обзоре И. С. Осадько «Флуктуирующая флуоресценция одиночных молекул и полупроводниковых нанокристаллов».

§ 3. Жидкокристаллическое состояние вещества

Жидкие кристаллы (мезогены или анизотропные жидкости) — это молекулярные материалы с дальней ориентационной упорядоченностью молекул. Нематические жидкие кристаллы являются мезогенами с отсутствием дальней трансляционной упорядоченности. Другие жидкокристаллические фазы имеют слоистую (смектики) или закрученную (холестерики) структуру. Жидкокристаллическое состояние вещества представляет интерес по двум причинам. Первая — практическая — обусловлена высокой оптической чувствительностью жидких кристаллов к изменению электрического поля при чрезвычайно малом управляющем напряжении и низкой величине потребляемой мощности. Стопроцентная модуляция света происходит при изменении приложенного к слою жидкого кристалла напряжения на десятые и сотые доли вольта. Вторая причина — многообразие физических эффектов в жидких кристаллах, являющееся следствием их структуры.

3.1. Анизотропия коэффициентов вязкости жидких кристаллов

В данном параграфе рассматривается вязкость наиболее распространенного типа анизотропных жидкостей — нематических жидких кристаллов, что обусловлено, прежде всего, практической важностью этого свойства, определяющего быстродействие жидкокристаллических устройств. Кроме того, исследование течений и переориентации жидких кристаллов открывают пути решения ряда других задачи научного и прикладного характера.

Ориентация нематических жидких кристаллов (НЖК) характеризуется единичным вектором $\vec{n}$, параллельным выделенному направлению, образующемуся при упорядоченном расположении длинных осей молекул НЖК. Этот вектор называется директором. Степень упорядоченности (или параметр порядка) жидкого кристалла (ЖК) характеризуется величиной отклонения направления длинных осей молекул от направления директора:

$$S = \frac{3(\cos^2\theta - 1)}{2}, \tag{4.27}$$

где θ — угол между длинной осью молекулы и директором. В кристаллической фазе $S = 1$, в изотропной $S = 0$, в жидкокристаллическом состоянии $0{,}3–0{,}4 < S < 1$.

Наличие выделенного направления ориентации молекул ЖК приводит к анизотропии практически всех свойств ЖК, в том числе

и вязкости. При этом появляются коэффициенты вязкости, не имеющие аналога в изотропной жидкости.

Согласно гидродинамической теории НЖК для несжимаемой термически изолированной среды при постоянной температуре уравнения включают четыре закона сохранения: массы, импульса, энергии и момента импульса. Жидкость внутри объема V, ограниченного поверхностью A, имеет плотность ρ. Основное отличие приводимых ниже уравнений для нематиков от соответствующих уравнений для изотропной жидкости заключается в том, что кроме поступательного движения жидкости со скоростью v_i (i, j, k — пространственные координаты) в них входит ориентационное движение директора $\vec{n}$. Поэтому уравнения нематодинамики включают в себя такие переменные: поля скоростей v_i и директора n_i, а также их градиенты v_{ij}, n_{ij} и производные по времени $\dot{v}_i$, $\dot{n}_i$. Уравнения сохранения массы и импульса (непрерывности) записываются следующим образом:

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V \rho\, dV = 0, \tag{4.28}$$

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V \rho v_i\, dV = \int\limits_V f_i\, dV + \int\limits_A \sigma_{ji}\, dA_i, \tag{4.29}$$

где f_i — сила, действующая на единицу объема, σ_{ij} — тензор напряжений. В законе сохранения энергии

$$\frac{d}{dt}\int \left(\frac{1}{2}\rho v_i v_i + U + \frac{1}{2}\rho_I \dot{n}_i \dot{n}_i\right) =$$

$$= \int\limits_V (f_i v_i + G_i \dot{n}_i)\, dV + \int\limits_A (\sigma_i v_i + s_i \dot{n}_i)\, dA, \tag{4.30}$$

где ρ_I — момент инерции единицы объема, U — внутренняя энергия, G_i — плотность внешнего вращающего момента, действующего на директор, $\sigma_i = \sigma_{ij} v_j$ — поверхностная сила на единицу площади (v_j — нормаль к поверхности), $s_i = \pi_{ij} v_j$ — вращающий момент на единицу площади. С учетом уравнения сохранения момента импульса

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V (\rho e_{ijk} x_j v_k + \rho_I e_{ijk} \dot{n}_j \dot{n}_k)\, dV =$$

$$= \int\limits_V (e_{ijk} x_j f_k + e_{ijk} \dot{n}_j G_k)\, dV + \int\limits_A (e_{ijk} x_j \sigma_k + e_{ijk} n_j s_k)\, dA \tag{4.31}$$

выводится уравнение Озеена:

$$\int\limits_V \rho_I \ddot{n}_i \, dV = \int (G_i + g_i) \, dV + \int \pi_{ij} \, dA_j, \tag{4.32}$$

где правая часть представляет собой результат действия всех внешних (G_i) и внутренних (g_i) объемных и поверхностных (π_i) сил, действующих на директор. Преобразование и упрощение интегралов (4.28) – (4.32) дает следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \dot{\rho} = 0, \\ \rho \dot{v}_i = f_i + \sigma_{ji,j}, \\ \dot{U} = \sigma_{ji} A_{ij} + \pi_{ji} N_{ij} - g_i N_i, \\ \rho \ddot{n}_i = G_i + g_i + \pi_{ij,i}, \end{cases} \tag{4.33}$$

где

$$\sigma_{ji} - \pi_{kj} n_{i,k} + g_j n_i = \sigma_{ij} - \pi_{ki} n_{j,k} + g_i n_j, \tag{4.34}$$

$$N_i = \dot{n}_i - \Omega_{ik} n_k \tag{4.35}$$

(в векторном виде $\vec{N} = \dot{\vec{n}} - \vec{\omega} \times \vec{n} = \left(\vec{\Omega} - \vec{\omega}\right) \times \vec{n}$, $\vec{\omega} = \dfrac{1}{2} \operatorname{rot} \vec{v}$),

$$N_{ij} = \dot{n}_{i,j} - \Omega_{ik} n_{k,j}, \tag{4.36}$$

$$A_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right), \tag{4.37}$$

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right). \tag{4.38}$$

Вектор $\vec{N}$ представляет собой угловую скорость директора относительно жидкости. Входящие в систему уравнений (4.28)–(4.32) или (4.33) члены, описывающие ориентационное движение директора, по порядку величины сравнимы или часто превосходят соответствующие члены для трансляционного движения жидкости, т. е. их также можно интерпретировать как потоки или силы. Ниже будет показано, что их вклад сильно зависит от ориентации директора относительно реальных потоков.

Информация о вязкости НЖК заложена в антисимметричном тензоре вязких напряжений σ_{ij} и векторе g_i, соответствующем действующей на директор внутренней объемной силе. Чтобы определить их вклад, в качестве первого шага получают неравенство для свободной энергии, исходя из роста энтропии системы:

$$\sigma_{ji} A_{ij} + \pi_{ji} N_{ij} - g_i N_i - \dot{F} \geqslant 0. \tag{4.39}$$

Затем свободная энергия раскладывается в ряд по директору n_i, его градиентам $n_{i,j}$, угловой скорости директора N_i и градиенту скорости, точнее, по симметричному тензору A_{ij}. В тензоре σ_{ij} и векторе g_i выделяются составляющие, соответствующие изотермической статической деформации:

$$\sigma^0_{ji} = -p\delta_{ji} - \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} n_{k,i}\delta_{ij}, \quad g^0_i = \mu n_i - \beta_j n_{i,j} - \frac{\partial F}{\partial n_i},$$

где p и μ — произвольные постоянные, и гидродинамической части деформации (σ'_{ji} и g'_i). Гидродинамические компоненты σ'_{ji} и g'_i раскладываются в ряд по n_i, N_i и A_{ij}:

$$\begin{cases} \sigma'_{ij} = K^0_{ji} + K^1_{jik}N_k + K^2_{jikm}A_{km}, \\ g'_i = L^0_i + L^1_{ij}N_j + L^2_{ijk}A_{jk}, \end{cases} \tag{4.40}$$

где K и L — функции директора. Коэффициенты разложения этих функций по n_i имеют размерность вязкости. С учетом физических соображений после ряда преобразований, рассмотрение которых выходит за рамки данной книги, из (4.40) выводятся окончательные выражения для гидродинамической части тензора вязких напряжений с коэффициентами вязкости Лесли α_i ($i = 1$–6):

$$\begin{aligned} \sigma'_{ji} = {} & \alpha_1 n_k n_m A_{km} n_i n_j + \alpha_2 n_j N_i + \alpha_3 n_i N_j + \\ & + \alpha_4 A_{ji} + \alpha_5 n_j n_k A_{ki} + \alpha_6 n_i n_k A_{kj}, \end{aligned} \tag{4.41}$$

и для соответствующего вектора внутренней объемной силы:

$$g'_i \equiv \gamma_1 N_1 + \gamma_2 n_j A_{ji}, \quad \gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2, \quad \gamma_2 = \alpha_5 - \alpha_6. \tag{4.42}$$

Анализ выражения для скорости прироста энтропии (диссипации) с учетом соотношения взаимности Онзагера для необратимых процессов, имеющего вид

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5, \tag{4.43}$$

позволяет заключить, что независимыми являются пять коэффициентов вязкости НЖК.

Из выражения для σ'_{ji} следует, что четвертый член в правой части определяется только полем скоростей жидкости и не содержит никакой информации о директоре. Коэффициент α_4 — аналог коэффициента изотропной вязкости, он всегда положителен. Члены с угловой скоростью директора N_j содержат коэффициенты вязкости α_2 и α_3. Для нематиков, состоящих из удлиненных стержнеобразных молекул, эти коэффициенты отрицательны, что соответствует

увеличению, а не уменьшению деформации директора в потоке жидкости. Оба коэффициента α_2 и α_3 входят в члены, не содержащие скоростей и их градиентов, т. е. связаны только с переориентацией директора. Особенно это относится к их комбинации $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$, называемой также коэффициентом вращательной вязкости НЖК или коэффициентом вязкости Цветкова. Вращательная жидкость описывает случай поворота директора в отсутствие каких-либо течений. В НЖК коэффициенты α_5 и α_6 имеют разные знаки, причем $\alpha_5 > 0$, а $\alpha_6 < 0$. Коэффициент α_1 соответствует деформации растяжения. Для нематиков, состоящих из удлиненных стержнеобразных молекул, он отрицателен. Кроме того, из неравенств, связанных с ростом энтропии (типа (4.39)), следуют такие соотношения между коэффициентами Лесли:

$$\begin{cases} 2\alpha_1 + 3\alpha_4 + 2\alpha_5 + 2\alpha_6 \geqslant 0, \\ 2\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 \geqslant 0, \\ 4\gamma_1(2\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) \geqslant (\alpha_2 + \alpha_3 - \gamma_2)^2. \end{cases} \tag{4.44}$$

Рассмотренная в этом разделе гидродинамическая теория позволяет получить единую картину гидродинамики систем с дальним или ближним пространственным упорядочением (кристаллов, смектиков, нематиков, обычных жидкостей, а также стекол). Каждая из систем характеризуется различным количеством коэффициентов, описывающих в них явления переноса — теплопроводности и вязкости. В обзоре В. В. Беляева «Физические методы измерение коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов» можно найти таблицу, в которой приведены параметры, входящие в гидродинамические теории различных систем.

Следует отметить, что существуют альтернативные (гидродинамической) теории описания гидродинамики НЖК, с которыми можно познакомиться, обратившись к оригинальным публикациям на этот счет. Они приведены в упомянутом обзоре В. В. Беляева.

Пояснение. Явления переноса — необратимые процессы переноса массы, энергии, импульса, момента импульса, заряда, происходящие вследствие молекулярных перемещений. К явлениям переноса относятся диффузия, термодиффузия, теплопроводность, электропроводность, вязкость, термомеханический эффект и другие явления.

Теплопроводность имеет место тогда, когда существует разность температур, вызванная какими-либо внешними причинами. При этом в конечном счете происходит направленный перенос энергии вследствие того, что разные слои (газа или жидкости) имеют разную температуру, т. е обладают различной внутренней энергией.

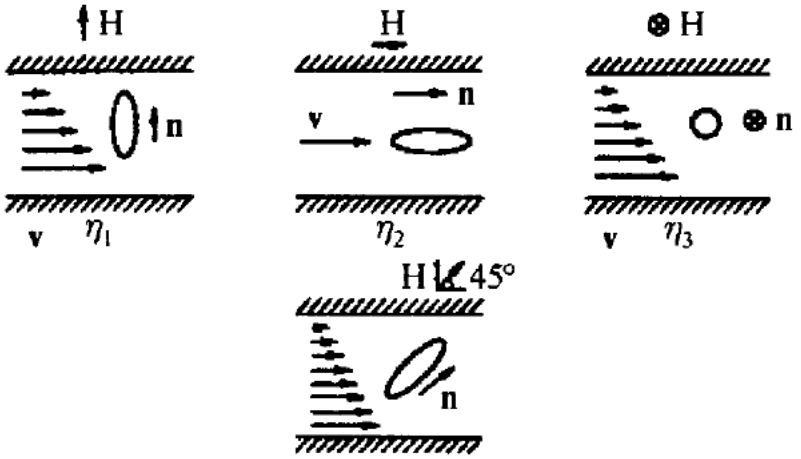
Явление внутреннего трения (вязкости) связано с возникновением сил трения между слоями (в частности, жидкости), перемещающимися параллельно друг другу с различными по величине скоростями. Со стороны слоя, движущегося быстрее, на более медленно движущийся слой действует ускоряющая сила. Наоборот, медленно перемещающийся слой тормозит быстро движущиеся слои. С точки зрения кинетической теории причиной внутреннего трения или вязкости является наложение упорядоченного движения слоев с различными скоростями и хаотического теплового движения молекул, интенсивность которого зависит от температуры.

Взаимосвязь сдвигового течения жидких кристаллов и поворота директора

Экспериментально определяют не коэффициенты Лесли α, а коэффициенты вязкости при течении ЖК с постоянным градиентом скорости (или с постоянной скоростью сдвига), а также коэффициент вязкости, описывающий поворот директора. Пусть ЖК течет между двумя параллельными пластинами и ориентация директора фиксирована с помощью внешнего (например, магнитного) поля. Можно показать, что в этом случае вязкость описывается следующим выражением:

$$\eta(\theta,\varphi)=(\eta_1+\eta_{12}\cos^2\theta)\sin^2\theta\cos^2\varphi+\eta_2\cos^2\theta+\eta_3\sin^2\theta\sin^2\varphi, \quad (4.45)$$

где θ — угол между направлением течения и директором, а φ — угол между проекцией директора на плоскость, образованную ортами $\nabla\vec{v}$ и $\vec{n}\times\nabla\vec{v}$ ($\vec{v}$ — скорость), и градиентом скорости. Для четырех различных геометрий течения можно измерить четыре коэффициента вязкости НЖК (рис. 4.11): η_1, если директор параллелен направлению градиента скорости; η_2, если директор параллелен направлению



$$\eta_{45^\circ}=\frac{1}{4}\eta_{12}+\frac{1}{2}(\eta_1+\eta_2)$$

Рис. 4.11. Относительное расположение векторов скорости $\vec{v}$, градиента скорости $\nabla\vec{v}$, директора $\vec{n}$

скорости течения; η_3, если директор перпендикулярен плоскости сдвига, т. е. плоскости, в которой лежат векторы градиента скорости $\nabla\vec{v}$ и скорости $\vec{v}$; $\eta_{45^0} = 0{,}5(\eta_1 + \eta_2) + 0{,}25\eta_{12}$, если директор находится в плоскости сдвига и составляет угол 45° с направлениями $\vec{v}$ и $\nabla\vec{v}$ (при этих условиях осуществляется максимальный вклад деформации растяжения).

Анизотропия коэффициентов вязкости при сдвиговом течении была впервые обнаружена Месовичем (1935 г.), поэтому коэффициенты η_i $(i = 1, 2, 3)$ часто называют коэффициентами вязкости Месовича. Связь их с коэффициентами вязкости Лесли описывается выражениями:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= 0{,}5(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2), \\ \eta_2 &= 0{,}5(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6), \\ \eta_3 &= \alpha_4, \quad \eta_{12} = \alpha_1. \end{aligned} \tag{4.46}$$

Все коэффициенты Месовича, кроме η_{12}, положительны.

Измерение коэффициентов вязкости конкретных НЖК основывается на использовании уравнения движения для различных геометрий опыта, полученного на основе выражений (4.41) и (4.45). На этом пути устанавливается более конкретная связь между параметрами, описывающими вязкость НЖК и измеряемыми величинами, что и позволило к настоящему времени разработать экспериментальные методы изучения вязкости НЖК. В качестве резюме по этому поводу здесь необходимо отметить следующее. Поскольку нематики являются жидкостями, для измерения их вязкости пригодны все методы, применяемые при работе с обычными жидкостями. Наибольшее распространение вследствие их простоты получили методы, связанные с измерением времени протекания НЖК по капилляру при заданной скорости сдвига. Оказалось, что вследствие анизотропии измеряемая жидкость чувствительна к большому количеству параметров, не всегда принимаемых во внимание в обычной вискозиметрии. Это скорость сдвига, ориентация молекул на стенках капилляра, внешнее магнитное или электрическое поле, изменение которого приводит к изменению эффективной вязкости вследствие переориентации молекул в потоке. Поток может стать неоднородным даже в случае очень малых скоростей сдвига при определенном соотношении коэффициентов Лесли. В то же время анизотропия свойств НЖК дает возможность использовать иные методы регистрации вязкости, например различные оптические и емкостные. Вязкость является комплексной частью модуля сдвига, поэтому для ее измерения могут применяться ультразвуковые методы. К уль-

тразвуковому примыкает также метод определения коэффициентов вязкости НЖК при измерении спектра неупругого рассеяния света на приповерхностных волнах.

3.2. Смектические жидкие кристаллы

Важный класс жидких кристаллов составляют вещества, в которых кроме порядка в ориентациях имеется порядок в расположении центра масс, а именно они образуют структуру, состоящую из плоских слоев. Такие вещества называют смектическими жидкими кристаллами, или смектиками. В зависимости от направления преимущественной ориентации молекул выделяют смектики **A**, в которых директор $\vec{n}$ нормален к плоскости слоя, и смектики **C**, в которых директор наклонен под некоторым углом θ. Если в смектиках **C** при переходе от слоя к слою директор поворачивается при сохранении угла θ, то образуется смектик **C***. В смектиках **A**, **C**, **C*** центры масс молекул в каждом слое не упорядочены, как в двумерной жидкости.

Существуют также смектические жидкие кристаллы, в которых положения центров масс молекул упорядочены в пределах слоя. К ним относятся смектики **B**, **F**, **I** и др. Как правило, положение центров масс имеет гексагональную структуру, а направление директора по отношению к слоям в этих смектиках различно. Разнообразие жидких кристаллов приводит к возможности наблюдать много фазовых переходов между этими структурами для одного и того же вещества.

Смектические жидкие кристаллы обладают способностью образовывать стабильные пленки макроскопических размеров, содержащие от двух до тысячи слоев. Эти пленки могут быть как свободно подвешенными в жесткой рамке, так и закрепленными на подложке. Изучение физических свойств тонких смектических пленок, особенно свободно подвешенных, представляет особый интерес, поскольку при этом возникает уникальная возможность исследовать двумерную систему, что не удается исследовать ни для каких других физических систем. Свойства смектических жидких кристаллов в пленке существенно отличаются от свойств смектиков в объемной фазе. Это прежде всего касается фазовых переходов, которые в пленках могут происходить послойно, при разных температурах. При этом в пленках могут образовываться смектические фазы, которые не наблюдаются в толстых образцах тех же веществ. Структура смектиков может быть неоднородной вдоль толщины пленки. На равновесные и динамические свойства тонких пленок существенное влияние оказывает

наличие ограничивающих пленку поверхностей. Все эти эффекты существенно зависят от толщины пленки.

Смектические тонкие пленки интенсивно исследуются самыми разнообразными методами. Прежде всего, это рассеяние рентгеновских лучей, поскольку характерный масштаб слоевой структуры имеет порядок длины волны рентгеновского излучения. Для исследования статических свойств используются методы зеркального и диффузного рассеяния, динамические свойства пленки в последнее время изучаются методами корреляционной спектроскопии рентгеновского излучения. Значительное внимание уделяется изучению теплофизических свойств пленок, в частности теплоемкости, особенно в окрестностях точек фазовых переходов. Значительное место в исследованиях пленок занимают оптические методы, прежде всего метод эллипсометрии, позволяющий изучать структуру поверхностных слоев. Вместе с тем используются и методы рассеяния света. Они применяются главным образом для исследования пленок смектиков **C** и **C***, где сильно развиты флуктуации директора.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, касающийся самых разнообразных явлений в пленках, и существует последовательное теоретическое описание статических и динамических свойств смектических пленок. Наиболее детально изучены смектики **A** и смектики **C** и **C***. В этих системах теоретическое описание хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволяет получать надежную информацию о значениях параметров пленок. Это особенно стало актуально в последние годы, когда жидкие кристаллы начали широко применяться для создания самых разнообразных дисплеев.

Ниже дается краткое изложение выполненных к настоящему времени исследований свойств пленок смектических жидких кристаллов. Детальный анализ теоретических представлений, позволяющих проводить количественное описание строения и динамики молекул, а также особенности их физико-химических свойств, выходит за рамки данной книги. Заинтересованного читателя мы отсылаем к обзору В. П. Романова и С. В. Ульянова «Динамические свойства смектических пленок».

Уравнения движения смектиков

В смектических жидких кристаллах по сравнению с нематиками имеется дополнительная упорядоченность, а именно, в них плотность расположения центров масс молекул является периодической функцией вдоль некоторого выделенного направления, например

оси z. Это означает, что смектик имеет слоистую структуру, которая в равновесии представляет собой набор плоских равноотстоящих слоев. Структура каждого из слоев зависит от типа смектического жидкого кристалла. В наиболее важном и простом случае смектика **A** внутри каждого слоя жидкий кристалл представляет собой двумерную жидкость, состоящую из молекул, длинные оси которых направлены по нормали к слоям. Структура искаженного смектика **A** может быть описана с помощью переменной $u(\vec{r})$, которая представляет собой смещения слоев от равновесного положения вдоль оси z. Свободная энергия искажения смектика **A** должна быть инвариантна по отношению к поворотам смектика как целого вокруг осей x и y и по отношению к отражению в плоскости xy. В гауссовом приближении свободная энергия искажения может быть записана в виде

$$F_b = \frac{1}{2}\int \left\{ B\left(\frac{\partial u(\vec{r})}{\partial z}\right)^2 + K\left[\Delta_\perp u(\vec{r})\right]^2 \right\} d\vec{r}, \qquad (4.47)$$

где $\Delta_\perp = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ — оператор Лапласа в плоскости xy, B и K — упругие постоянные, связанные соответственно со сжатием и разряжением слоев и с их изгибом. В свободной энергии смектических пленок, кроме объемного, важен также и поверхностный вклад:

$$F_s = \frac{\gamma}{2}\int \left(\left|\nabla_\perp u_{1s}(\vec{r}_\perp)\right|^2 + \left|\nabla_\perp u(\vec{r}_\perp)\right|^2 \right) d\vec{r}_\perp, \qquad (4.48)$$

где γ — поверхностное натяжение, $u_{1s}(\vec{r}_\perp)$, $2s(\vec{r}_\perp)$ — смещения двух свободных поверхностей пленки.

При описании движений в смектических пленках их можно рассматривать как несжимаемые, поскольку рассматриваются движения со скоростями, много меньшими скорости звука c, а для круговой частоты ω и волнового числа q предполагается выполнение условия $\omega \ll cq$. В этом случае движение в смектике **A** описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} &\partial_i v_i = 0, \\ &\rho\frac{\partial v_i}{\partial t} = -\partial_i p + \partial_j \sigma_{ij} + h\delta_{iz}\,, \quad i = x, y, z, \\ &\frac{\partial u}{\partial t} = v_z + \lambda_p h. \end{aligned} \qquad (4.49)$$

Здесь v_i — компоненты скорости, p — давление, λ_p — коэффициент просачивания, h — молекулярное поле, выражение для которого имеет вид

$$h = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - K(\nabla_\perp)^2 u. \qquad (4.50)$$

В уравнениях (4.49) предполагается суммирование по повторяющимся индексам и использованы обозначения:

$$\partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x}, \quad \partial_y \equiv \frac{\partial}{\partial y}, \quad \partial_z \equiv \frac{\partial}{\partial z}.$$

Система уравнений движения (4.49) должна быть дополнена граничными условиями. На свободной поверхности тангенциальные компоненты тензора напряжений должны обращаться в нуль:

$$\sigma_{xz} = 0, \quad \sigma_{yz} = 0, \tag{4.51}$$

а скачок нормальной компоненты тензора напряжений на поверхности должен компенсироваться капиллярным давлением:

$$\sigma_{zz} - \sigma_{zz}^{ext} - \gamma \nabla_\perp \zeta = 0. \tag{4.52}$$

Здесь функция ζ описывает смещение свободной поверхности, σ_{ij} — тензор напряжений:

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \sigma'_{ij} + \sigma^r_{ij} ,$$

где σ_{zz}^{ext} — вклад, связанный с внешними силами, σ'_{ij} — вязкий тензор напряжений.

В несжимаемом смектике **A** вязкий тензор напряжений имеет вид

$$\sigma'_{ij} = 2\eta_2 v_{ij} + 2(\eta_3 - \eta_2)(v_{iz}\delta_{jz} + v_{jz}\delta_{iz}) + \eta' v_{zz}\delta_{iz}\delta_{jz} , \tag{4.53}$$

где

$$v_{ij} = \frac{1}{2}(\partial_i v_j + \partial_j v_i)$$

и использовано обозначение

$$\eta' = \eta_1 + \eta_2 - 4\eta_3 - 2\eta_5 + \eta_4,$$

где η_i, $i = 1, 2, \ldots, 5$ — коэффициенты вязкости. Часть тензора напряжений σ'_{ij}, связаннная с неоднородными смещениями смектических слоев, имеет следующие компоненты, входящие в граничные условия:

$$\sigma'_{zz} = B\frac{\partial u}{\partial z}, \quad \sigma'_{xz} = -K\nabla_\perp \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \sigma'_{yz} = -K\nabla_\perp \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Над свободной поверхностью тензор напряжений определяется только внешним давлением:

$$\sigma_{ij}^{ext} = -p_{ext}\delta_{ij}.$$

Последним граничным условием является условие непроницаемости поверхности:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = v_z. \tag{4.54}$$

Уравнения движения (4.49) и граничные условия (4.52)–(4.54) определяют движение смектика.

Свободно подвешенные пленки

Система уравнений (4.49) описывающая движения смектиков **A**, построена в рамках механики сплошной среды, в то время как при описании тонких смектических пленок существенную роль начинает играть такой параметр структуры, отсутствующий в уравнениях механики сплошной среды, как межслоевое расстояние d. Это приводит к тому, что возникает проблема последовательного описания движения тонкой пленки, поскольку эта система обладает свойствами макроскопического объекта и, вместе с тем, из-за малой толщины пленки в ее свойствах начинает проявляться дискретность структуры.

К настоящему времени для описания движений в пленках используются две модели: континуальная и дискретная. В континуальной модели, которую естественно применять для описания толстых пленок, решается система уравнений движения смектика **A** с граничными условиями на поверхностях пленки. В дискретной модели пленка рассматривается как совокупность упруго связанных смектических слоев, поэтому ее естественно применять для описания тонких пленок.

В рамках используемой модели принципиальным является включение в уравнения движения пленки действующих на нее сил. Таковыми в данном случае являются упругая и вязкая силы, следствием которых и становятся движения смектика. Движения могут быть вызваны каким-либо воздействием на вещество, например, электрического импульса.

Проведенные исследования показали, что все собственные движения пленки являются колебательными, при этом частота колебаний для разных слоев оказывается различной настолько, что может попадать в различные частотные диапазоны. В частности, для определенного интервала значений поперечной составляющего волнового вектора $q_\perp$ колебания представляют собой поперечную звуковую (акустическую) волну, распространяющуюся под действием сил поверхностного натяжения. В этом типе движения остаются неизменными межслоевые расстояния. Другие колебания оказываются в оп-

тическом диапазоне. Для пленок характерны также релаксационные процессы, приводящие к затуханию колебаний за счет внутреннего трения, или вязкости, и за счет взаимодействия с воздухом. Таким образом, изучение колебаний открывает путь для изучения свойств жидкокристаллических пленок, в частности поверхностного натяжения γ (путем возбуждения акустических колебаний).

Закрепленные пленки

Кроме свободно подвешенных пленок представляют интерес пленки, закрепленные на поверхности. Для описания их свойств принято исходить из выражения для свободной энергии свободно подвешенной пленки с той лишь разницей, что смещение последнего, закрепленного слоя принимается равным нулю. То же самое относится и к системе уравнений движения пленок.

Существенной особенностью динамики закрепленной пленки является отсутствие акустической составляющей колебаний и относительно слабое влияние поверхностного натяжения на динамику пленки, которая в основном определяется объемными силами. Более того, нормальные колебания закрепленных пленок не разделяются на оптические и акустические. Во всех колебаниях происходит смещение центра масс пленки, и для всех мод частота колебаний остается конечной при $q \to 0$.

Поверхностные колебания

Особенности структуры смектических жидких кристаллов проявляются в их поверхностных свойствах. Как известно, в твердых телах, где основная роль принадлежит объемным силам, поверхностные колебания представляют собой упругие волны. В жидкостях, где существенную роль играет поверхностное натяжение, движение поверхности представляет собой либо капиллярные волны, либо затухающие движения, обусловленные вязкими напряжениями. Поскольку смектики занимают промежуточное положение между жидкостями и кристаллическими твердыми телами, в поверхностных движениях могут проявляться те и другие свойства.

Проведенные исследования позволили открыть ряд специфических особенностей, связанных с возбуждением поверхностных волн в смектических веществах. Так, в определенном интервале частот существуют нормальные колебания поверхности, которые распространяются вдоль смектических слоев и которые соответствуют волнам, аналогичным волне Рэлея на поверхности изотропного твердого тела. При этом на определенных частотах происходит переход от колебательного к релаксационному (затухающему) режиму.

Для ограниченных образцов были обнаружены два основных типа поверхностных движений. Один из них представляет собой поперечную звуковую волну с законом дисперсии таким же, как в тонких пленках. Вторая мода является аналогом первого из оптических колебаний, в котором поверхности образца движутся в противоположных направлениях. В полубесконечном образце эти типы движений отсутствуют, а поверхностные колебания аналогичны движениям поверхностных слоев в пленках на подложке.

Пояснение. Рассеяние света — преобразование света веществом, сопровождающееся изменением направления его распространения и проявляющееся как свечение вещества (так называемое несобственное свечение, например свечение планет). Явление рассеяния света весьма многообразно и играет важную роль в обыденной жизни, в технике и как мощное средство исследования строения вещества (строение молекул, жидкого состояния и т. д.), а также промышленного контроля. Различают упругое рассеяние света, происходящее без преобразования частоты (т. е. без энергетического обмена между светом и веществом), и неупругое рассеяние света, сопровождаемое изменением частоты света. При упругом рассеянии сохраняются строгие фазовые соотношения между облучающей и рассеянной веществом световыми волнами (когерентное), тогда как при неупругом рассеянии происходят случайные сдвиги фазы рассеянной волны (некогерентное рассеяние).

Рэлеевское рассеяние — когерентное рассеяние света на оптических неоднородностях, размер которых значительно меньше длины волны возбуждающего света. В отличие от флуоресценции, происходящей с частотами собственных колебаний электронов, возбужденных световой волной, рэлеевское рассеяние происходит с частотами колебаний возбуждающего света. Волны Рэлея — упругие возмущения, распространяющиеся вблизи свободной границы твердого тела и затухающие с глубиной. Их существование было предсказано Рэлеем в 1885 г.. Примеры таких волн — волны на земной поверхности, возникающие при землетрясениях; ультразвуковые поверхностные волны в твердых телах, применяемые для контроля поверхностного слоя различных деталей и образцов, для определения упругих постоянных твердых материалов и т. д. В анизотропных средах структура и свойства волн Рэлея зависят от типа анизотропии и направления распространения волн, причем имеются такие анизотропные среды, например кристаллы триклинной симметрии, в которых волны Рэлея вообще не могут существовать.

Рассеяние рентгеновских лучей и света в смектических пленках

При исследовании пленок смектиков наиболее эффективным методом является изучение статического и динамического рассеяния рентгеновского излучения, поскольку оно позволяет получать информацию о структуре и динамике пленок на масштабах порядка

межслоевых расстояний. Обычно индикатором такого изучения является интенсивность рассеянного пленкой рентгеновского излучения. Количественные расчеты интенсивности производятся в приближении Борна, при этом полагается, что она пропорциональна корреляционной функции электронной плотности, характерной для молекул смектика. Таким образом, включается в рассмотрение влияние различных физических факторов на процесс рассеяния и, прежде всего, структурные неоднородности, обусловленные тепловыми шумами и дефектами структуры пленки. На этом фоне изучалось влияние конечности толщины пленки, флуктуации смещения слоев без учета и с учетом корреляций смещений между различными слоями. Указанное модельное представление использовалось для описания полученных рядом исследователей экспериментальных данных. Было показано, что такой подход оказывается достаточно плодотворным, так как позволяет, в частности, получать информацию о межслоевых расстояниях и о величине флуктуаций отдельных слоев.

Еще одним методом изучения структуры пленок является рассеяние света, основной вклад в которое вносят флуктуации директора. В смектиках **A** флуктуации директора $\delta\vec{n}$ практически целиком определяются флуктуациями смещений слоев, поскольку с большой точностью $\delta\vec{n} = -\nabla_\perp u$. Поэтому в экспериментах по рассеянию света в смектиках можно получить информацию такого же типа, как и в экспериментах по рассеянию рентгеновского излучения, только на гораздо бóльших размерах (порядка длины световой волны), которые существенно превышают межслоевые расстояния.

Методы рассеяния света гораздо эффективнее в тех системах, в которых флуктуации директора в основном не зависят от смещений слоев. К таким системам относятся пленки смектиков, в которых директор наклонен к слоям. В этих пленках имеются большие флуктуации проекции директора на плоскость слоя. Типичным примером таких систем являются свободно подвешенные пленки смектиков **C**. Направление преимущественной ориентации длинных осей молекул в смектиках **C** наклонено на угол θ_T от нормали к слою. Проекция направления преимущественной ориентации молекул на плоскость слоя задает единичный вектор $\vec{c}(\vec{r}_\perp)$, который принято называть $\vec{c}$-директором. Этот вектор на плоскости смектического слоя задается углом φ по отношению к оси x декартовой системы координат, в которой ось z совпадает с направлением нормали к равновесной смектической пленке.

Особый интерес представляет исследование оптическими методами сегнетоэлектрических смектиков **C***, обладающих постоян-

ным дипольным моментом. Наличие спонтанной поляризации приводит к двум эффектам. Во-первых, приложенное к плоскости пленки слабое внешнее электрическое поле $E \sim 5$–10 В $\cdot$ см$^{-1}$ позволяет ориентировать $\vec{c}$-директор в плоскости слоев; во-вторых, взаимодействия в смектической пленке перестают быть короткодействующими, поскольку флуктуации ориентации создают электрические силы. В одной из выполненных к настоящему времени работ сообщалось о результатах исследований интенсивности рассеянного света смектической пленкой при наличии двух полей: постоянного слабого электрического поля $E = 4$ В $\cdot$ см$^{-1}$ и прямоугольного импульса поля длительностью 1,8 мс и амплитудой 300 В $\cdot$ см$^{-1}$. Такая постановка эксперимента позволила изучить характер зависимости рассеянного света от толщины пленки и количества содержащихся в ней слоев.

К настоящему времени изучены самые разнообразные свойства смектических пленок. Замечательной их особенностью является проявление свойств как жидкостей, так и кристаллов. В результате в них возбуждаются акустические и оптические колебания слоев, появляются брэгговские пики в рассеянии рентгеновских лучей, возникают волны Рэлея на поверхности, а также спонтанная поляризация). Одновременно на динамические свойства и структуру пленок существенное влияние оказывают поверхностное натяжение, сдвиговая вязкость, внешние поля.

Смектические пленки, в отличие от пленок других типов, имеют достаточно простую слоистую структуру, что позволяет построить последовательное теоретическое описание статических и динамических свойств пленок. С этой точки зрения они представляют собой наиболее удобную модель для изучения физических свойств двумерных систем. Развиваемые для этих пленок методы экспериментальных исследований и теоретическое описание могут быть чрезвычайно полезными для исследования как пленок обычных жидкостей, так и пленок твердых тел.

Вместе с тем даже такие достаточно удобные для исследований системы, как смектические пленки, имеют ряд нерешенных проблем, в том числе изучение динамических свойств многослойных пленок. Необходимо дальнейшее развитие теории фазовых переходов в тонких пленках и более последовательный анализ многочисленных экспериментальных данных по фазовым превращениям. Проведение такого рода исследований в значительной мере расширит наши знания о структуре и динамических свойствах пленок.

3.3. Композитные жидкокристаллические структуры

Со времени проведения Первой международной конференции по жидким кристаллам, которая состоялась в 1965 г. в Кентском университете (США), связь этих систем с различными аспектами лазерной и дисплейной техники, термооптики, медицины стала предметом оживленной дискуссии. Как уже отмечалось в первом параграфе данного раздела книги, ЖК, являясь уникальной мезоморфной фазой вещества, сочетают в себе свойства как твердых тел (наличие дальнего ориентационного порядка и проявление брегговской дифракции), так и жидкостей (проявление текучести, вязкости). Важной особенностью ЖК является существование слабых дисперсионных сил между молекулами и высокая ориентирующая способность. Жидкокристаллическое состояние может обладать упорядоченностью либо в одном направлении (нематическая структура), либо в двух направлениях (смектическая структура), но не в трех измерениях, как это наблюдается в реальных кристаллах. Это состояние, следовательно, более структурировано, чем жидкое, но менее, чем твердое.

Ориентирующая способность ЖК используется при создании композитных материалов. ЖК, ориентируя взвешенные в них частицы, действуют как матрицы, достаточно легко управляемые упругими силами, тепловым, магнитным, световым и электрическим полями. Так, электрическое поле, приложенное к жидкому кристаллу или протекающий через среду электрический ток, приводят к эффектам, не имеющим аналогов в прочих электрооптических средах. К таким эффектам относится, например, эффект Фредерикса — изменение ориентации директора ЖК в электрическом или магнитном поле. Изменение пропускания ЖК-среды при реализации в ней эффекта Фредерикса позволяет исследовать временны́е параметры системы при ее реакции на приложенное воздействие с последующей релаксацией в исходное состояние. Исследование, а также поиск новых путей сокращения времен переключения ЖК-сред являются актуальными проблемами при решении ряда задач оптоэлектроники, лазерной техники, медицины и, естественно, дисплейной техники.

Применение жидких кристаллов в качестве электрооптических переключателей, лазерных затворов, модуляторов света, внутрирезонаторных зеркал, дисплеев и других устройств реального масштаба времени требует получения не только высокого быстродействия. Необходимо также обеспечить хорошую контрастность и возможность установления соответствующих модуляционных параметров. Однако данные задачи не могут быть решены только путем выбо-

ра соответствующих схем или за счет простого подбора конструктивных параметров системы. Как правило, при улучшении одной из характеристик, например быстродействия или чувствительности, наблюдается снижение разрешающей способности. С другой стороны, способы увеличения разрешающей способности, связанные с замедлением процесса растекания носителей заряда при создании потенциального рельефа в процессе записи информации, ведут к изменению быстродействия.

Можно показать, что данное рассогласование вполне объяснимо. Действительно, разрешающая способность, определяется глубиной фазового рельефа и его соответствием распределению интенсивности в интерференционной решетке, создаваемой в слое. При записи на фоточувствительной структуре тонкой решетки с синусоидальным распределением пропускания интенсивность дифракционного максимума i-го порядка, I_i, описывается выражением

$$I_i = \frac{J_i^2(\Delta\Phi_{\max} - \Delta\Phi_{\min})}{2}, \qquad (4.55)$$

где $(\Delta\Phi_{\max} - \Delta\Phi_{\min})$ — глубина фазовой модуляции, J_i — функция Бесселя первого рода порядка i.

Глубина фазовой модуляции связана с толщиной жидкокристаллического слоя прямо пропорциональной зависимостью:

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi d\Delta n}{\lambda}, \qquad (4.56)$$

где d — толщина электрооптического слоя, Δn — двулучепреломление жидкого кристалла, λ — длина волны излучения, воздействующего на электрооптическую среду.

Таким образом, следуя (4.55) и (4.56), увеличение толщины жидкокристаллического слоя должно приводить к увеличению глубины фазовой модуляции и, следовательно, величины электрооптического отклика, определяющего значение дифракционной эффективности. Однако стандартным способом улучшения временны́х параметров структуры является уменьшение толщины электрооптического кристалла. Таким образом, чисто конструктивно решить вопрос о повышении быстродействия при сохранении высокого разрешения довольно сложно, что предполагает поиск новых путей оптимизации динамических и модуляционных характеристик жидкокристаллических устройств за счет изучения фотофизических процессов, происходящих в электрооптической среде при воздействии на нее как электрического поля, так и лазерного излучения.

Здесь необходимо отметить, что существуют определенные классические способы улучшения времени переключения нематических жидкокристаллических ячеек. Они состоят в повышении напряжения питания и указанном выше уменьшении толщины структуры, изменении вязкости, в частности, за счет нагрева среды или введения дополнительного количества органического растворителя. Применяются и другие схемные решения: импульсное питание, импульсная засветка, выбор определенной задержки между импульсом генерации лазера и импульсом питающего напряжения. Еще один путь повышения эффективности использования ЖК — замена нематической фазы быстродействующим смектиком. Такой переход требует решения двух проблем. Первая определяется дороговизной смектиков, вторая — сложностью ориентирования смектических слоев. Слоистая структура смектической жидкокристаллической фазы легко нарушается при создании геометрического рельефа поверхности ориентирующего покрытия при его обработке натиранием. Данная проблема практически отсутствует при работе с простыми системами на основе нематиков, например, из класса цианобифенилов.

Для оптимизации характеристик нематиков, кроме известных классических способов, используют новые физические принципы, связанные с введением в жидкий кристалл фоточувствительных компонентов, в частности красителей. Введение красителей способствует увеличению поглощения сложной композитной системы и связанной с поглощением фотопроводимости. Как следствие, в данных структурах наблюдается усиленный фоторефрактивный эффект, что приводит к эффективной модуляции лазерного излучения, проходящего через жидкий кристалл, сенсибилизированный красителем. Нематик с введенным в него фоточувствительным компонентом являет собой пример сложного композитного материала, который принято называть полимер-диспергированным жидким кристаллом (ПДЖК). Для него процесс управления состоит в следующем. Подбирается жидкий кристалл, например нематик, показатель преломления которого для обыкновенного луча n_0 близок к показателю преломления полимерной матрицы n_p. В исходном состоянии, вследствие произвольной ориентации директора жидкого кристалла, на границе капля — ЖК-полимер существует градиент показателя преломления, что вызывает сильное рассеяние света таким композитом. При приложении электрического поля или светового сигнала для света, распространяющегося нормально к поверхности ячейки, $n_0 \approx n_\text{p}$, градиенты показателей преломления очень малы. При этом директор жидкого кристалла ориентируется по полю либо по на-

правлению электрического вектора световой волны. В таких условиях рассеяния не происходит и система просветляется. Равенству показателей преломления способствует и тот факт, что при интенсивном световом или электрическом воздействии происходит нагрев жидкого кристалла вплоть до его перехода в изотропное состояние. При снятии электрического или светового воздействия композит возвращается в исходное, рассеивающее состояние. Размер капель в полимерной матрице ЖК может варьироваться в достаточно широком диапазоне – от 0,1 до 20 мкм; концентрация ЖК в полимере может доходить до 35–40 % и более.

Принято выделять два типа ПДЖК. Один из них – полимерные матрицы, в которые введены капли ЖК (как правило, размером не более 100 нм, чтобы избежать рассеяния света). Ко второму типу относятся системы, в которых в матричный ЖК-слой введены красители, полимерные составляющие, стабилизаторы, различные фоточувствительные компоненты. Работы ведутся как с быстродействующими смектиками, так и с нематическими композитами. Диапазон областей использования ПДЖК достаточно многообразен и постоянно расширяется как в связи с созданием новых жидкокристаллических и полимерных составов, так и с совершенствованием технологии их обработки.

Важную роль в улучшении свойств ПДЖК играет использование нанообъектов, в том числе наноразмерных капель ЖК. Показано, что введение капель ЖК с линейным размером ~ 100 нм существенно изменяет параметр порядка композита и может привести к более эффективной электрооптической модуляции света полученными структурами. Было также установлено, что жидкокристаллические системы с фуллеренами, в том числе и полимерно-дисперсными, имеют порог ограничения, равный по порядку 10^{-6} Дж $\cdot$ см$^{-2}$ (безопасной для глаза считается плотность энергии $\sim 10^{-7}$ Дж $\cdot$ см$^{-2}$). Для сравнения – лазерные затворы только на основе полимерно-диспергированных систем ограничивают мощность лазерного излучения в диапазоне $\leqslant$ 0,3–0,4 Дж $\cdot$ см$^{-2}$. Таким образом, жидкокристаллические системы с фуллеренами можно использовать для защиты глаз человека от воздействия лазерного излучения при создании многокаскадных систем защиты. При этом как порогом ограничения, так и спектральным диапазоном реального ограничивающего устройства на основе ПДЖК, а также их динамическими свойствами можно варьировать, вводя различные фоточувствительные компоненты.

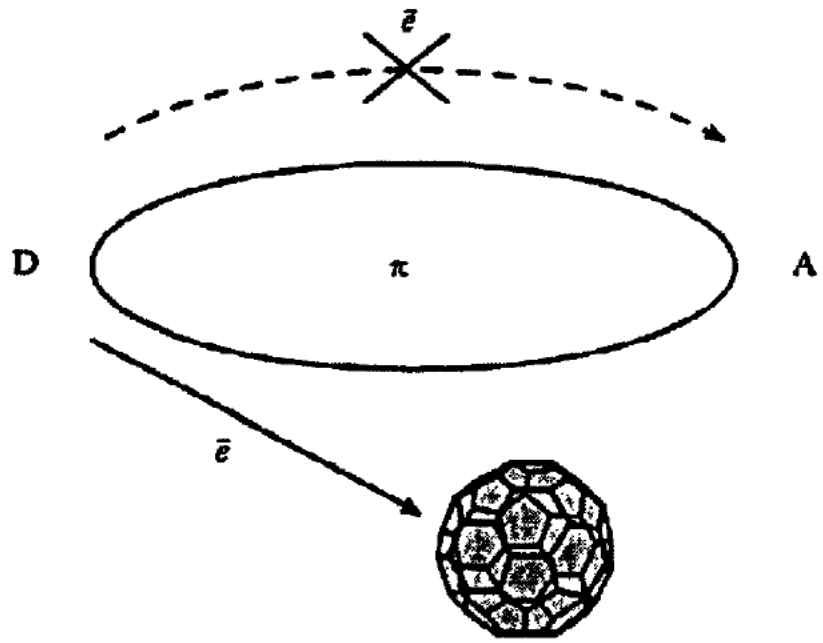


Рис. 4.12. Схема донорно-акцепторного взаимодействия между молекулой фуллерена и донорной частью фуллеренсодержащего композита

В качестве фоточувствительных компонент могут выступать комплексы с переносом заряда между органическим донором (мономер, полимер, наночастица) и фуллереном как сильным акцептором электронов с энергией сродства к электрону 2,3–2,65 эВ. На рис. 4.12 показана возможная схема донорно-акцепторного взаимодействия в фуллеренсодержащем композите.

Обладая повышенным дипольным моментом (вследствие донорно-акцепторного взаимодействия), такой комплекс приводит к увеличению поляризуемости системы, что вызывает более эффективное ее управление при приложении внешнего электрического поля или светового воздействия.

Перспективным оказался путь увеличения быстродействия нематических ЖК-структур, способных к самоорганизации. К ним, в частности, относятся фуллеренсодержащие диспергированные ЖК (ФДЖК) на основе комплексов с переносом заряда: 2-циклооктиламин-5-нитропиридин (COANP)-фуллерен и полианилин-фуллерен.

В процессе упорядочения система принимает термодинамически более выгодное состояние, приводящее к новой укладке молекул, проявлению двуосности системы, возможному изменению параметра порядка. На рис. 4.13 приведены микрофотографии такого структурного процесса для жидкокристаллической системы на основе COANP с фуллереном Co_{70}. Хорошо видно, что структура переходит в состояние, существенно отличное от первоначального.

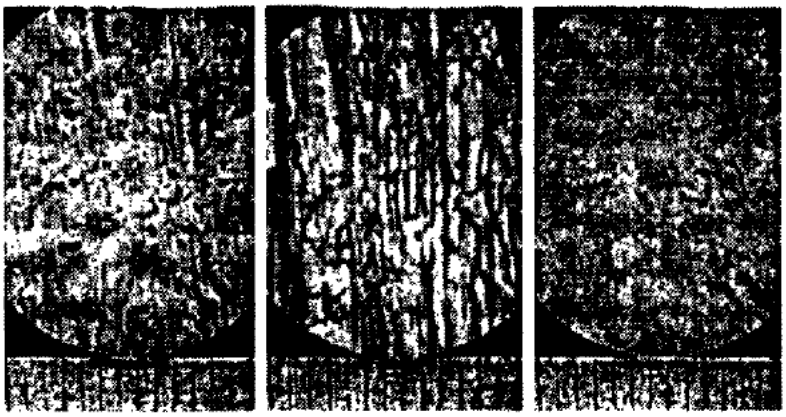


Рис. 4.13. Фотографии ЖК-структур: чистый нематический ЖК (слева); ЖК-COANP-Co_{70} (в центре); ЖК-COANP (справа). Цена деления шкалы, приведенной ниже, составляет 10 мкм

Исследования ФДЖК-систем на основе комплексов «органический донор — фуллерен», для которых характерен процесс самоорганизации, позволили установить следующее.

1. Введение фуллеренов и/или фуллеренсодержащих комплексов с переносом заряда существенно влияет на изменение временных параметров нематических ЖК-структур. В частности, время переключения структур сокращается на два порядка.
2. Комплекс «органический донор — фуллерен» выступает как активатор процесса самоорганизации ЖК-системы, обусловливая более упорядоченную укладку молекул ЖК.
3. Комплекс «органический донор — фуллерен» стимулирует возможный квазипереход из нематической мезофазы в смектическую ЖК-мезофазу.

Изложенные в данном разделе особенности композитных ЖК существенным образом расширяют возможности использования жидкокристаллических материалов в оптоэлектронике, лазерной, медицинской и дисплейной технике, в перспективе — в солнечной энергетике. К важным результатам проведенных исследований следует также отнести более глубокое понимание фундаментальных процессов, протекающих в этих средах при их взаимодействии со светом, в том числе с лазерным излучением.

§ 4. Структура и свойства поверхности карбида кремния

Предметом рассмотрения данного параграфа является поверхность карбида кремния (SiC) — единственного бинарного соедине-

ния элементов четвертой группы $A^{IV}B^{IV}$, существующего в твердой фазе. Точнее сказать — поверхность (100) кубической фазы β-SiC. Как материал, карбид кремния используется достаточно давно. Еще в середине 80-х гг. прошлого века было опубликовано несколько работ, посвященных изучению поверхности карбида кремния, но широкое исследование поверхности этого полупроводника началось примерно десять лет назад, после того как научились более или менее воспроизводимым способом приготавливать поверхность. Здесь просматривается аналогия с полупроводниками: хотя первые исследования проводились и в 30-х гг. XX в., по-настоящему интенсивные исследования начались лишь в 50-е гг. XX в., когда научились получать очень чистые кристаллы полупроводников и затем легировать их контролируемым образом.

Поверхность β-SiC, как и сам материал, обладают удивительными свойствами, существенно отличающими их, в частности, от кремния.

Ниже дается общая характеристика атомной структуры и электронных свойств упомянутой поверхности, чрезвычайно перспективных в использовании для производства микроэлектронных приборов.

4.1. Общая характеристика карбида кремния

Карбид кремния представляет собой полупроводник с широкой запрещенной зоной, имеющий 50 % атомов кремния и 50 % атомов углерода. Известно более 200 политипов SiC. Они отличаются порядком чередования двойных плоскостей Si—C. В каждом из политипов атомы одного типа являются центром тетраэдра, в вершинах которого находятся 4 атома другого типа (рис. 4.14). Существует много гексагональных фаз (2H, 4H, 6H, ...), сгруппированных под общим названием α. Наиболее часто в научной литературе встречаются фазы 4H и 6H, которые представляют собой чередование соответственно ABCB–ABCB и ABCACB–ABCACB. Фаза 2H имеет идеальную классическую гексагональную структуру вюрцита (AB–AB). Далее речь пойдет о структуре и свойствах поверхности кубической фазы (ее часто обозначают β или 3C). Она характеризуется чередованием типа ABC–ABC. Этот тип SiC существует в форме объемных кристаллов очень малого размера (нескольких кубических миллиметров) и низкого качества (со значительным количеством дефектов по сравнению с массивными кристаллами α-SiC).

Кубический карбид кремния существует также в виде тонких пленок, выращенных на кремниевых подложках. Эти пленки являются монокристаллическими, имеют достаточно высокое качество

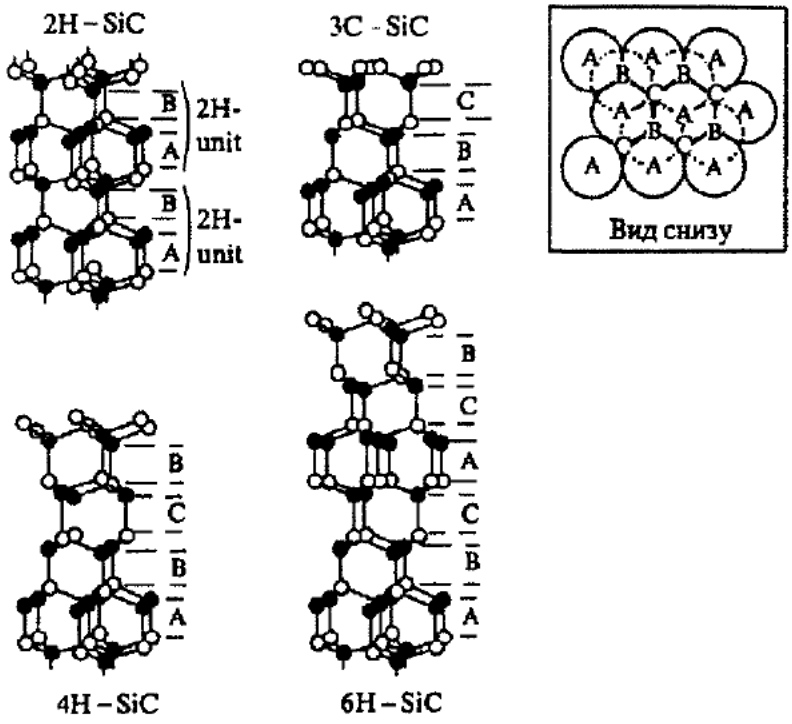


Рис. 4.14. Последовательность двойных плоскостей SiC в политипах 2H, 3C, 4H и 6H карбида кремния

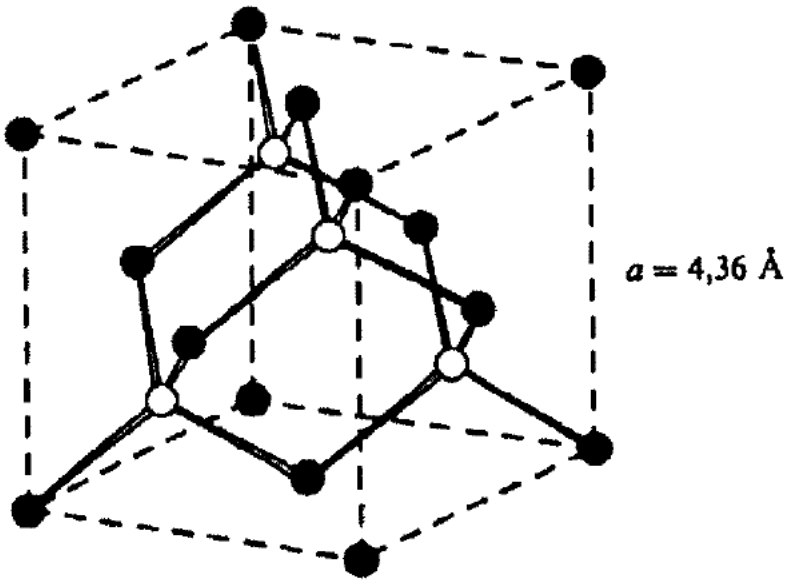


Рис. 4.15. Кристаллическая структура β-SiC

и могут достигать толщины в несколько микрометров и диаметра порядка 100 мм.

β-SiC имеет кристаллическую структуру типа цинковой (рис. 4.15). Это означает, что ее решетка состоит из двух гранецентрированных решеток, одна из которых сдвинута по отношению к другой в направлении диагонали куба на одну четвертую ее длины. При этом одна из решеток состоит из атомов кремния, другая – из атомов углерода. К тому же в направлении (100) кубический карбид крем-

ния представляет собой чередующуюся последовательность атомных плоскостей кремния и углерода. В случае идеального кристалла поверхность (100) может быть образована или только атомами Si, или только атомами C.

Вследствие разницы в электроотрицательности между атомами кремния и углерода SiC является ионным материалом. Это означает, что часть отрицательного заряда атомов кремния переносится к атомам углерода. В объеме плоскости атомов углерода заряжены отрицательно, в то время как плоскости атомов кремния — положительно. Эта особенность, в сочетании с тем фактом, что у β-SiC размер элементарной ячейки на 22 % больше, чем у алмаза, и на 20 % меньше, чем у кремния, является основным отличием данного материала от наиболее близких к нему алмаза и кремния.

Карбид кремния обладает очень важными свойствами. Благодаря сильной связи Si—C его твердость и износостойкость уступают только алмазу и нитриду бора. Поэтому он давно используется для производства режущих и полирующих материалов. Однако в настоящее время он рассматривается чаще всего как материал для электроники будущего. Широкая запрещенная зона позволяет использовать полупроводниковые свойства SiC при высоких температурах, когда кремний уже проявляет собственную проводимость. Высокое значение насыщения подвижности электронов в сочетании с высоким напряжением пробоя может использоваться для производства высокочастотных приборов большой мощности. В то же время его теплопроводность превышает таковую для меди, что, в свою очередь, способствует использованию SiC в приборах высокой мощности благодаря его способности хорошо отводить тепло, выделяемое при работе прибора. Необходимо также отметить его радиационную и химическую стойкость. Эти свойства дают возможность использовать SiC в особо тяжелых условиях работы, в частности в ядерных реакторах и в космосе.

Следует, однако, отметить, что из-за отсутствия простой технологии производства карбид кремния пока еще не может заменить в электронике кремний. Вместе с тем, благодаря значительным усилиям промышленных лабораторий, особенно в Японии и США, в этом направлении прогресс очевиден. Уже в настоящее время карбид кремния используют для производства мощных высокочастотных приборов, способных работать при высоких температурах и в химически агрессивных средах. Кроме того, на его основе изготовляют электролюминесцентные приборы, детекторы видимого и ультрафиолетового излучения. Практически все типы приборов

могут быть реализованы на основе SiC: диоды, тиристоры, полевые транзисторы и т. п. Однако из-за большой плотности дефектов возможность производства больших интегральных схем в настоящее время пока находится под вопросом.

Для электроники среди всех политипов наиболее привлекательна кубическая модификация SiC благодаря, прежде всего, высокой подвижности электронов. Однако в настоящее время в промышленности в основном используется гексагональный SiC, так как для него разработана технология производства кристаллов более высокого качества и больших размеров. Тем не менее, β-SiC используется для производства датчиков, работающих при $T \geqslant 500^\circ$ C. Помимо этого, кристаллы кубического карбида кремния являются отличными подложками при выращивании важных для оптики нитридов. β-SiC используется для производства многослойных материалов типа α-SiC/β-SiC. Запрещенная зона карбида кремния существенно зависит от структуры политипа (от 2,4 эВ для 3C до 3,3 эВ для 4H). Выращивание кристаллов с такими структурами позволит реализовать транзисторы на гомопереходах (типа HEMT), которые с успехом могут применяться для работы с высокими частотами и мощностями. Поэтому в настоящее время прилагаются большие усилия к разработке технологии производства кубической модификации карбида кремния, что должно привести к широкому использованию этого материала.

Необходимо отметить еще одно обнаруженное недавно свойство: на поверхности SiC (100) могут образовываться самоорганизующиеся одномерные нанообъекты (одномерные структуры). Это свойство поверхности имеет большое преимущество по сравнению с другими системами: можно быстро и в больших количествах выращивать структуры с большим числом атомов в каждом объекте. Этим свойством обладает ограниченное число систем, при этом особенно важно, что структуры, получаемые на поверхности SiC (100), проявляют уникальную стабильность в широкой области температур.

4.2. Кремниевая поверхность, образованная одним моноатомным слоем кремния

В направлении (100) кубического кристалла карбида кремния имеет место чередование атомных плоскостей кремния и углерода. Поэтому идеальная поверхность β-SiC (100) может состоять или из атомов Si, или атомов C. Естественно, можно приготовить поверхность, обогащенную кремнием (напылением избыточного ко-

личества Si в условиях вакуума) или обогащенную углеродом (десорбцией кремния).

Ниже даются основные положения существующих представлений о возможных структурах чистой поверхности (100) кубического карбида кремния. На рис. 4.16 схематически представлены различные структурные модели, предложенные для этой поверхности. Для облегчения восприятия материала данного раздела на рис. 4.17 и 4.18 приведены сводные данные о структурах и методах их получения. Обстоятельный анализ публикаций, касающихся атомной и электронной структуры, электронных свойств различных сверхструктур, обнаруженных на поверхности карбида кремния, дан в обзоре В. Ю. Аристова.

Структура 2×1 *кремниевой поверхности стехиометрического состава*

Впервые данные о существовании на поверхности β-SiC структуры 2×1 были опубликованы в 1986 г. Методом рассеяния ионов средних энергий установлено, что поверхность карбида кремния, обладающая этой структурой, имеет один монослой атомов кремния. Поверхность (100) карбида кремния похожа на поверхность (100) чистого кремния при комнатной температуре, которая имеет структуру 2×1, состоящую из димеров кремния. Здесь необходимо подчеркнуть, что поверхности многих полупроводников испытывают реконструкцию с образованием димеров. При этом уменьшается число свободных связей на поверхности, так как атомы группируются за счет них в пары (димеры) с образованием σ-связей, параллельных поверхности. Оставшиеся свободные связи, как правило, хотя и более слабо, но тоже взаимодействуют между собой с образованием π-связей, тем самым еще более понижая поверхностную энергию.

На основе анализа экспериментальных данных по дифракции медленных электронов с помощью динамической теории дифракции в 1992 г. была предложена следующая модель структуры β-SiC: атомы кремния формируют сильно связанные асимметричные димеры, наклоненные в одну сторону и образующие длинные линии в направлении, перпендикулярном к направлению димерной связи. При комнатной температуре структура 2×1 образуется вследствие загрязнения поверхности, наличия большого числа дефектов или просто ее дегенерации. Однако в 1997 г. были опубликованы результаты экспериментальных исследований, согласно которым при повышенных температурах ($T \geqslant 400^\circ$ C) эта структура существует самостоятельно. Эксперимент проводился на туннельном сканирующем микроскопе BT-CTM фирмы Omicron, позволяющем работать в интервале температур от -230° C до $+900^\circ$ C.

Основной структурой, присущей поверхности β-SiC (100) при комнатной температуре, является c(4 × 2) (см. далее).

Структура c(4 × 2) *кремниевой поверхности стехиометрического состава*

Эта структура на поверхности β-SiC (100) была обнаружена в 1989 г. По аналогии со структурой SiC (100) была предложена модель, согласно которой поверхность β-SiC (100) c(4 × 2) состоит из асимметричных антикоррелированных димеров – модель ADD (рис. 4.16). Экспериментально данную структуру получить очень трудно, поэтому большинство исследовательских групп достаточно долго ее даже не упоминали. Только в 1996 г. было опубликовано первое исследование c(4 × 2), авторы которого доказали (с помощью сканирующей туннельной микроскопии), что эта структура является характеристикой поверхности (100), имеющей один монослой кремниевых ато-

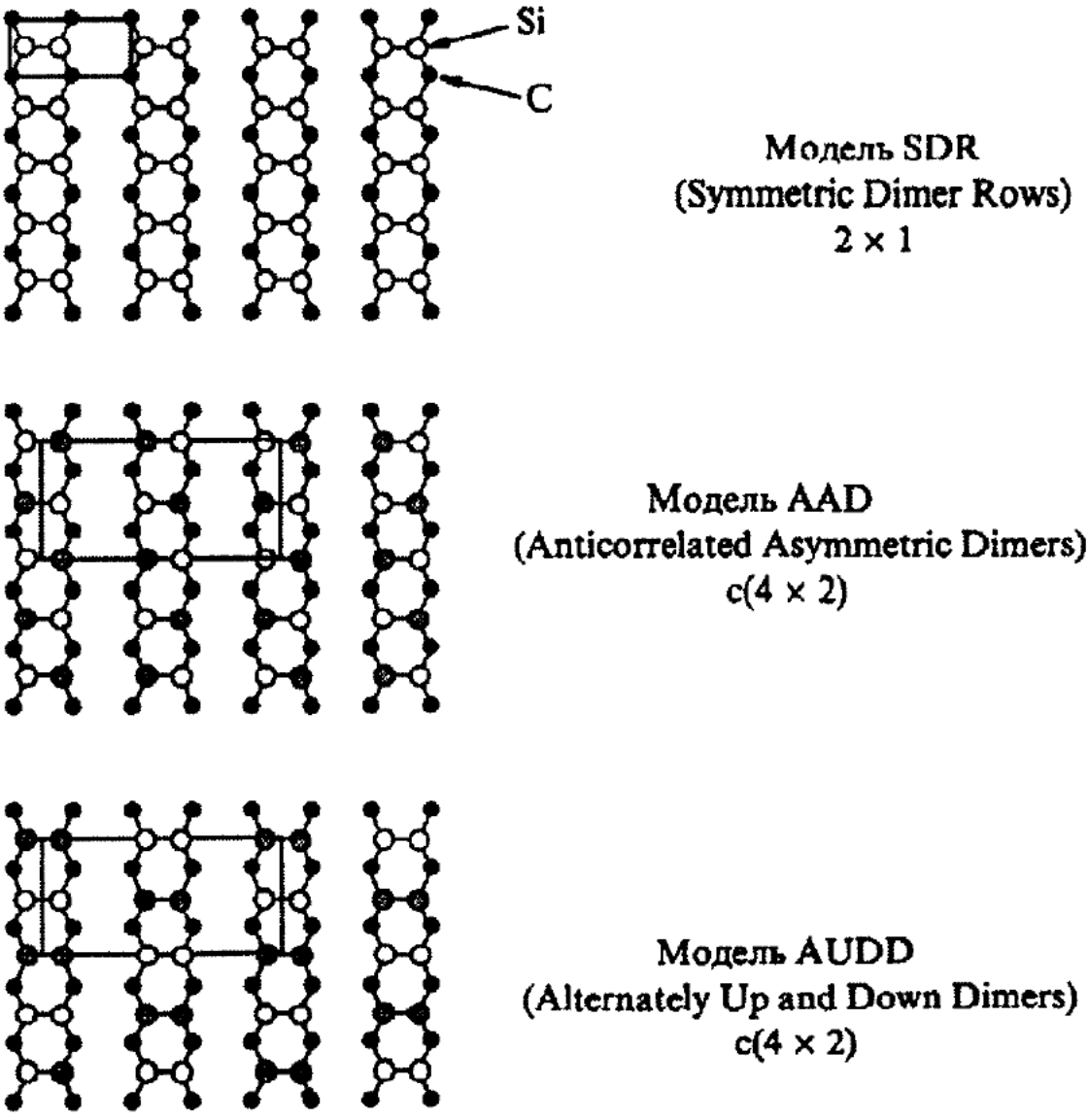


Рис. 4.16. Модели структур поверхности β-SiC (100) 2 × 1 и c(4 × 2)

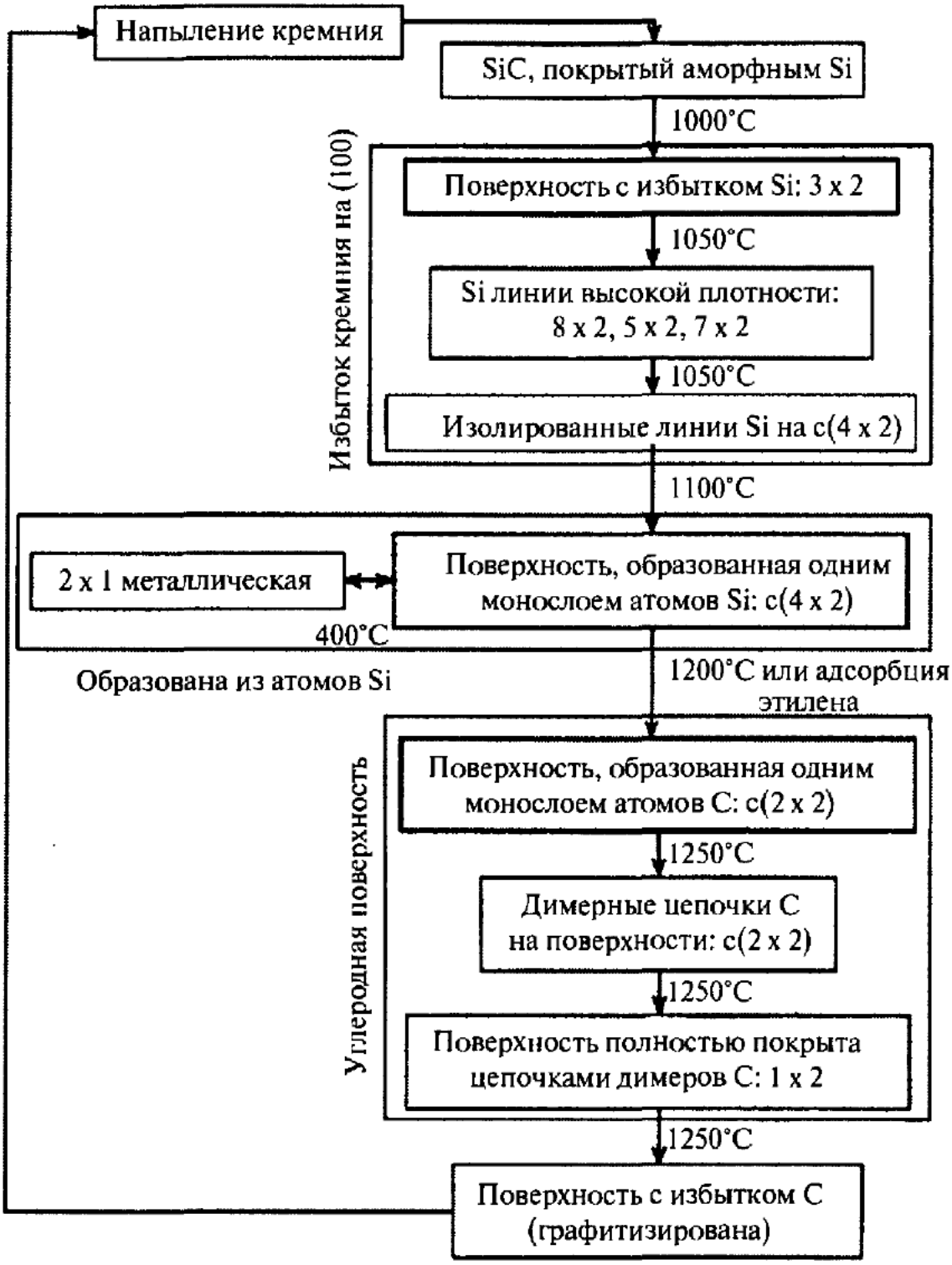


Рис. 4.17. Последовательность получения сверхструктур β-SiC (100)

мов. Кроме того, прямым способом впервые удалось осуществить идентификацию димеров кремния на поверхности (100). Эти измерения позволили предложить еще одну модель структуры c(4 × 2). В соответствии с этой моделью поверхность состоит из упорядоченного расположенных симметричных димеров атомов кремния. Имеющие дальний порядок димеры располагаются поочередно выше и ниже некоторого среднего уровня. Это альтернативное распо-

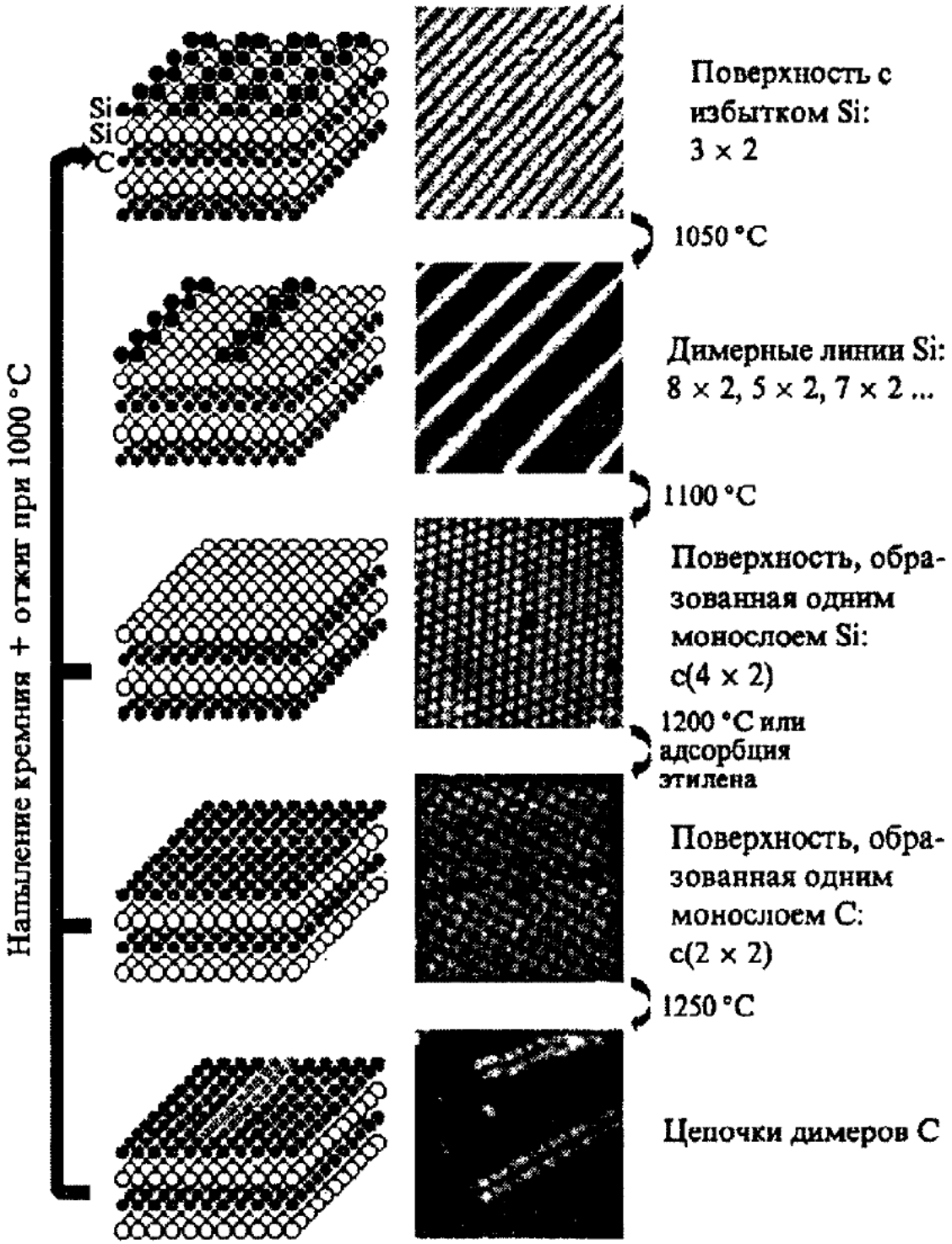


Рис. 4.18. Сверхструктуры на поверхности β-SiC (100)

ложение сопровождается очень существенным перераспределением заряда между соседними димерами: димеры, расположенные выше, имеют более высокую плотность занятых состояний. Эта модель получила название AUDD (Alternately Up and Down Dimers). Двумя годами позже была опубликована работа, в которой на основе *ab initio* вычислений эта модель получила подтверждение. Нашло подтверждение альтернативное расположение димеров выше и ниже некоторого среднего уровня, доказан предполагаемый ранее пере-

нос заряда, показано, что димеры, расположенные ниже, короче тех, что расположены выше (2,27 Å и 2,54 Å), а разница в их высоте составляет 0,27 Å. Интересными оказались результаты, полученные из новых расчетов *ab initio*, опубликованных также в 1998 г. Показано, в частности, что в случае отсутствия напряженного состояния поверхности наиболее стабильной является структура 2×1, которая состоит из длинных димеров со слабой связью. Вообще, поверхность испытывает напряженное состояние. Но большое количество дефектов (димерных вакансий) уменьшает это напряжение и стабилизирует структуру 2×1. Однако в тех же расчетах показано, что при наличии некоторого дополнительного напряжения, приложенного к поверхности, последняя демонстрирует структуру $c(4 \times 2)$ и подтверждает модель AUDD. Имея в виду способ получения пленок кубического карбида кремния, нетрудно понять, что избежать наличия напряженного состояния практически невозможно. Это напряжение и приводит к стабилизации структуры $c(4 \times 2)$.

Здесь уместно сделать замечание по поводу напряженного состояния. Кристаллическая структура β-SiC фактически такая же, как у кремния, но параметр элементарной ячейки на 20 % меньше, чем у кремния. Это огромное различие в параметрах элементарных ячеек и приводит к сильному напряженному состоянию в пленке. Чтобы скомпенсировать такое различие, на кремниевую подложку предварительно наносят слой углерода. Тем не менее, из-за того, что выращивание происходит при высокой температуре, а разница в коэффициентах температурного расширения Si и SiC велика, в пленке всегда создается сильное напряженное состояние (даже при том, что пленка имеет толщину в несколько микрометров).

Следует отметить результаты экспериментальных исследований особенностей кремниевой поверхности β-SiC стехиометрического состава, опубликованные в 2000-м г. Измерения были выполнены на туннельно сканирующем микроскопе при комнатной температуре. Давление в спектрометре поддерживалось на уровне $4 \cdot 10^{-11}$ Торр. В качестве дополнительного контроля состояния поверхности использовался метод дифракции медленных электронов. В частности, доказано, что адсорбция незначительных количеств остаточных газов в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре фактически приводит к обратимому фазовому переходу *полупроводник* $c(4 \times 2) \leftrightarrow$ *металл* 2×1, вызванному адсорбцией/десорбцией остаточных газов сверхвысоковакуумного спектрометра. Это объясняет тот факт, что поверхностную структуру $c(4 \times 2)$ довольно долго не могли получить и в течение длительного времени считали, что

при комнатной температуре структура 2×1 является основной для кремниевой поверхности β-SiC стехиометрического состава. Кроме того, становится понятным, почему сверхструктуру $c(4 \times 2)$ трудно изучать по сравнению с другими структурами поверхности — поверхностная структура может подвергаться существенным изменениям под влиянием даже небольшой адсорбции.

4.3. Поверхность β-SiC (100), обогащенная кремнием

Увеличивая количество кремния на поверхности β-SiC (100) $c(4 \times 2)$ сверх стехиометрического состава, можно получить несколько других поверхностных сверхструктур. В эксперименте проще всего получить на поверхности β-SiC (100) наиболее обогащенную кремнием сверхструктуру 3×2. Это достигается нанесением на кремниевую поверхность кристалла β-SiC (100) идеального стехиометрического состава монослоя атомов кремния. Считается, что в этом процессе возможны три варианта: избыточное количество равно $1/3$, $2/3$ или 1 монослою. В рамках этих трех возможных вариантов были предложено несколько моделей с целью объяснения, прежде всего, экспериментальных данных. Однако до сих пор вопросы, связанные с созданием наиболее адекватной теории для описания особенностей поверхности β-SiC (100), обогащенной кремнием, являются предметом исследований.

Если с помощью десорбции при $T = 1150^\circ$ C уменьшить содержание избыточного количества атомов кремния, можно наблюдать переход β-SiC (100) 3×2 к структуре $m \times 2$, где m не может быть четным, т. е. $m = (2n + 1)$: 5×2 и 7×2. Считается, что далее должны образовываться структуры 9×2, 11×2 и т. д., но они пока экспериментально не обнаружены. Следует отметить, что 3×2 тоже принадлежит к этой группе поверхностных сверхструктур при $n = 1$. При этом, если для структуры 3×2 избыточное содержание кремния над стехиометрическим составом составляет $1/3$ монослоя, то избыточное содержание кремния для обсуждаемых структур (включая и структуру 3×2) определяется соотношением $\theta = 1/(2n + 1)$.

Для объяснения структур $m \times 2$ также было предложено несколько моделей. Ни одна из них на сегодня не является достаточно исчерпывающей. Другими словами, все аргументы «за» и «против» конкретной модели, используемой для характеристики структуры 3×2, остаются в силе и для соответствующих моделей для структур типа $m \times 2$.

Сверхструктуры $m \times 2$ на поверхности идеального кристалла β-SiC (100), заканчивающегося атомной поверхностью кремния, яв-

ляются результатом упорядочения димерных рядов, которые образованы избыточными над стехиометрическим составом атомами кремния. Одно время наблюдались и обсуждались реконструкции с нечетным m. Однако теперь установлено, что параметр m сверхструктур типа $m \times 2$ может быть и четным.

Обсуждаемые здесь эксперименты проводились с пленками, получаемыми следующим образом. На идеальную поверхность β-SiC (100) напылялось избыточное количество атомов кремния. Как правило, кратковременные отжиги образцов при $T \approx 1150^\circ$ C приводят к уменьшению концентрации избыточного (над стехиометрическим составом) кремния и, как следствие, к последовательному получению структур 3×2, 5×2, 7×2 и т. д. Однако методом, основанным на использовании явления дифракции медленных электронов, было обнаружено, что в процессе отжигов при $T \approx 1150^\circ$ C, длительность которых находится в промежутке, необходимом для получения сверхструктур 3×2 и 5×2, образуется новая сверхструктура — 8×2. Таким образом, при уменьшении содержания избыточного кремния ниже стехиометрического на поверхности β-SiC (100) имеет место следующая последовательность структур и составов: 3×2 ($\theta = 1/3$), 8×2 ($\theta = 1/4$), 5×2 ($\theta = 1/5$), 7×2 ($\theta = 1/7$) и т. д. (состав указан при допущении, что структура 3×2 имеет избыточное содержание атомов кремния $\theta = 1/3$).

Хорошо известно, что β-SiC — высокотемпературный полупроводник с набором уникальных свойств. Принимая во внимание, что во многих случаях для изготовления приборов необходимо использовать нанотехнологии, представлялось необходимым изучить динамику трансформации атомных линий кремния при изменении температуры. В результате проведенных исследований было установлено, что в процессе фазового перехода от обогащенной кремнием структуры 3×2 к структуре $c(4 \times 2)$ (тоже образованной атомами кремния, но уже стехиометрического состава) формируются самоорганизующиеся прямые линии, представляющие собой цепочки (нанообъекты по своим размерам) из димеров атомов кремния (напомним, что для реализации обсуждаемого перехода необходимо выдержать образец некоторое время при $T \approx 1150^\circ$ C с целью удаления избыточного Si; в процессе такого отжига формируются структуры, состоящие из упоминающихся одномерных цепочек 8×2, 5×2, 7×2). Исследования проводились с помощью сканирующей туннельной спектроскопии (СТМ), позволяющей изучать поверхность вплоть до температуры $\sim 950^\circ$ C.

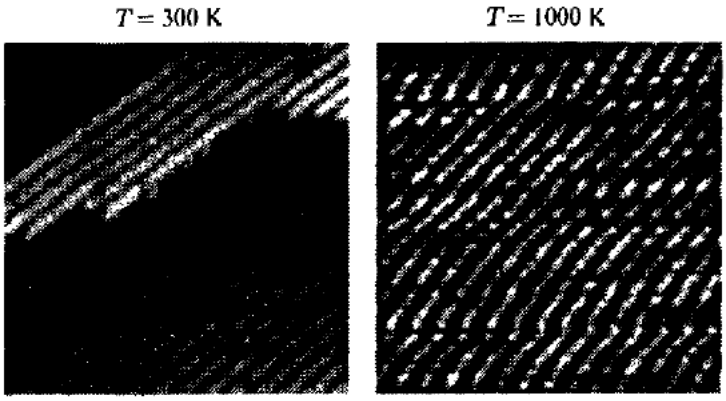


Рис. 4.19. 300 × 300 Å СТМ-изображения кремниевых атомных линий на β-SiC (100) поверхности, зарегистрированные при 300 K и 1000 K

Установлено, что независимо от предыстории линии, состоящие из димеров атомов Si, остаются устойчивыми к нагреву вплоть до $T \sim 900^{\circ}$ C, после чего начинают разрушаться. Обнаружено, что разрушение одномерных цепочек происходит как путем удаления индивидуальных атомов и/или димеров (индивидуальный механизм поведения кремниевых атомных линий), так и путем смещения в целом атомных линий в направлении, перпендикулярном к направлению линии (коллективный механизм поведения). На рис. 4.19 представлены 300 × 300 Å СТМ-изображения таких линий, зарегистрированных при комнатной температуре (слева) и при 1000 K (справа). Изображение, полученное при комнатной температуре, демонстрирует линии кремния, состоящие из индивидуальных димеров. При повышении температуры до 1000 K видно, что ни одна из линий не имеет разрывов. Более того, как и при комнатной температуре, расстояние между линиями кремния неизменно, они параллельны и регулярно расположены, образуя структуру 7 × 2. При температуре 1100 K начинается трансформация самоорганизованных наноструктур или нанообъектов.

Проведенные исследования термической стабильности и механизмов разрушения самоорганизующихся одномерных цепочек димеров кремния (нанообъектов, если иметь в виду их пространственные размеры) позволяют заключить, что они имеют уникальные свойства, которые существенно отличают их от аналогичных, полученных, например, адсорбцией металлов на поверхности кремния. Эти нанообъекты:

- состоят из Si—Si димеров;
- имеют достаточно большую длину;
- могут быть получены в результате одноступенчатой обработки — отжига при определенной высокой температуре;

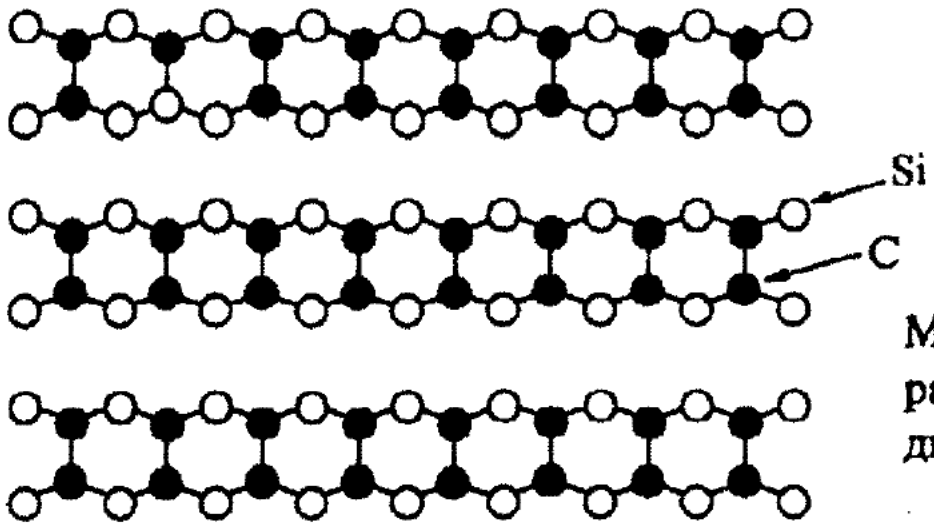
- их число и расстояние между ними может быть определено заранее выбором времени и температуры отжига; при этом можно получить, в зависимости от необходимости, широкий спектр наноструктур – от сверхрешетки с минимальным периодом 6,16 Å до отдельной изолированной атомной линии;
- образуются на поверхности широкозонного полупроводника и, следовательно, являются интересными объектами для изучения транспортных свойств, так как оказываются достаточно устойчивыми структурами.

4.4. Углеродная поверхность β-SiC (100) стехиометрического состава, образованная одним моноатомным слоем углерода

В начале данного параграфа отмечалось, что кристалл β-SiC можно рассматривать как состоящий из чередующихся в направлении ⟨100⟩ плоскостей Si и C моноатомной толщины. Поэтому, в зависимости от того, какая плоскость оказывается наружной, можно получить поверхность (100), состоящую целиком или из атомов кремния или из атомов углерода. Выше рассматривалась поверхность, состоящая из атомов кремния. В данном разделе рассмотрен второй случай, когда поверхностный моноатомный слой целиком состоит из атомов углерода. Предварительно необходимо заметить, что наиболее вероятной структурой поверхности кристалла, представляющей собой плоскость из атомов с координационным числом четыре, как в случае C (100), Si (100) или Ge (100), должна быть структура, образованная димерами 1×2 (рис. 4.20 а), причем направление димерных связей повернуто на 90° по отношению к димерам на такой же поверхности, но образованной кремнием (структура 2×1; см. рис. 4.17).

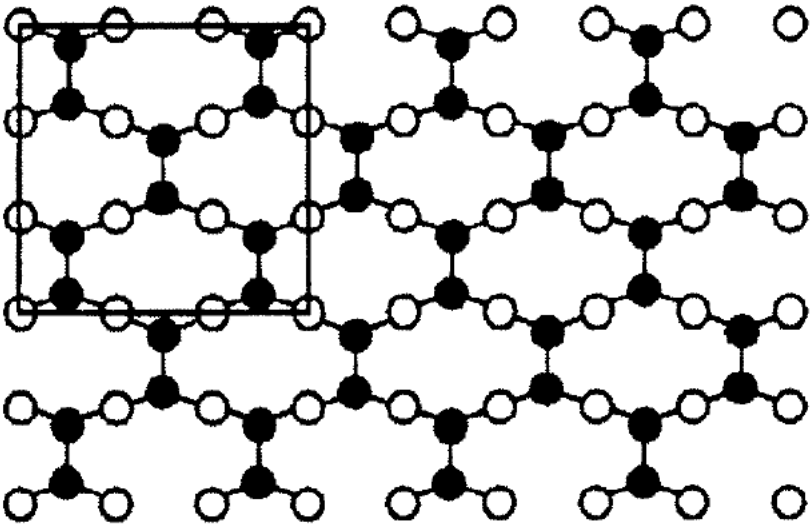
В первых работах по исследованию обсуждаемой здесь поверхности, опубликованных в 1985–1986 гг., было обнаружено, что она имеет структуру $c(2 \times 2)$. Несколькими годами позже установлено, что этой структуре соответствует один слой углерода. Для объяснения образования на поверхности такой структуры были предложены две модели.

Первая модель, впервые предложенная в 1990 г., имеет в виду структуру, образованную из классических димеров, напоминающих димеры реконструкции 2×1 кремния и алмаза, выстроенных не по прямым линиям, а со сдвигом, так что они образуют при этом структуру $c(2 \times 2)$. Эта модель была названа моделью сдвинутых димеров. Атомы углерода имеют электронную конфигурацию гибридизованного типа sp^3 с одной свободной связью на атом. При



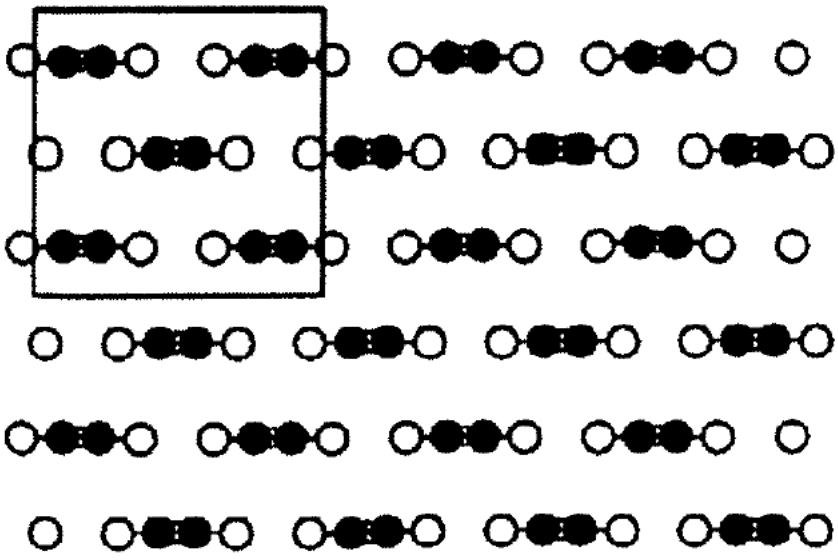
а)

Модели линейно расположенных димеров 1 × 2



б)

Модели сдвинутых димеров c(2 × 2)



в)

Модели димеров в местах «мостиков» c(2 × 2)

Рис. 4.20. Модели структур, предложенные для сверхструктуры, образованной одной плоскостью углерода

этом лежащая под этой плоскостью плоскость атомов кремния имеет полностью насыщенные связи(рис 4.20 б).

Вторая модель, способная объяснить структуру с(2 × 2), была предложена в одной из работ, опубликованных в 1991 г. В этой модели также использованы димеры, но каждый атом углерода имеет электронную конфигурацию sp^2 и только одну связь с атомом кремния (рис. 4.20 в). Эта модель получила название «модели димеров в местах моста». Два димерных атома связаны между собой одной связью типа σ и одной π-связью, при этом у каждого атома углерода остается по одной свободной связи (эти связи принято называть «болтающимися»). Длина димера в этой модели равна 1,31 Å, что обусловлено сильной двойной связью между атомами углерода. В том же 1991 г. были опубликованы результаты еще одних расчетов, которые подтвердили модель димеров, находящихся в позиции мостиков. Согласно этим расчетам, длина углерод-углеродной связи оказалась равной 1,2 Å, что фактически означает наличие тройной связи. Было предположено, что атомы углерода имеют гибридизацию связей, близкую к sp, т. е. более сильную в случае sp^2-гибридизации, поскольку две свободные связи образуют вторую π-связь.

Пояснение. Энергия углерод-углеродной связи возрастает в ряду «ординарная связь → двойная связь → тройная связь». В этом же порядке длина связи С—С соответственно уменьшается.

Спор о том, какая модель более отвечает реальности, был решен на основе экспериментальных данных в 1996 г., когда было однозначно показано, что более адекватной является модель димеров в местах мостиков. Согласно этим данным, электронная конфигурация является промежуточной между sp^2 и sp, более близкой к конфигурации с тройной связью. Это означает, что мостик, образованный димером углерода, ближе к горизонтальному, чем в случае электронной конфигурации sp^2. Тремя годами позже были опубликованы результаты еще одних экспериментальных исследований, которые также подтвердили адекватность модели димеров углерода с тройной связью (с характером связи, более близким к sp, чем к sp^2), находящихся в позициях мостиков. Тогда же было найдено, что длина димерной связи равна 1,22 Å, что соответствует тройной связи в молекуле ацетилена (чистая sp-гибридизация). Характерной особенностью димеров углеродов структуры с(2 × 2) является также их асимметричность: все они наклонены в одном и том же направлении. При этом, видимо, имеет место и перенос заряда от одного атома углерода к соседнему того же димера, что является обычным

для классических димеров, как это наблюдается для поверхности Si (100) c(4×2). В данном случае, однако, в отличие от кремния, речь идет о димере, имеющем фактически тройную связь. Более того, ни один из опубликованных до сих пор многочисленных расчетов, ни полуэмпирических, ни *ab initio*, не предсказывает наличие асимметричности этих димеров. Возможно, что напряженное состояние поверхности, свойственное природе кристаллов SiC, играет главную роль в перераспределении заряда между атомами димера и, как следствие, — в образовании наблюдаемой асимметрии.

Димерные цепочки углерода на поверхности c(2 × 2)

Возможность образования линий димеров кремниевых атомов на поверхности β-Si (100), образованной атомами кремния, является отличительным и многообещающим свойством этой поверхности. Было бы весьма заманчивым обнаружить что-либо подобное на той же поверхности, но образованной атомами углерода. С целью получения одномерных структур производились отжиги образцов, имеющих структуру c(2 × 2). Было обнаружено при $T \sim 1200^\circ$ C образование нового типа одномерной структуры, большая часть которой представляет собой известную структуру c(2 × 2). В то же время на фоне этого видны яркие цепочки, характеризуемые следующими свойствами:

- все цепочки ориентированы в одном и том же направлении;
- длина цепочки меняется в пределах от нескольких ангстрем до нескольких сотен ангстрем;
- цепочки могут начинаться и заканчиваться в различных местах;
- расстояние между цепочками может быть различным, наблюдается также образование агломератов;
- некоторые участки цепочек могут отклоняться от прямой линии.

Для определения стабильности цепочек производились серии последовательных отжигов данной структуры, в процессе которых обнаружилось, что плотность цепочек возрастает и, в конечном счете, цепочки покрывают всю поверхность. Была предложена следующая модель формирования цепочек на поверхности c(2 × 2). Во время отжига при высокой температуре некоторая часть углеродных димеров, имеющая изначально тройную связь типа sp, приобретает классическую конфигурацию sp^3. Такое преобразование требует поворота направления димера на 90°, а также реорганизации обратных связей Si—C. Классические димеры организуются в линии различной длины. Эта модель нашла подтверждение в различных теоретических исследованиях.

Заключение

В начале 90-х гг. XX в. были достигнуты значительные успехи в выращивании монокристаллов карбида кремния достаточно высокого качества. Как следствие — резко возрос интерес и экспериментаторов, и теоретиков к поверхности β-Si (100). В результате интенсивных исследований пришло понимание, какие сверхструктуры могут образовываться на чистых поверхностях и какими свойствами они обладают. Обнаружено, что основной структурой на кремниевой поверхности карбида кремния стехиометрического состава является $c(2 \times 2)$, проявляющая полупроводниковые свойства. Выяснено, что расположение димеров этой структуры принципиально отличается от расположения димеров аналогичной структуры $c(4 \times 2)$ поверхности (100) кремния, существующей в области пониженных температур. Обнаружено, что структура (2×1) существует при $T \geqslant 400^{\circ}$ C и является металлической, в то время как в кремнии эта структура является полупроводниковой и существует при комнатной температуре. Совершенно удивительной оказалась возможность получения на кремниевой поверхности β-Si (100) самоорганизующихся одномерных прямолинейных цепочек, состоящих из димеров атомов кремния. При этом расстояние между ними можно регулировать от нескольких ангстрем до сотен ангстрем и даже получать по одной линии на заданном участке поверхности.

Несмотря на очевидный прогресс в понимании свойств и структуры чистой поверхности β-Si (100) немало остается неясным или все еще не исследованным. Например, наиболее легко получаемой и наиболее изученной (согласно числу публикаций) является сверхструктура (3×2) обогащенной кремнием поверхности. Однако до сих пор нет согласия между различными группами исследователей не только в том, какой модели соответствует эта сверхструктура, но и в том, какое количество избыточных атомов кремния она содержит ($1/3$, $2/3$ или 1 избыточный слой). Представляется необходимым продолжить исследования электронных свойств линейных цепочек, образованных из димеров кремния, и изучить возможность их использования в наноэлетронике. Тем не менее, благодаря удивительным свойствам карбида кремния, во многих отношениях существенно превышающим аналогичные свойства кремния, а также вследствие все более интенсивных исследований структуры и свойств поверхности этого материала в ближайшие годы приборы на его основе займут достойное место в микро- и наноэлектронике.

§ 5. Дефектно-примесная инженерия

Ионная имплантация является в настоящее время основным методом создания легированных слоев полупроводников. Она обладает рядом неоспоримых преимуществ по сравнению с традиционными методами – термодиффузией легирующих примесей из внешнего источника и эпитаксией. Ионная имплантация обеспечивает высокую чистоту процесса, воспроизводимость по концентрации введенной примеси и глубине ее залегания, возможность формирования тонких легированных слоев непосредственно у поверхности пластины либо заглубленных слоев.

В процессе внедрения ионов в монокристаллах возникает большое количество радиационных дефектов, устойчивых при комнатных температурах. Для их устранения и перевода внедренной примеси в узлы решетки необходима высокотемпературная термообработка имплантированных структур. Однако при термообработке полный отжиг дефектов не достигается, часть радиационных дефектов перестраивается в так называемые остаточные нарушения – дислокационные петли. Эти дефекты в значительной степени ухудшают параметры приборов и показатели выхода годных изделий микроэлектроники. Радиационные дефекты в процессе высокотемпературного отжига участвуют в диффузном перераспределении внедренных примесей. При этом эффективные коэффициенты диффузии примесей могут на несколько порядков превышать собственные значения, наблюдающиеся в присутствие избыточных точечных дефектов. Это ограничивает возможности формирования в необходимых случаях резких распределений электрически активных примесей по глубине. Ускоренная боковая диффузия является одним из препятствий на пути перехода к субмикронной технологии полупроводниковой электроники.

Важнейшей проблемой в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем является химическая чистота полупроводника. Оценки перспектив развития микроэлектроники показывают, что в настоящее время уже требуются кристаллы кремния с содержанием примесей металлов не более $2{,}5 \cdot 10^9$ см$^{-3}$. Поскольку сам процесс производства изделий микроэлектроники является источником загрязнений кристалла примесями, то введение в технологический процесс операций очистки критических зон приборов становится порой целесообразнее использования исходных сверхчистых кристаллов. •

Данный параграф книги знакомит читателя с некоторыми путями решения указанных выше проблем на основе управления дефект-

но-примесным взаимодействием, что в конечном счете обеспечивает требуемые параметры имплантированных структур, а также приборов на их основе. Это и является предметом дефектно-примесной инженерии.

5.1. Основные сведения по радивционному дефектообразованию в имплантированном кремнии

Ускоренные до больших энергий (десятки, сотни килоэлектронвольт или мегаэлектронвольт) ионы, внедряясь в кристалл, теряют свою энергию в результате столкновений с атомами решетки. Потери энергии идут по двум каналам в упругих и неупругих взаимодействиях. Энергия, отдаваемая решетке в неупругих взаимодействиях, переходит в энергию возбужденных состояний атомов мишени, теряется на ионизацию атомов и генерацию плазменных колебаний. Упругая составляющая потерь энергии иона идет на смещение атомов из узлов решетки. Для движущегося в кристалле иона характерны большие сечения упругих и неупругих взаимодействий. Поэтому пробеги ионов с указанными выше энергиями составляют доли микрона или несколько микрон. Этим ионная имплантация принципиально отличается от облучения кристаллов электрически нейтральными ядерными частицами или квантами поля. При облучении реакторными нейтронами и гамма-квантами первичные смещения атомов возникают равномерно по всему объему кристалла.

Атом кристалла будет смещен из своего узла, если получит от налетающей частицы энергию E, превышающую энергию связи этого атома в решетке, т. е. больше пороговой энергии E_d. В результате смещения в решетке образуются междоузельный атом и вакансия. Передаваемая ионом энергия в упругом E_n и неупругом E_e взаимодействии зависит от расстояния, на котором он проходит мимо атома мишени, т. е. от прицельного параметра p. В качестве примера в табл. 4.1 представлены значения E_n и E_e для иона Si с энергией 50 кэВ в решетке кремния для различных значений параметра p. При

Таблица 4.1

Зависимость энергий E_n и E_e от прицельного параметра p для иона Si^+ с энергией 50 кэВ в решетке кремния

p, Å	1	0,1	0,001
E_n, кэВ	0,002	8	49
E_e, эВ	22,6	396	592

Таблица 4.2

Критическая энергия E_c для ионов различных масс

Ион	B	P	Sb
E_c, кэВ	20	120	10^3

больших значениях этого параметра преобладают потери энергии иона на неупругие взаимодействия, при малых p энергия теряется в основном в упругих столкновениях. Прицельный параметр p — это вероятностный параметр, он изменяется от 0 до значения, определяемого межатомными расстояниями в мишени. Передаваемая в упругих и неупругих взаимодействиях энергия зависит от массы ионов и от их энергии. С учетом интегрирования по прицельному параметру при одной и той же энергии в упругих взаимодействиях тяжелые ионы теряют больше энергии, чем легкие. Существует понятие критической энергии E_c, при которой для данного иона суммарные упругие и неупругие потери одинаковы. Значения E_c для ионов различных масс, имплантированных в кремний, приведены в табл. 4.2.

При ионной имплантации смещенный из узла атом (атом отдачи) получает от иона энергию, значительно бóльшую порогового значения ($E > E_d$). В этом случае он сам может вызвать аналогичные смещения, т. е. одна высокоэнергетическая частица может создать целый каскад смещений. Речь идет о формировании дефектной структуры за счет каскадного процесса. Машинное моделирование показывает, что уже непосредственно при развитии каскада смещений происходит пространственное разделение вакансий и междоузельных атомов. Внутри кластера сосредоточены преимущественно вакансии, а междоузельные атомы располагаются в основном в оболочке кластера. Это наиболее характерно для тяжелых кристаллов (Ge, GaAs) и в несколько меньшей степени выражено в кремнии. Если выбитые атомы получают энергию порядка 5–10 кэВ, то они могут выходить за пределы основного кластера, создавая тем самым ряд подкластеров.

Первичные дефекты — вакансии и междоузельные атомы — подвижны даже при низких температурах. Подвижность вакансий зависит от их зарядового состояния. В нейтральном зарядовом состоянии вакансии начинают двигаться в кремнии при 140 К, в отрицательном зарядовом состоянии — при 60 К. Покидая каскад смещений и мигрируя по кристаллу, вакансии могут образовывать устойчивые комплексы с легирующими и остаточными примесями. Комплекс

вакансии с атомом фосфора в узле решетки известен как E-центр, с кислородом — как A-центр.

В кремнии, облученном тяжелыми частицами, образуются комплексы с примесями, но превалирующими являются собственные дефекты, которые сосредоточены преимущество в областях скоплений. Из собственных вакансионных дефектов главным, устойчивым при комнатной температуре дефектом, является дивакансия. Она образуется в кремнии при облучении всеми видами высокоэнергетических частиц: электронами, гамма-квантами Co^{60}, протонами, реакторными нейтронами, ионами. В случае облучения кремния легкими частицами дивакансии образуются как изолированные дефекты, которые принято называть первичными и которые отжигаются при температуре порядка 300° С. В кремнии, облученном при низких температурах тяжелыми частицами (нейтронами, ионами), для которых характерно каскадообразование, дивакансии наблюдаются в небольших концентрациях. Но если после облучения температура образца повышается, то начиная с температуры подвижности вакансий концентрация дивакансий увеличивается и достигает того же значения, что и в случае облучения кремния при комнатной температуре.

Выбитые из узлов атомы Si в междоузлиях не удается наблюдать непосредственно. Об их высокой подвижности можно судить, в частности, по результатам облучения кремния электронами при низких температурах. Так, в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) кремния, легированного Al, Ga или B, после облучения при 4,2 К появляются сигналы, соответствующие междоузельным атомам данных примесей. Вероятность прямого выбивания примесей из узлов решетки электронами настолько низка, что появление примесей в междоузлиях было объяснено вытеснением их из узлов решетки мигрирующими по кристаллу междоузельными атомами Si. Эти и другие эксперименты привели к возникновению в радиационной физике представления об атермической миграции междоузельного атома Si в решетке кремния. Пока нет полной ясности относительно причин, обусловливающих наблюдаемую в экспериментах высокую подвижность собственных междоузельных атомов в кремнии. Согласно одной из моделей, междоузельный атом кремния может находиться в гексагональном или тетраэдрическом междоузлии в строго определенном зарядовом состоянии. При смене зарядового состояния он переходит из одного междоузлия в другое. Неравновесные носители заряда, возникающие в процессе облучения, в принципе могут обеспечивать последовательную перезарядку атомов Si и тем самым его безактивационное движение по кристаллу.

5.2. Остаточные нарушения в имплантированном кремнии

Природа остаточных нарушений

Для устранения радиационных дефектов и перевода внедренной примеси в узлы решетки необходима высокотемпературная обработка имплантированных структур кремния. Исследования изохронного отжига облученных образцов показали, что в процессе термообработки точечные дефекты, в том числе и в областях скоплений, частично отжигаются, аннигилируя друг с другом, уходя на стоки (например, на поверхность) или частично перестраиваются в более сложные комплексы (например, пятивакансионные). В состав сложных комплексов могут входить внедряемые или легирующие примеси. Так, в кремнии, сильно легированном элементами V группы и имплантированном ионами Si^+, образуются комплексы, содержащие атомы P, As или Sb. Температура отжига (500–700° C) этих комплексов на 100° C превышает температуру отжига собственных многовакантных комплексов. Сложные комплексы, содержащие атомы бора, отжигаются на стадии 700–900° C.

Параллельно с усложнением структуры радиационных дефектов при термообработке происходит образование более крупных структурных нарушений. Например, освобожденные из комплексов вакансии могут собираться в плоские диски. При достижении критического размера происходит схлопывание соседних с вакансионным диском плоскостей, и если упаковка кристалла более сложная, чем $A—A—A$, то образуется дефект упаковки, ограниченный дислокационной петлей. Аналогичным образом междоузельные атомы Si, возникающие при распаде междоузельных комплексов, образуют плоские диски внедренного типа, которые также ограничены дислокационной петлей. Эти дефекты достаточно устойчивы и могут выдерживать высокие температуры термообработок; их называют остаточными дефектами. Однако, как правило, образованию дислокационных петель предшествует возникновение стержнеобразных дефектов.

Остаточные дефекты непосредственно выявляются методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В облученном кремнии экспериментально наблюдались остаточные дефекты как вакансионной, так и междоузельной природы. Совместная кластеризация вакансий и междоузельных атомов в облученном кремнии вследствие взаимодействий точечных дефектов друг с другом и с их кластерами усложняет процесс образования протяженных дефектов.

Остаточные дефекты начинают формироваться уже при быстром термическом отжиге. На рис. 4.21 показаны полученные мето-

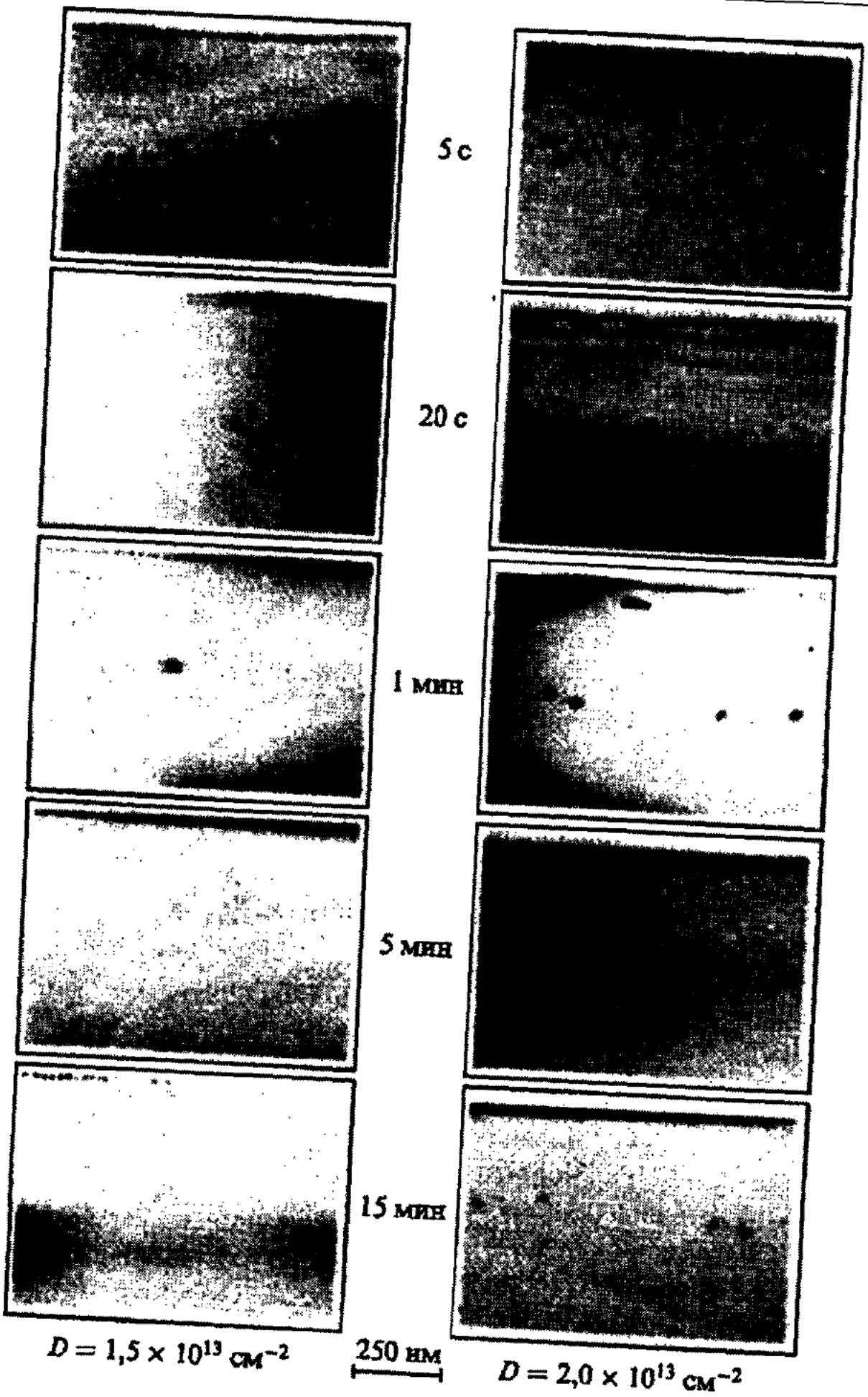


Рис. 4.21. ПЭМ-изображения кремния после имплантации ионами In^+ и отжига

дом ПЭМ микрофотографии кремния после имплантации ионами In^+ с энергией 1 МэВ дозами 1,5 и $2 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$ и отжига при 900° С.

После отжига в течение 5 с возникают преимущественно стержнеобразные дефекты, их размер составляет около 10 нм, плотность равна 10^{11} $см^{-2}$. С увеличением длительности отжига стержнеобразные дефекты перестраиваются до круглых дислокационных петель, при этом с увеличением длительности отжига петли растут в диаметре за счет поглощения точечных дефектов малых петель. Растут в диаметре только петли междоузельной природы, а петли вакансионного типа сжимаются и пропадают. Таким образом, на практике имеют дело главным образом с остаточными дефектами междоузельной природы.

Влияние условий имплантации
на формирование остаточных нарушений

Исследования показали существование порога по концентрации радиационных эффектов в слое для образования при отжиге остаточных нарушений. Однако концентрация радиационных дефектов в слое не является абсолютным критерием образования дислокаций. Оказалось, что критическая концентрация зависит от вида иона.

Согласно выполненным к настоящему времени исследованиям, критическая концентрация дефектов в слое кремния в случае ионов средних масс (Si^+, P^+) значительно больше, чем в случае легких ионов B^+.

Установлено также, что от массы иона зависит не только порог образования остаточных нарушений, но и тип образующихся остаточных нарушений. В случае легких ионов B^+ при дозах облучения $(1–4) \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$ и энергиях порядка 100 кэВ при отжиге (900° С, 15 мин) преимущественно образуются стержнеобразные дефекты. В случае же ионов средних масс при этих же энергиях и условиях отжига помимо стержнеобразных дефектов образуются круговые дислокационные петли. Однако при большой дозе ионов бора $(1 \cdot 10^{15} см^{-2})$ при отжиге сразу образуются дислокационные петли. Из этих результатов следует, что чем больше точечных дефектов в слое внедрения, тем вероятнее образование непосредственно в процессе отжига круговых дислокационных петель. Образование остаточных нарушений при имплантации тяжелых ионов зависит от их энергии. Так, имплантация кремния при комнатной температуре тяжелыми ионами Sb^+ либо Ga^+ с энергиями порядка 100 кэВ ведет к образованию аморфного слоя; в процессе его отжига и рекристаллизации точечные дефекты для формирования остаточных на-

рушений не поставляются. В случае же высокоэнергетической (мегаэлектронвольты) имплантации больше энергии теряется на неупругие взаимодействия и трек иона уже не является сплошь аморфным. В этом случае точечных дефектов достаточно для образования дислокационных петель.

Характер образования остаточных нарушений зависит от температуры имплантации. В связи с этим принципиальными оказались результаты, полученные в процессе изучения зависимости формирования остаточных нарушений от температуры в процессе имплантации тяжелых ионов. Как уже выше отмечалось, имплантация тяжелых ионов при комнатной температуре ведет к образованию аморфного слоя и при рекристаллизации остаточные дефекты не образуются. Их формирование возможно только на границе аморфного слоя и кристалла. Если же имплантация проводится при низкой температуре, то слой является аморфным и в переходной области. Кроме того, снижение энергии имплантации делает слой более резким по распределению дефектов; переходный слой становится настолько тонким, что количество радиационных дефектов меньше критического значения, и остаточные дефекты не образуются. Наоборот, при повышении температуры имплантации тяжелых ионов аморфизации слоя не происходит, но количество радиационных дефектов еще достаточно велико, чтобы могли образовываться остаточные нарушения. Например, в случае имплантации ионов In^+ при температуре -85° С количество смещенных атомов, оцененное по данным спектров резерфордовского обратного рассеяния, равно $1{,}9 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$, но в силу аморфизации слоя дислокации не образуются. Если же имплантацию проводить при 500° С, то число смещенных атомов (устойчивых дефектов) составляет менее $10 \cdot 16$ см$^{-2}$, т. е. в 40 раз ниже. Тем не менее, после отжига при 900° С регистрируются остаточные дефекты.

Вышеизложенное указывает на необходимость подбора условий для оптимальной имплантации.

Подавление образования остаточных нарушений в имплантированном кремнии

В предыдущем разделе было показано, что для образования в имплантированном кремнии в процессе термообработки остаточных нарушений в виде дислокаций необходимо, чтобы концентрация радиационных дефектов превышала критическое значение. Это позволило, в частности, предложить метод создания легированных слоев кремния, не содержащих остаточных дефектов.

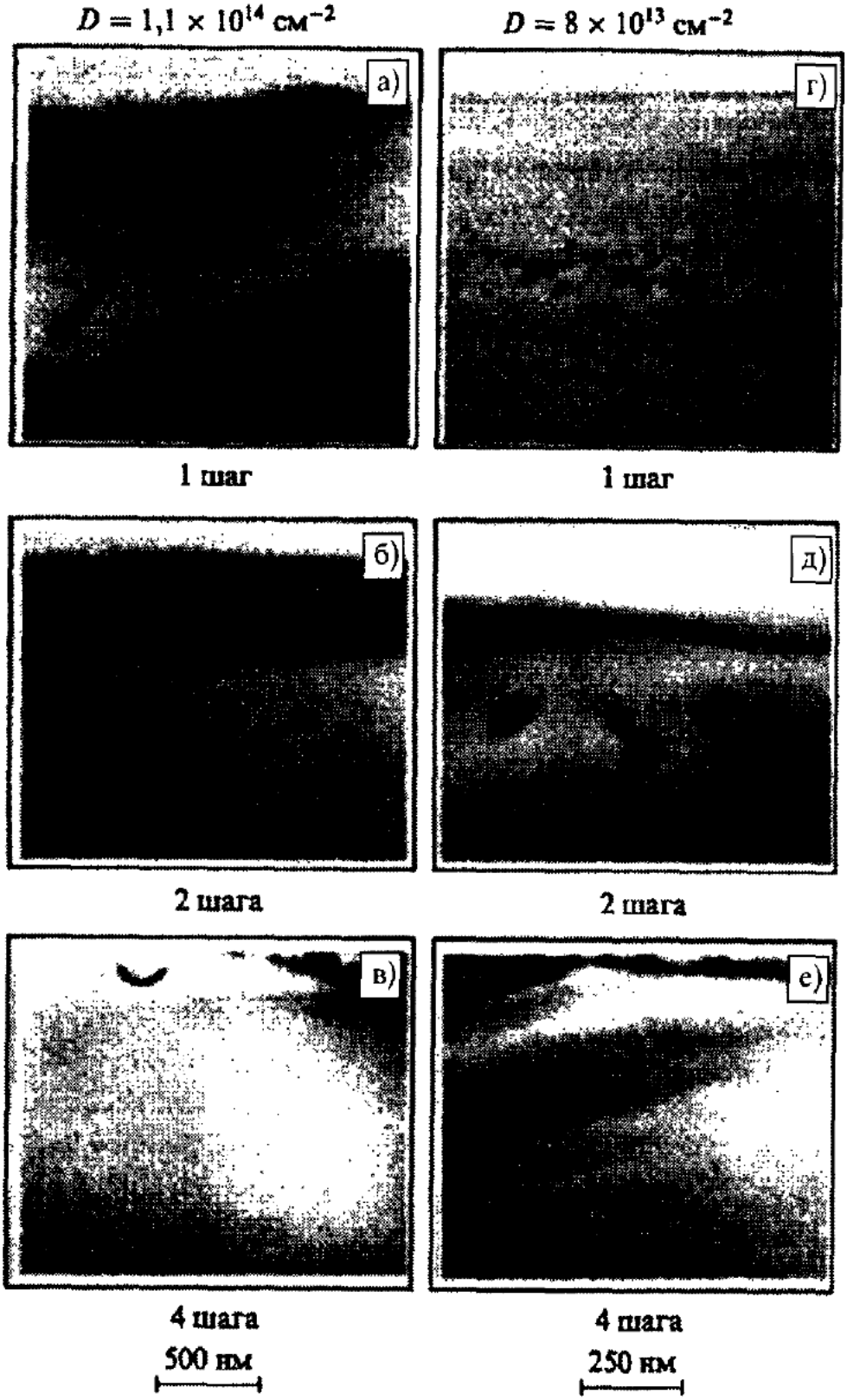


Рис. 4.22. ПЭМ-изображения кремния, имплантированного пошаговым методом ионами P^+ (а–в) и As^+ (г–е) с энергией 1 МэВ дозами $1{,}1 \cdot 10^{14}$ и $8 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$ соответственно. Отжиг при 900° С в течение 15 мин

На рис. 4.22 показаны ПЭВ-изображения кремния, имплантированного пошаговым методом, при котором полная энергия набиралась в один, два, либо четыре шага (например, по $2 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$). После

каждого шага проводился отжиг при 900° С в течение 15 минут. При имплантации в один шаг, как видно из рис. 4.22 *а, г*, высокая концентрация радиационных дефектов на глубине 0,5 мкм обусловливает затем образование большой плотности дислокационных петель. Если имплантацию проводить в два шага (рис. 4.22 *б, д*) с промежуточным отжигом, то концентрация дислокационных петель значительно меньше. Имплантация в четыре шага (рис. 4.22 *в, е*) обеспечивает получение легированных слоев без дислокаций.

Возможный механизм подавления остаточных нарушений с помощью примесей (в данном случае эту роль выполняют имплантированные ионы) был предложен на основании исследований дефектообразования в кремнии, имплантированными ионами C^+. Согласно существующим представлениям, все атомы замещения с ковалентными радиусами, отличными от радиуса атома решетки, вытесняются из узлов междоузельными атомами Si. Это вытеснение было открыто Воткинсом для примесей III группы: B, Al, Ga (эффект Воткинса). Вытесненный из узла в междоузлие атом С может быть захвачен вакансией и т. д. Таким образом, эффект Воткинса и последующий захват примеси замещения являются дополнительным каналом аннигиляции точечных дефектов. Эти процессы могут быть записаны в виде реакций

$$C_s + I \rightarrow C_i, \quad C_i + V \rightarrow C_s,$$

где C_s – примесь замещения в узле решетки, I, V – собственный междоузельный атом и вакансия соответственно, C_i – примесь в междоузлии. Отсюда вытекает упомянутая в начале данного раздела возможность бездефектного легированных слоев с использованием механизма подавления образования остаточных нарушений с помощью атомов углерода. Такая возможность продемонстрирована, в частности, при имплантировании фосфора в кремний. Доля фосфора была достаточно большой – $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$. Дополнительное внедрение ионов C^+ с дозой $4 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ позволило практически полностью подавить образование дислокаций.

Расположение углерода (либо другой примеси замещения) в узлах решетки кремния – это лишь одно из условий для подавления образования остаточных нарушений. Необходимо еще управлять реакцией Воткинса и обеспечивать условия, при которых углерод не будет вытесняться из узлов решетки междоузельными атомами Si еще в процессе имплантации электрически активных примесей (B, P). В процессе имплантации число смещений примерно в 20 раз превышает число образующихся устойчивых междоузельных комплексов.

Важно сохранить примесь замещения (например, C) в узлах, чтобы она затем могла работать как ловушка для атомов Si в процессе термообработки. Исследования процессов вытеснения бора из узлов решетки кремния показали, что эффект Воткинса может быть подавлен путем увеличения уровня ионизации в имплантированном слое.

Геттерирование примесей в кремнии

Примеси переходных металлов (Fe, Cj, Ni, Cu, Au, Pt) вносят глубокие уровни в запрещенную зону и тем самым влияют на генерационно-рекомбинационные процессы в кремнии. Эти процессы ухудшают электрофизические параметры и снижают выход годных изделий микроэлектроники. Образование при термообработках силицидов металлов в электрически активных зонах приборов также снижает их качество. Как отмечалось в начале данного параграфа, в микроэлектронном производстве уже требуются кристаллы кремния с содержанием металлов не выше $2{,}5 \cdot 10^{9}$ см$^{-3}$. Но использование переходных металлов с их высокими коэффициентами диффузии в технологии полупроводникового производства, например в металлизации, заставляет искать пути очистки активных областей кристалла непосредственно в процессе создания приборов. Одним из способов очистки кристалла является геттерирование. Геттерирование — это перемещение примесей металлов и локализация их в тех областях пластины полупроводника, где они безвредны для создаваемых приборов. Научной основой в разрабатываемых методах геттерирования являются исследования квазихимических реакций в твердых телах, установление внутренних и внешних факторов, влияющих на протекание этих реакций. К таким факторам относятся: тип излучения, воздействующего на кристалл, температура, уровень ионизации, внутренние электрические поля и поля упругих напряжений.

Пояснение. В традиционном представлении геттеры (газопоглотители) — вещества, которые обычно вводятся в вакуумный прибор для связывания и поглощения газов и паров, остающихся после откачки или выделяющихся во время работы прибора.

Нередко для создания центров захвата вредных примесей используется внутренний ресурс кристалла. В этом случае принято говорить о внутреннем геттерировании. В кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, для этого используется остаточный кислород, концентрация которого составляет около 10^{18} см$^{-3}$. Из нежелательной примеси кислород превратился в важное сред-

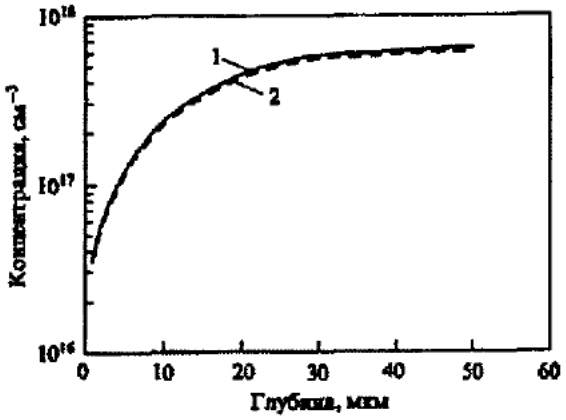


Рис. 4.23. Профиль распределения кислорода в кремнии после высокотемпературного отжига: 1 — измерения методом масс-спектрометрии вторичных ионов, 2 — результаты численного моделирования

ство формирования геттеров в объеме пластины при производстве кремниевых приборов.

Создание внутреннего геттера предполагает проведение следующих термообработок. Первая из них при температуре 1150–1250° С проводится для удаления кислорода из приповерхностного слоя пластины в результате его диффузии в атмосферу. В качестве примера на рис. 4.23 показан профиль концентрации кислорода в пластине после отжига в атмосфере аргона при 1200° С в течение 1 часа. У поверхности на глубине до нескольких микрон концентрация кислорода на порядок ниже, чем в объеме пластины. Именно здесь, вблизи поверхности, формируются активные области прибора. Вторая термообработка (650–800° С) обеспечивает зарождение преципитатов кислорода (SiO_2) в объеме пластины; в приповерхностном слое концентрация кислорода низка и преципитации не происходит. На третьей стадии для более интенсивного роста преципитатов на ранее сформированных зародышах используется более высокая температура (1000–1100° С). Возникновение и рост преципитатов определяются следующими механизмами:

1) гомогенное зарождение вследствие пересыщения кислородом;
2) гетерогенное зарождение на дефектах структуры, которые могли существовать либо образовываться и расти в кристалле во время термообработки;
3) дальнейший рост преципитатов, если зародыши возникли еще при выращивании кристаллов.

При росте преципитатов кислорода параллельно образуются дефекты упаковки внедренного типа и дислокационные петли. Упругие напряжения на границе преципитатов и матрицы приводят также к

образованию протяженных дислокаций. Первоначально предполагалось, что геттерирующее действие преципитатов обязано именно захвату металлических примесей на дислокации. Однако детальное исследование кинетики геттерирования железа на преципитаты кислорода позволило заключить, что наибольшей эффективностью геттерирования обладают центры, расположенные непосредственно на преципитатах, а не на дислокациях. По-видимому, геттерными центрами являются оборванные связи на границе преципитата и кристалла кремния.

Последние примерно десять лет интенсивно развивается метод геттерирования, основанный на создании в пластинах кремния слоев, содержащих микрополости (микропоры). Они создаются путем имплантации кремния ионами водорода либо гелия (доза 10^{16}–10^{17} $см^{-2}$). В результате последующей термообработки (800–1000°) микрополости освобождаются от водорода и гелия. Геттерирование металлических примесей обусловлено хемсорбцией на оборванные связи на внутренних стенках микрополостей.

Заключение

Уровень понимания физики дефектно-примесного взаимодействия позволяет уже сегодня целенаправленно управлять свойствами имплантированного кремния. С помощью специально вводимых примесей или дефектов можно бороться с примесями и дефектами. Наиболее показательным является подавление образования остаточных нарушений (дислокаций) методом пошаговой имплантации или введением электрически нейтральных примесей замещений (углерод). Это дает возможность снижать плотность дислокационных петель в ионно-легированных слоях на несколько порядков величины и тем самым радикально улучшать электрические параметры приборов и интегральных схем. Очистка полупроводникового материала от примесей методами геттерирования — еще один перспективный путь использования дефектно-примесной инженерии.

§ 6. Изотопическая инженерия

Понятие «изотоп» в науку ввел Содди в 1910 г. при изучении радиоактивности. Согласно Содди, изотопы — это химические элементы с одинаковым атомным номером (одинаковым электрическим зарядом), но с разной массой ядра (разное содержание нейтронов). В 1912 г. при разделении по массам в магнитном и электрическом полях Томсон нашел, что Ne состоит из двух изотопов: ^{20}Ne и ^{22}Ne.

На сегодня известны около 300 стабильных и 1000 радиоактивных изотопов. Некоторые элементы являются изотопически чистыми (например, Co), а другие состоят из множества изотопических модификаций (например, Sn имеет 10 стабильных изотопов с массами от 112 до 124, а Xe – 23 изотопа, из них 9 стабильных).

Пояснение. Содди Фредерик (1877–1956) – английский физик и химик, один из пионеров радиоактивности, член Лондонского королевского общества. Работы посвящены радиоактивности, химии изотопов, атомной и ядерной физике, истории физики. Вместе с Э. Резерфордом разработал в 1902–1903 гг. теорию радиоактивного распада и сформулировал закон радиоактивных превращений. Вместе с У. Рамзаем методом спектроскопии доказал в 1903 г. наличие гелия в продуктах излучения (образование гелия из радона). Доказал связь семейств актиния и урана, независимо от других открыл протактиний (1918 г.). Сформулировал альфа-правило (1911 г.). Независимо от К. Фаянса установил в 1913 г. правило смещения при радиоактивном распаде (закон Содди–Фаянса). Ввел понятие об изотопах и доказал существование стабильных изотопов у свинца, предсказал изомеры (1917 г.). Работы также относятся к математике и механике. Нобелевская премия по химии (1921 г.). Иностранный член-корреспондент АН СССР.

Изотопы давно используются в различных областях науки, В особенности, в атомной и молекулярной спектроскопии. Уместно здесь отметить, что изотопический сдвиг колебательной полосы в кислороде (O—O) стал прямым признаком наличия нулевых колебаний. Открытие нулевых колебаний потребовало ввода в квантовую механику полуцелого квантового числа. Как хорошо известно, энергия нулевых колебаний различна для основного и возбужденного электронных состояний и не может быть изменена никакими внешними воздействиями. Именно разное значение энергии нулевых колебаний у различных изотопов вызывает энергетический сдвиг уже чисто электронного перехода у молекул с различным изотопическим составом. Более того, учет электронно-колебательного взаимодействия (которое зависит от изотопического состава) приводит к дополнительной перенормировке электронных термов. Одновременно с этим было замечено, что уже для описания изотопического чисто электронного перехода в молекулах (например, при замещении водорода дейтерием) гармонического приближения теории недостаточно. Отметим, что спектроскопия изотопов уже сняла много противоречий в ядерной физике.

Еще заметнее становятся изотопические эффекты при переходе к твердому телу. Ярким примером сказанного служит экспериментальный факт, когда при замене H на D изменение энергии электронного перехода в твердом теле (например, LiH) на два порядка

больше, чем в атомарном водороде. Первые экспериментальные исследования изотопических эффектов в твердом теле были проведены уже в 30-х гг. XX в. В 1935 г. Убеллоде обратил внимание на то, что замещение одного изотопа другим в твердом теле ведет к изменению колебательных и вращательных частот молекул, но существенно не влияет на структуру межатомного потенциала. Естественно, что из-за ограниченной точности измерений и крайне малого количества имевшихся в наличии стабильных изотопов первые работы были выполнены с наиболее доступными изотопами водорода – водородом и дейтерием, главным образом на сложных соединениях водорода, таких как вода, аммиак, галогениды аммония, гидриды металлов, органические и другие соединения. Исследовались, в основном, изотопические эффекты в структурных свойствах. Было обнаружено влияние композиции изотопов на геометрию химических связей (соответствующие эффекты получили название эффектов Убеллоде) и на значения температур фазовых переходов (в случае полиморфных превращений и сегнетоэлектрических переходов).

Бурное развитие атомной науки и техники (в том числе технологий разделения изотопов в больших количествах), обусловленное военными потребностями во время и после окончания Второй мировой войны, привело, в частности, к накоплению стабильных изотопов как легких, так и тяжелых элементов в объемах, достаточных для проведения ряда экспериментов на простых соединениях. В 50-х гг. XX в. были открыты такие замечательные эффекты, как изотопический сдвиг критической температуры сверхпроводящего перехода ртути и значительный (в несколько раз) рост теплопроводности изотопически обогащенного кристалла германия. Первый из этих эффектов послужил ключевым фактором для построения Дж. Бардиным, Л. Купером и Дж. Шриффером в 1957 г. микроскопической теории низкотемпературной сверхпроводимости. Тем самым через 46 лет после открытия Г. Камерлинг-Оннесом сверхпроводимости в ртути была решена одна из наиболее трудных проблем физики твердого тела. В то же время изотопический эффект в теплопроводности Ge, наглядно продемонстрировавший, сколь велико может быть влияние изотопического разупорядочения кристаллической решетки, подтвердил теорию И. Я. Померанчука, сформулированную еще в 1942 г. Согласно этой теории именно случайное распределение изотопов в решетке является причиной ограничения роста теплопроводности диэлектрических кристаллов при низких температурах. Исключительно высокая теплопроводность изотопически чистых кристаллов перспективна для использования в технике

в тех случаях, когда имеются большие тепловые нагрузки, например в алмазных монохроматорах для синхротронного излучения и микроэлектронике.

Большое количество стабильных и долгоживущих изотопов позволяет говорить о становлении спектроскопии твердого тела заданного и управляемого изотопического состава. Последнее дает возможность проводить такие исследования на кристаллах с различным изотопическим составом, которые ранее были просто недоступны из-за отсутствия объектов исследования. Хорошо отработанная современная технология сепарации изотопов обеспечила получение высококачественных материалов практически со 100%-ным однородным по различным изотопам составом. Кроме давно выращиваемых кристаллов LiH, Cu_2O, ZnO, CdS с различным изотопическим составом в анионной и катионной подрешетках, с начала 90-х гг. XX в. стало возможным получение кристаллов алмаза, германия, кремния, хлорида и бромида меди, ZnSe, GaAs, которые представляют значительный интерес для промышленности.

В качестве примера на рис. 4.24 приведена фотография уникального монокристалла кремния, обогащенного по изотопу ^{28}Si свыше 99,99 % – плод корпорации ученых России, Германии и Японии. Следует отметить, что выращивание таких полупроводниковых и ряда других кристаллов с изотопическим составом, отличным от природного, является, как правило, очень сложной задачей, поскольку необходимо произвести химическую очистку небольшого количества исходного изотопического препарата и исключить «изотопическое загрязнение» материала на всех стадиях выращивания кристалла, которые обычно осуществляются при высоких температурах.

В данном параграфе рассмотрены общие представления о наиболее изученных к настоящему времени изотопических эффектах в твердых телах. Дается также краткий обзор потенциальных и реальных приложений изотопической инженерии. Достаточно детальный анализ теоретических и экспериментальных исследований влияния изотопических эффектов на тепловые, упругие и колебатель-

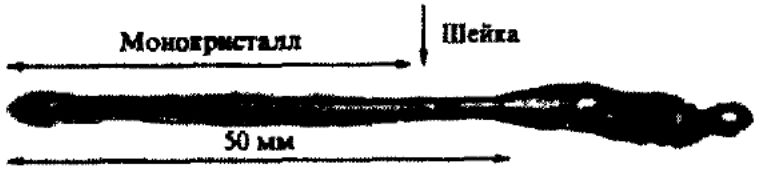


Рис. 4.24. Монокристалл кремния, обогащенный по изотопу ^{28}Si свыше 99,99 %

ные свойства кристаллов можно найти в обзоре В. Г. Плеханова «Изотопические эффекты в динамике решетки».

Изотопические эффекты, обусловленные различием в массах изотопов

В твердых телах параметры силового межатомного взаимодействия практически не зависят от композиции изотопов, поскольку конфигурация электронной оболочки атома очень слабо коррелирует с массой ядра: масштаб эффекта порядка отношения массы электрона к массе ядра $m_e/M \sim 10^{-4}$. Зависимость от изотопического состава возникает из-за того, что движение атома в потенциале, образованном соседними атомами, определяется помимо прочего также его массой. Зависимость от изотопического состава возникает из-за того, что движение атома в потенциале, образованном соседними атомами, определяется помимо прочего также его массой. Колебания атомов в узлах кристаллической решетки можно рассматривать как движение в гармоническом потенциале, параметры которого зависят от объема элементарной ячейки кристалла (квазигармоническое приближение). При этом частота и квадрат амплитуды колебаний атома пропорциональны $M^{-1/2}$.

Изотопические или массовые эффекты принято делить на два типа. Первый тип — зависимость свойств твердого тела от средней массы M_c атома каждого из химических элементов, образующих его:

$$M_c = \sum\nolimits_i c_i M_i, \tag{4.57}$$

где c_i и M_i — концентрация и масса i-го изотопа.

Второй тип — зависимость свойств тела от степени изотопического беспорядка. Практически во всех твердых телах (за исключением твердого гелия при низких температурах) изотопы, вообще говоря, случайным образом распределены в решетке, и мерой изотонического беспорядка служит величина

$$\xi^2 = \sum\nolimits_i c_i \left(\frac{\Delta M_i}{M_c}\right)^2, \qquad \Delta M_i = M_i - M_c. \tag{4.58}$$

Подобные эффекты отсутствуют в изотопически чистых и в изотопически упорядоченных твердых телах.

Дополнительные возможности открываются для полиатомных решеток с заметно различающимися по массе элементами. В таких решетках можно варьировать изотопический состав как по легкому, так и по тяжелому элементу. В результате чего, во-первых, оказывается, что существенным образом меняются частоты для определенных

фононных ветвей в некоторых областях зоны Бриллюэна и, следовательно, перенормируются величины параметров, связанных с ними. Во-вторых, в рассматриваемой ситуации кристалл динамически разупорядочен для одной подрешетки, но остается регулярным для другой подрешетки. Это позволяет, в частности, непосредственно исследовать проявление эффектов упругого рассеяния фононных мод из-за изотопического беспорядка, связанных с конкретными компонентами соединений.

Пояснение. Фонон — квант поля колебаний кристаллической решетки (по аналогии с квантом электромагнитного поля — фотоном). Зоны Бриллюэна — области $\vec{k}$-пространства, внутри которых энергия электронов в кристаллической решетке может изменяться квазинепрерывно; на границах зон Бриллюэна энергия электрона претерпевает разрыв.

Прямым свидетельством влияния изотопического состава на свойства твердого тела являются изотопические эффекты деформации фононного спектра. В первом приближении реальный кристалл, в котором изотопы хаотично распределены по узлам решетки, можно рассматривать в модели виртуального кристалла. В этой модели изотопический беспорядок явно не учитывается. Полагается, что массы атомов в элементарной ячейке равны средним арифметическим массам для конкретной композиции изотопов. При этом в случае моноатомного кристалла изотопический сдвиг частот $\Delta\omega$ обратно пропорционален $\sqrt{M_c}$. Для полиатомной решетки сдвиг $\Delta\omega$ дополнительно пропорционален квадрату модуля соответствующего вектора поляризации. Таким образом, уже в линейном по разностям масс изотопов приближении изотопические эффекты непосредственно проявляются в фононном спектре и опосредственно через электрон-фононное взаимодействие в электронном спектре. В квазигармоническом подходе можно также определить влияние изотопического состава на температурную зависимость постоянной решетки и модулей упругости. Проведенные исследования позволили установить, что связь между параметрами отличающихся по изотопическому составу материалов осуществляется посредством универсальных соотношений.

Различие в массах изотопов приводит к еще одному эффекту, суть которого состоит в следующем. Колебания атомов дают определенный вклад в энергию связи и, следовательно, влияют на статическую конфигурацию атомов решетки. При наличии в узлах решетки изотопов разных сортов атомы должны смещаться из равновесных положений, характерных для идеального кристалла (химически чистого и содержащего изотопы одного элемента), в результате чего

около примесей-изотопов возникают поля статических смещений, нарушающие локальную симметрию решетки. Статические смещения изменяют также и локальные силовые параметры. Суперпозиция случайных полей статических смещений около изотопов приводит к появлению флуктуирующей компоненты межатомных расстояний в кристалле, которая может быть существенной даже для традиционных кристаллов.

Эффекты изотопического беспорядка в фононной теплопроводности неметаллов

Как отмечалось в предыдущем разделе, в кристаллах, представляющих собой смесь изотопов, из-за различия значений их масс от узла к узлу решетки появляется динамическая разупорядоченность – амплитуда и фаза колебаний «примесного» изотопа отличаются от таковых для изотопов, образующих матрицу кристалла. Динамический беспорядок нарушает трансляционную симметрию решетки, и фононы более не являются чистыми собственными состояниями гармонического гамильтониана кристалла. Влияние «примесных» изотопов на фононы можно описать в терминах температурно-независимого изотопического рассеяния фононов. Оказывается, что для химически чистых и структурно совершенных диэлектрических кристаллов изотопическое рассеяние может играть определяющую роль в теплопроводности при низких температурах. Впервые эксперименты, подтвердившие существование изотопического эффекта, были выполнены в 1958 г. Джеболом и Халом при изучении теплопроводности германия.

Динамическая разупорядоченность в кристалле приводит также к статическому беспорядку – флуктуирующим полям статической деформации решетки. Рассеяние фононов на подобных искажениях решетки вокруг изотонической примеси в обычных неквантовых кристаллах оказывается значительно меньше рассеяния из-за динамического беспорядка.

На практике при анализе экспериментальных данных обычно используют упрощенные феноменологические подходы, основанные на приближении времени релаксации, предполагая процессы рассеяния неравновесных фононов независимыми. При этом обычно для описания низкотемпературной теплопроводности не очень чистых кристаллов хорошим приближением является так называемая модель Дебая, в которой фигурируют только резистивные процессы рассеяния фононов, т. е. процессы, не сохраняющие импульс в фононной подсистеме: рассеяние фононов на границах образца,

дефектах кристаллической решетки, примесях, включая изотопы, и неупругие ангармонические переходы с перебросом (U-процессы).

В случае почти совершенных (структурно) монокристаллов с высокой степенью изотопического обогащения стационарное распределение неравновесных фононов может в существенной степени определяться наряду с резистивными процессами также нерезистивными нормальными ангармоническими процессами без переброса (N-процессы). Роль таких процессов становится особенно важной при низких температурах, когда вымерзают U-процессы и теплопроводность проходит через максимум. Было предложено несколько теоретических моделей, учитывающих особую роль нормальных процессов в теплопроводности. Наибольшее распространение получила теория Каллавэя, в рамках которой удается сравнительно просто оценить важность различных фононных процессов рассеяния.

Термоэдс полупроводников с изотопическим беспорядком

Термоэлектрические явления принято классифицировать на основе феноменологической теории переноса. Пусть в образце помимо электрического поля имеется градиент температуры. Известно, что компоненты векторов плотности тока j_i и плотности потока тепла q_i выражаются через компоненты векторов градиента температуры $\partial T/\partial x_k$ и обобщенного электрического поля $\vec{\mathrm{E}}' = \vec{\mathrm{E}} + \vec{\nabla}\mu/e$, где μ — химический потенциал заряженных носителей. Компоненты векторов плотности тока и потока тепла описываются следующими уравнениями:

$$j_i = \sigma_{ik} E'_k - Q_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \tag{4.59}$$

$$q_i = \pi_{ik} j_k - \chi_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}. \tag{4.60}$$

Здесь σ_{ik}, Q_{ik}, π_{ik}, χ_{ik} — компоненты тензоров электропроводности, термоэдс, коэффициента Пельтье и теплопроводности. Кроме того, $i, k = x, y, z$ и по дважды повторяющимся декартовым индексам подразумевается суммирование. Здесь уместно напомнить, что если в образце суммарный электрический ток равен нулю и существует градиент температуры $\vec{\nabla}T \neq 0$, то возникает термоэдс $E'_i = Q_{ik}\partial T/\partial x_k$ (эффект Зеебека). Если же вдоль образца поддерживается постоянным значение температуры ($\vec{\nabla}T = 0$) и пропускается электрический ток $\vec{j}$, то появляется тепловой поток $q_i = \pi_{ik} j_k$ (эффект Пельтье).

Обсудим более подробно эффект Зеебека. Непосредственно под действием электрического поля и градиента температур на электронную подсистему возникают дрейфовый $\vec{j}_{drift}$ и диффузионный $\vec{j}_{dif}$ потоки заряда. Градиент температуры также вызывает поток фононов, движущихся от горячего конца образца к холодному.

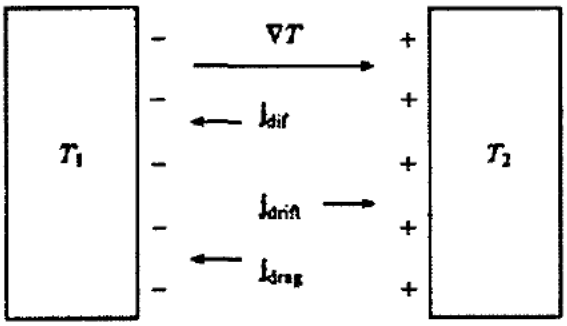


Рис. 4.25. Поток зарядов в проводниках, определяющие термоэдс

За счет только электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) фононы увлекают за собою носителей тока, увеличивая термоэлектрический ток. Соответствующий вклад в поток есть $\vec{j}_{drag}$. При этом в рассматриваемой ситуации суммарный поток носителей заряда равен нулю (рис. 4.25):

$$\vec{j} = \vec{j}_{drift} + \vec{j}_{drag} + \vec{j}_{dif} = 0.$$

В случае стандартных полупроводников размеры электронной и дырочной частей поверхности Ферми малы по сравнению с радиусом дебаевской сферы фононов. Поэтому если речь идет об ЭФВ, то законы сохранения энергии и импульса ограничивают сверху импульс p фононов, которые могут взаимодействовать с носителями заряда, неравенством $p < 2k$, где k — модуль волнового вектора электрона. Таким образом, бóльшая часть фононов непосредственно не взаимодействует с носителями заряда. Фононы, которые могут рассеиваться на носителях, называют «электронными», а остальные фононы — «тепловые». По определению, электронные фононы являются длинноволновыми и, соответственно, их времена релаксации должны быть больше, чем тепловых фононов. Неравновесность именно этих электронных фононов (пропорциональная их времени релаксации) определяет термоэдс фононного увлечения.

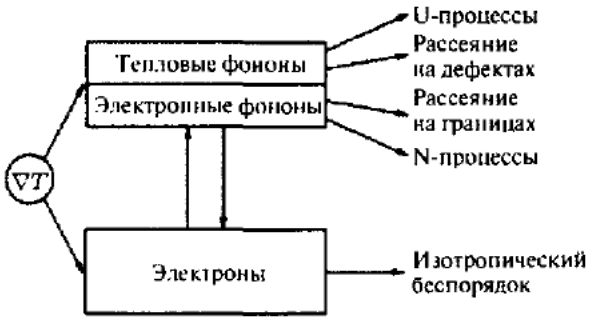


Рис. 4.26. Схема основных процессов релаксации импульса в системе электронов и фононов при наличии градиента температуры

На рис. 4.26 представлена схема, иллюстрирующая различные процессы рассеяния в системе электронов и фононов, когда вдоль образца существует конечный градиент температуры. Указанные процессы обеспечивают как релаксацию импульса, который подси-

стемы получают от внешнего поля, так и перераспределение его между подсистемами.

Основным релаксационным процессом для электронов является их рассеяние на примесях. Для фононов существенны следующие процессы: рассеяние на границах образца и точечных дефектах, а также фонон-фононное рассеяние (перечисленные процессы обеспечивают релаксацию суммарного импульса квазичастиц). В то же время электрон-фононные процессы рассеяния ведут только к перераспределению импульса между электронами и фононами.

Выше уже отмечалось, что ток заряженных частиц определяется вкладами от дрейфового и диффузионного движения электронов, а также вкладом от увлечения электронов фотонами. Поэтому термоэдс может быть представлена, вообще говоря, как сумма двух членов: $Q = Q_{dif} + Q_{drag}$, где Q_{dif} – диффузионная термоэдс, а Q_{drag} – термоэдс фононного увлечения. В режиме примесной проводимости диффузионная термоэдс Q_{dif} монотонно возрастает с температурой в основном из-за температурной зависимости химического потенциала $\mu(T)$. Это обусловлено тем, что система носителей тока описывается больцмановским распределением, и поэтому μ на несколько порядков выше, чем в металлах. Термоэдс фононного увлечения Q_{drag} доминирует при низких температурах. Поскольку электроны взаимодействуют только с длинноволновыми фононами, то температурная зависимость $Q_{drag}(T)$ определяется взаимодействием этих фононов с границей образца и с коротковолновыми фононами, которым они передают свой импульс. При очень низких температурах главную роль для электронных фононов играют процессы рассеяния на границе и перераспределение импульса за счет ЭФВ между системами квазичастиц подавляется. Аналогичная ситуация имеет место и при относительно высоких температурах, когда усиливается интенсивность ангармоничного взаимодействия коротковолновых фононов с перебросом. При этом максимум Q_{drag} приходится на интервал температур, в котором преобладают нормальные ангармонические процессы.

В заключение данного раздела уместно дать пояснение процессу увлечения. Рассмотрим полупроводник с одним типом носителей в отсутствии вырождения и в предположении простой зонной структуры. Как уже отмечалось выше, электроны непосредственно взаимодействуют только с длинноволновыми (электронными) фононами. Их эффективные времена релаксации много больше, чем тепловых фононов. Поэтому при вычислении термоэдс фононного увлечения в первом приближении пренебрегают прямым вкладом от тепловых

фононов, полагая их дрейфовую скорость близкой к нулю, и основными процессами рассеяния для длинноволновых фононов являются ангармонические нормальные столкновения с тепловыми фононами и взаимодействие с границей образца. Такой тип взаимодействия предполагает диссипацию импульса электронных фононов.

Реально ангармоническое взаимодействие между фононами должно приводить к тому, что неравновесные тепловые фононы увлекают электронные фононы и потоки фононов обеих групп движутся с одинаковой дрейфовой скоростью. В такой ситуации может иметь место процесс двухступенчатого увлечения заряженных носителей: они увлекаются электронными фононами, а те, в свою очередь, увлекаются тепловыми. В условиях двухступенчатого увлечения одновременно с вкладом в термоэдс, обусловленным неравновесностью электронных фононов, возникает вклад от неравновесных тепловых фононов, который может быть определяющим.

Изотопическое ограничение света и фононов

В качестве первого наиболее важного приложения изотопической технологии следует рассмотреть оптоэлектронику с изотопическими элементами и, в частности, оптическое волокно. Хорошо известно, что для типичного твердого тела различного изотопического состава постоянная решетки варьируется в пределах

$$\frac{\Delta a}{a} \sim 10^{-3}\text{–}10^{-4}. \tag{4.61}$$

Например, современные прецизионные экспериментальные данные дают значения величины $\Delta a/a = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ для кристаллов алмаза различного изотопического состава, тогда как для кристаллов LiH_xD_{1-x} эта величина для крайних значений x равна $3{,}7 \cdot 10^{-3}$.

Предположим, что оптическое волокно изготовлено из одного химического элемента, но различного изотопического состава: остов выполнен из одного изотопа, а обкладка — из другого. Граница между остовом и обкладкой (выполненных из различных изотопов) образует изотопический интерфейс. Различие в показателе преломления на обеих сторонах изотопического интерфейса будет приводить к эффекту полного внутреннего отражения и, следовательно, может обеспечить альтернативный путь, приводящий к ограничению света. Для количественной оценки рассмотрим границу между изотопически разным составом SiO_2, где материалы остова и обкладки имеют идентичный химический и структурный, но изотопически различный состав, т. е., например, $^{28}Si^{16}O_2$ и $^{30}Si^{18}O_2$ соответственно (рис. 4.27).

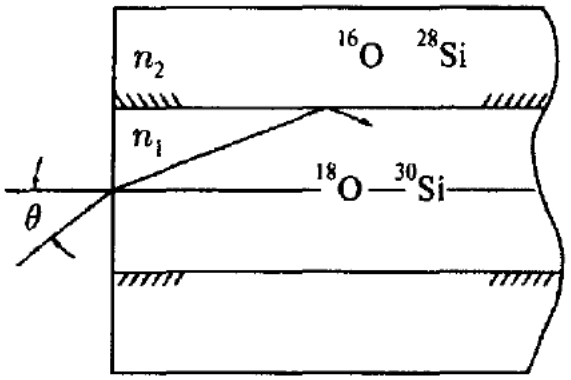


Рис. 4.27. Изотопическое волокно, в котором сердцевина и обкладка выполнены из химически чистого SiO_2, но различного изотопического состава

В первом приближении можно положить, что показатель преломления пропорционален числу рассеивателей в единице объема. Далее, используя соотношения Клаузиуса–Моссоти для показателя преломления (n), можно получить следующее соотношение (действительное при $\Delta n \ll n$):

$$\frac{\Delta n}{n} \approx 3c\frac{\Delta a}{a}, \tag{4.62}$$

где c — безразмерный подгоночный параметр порядка единицы. Подставляя (4.61) в (4.62), мы будем иметь

$$\frac{\Delta n}{n} \sim 3 \cdot (10^{-3}\text{–}10^{-4}). \tag{4.63}$$

Применяя далее закон преломления света Снеллиуса, можно получить следующее выражение для угла преломления при распространении света через преломляющую границу:

$$\Phi = \arcsin\left[\frac{n_1}{n_2}\sin\alpha\right], \tag{4.64}$$

где α — угол падения. Для скользящего луча $\alpha \approx 90°$. Это условие обеспечивает ограничение света в волокне. Комбинирование соотношений (4.63) и (4.64) приводит к оценке значения угла Ф:

$$\Phi \sim 0{,}2\text{–}4{,}5°. \tag{4.65}$$

Следовательно, изотопическое волокно, в котором материал сердцевины и обкладки выполнен из разных изотопов одного и того же химического элемента, вполне обеспечивает необходимое для эффекта полного внутреннего отражения значение угла преломления Ф. Сравнение постоянных решеток показывает, что их различие

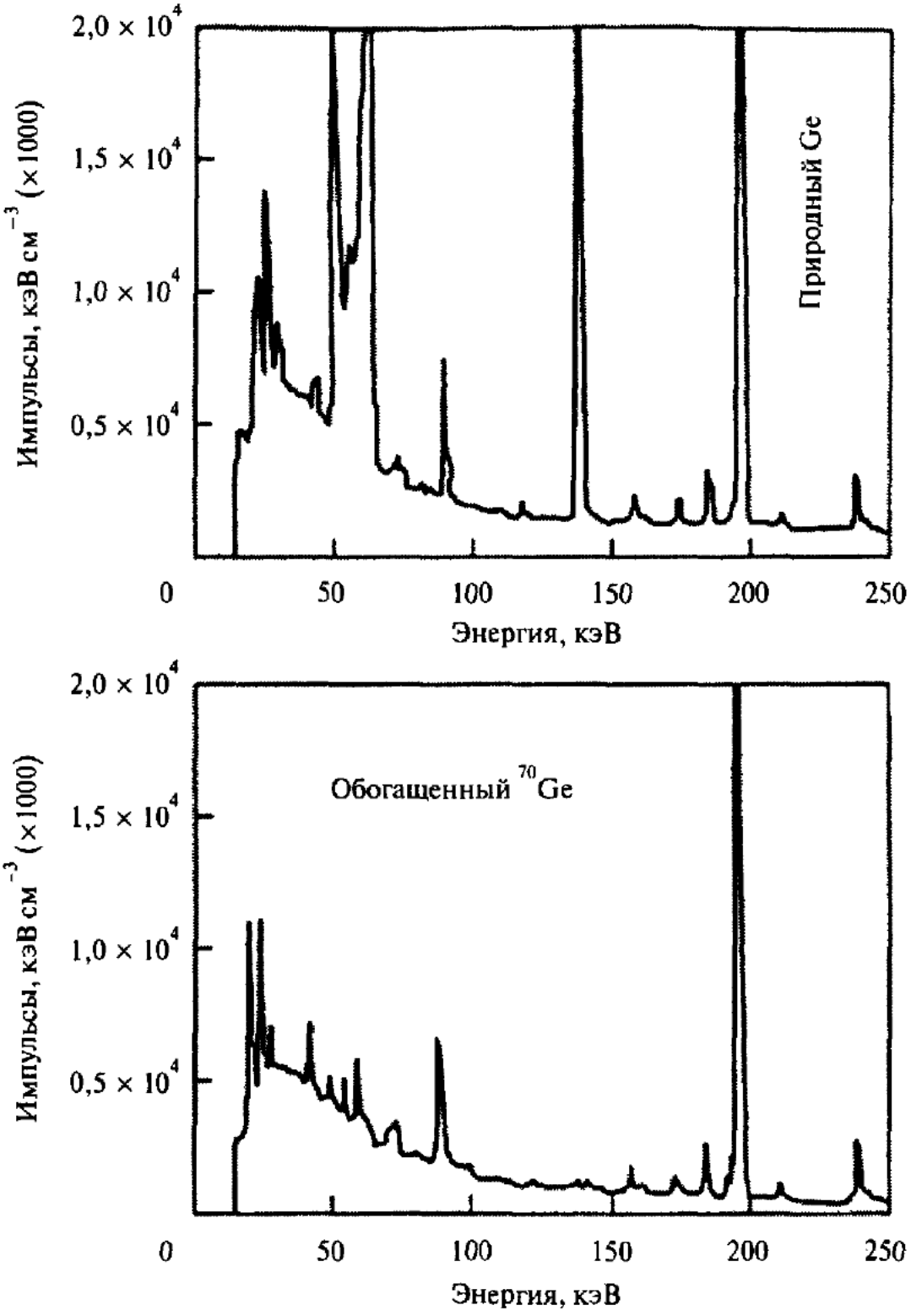


Рис. 4.28. Спектральное распределение фона отклика для детектора из натурального германия и обогащенного изотопом ^{70}Ge

порядка одной тысячной и, следовательно, будет приводить к незначительным внутренним напряжениям между сердцевиной и обкладкой. Отсюда следует важный вывод, что изотопическая среда является весьма перспективным материалом для оптоэлектроники (производство различных интегральных схем) и, в частности, для производства оптического волокна.

Другим не менее важным приложением изотопической инженерии являются изотопические сверхрешетки, идея создания которых было выдвинута Халлером в 1990 г. Главная причина исследования сверхрешеток лежит в их одномерном характере, который делает возможным локализацию фононов (электронов), несмотря на малую величину различия масс используемых изотопов. Например, тонкий слой изотопа ^{70}Ge, помещенный в объем, изготовленный из изотопа ^{74}Ge, всегда вызывает появление локальной колебательной моды, частота которой больше предельной частоты колебаний изотопа ^{74}Ge. Спектральным проявлением этого эффекта являются, в частности, спектры комбинационного рассеяния, в которых указанные два изотопа германия дают разрешенные (отдельные) сигналы. Полученные к настоящему времени на этот счет экспериментальные результаты показывают, что изотопические образцы сверхрешеток представляют прекрасную модельную систему для исследования ограничения оптических фононов в сверхрешетках.

Здесь уместно отметить еще одно очень важное приложение изотопически чистого полупроводникового кристалла германия. Хорошо известно, что именно этот материал служит детектором излучения с широкой областью чувствительности, покрывающей диапазон от ИК до гамма-излучения. Шум (так называемые «пички») и фон сигнала часто происходят от захвата ядрами кристаллообразующих частиц (протоны, нейтроны) космического излучения с последующим бета-распадом.

Совершенно ясно, что соответствующий отклик будет зависеть от числа нейтронов, другими словами, от типа ядра, т. е. от изотопического состава. Известно также, что в случае германия эти процессы наиболее сильны для изотопа ^{70}Ge. В качестве примера на рис. 4.28 представлен в области 10–250 кэВ фон отклика детектора из натурального германия и изотопа ^{70}Ge, т. е. то, что можно назвать «темновым сигналом». Ясно видно существенное снижение фона в случае детектора из изотопа ^{70}Ge по сравнению с детектором из природного Ge. Именно применение детектора излучения из изотопически чистого германия существенно увеличивает его чувствительность.

Генерация света в изотопически смешанных средах

В последние десятилетия «прикладное поле» изотопически смешанных сред на основе гидрида лития существенно расширилось. Кроме традиционного использования этого материала в ядерной отрасли, в последнее время появились и другие весьма перспективные приложения. Прежде всего это относится к возможности получения

на основе гидрида лития при довольно низком давлении перехода «диэлектрик — металл» с зоной металлической проводимости, генетически связанной с водородом. Совершенно уникальное приложение LiH (LiD) получил в инициировании термоядерной реакции. Среда на основе гидрида лития рассматривается как перспективная среда в качестве мишени для инициирования лазерным излучением указанной реакции.

Еще одно приложение связано с возможностью использования изотопически смешанной среды (например, LiH_xD_{1-x}, $^{12}C_x{}^{13}C_{1-x}$) в качестве генератора когерентного излучения в УФ части спектра. Для достижения этой цели предполагается использовать непрямые электронные переходы с участием, например, продольных оптических фононов. Возможность использования непрямых электронных переходов с участием фононов для получения когерентного излучения в полупроводниках впервые отмечена Басовым с сотрудниками еще в 1960 г. Стимулированное излучение на линиях излучения LO фононных повторений в CdS при двухфотонном возбуждении впервые было получено Кулевским и Прохоровым в 1966 г.

Изотопическое хранение информации

С каждым годом все более и более информационные аспекты физических процессов становятся предметом фундаментальных исследований. Многие из них основаны на идеальных мысленных экспериментах с одной частицей. Это может быть частица идеального газа, броуновская частица и т. д. Разумеется, не меньший интерес представляют с этой точки зрения конденсированные среды. Практическая сторона дела до настоящего времени была связана с насущной необходимостью создания научных основ нанотехнологии, позволяющей, в частности, получать функциональные элементы микроэлектроники нанометрового диапазона. С принципиальной точки зрения исследование информационного аспекта механизма формирования неравновесных структур представляет собой логически неизбежное звено дальнейшего развития физики конденсированных сред.

Рассматриваемые современные кластеры (единицы хранения информации), как правило, содержат ограниченное (и довольно большое) число атомов $M \leqslant 10^4$. Действительно, используя традиционные методы физики и химии, нельзя получить точную копию микроскопической ($M \leqslant 10^4$) системы. Так, стекла одного и того же состава, синтезированные абсолютно в идентичных режимах нагревания и неравновесного охлаждения расплава, имеют практически одинаковые макроскопические свойства, но не есть точные копии

друг друга. В этой связи необходимо заметить, что дальнейшая миниатюризация электронных схем лежит на пути изотопической инженерии. Именно на этом пути предел информационной емкости уже не определяется размером довольно-таки макроскопического кластера, а может быть доведен до атомного размера. В этом случае предел информационной емкости будет определяться плотностью кристаллообразующих частиц (изотопов).

Действительно, хранение информации может быть осуществлено в виде нуля и единицы, которым может соответствовать отдельный изотоп, помещенный в объем (тонкую пленку) кристаллической структуры. Такая техника записи и хранения информации может привести к ее очень высокой плотности ($\sim 10^{20}$ бит $\cdot$ см$^{-3}$), сравнимой с плотностью структурообразующих частиц в 1 см^3. Например, в отличие от двухизотопной системы (^{12}C; ^{13}C) использование трехизотопной системы (^{28}Si; ^{29}Si; ^{30}Si) может естественно прямо привести к трехцветному изображению, поскольку хорошо известно, что видимый цвет можно легко получать, комбинируя подходящим образом три цвета, но не два.

Нейтронное трансмутационное легирование

Метод нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ) полупроводников основан на ядерных превращениях изотопов полупроводниковых (и не только) материалов при захвате ими медленных (тепловых) нейтронов. Для проведения НТЛ образцы полупроводниковых кристаллов облучают потоком нейтронов в ядерных реакторах. При захвате нейтрона данный изотоп переходит в другой изотоп с массовым числом на один номер больше:

$$\Phi\sigma_1 C\left({}^{A}_{Z}N\right) = C\left({}^{A+1}_{Z}N\right), \qquad (4.66)$$

где Φ (см$^{-2}$) — интегральный поток (доза) тепловых нейтронов, σ_1 (см^2) — сечение захвата теплового нейтрона данным изотопом, $C({}^{A}_{Z}N)$, $C({}^{A+1}_{Z}N)$ — концентрации исходного и конечного продуктов реакции соответственно, Z — заряд ядра, A — массовое число. Если полученный изотоп является стабильным, то такая реакция не приводит к легированию.

Наибольший интерес представляет реакция, когда полученный изотоп является нестабильным. Тогда после определенного времени полураспада он превращается в ядро нового элемента: на номер больше ${}^{A+1}_{Z+1}N$ в случае β-распада или на номер меньше ${}^{A+1}_{Z-1}N$. В качестве примера здесь можно привести следующую реакцию, приво-

дящую к появлению в кремнии донорной примеси фосфора:

$$^{30}_{14}\mathrm{Si} + n \to {}^{31}_{14}\mathrm{Si} - \beta^{-}\,(2{,}62\ h) \to {}^{31}_{15}\mathrm{P}. \qquad (4.67)$$

Интерес к НТЛ обусловлен двумя основными преимуществами перед обычным металлургическими методами введения примесей. Это, во-первых, высокая точность легирования, поскольку концентрация введенных примесей при постоянном нейтронном потоке облучения пропорциональна времени облучения, которое может быть проконтролировано с высокой степенью точности. Во-вторых, это высокая однородность распределения примесей, что определяется случайным распределением изотопов, малыми сечениями захвата нейтронов σ_1 и равномерностью потока. Учитывая, что $\sigma_1 \sim 10^{-23}$–10^{-24} см^2, видно, что при максимальных потоках тепловых нейтронов в современных ядерных реакторах и разумных временах облучения концентрация введенных примесей фосфора в кремнии составит несколько единиц на 10^{15} см$^{-3}$, что, однако, оказывается вполне достаточным для целого ряда важных практических применений, особенно для производства высоковольтных диодов и тиристоров.

Диффузия в изотопических гетероструктурах

Тепловые колебания атомов в твердых телах сводятся в основном к колебаниям с малой амплитудой, которые они совершают около средних положений равновесия. Однако кинетическая энергия атомов вследствие их взаимодействия с соседними атомами не остается постоянной. Даже в случае, когда средняя кинетическая энергия атомов мала, согласно максвелловскому закону распределения скоростей в кристалле всегда найдется некоторое количество атомов, кинетическая энергия которых достаточно велика. Такой атом может сорваться со своего равновесного положения и, преодолев потенциальный барьер, созданный окружающими его атомами, перейти в некоторое новое свободное положение равновесия. При этом атом теряет избыточную энергию, отдавая ее атомам кристаллической решетки. Через некоторое время атом снова может набрать достаточную энергию, чтобы вырваться из нового окружения и перейти в соседнее. Именно такие перемещения атомов, обусловленные тепловым движением, и составляют основу диффузионных процессов в твердом теле. Атомная диффузия наиболее проста и ее законы к настоящему времени достаточно полно изучены. Особенно простой случай атомной диффузии — это самодиффузия, т. е. перемещение атомов кристаллообразующих частиц в своей же кристаллической решетке. Это случайное блуждание — диффузия частиц —

достаточно хорошо описывается первым законом Фика:

$$J = -D\frac{dN}{dx}, \tag{4.68}$$

где J — поток диффундирующих частиц, dN/dx — градиент концентрации, D — коэффициент диффузии, который во многих (но не во всех!) случаях описывается в рамках модели с тепловым барьером E:

$$D = D_0 e^{-E/(kT)}. \tag{4.69}$$

Здесь D_0 — константа. Диффузия примеси в полупроводниковых материалах играет ключевую роль в производстве электронных приборов.

В последнее десятилетие значительный успех в понимании микромеханизмов процессов диффузии принесло изучение изотопических гетероструктур. Первые результаты по самодиффузии Ga в изотопических сверхрешетках GaAs были получены в 1992 г. Для решения этой задачи была выращена сверхрешетка толщиной $\sim$ 1000 Å из слоев чистого ^{69}GaAs и ^{71}GaAs, поскольку As не имеет изотопов. Оказалось, что самодиффузия достаточно хорошо описывается уравнением Фика. Последнее свидетельствует о том, что процесс самодиффузии изотопов галлия сопровождается движением одного простого собственного дефекта.

Необходимо отметить, что исследования процесса диффузии в изотопических гетероструктурах имеют целый ряд преимуществ перед обычными методами:

- отсутствует влияние поверхности;
- сильно различаются значения концентраций главных и не главных изотопов;
- использование НТЛ в исследовании таких гетероструктур позволяет одновременно изучать процессы само- и просто диффузии.

Названные отличия, несомненно, создают прекрасные перспективы использования изотопической инженерии в исследовании процессов диффузии.

Заключение

С точки зрения теории исследование изотопических эффектов в твердом теле представляется весьма заманчивой проблемой. В большинстве случаев изменение изотопической массы является малым параметром, наличие которого позволяет последовательным образом аналитически определить перенормировку той или иной

физической величины в форме функционала от спектральных характеристик регулярного кристалла, вследствие чего становятся возможными детальные расчеты на основе уже апробированных микроскопических моделей с известными значениями параметров. Часто изотопические сдвиги конкретных физических величин определяются сравнимыми по порядку величины вкладами от разных эффектов. Поэтому при выполнении расчетов требуется аккуратность. Здесь также уместно отметить, что изучение изотопических эффектов при замещении изотопов часто оказывается полезным методом проверки более общих теорий и теоретических моделей.

Что касается экспериментов по исследованию влияния изотопического состава на свойства твердых тел, то, как правило, они являются достаточно дорогостоящими и трудоемкими, а в организационном плане весьма сложными, поскольку требуют относительно большого количества стабильных изотопов. Ранее предприятия, занимавшиеся разделением изотопов, были ориентированы почти исключительно на решение задач военно-промышленного комплекса, что соответствующим образом ограничивало список доступных в достаточных количествах изотопов. Однако после окончания холодной войны ситуация изменилась и в разумных объемах появились новые изотопы. В этот период произошло определенное объединение усилий западных и российских ученых в деле исследования изотопических эффектов в твердых телах, которое, как теперь ясно, оказалось успешным и плодотворным. Был достигнут существенный прогресс в получении химически весьма чистых и структурно почти бездефектных полупроводниковых кристаллов с заданной композицией изотопов, включая случаи как высокообогащенных (почти моноизотопных) кристаллов, так и материалов с максимальным изотопическим беспорядком. Например, были изготовлены массивные монокристаллы алмаза, германия и кремния. Обширные исследования изотопических эффектов в статических, динамических и кинетических свойствах позволили развить и проверить соответствующие экспериментальные и теоретические методы, наряду с решением важных задач прикладного характера. Фактически сформировалось новое направление в прикладной физике — изотопическая инженерия материалов.

§ 7. Формирование трехмерных наноструктур на поверхностях полупроводников

Широкий интерес к исследованию наноразмерных структур вызван общей тенденцией, направленной на миниатюризацию элек-

тронных устройств. Однако существует и фундаментальная причина, связанная с электронными свойствами наноструктур, которые отличаются от свойств объемных материалов наличием эффектов пространственного квантования. Зависимость зонной структуры объекта от его размеров может быть использована для существенного расширения области применения материалов в электронных и оптических схемах. Изменение положений энергетических уровней может сопровождаться изменением условий электронных переходов и, следовательно, влиять на эффективность оптической эмиссии. Пространственное квантование создает хорошо выраженные дискретные энергетические уровни в структурах размером около 10 нм и менее. Такие структуры, называемые квантовыми точками, формируют элементную базу для изготовления новых типов транзисторов и фотоэлектронных приборов, других устройств электроники будущего.

Среди способов создания полупроводниковых наноструктур наибольшее распространение получили методы, основанные на использовании процессов самоорганизации, происходящих при релаксации напряженных гетероструктур, а также методы, модифицирующие поверхности для изменения начальных стадий роста. Используемые этими методами природные механизмы включают в себя спонтанное зарождение и рост, что позволяет варьировать геометрические размеры наноструктур только в определенных пределах. Эти методы являются эффективными для формирования массивов наноструктур. Создание одиночных нанообъектов в заданном местоположении требует поиска методов адресной модификации морфологии поверхности с использованием дополнительных технических средств, таких как сканирование поверхности с помощью электронных пучков и микрозондов.

Многочисленными исследованиями было показано, что сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) является эффективным инструментом не только для исследования морфологии и атомной структуры поверхностей, но также и для прямого создания наноразмерных структур. Уникальные возможности СТМ были продемонстрированы при модификации поверхностей металлов в процессе создания таких структур, как «квантовый коралл». Особенностью этих экспериментов является использование очень низких температур образца, порядка 10 К. Это связано с подвижностью адатомов при более высоких температурах. Перенос атомов осуществляется как вдоль поверхности – латеральное перемещение, так и между образцом и зондом СТМ – вертикальный перенос. Эксперимент и теория по латеральному перемещению указывают на возникновение

«подстройки» химических связей между зондом и адатомом, тогда как при вертикальном переносе важную роль играет возбуждение вибрации связей «адатом — подложка» за счет неупругого электронного туннелирования.

Поверхности полупроводников благодаря ковалентным связям являются термически более устойчивыми и позволяют проводить их модификацию при комнатной температуре. В частности, оказалось возможным формирование ямок или выпуклостей (островков) на поверхности образцов с помощью зонда СТМ при приложении между ними импульсов напряжения миллисекундной длительности. Обычно импульсы подаются в моменты, когда зонд СТМ выдвигается к поверхности образца до расстояния в несколько ангстрем. Под действием импульса напряжения величиной около 3 В происходит модификация поверхности, вызываемая химическим и механическим взаимодействием атомов зонда и образца. При подаче более высоких напряжений в интервале 4–6 В в режиме постоянного туннелирования тока СТМ, когда расстояние между образцом и зондом составляет величину приблизительно 0,6–0,8 нм, происходит удаление атомов с поверхности образца. Удаление происходит через образование и перенос положительных или отрицательных ионов под действием сильного электрического поля СТМ. Такой перенос используется для создания канавок шириной несколько нанометров на поверхности полупроводника (в частности, кремния).

Кроме переноса атомов между образцом и зондом, происходит и перемещение адатомов вдоль поверхности образца вслед за движением зонда. Такое перемещение обусловлено наличием градиента электрического поля и происходит по направлению к месту более сильного поля, т. е. к центру взаимодействия образца и зонда. Модификация поверхности может осуществляться и без приложения напряжения при сближении зонда и образца до состояния, близкого к механическому контакту. Именно в таком режиме зонд СТМ может быть использован как инструмент нанолитографии. Автоматическое приближение зонда СТМ на близкое расстояние к образцу происходит в режиме работы СТМ при нулевом напряжении смещения и заданных больших величинах туннельного тока (до 10 нА). Желаемая модификация поверхности при использовании такого метода происходит только с некоторой вероятностью из-за возможного изменения химического состава и формы острия зонда после каждого акта взаимодействия.

В данном параграфе рассмотрены основные положения, характеризующие непрерывный перенос поверхностных атомов с помощью зонда СТМ в процессе создания наноструктур кремния и германия.

7.1. Образование островков кремния на поверхности кремния

Условия образования островков

Взаимодействие образца Si (111) и зонда СТМ в режиме постоянного туннельного тока (I_1) приводит к перемещению атомов образца по направлению к центру взаимодействия. Перемещение происходит при повышенном отрицательном напряжении смещения в диапазоне 5,5–10 В, приложенном к зонду, и при относительно малых туннельных токах (до 1 нА). В результате перемещения на поверхности образца образуется трехмерный островок, размер которого зависит от времени взаимодействия, обычно составляющего от 1 до 60 с.

После создания островка его форма и размер фиксируются путем записи изображения поверхности образца с помощью СТМ. На рис. 4.29 а приведены данные для островков кремния, выращенных при разных напряжениях смещения (V). Увеличенное изображение двух островков из левого ряда представлено на рис. 4.29 б, а на рис. 4.29 в — изображение того же участка поверхности, что и на рис. 1 а, после отжига образца в течение 5 мин при 700° С. Наконец, на рис. 4.29 г, д показаны профили поверхности вдоль белых линий, проходящих по островкам на рис. 4.29 а, б соответственно.

Каждый островок имеет индивидуальную форму, которая несколько отличается от формы других островков. Хотя образование островков наблюдалось в диапазоне напряжений смещений от −5,5 до −10 В, островки с хорошо воспроизводимым размером получаются при смещениях от −7 до −10 В. Как видно из рис. 4.29, разброс островков по высоте составляет менее 20 %. Островки, выращенные при −9 В в течение 7 с, имели высоту около 3 нм и основание около 9 нм. Такие параметры соответствуют геометрическому фактору ~ 0,3, определяемому как отношение высоты островка к длине его основания. Эта величина приблизительно в два раза больше, чем у островков кремния, создаваемых с помощью высокотемпературного СТМ. При взаимодействии зонда и образца Si (111) при повышенных температурах образуется островок в форме скошенной пирамиды с гранями (311) на боковых сторонах. Большое различие в форме островков свидетельствует о разном механизме их образования на образцах при комнатной и при повышенной температурах.

Отжиг образца при 700° С в течение 5 мин приводит к уменьшению островков (рис. 4.29 в). Островки полностью растекаются по поверхности в процессе отжига образца при 900° С в течение 3 мин.

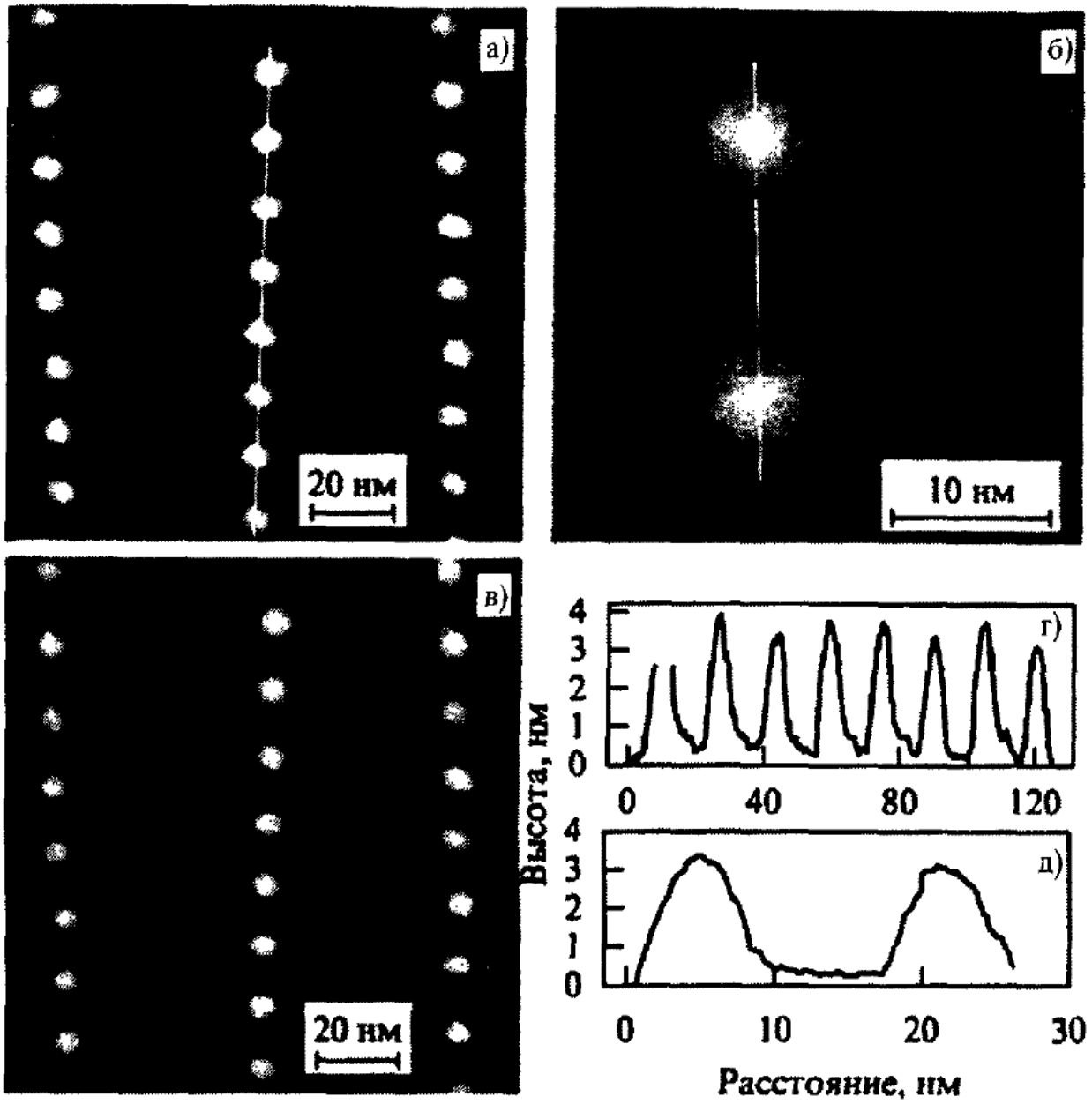


Рис. 4.29. Островки кремния, выращенные на поверхности Si (111) при постоянном туннельном токе величиной 0,3 нА и трех напряжениях смещения зонда: −9,0; −9,5; −10,0 В для рядов слева направо соответственно. Каждый островок создавался в течение 7 с

Кинетика роста островков

Размер островка возрастает с увеличением длительности взаимодействия образца и зонда СТМ. Высота островков достигает 12 нм при длительности взаимодействия 10^3 с. Для изображения формы островка с помощью СТМ зонд должен быть острее, чем островок. При этом измерение высоты островка не зависит от формы зонда СТМ. В обсуждаемом здесь эксперименте СТМ-изображения, полученные с атомным разрешением, выявили, что поверхность вокруг островков имеет разупорядоченную атомную структуру, в которой отсутствует часть атомов поверхностного слоя. Эти данные показы-

вают, что кремний для образования островков берется с широкой области вокруг них, а отсутствие больших изменений морфологии поверхности свидетельствует о переносе кремния преимущественно посредством отдельных атомов.

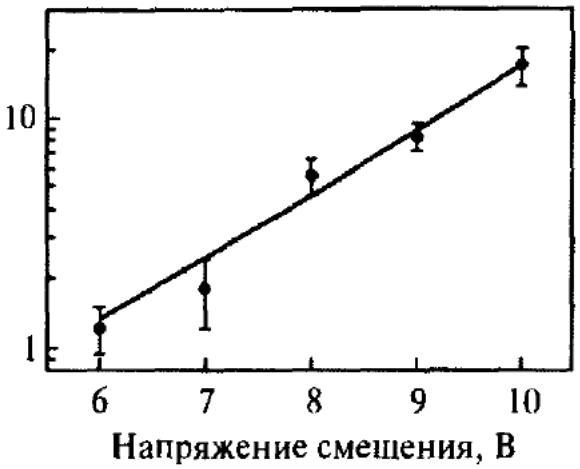


Рис. 4.30. Начальная скорость роста островков кремния в зависимости от величины отрицательного напряжения смещения зонда при $I_1 = 0{,}3$ нА

Кинетика роста островков может быть изучена по измерению зависимости высоты островков от времени взаимодействия зонда СТМ с образцом. Для оценки количества кремния в островке требуется знание его формы. Поскольку высота островка измеряется с помощью СТМ достаточно корректно, то объем может быть рассчитан на основе предположения о том, что все островки имеют одинаковую форму в виде конуса с геометрическим фактором, равным 0,3.

Тогда объем островка будет равен $3H^3$, где H — высота островка. С другой стороны, при постоянной скорости переноса атомов в островок для объема островка можно записать равенство

$$3H^3 = Rt, \tag{4.70}$$

где R — скорость и t — время роста островка.

На рис. 4.30 показаны величины R, определенные путем подгонки равенства (4.70) к экспериментальным данным, полученным для конкретной (заданной) высоты островков (меньше 4 нм).

Механизм переноса атомов к островкам

Проведенные исследования показали, что в случае отрицательного напряжения на зонде на поверхности образца наблюдается образование островков, как описано выше, тогда как при положительном напряжении на поверхности образуется небольшое углубление. В этом случае на острие зонда растет островок, что свидетельствует об образовании углубления в результате переноса атома с образца на острие зонда. Эти факты позволяют разграничить роль таких процессов, как испарение атомов в виде ионов и поверхностной диффузии, направленной к центру взаимодействия. Что касается поверхности Si (111), то для нее характерным является практически равенство скоростей испарения положительных и отрицательных

ионов. Таким образом, при отрицательном напряжении смещения на зонде электрическое поле переносит атомы с образца на зонд в виде положительных ионов. Этот процесс сопровождается обратным испарением атомов с зонда на образец в виде отрицательных ионов.

Однако перенос положительных и отрицательных ионов не является полностью сбалансированным. Образование островков на образце при отрицательном напряжении смещения на зонде, а также рост иглы на поверхности острия зонда при положительном смещении свидетельствуют о том, что баланс в переносе ионов в обоих случаях сдвинут в сторону электрода, имеющего положительную полярность. Другими словами, скорость переноса отрицательных ионов выше, чем положительных.

Другой результат испарения атомов образца состоит в создании разукомплектованной поверхностной структуры. В такой структуре оставшиеся атомы менее связаны между собой и поэтому более подвержены направленной диффузии под действием электрического поля СТМ. Поскольку острие зонда находится непосредственно над вершиной островка при условии, что туннельный ток поддерживается постоянным, то расстояние между зондом и областью поверхности образца вокруг островка увеличивается по мере роста последнего. При постоянном напряжении смещения это увеличение вызывает ослабление электрического поля вокруг островка, что в случае кремния приводит к уменьшению скорости его роста. При последовательной записи нескольких СТМ-изображений поверхности Si (111), полученной после образования островков, обнаружено, что расположение атомов в разукомплектованной поверхностной структуре на этих изображениях несколько различается. Это различие возникает из-за смещения поверхностных атомов и свидетельствует об их подвижности даже под действием сравнительно слабого поля (−2,0 В), используемого при записи изображений.

Испарение атомов полем само по себе не вызывает их движение вдоль поверхности, которое требуется для роста островка. Латеральное перемещение атомов может происходить в результате направленной поверхностной диффузии, вызванной наличием градиента электрического поля на поверхности образца. Диффузия под действием градиента электрического поля может происходить как на поверхности образца, так и на острие зонда. Наблюдение изменений в расположении атомов при записи СТМ-изображений показывает, что диффузия атомов на поверхности образца под действием электрического поля СТМ действительно имеет место. Однако пока нет данных по определению того, где диффузия происходит более

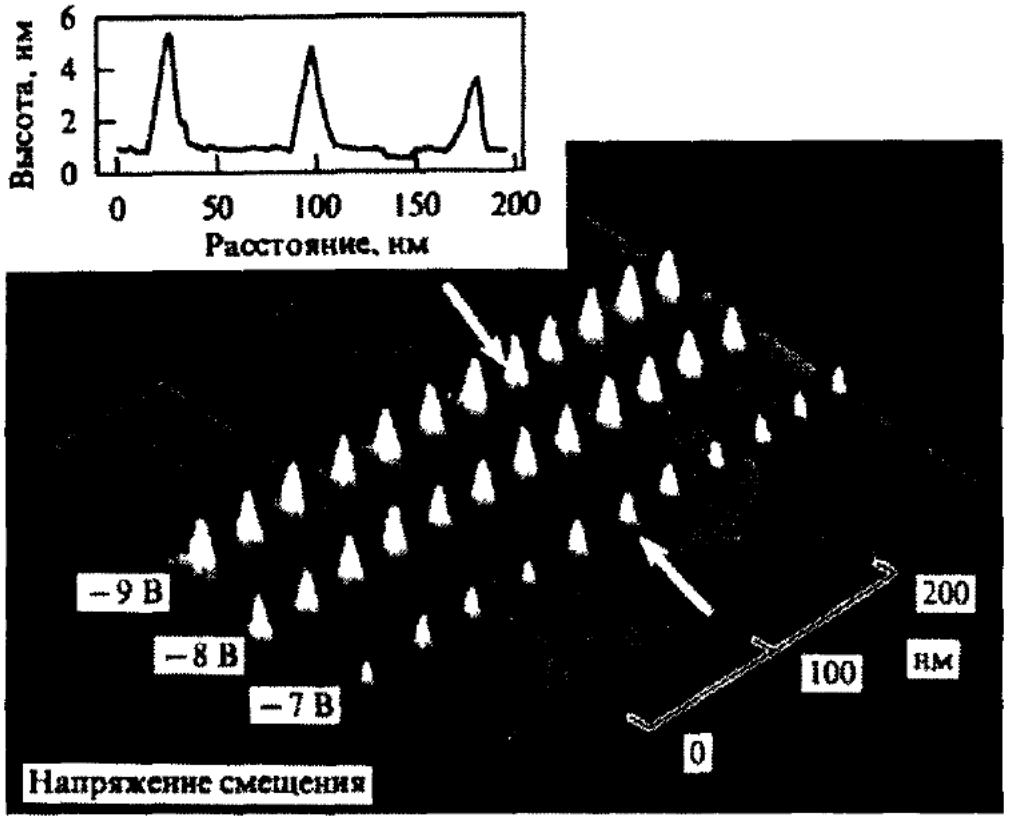


Рис. 4.31. Изображение островков германия на слое германия толщиной 2,9 бислоя, выращенного на подложке Si (111) при 450° С

эффективно — на поверхности острия зонда или образца. В используемой модели для количественного описания процесса образования островков предполагается, что диффузия происходит преимущественно на поверхности образца.

7.2. Формирование наноструктур германия

Особенности образования островков германия

Рост островков германия (Ge) с помощью зонда СТМ был исследован на двумерных слоях германия на поверхности Si (111). Образование островков германия происходит воспроизводимо при отрицательных напряжениях смещения зонда в диапазоне от −7 до −10 В. При одинаковой длительности взаимодействия между образцом и зондом размер островков был больше при больших напряжениях смещения, что иллюстрирует рис. 4.31. Три ряда островков были созданы с помощью зонда СТМ при одинаковом токе $I_1 = 0{,}3$ нА, но разных отрицательных напряжениях смещения зонда, показанных на рис. 4.31 для каждого ряда. Для создания каждого островка длительность взаимодействия между образцом и зондом составляла 7 с. Вставка показывает профиль поверхности между белыми стрелками. Островки Ge имеют геометрический фактор около 0,2. Эта

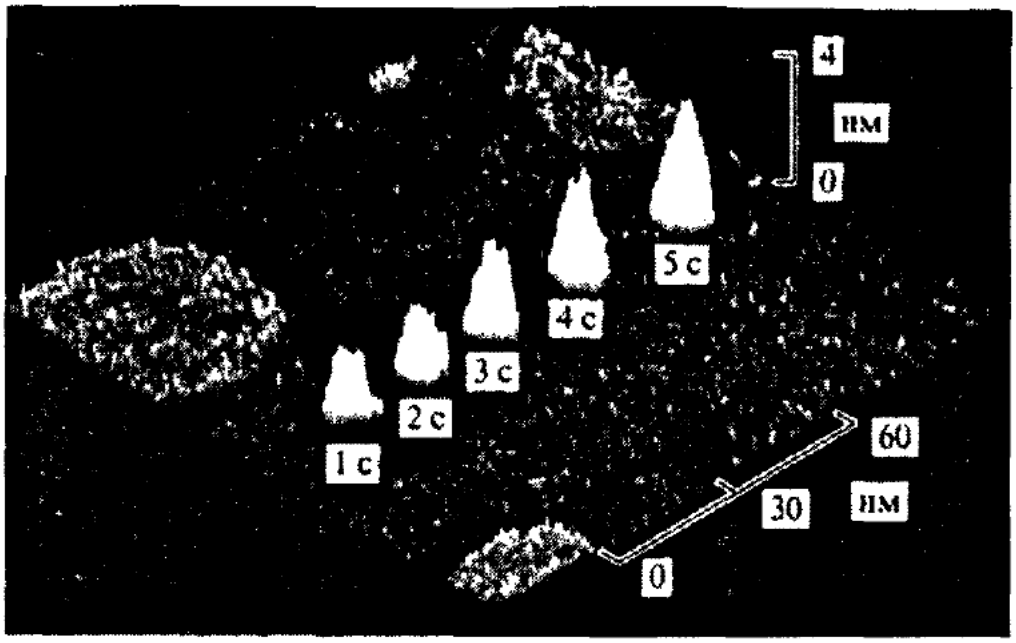


Рис. 4.32. Изображение островков германия на слое германия толщиной 2,3 бислоя, нанесенного на подложку Si (111) при 450° С

величина приблизительно в два раза выше, чем геометрический фактор трехмерных островков германия, образующихся при гетероэпитаксии германия на поверхности Si (111). Такое значительное различие показывает, что в обсуждаемых здесь экспериментах образование островков не является результатом релаксации напряженного эпитаксиального слоя германия на поверхности Si (111) под действием электрического поля СТМ. Это происходит, по-видимому, по такому же механизму, как у кремния, о чем свидетельствуют и другие экспериментальные данные.

Размер островков возрастает с увеличением длительности взаимодействия между образцом и зондом, что наглядно проиллюстрировано на рис. 4.32.

Островки вырастали до 15 нм в высоту, когда длительность взаимодействия увеличивалась до 10^3 с. Образование островков происходило за счет удаления большого количества атомов германия из поверхностного слоя на участке вокруг островка. Это означает, что, как и на поверхности кремния, перенос германия к островку происходит посредством перемещения одиночных атомов. Однако наблюдается и различие между германием и кремнием. Как известно, поверхности Ge (111) и Si (111) состоят из бислоя, т. е. двойного слоя атомов. У кремния атомы обоих подслоев поверхностного бислоя оказываются вовлеченными в процесс переноса, тогда как в случае германия в подобном процессе участвуют только атомы верхнего подслоя.

Линии германия

Исследования, принципиальные результаты которых отражены выше, показали, что при фиксированных величинах напряжения смещения и туннельного тока начальная стадия образования островков хорошо описывается моделью, согласно которой перемещение атомов электрическим полем СТМ в центральную область взаимодействия зонда и образца происходит с постоянной скоростью. В условиях непрерывного перемещения атомов движение зонда вдоль поверхности создает на образце линию, высота которой должна определяться скоростью движения острия вдоль поверхности, т. е. скоростью записи. Было обнаружено, что для каждого напряжения смещения в интервале от -7 до -10 В существует оптимальная скорость записи, при которой образующиеся линии были однородны по длине. В частности, такая скорость оказывается равной $0{,}9 \pm 0{,}1$ нм $\cdot$ с$^{-1}$ при напряжении смещения -9 В. При таких условиях средние значения высоты и ширины линии были около 2 и 5 нм соответственно. Это иллюстрирует рис. 4.33, на котором приведено изображение одного и того же участка линий германия на слое германия толщиной 2,5 бислоя, нанесенного на подложку Si (111) при 450° С.

Линии были образованы при $I_1 = 0{,}3$ нА, скорости записи 0,8 нм $\cdot$ с$^{-1}$, и $V = -9$ В. Изображения были получены до (а) и после (б) отжига образца в течение 10 мин при 550° С. Вставка в середине рисунка показывает изображение участка размером 356×356 нм, содержащего всю структуру с выращенными линиями после их отжига. Участок, приведенный на изображениях (а) и (б), обведен на вставке белыми линиями. При большей, чем указано выше, скорости записи скорость перемещения атомов была недостаточной для образования непрерывной линии, т. е. линии без разрывов, тогда как при меньшей скорости записи происходило образование бóльших перепадов высот вдоль линии.

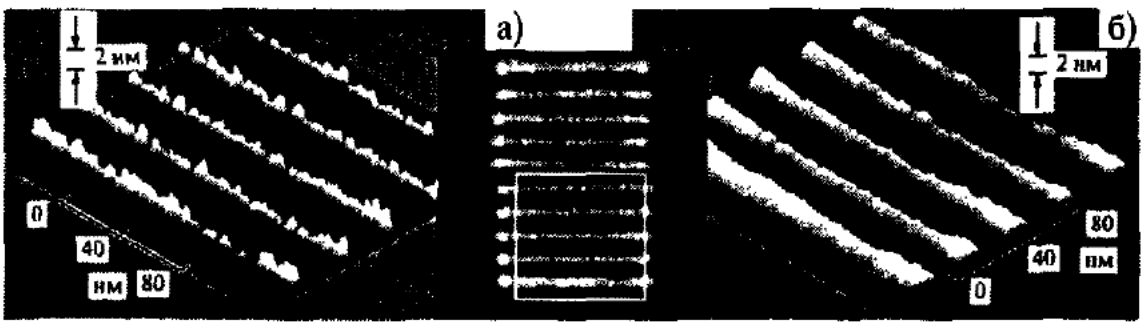


Рис. 4.33. Изображение одного и того же участка линий германия до (а) и после (б) отжига образца

В отличие от поведения островков кремния на поверхности кремния, которые растекались при отжиге образца, линии германия, наоборот, увеличивались в размере (см. рис. 4.33). Это различие связано с уменьшением толщины смачивающего слоя германия после образования трехмерных структур. Такое уменьшение обусловлено генерацией адатомов германия, диффузия которых обеспечивает рост трехмерных структур даже при отсутствии внешнего потока атомов германия на поверхность. Вставка на рис. 4.33 показывает, что участки линий, расположенные по периметру занятой ими области, увеличиваются в размере значительно больше, чем участки, расположенные в центральной части этой области. Вполне очевидно, что это явление происходит благодаря тому факту, что участки линий по периметру снабжаются адатомами с большей поверхности, чем участки линий в центральной части области линий. СТМ-изображения показывают, что отжиг приводит к латеральному росту линий, тогда как максимальная высота участков линий не изменяется. Таким образом, в результате отжига линии становились более однородными по высоте, но и более широкими.

Пересечение линий германия

На рис. 4.34 представлено СТМ-изображение, полученное от участка поверхности, содержащего пересекающиеся линии германия. Линии в направлении x были выращены первыми, т. е. до линий в направлении y. Имеют место два различия между этими линиями. Количество германия, собранного в линиях x, было значительно больше, чем в линиях y. Поскольку каждая линия создавалась в результате переноса атомов с окружающих участков поверхности за счет направленной поверхностной диффузии, индуцированной электрическим

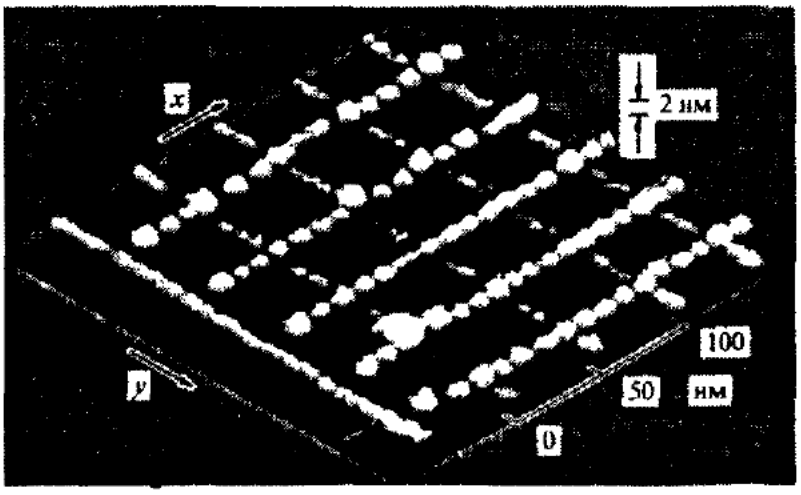


Рис. 4.34. Линии германия, созданные с помощью зонда СТМ на слое германия толщиной 2,5 слоя, осажденного на подложке Si (111) при 450° С

полем, то количество германия, перенесенного в линию, пропорционально размеру участка, с которого происходило перемещение атомов. Поэтому полученное различие между линиями x и y, по-видимому, отражает тот факт, что размер участков поверхности, которые снабжали (в обсуждаемых здесь экспериментах) атомами линии y, были ограничены созданными прежде линиями x.

Второе различие состоит в том, что линии y получались более однородными по длине, чем линии x. Это различие связано с формой острия зонда. Однородные линии и непрерывные пересечения линий обычно образуются, когда форма острия зонда является симметричной и острой. Однако когда острие зонда имеет довольно плоскую форму, создаваемые линии состоят из цепочки островков, причем некоторые соседние островки даже не соприкасаются друг с другом. Поэтому логично считать, что различие в однородности линий x и y на рис. 4.34 происходит от асимметрии формы острия зонда, при которой профиль острия зонда в плоскости, перпендикулярной линии x, был более острым, чем в плоскости, перпендикулярной линии y.

Приведенные выше результаты показывают, что существуют материалы, такие как германий, которые характеризуются довольно высокой скоростью переноса атомов с помощью зонда СТМ и позволяют создавать наноструктуры при комнатной температуре подложки. При создании канавок с помощью зонда СТМ на поверхностях кремния обратное осаждение кремния с острия зонда на образец можно видеть по появлению островков вдоль канавок. Однако создание наноструктур типа непрерывных линий, подобных линиям германия, на поверхности кремния не наблюдалось. Это происходит, по-видимому, потому, что скорость перемещения атомов на поверхности кремния приблизительно в пять раз меньше, чем на поверхности германия. Хотя скорость резко возрастает с увеличением напряжения смещения, использование слишком больших напряжений смещения, превышающих 10 В при постоянном туннельном токе, видится весьма проблематичным. Это связано одновременно с возрастанием процессов испарения и переиспарения атомов между зондом и образцом, которые могут приводить к изменению формы острия зонда, делая его плоским.

7.3. Влияние облучения внешним электронным пучком на взаимодействие образца и зонда СТМ

Возможности зонда СТМ оказались довольно ограниченными для модификации поверхностей широкозонных диэлектриков по срав-

нению с металлами и полупроводниками. Так при использовании описанной выше методики для окисленной поверхности кремния (как покрытой слоем германия, так и без покрытия) перемещение атомов образца в центральную область взаимодействия образца и зонда не происходит даже при таких больших напряжениях смещения, как −10 В. Вместо этого наблюдается перенос атомов с окисленной поверхности кремния на зонд. Этот процесс не является стабильным и хорошо воспроизводимым в зависимости от величины туннельного тока и напряжения. Можно только отметить, что процесс переноса происходит более эффективно при малых расстояниях между зондом и образцом, достигаемых при сравнительно больших туннельных токах (несколько наноампер) и небольших отрицательных напряжениях смещения (2–3 В), приложенных к зонду.

Удаление атомов из слоя германия на окисленной поверхности кремния

В отличие от чистых поверхностей кремния и германия, на окисленной поверхности кремния наблюдается сильное влияние облучения внешним электронным пучком на взаимодействие между зондом СТМ и образцом. Результат взаимодействия зависит от химического состава острия зонда. При использовании зонда СТМ с острием из кремния и при облучении области взаимодействия пучком электронов происходит эффективное и воспроизводимое удаление материала с поверхности образца и его перенос на острие зонда. Эффективность переноса зависит от интенсивности облучения, величины напряжения смещения и туннельного тока.

Ниже приведены результаты исследований этого явления для случая фиксированных условий облучения. Ток пучка электронов, сфокусированного до диаметра в несколько нанометров, задавался величиной 1 или 2 нА; при этом устанавливался режим развертки изображения отражательного электронного микроскопа (ОЭМ) с увеличением × 20 000 области взаимодействия зонда и образца.

На рис. 4.35, иллюстрирующем проведенные исследования, показаны линии, созданные в результате удаления германия из слоя островков германия при различных скоростях движения зонда вдоль поверхности, т. е. для разных скоростей записи. Глубина линии удаленного германия приблизительно соответствовала уровню поверхности окисла кремния. Эффективность оставалась достаточно высокой для полного удаления германия с поверхности окиси кремния даже при таких высоких скоростях записи, как 0,6 мкм · $с^{-1}$. Удаление германия с поверхности образца сопровождается ростом иг-

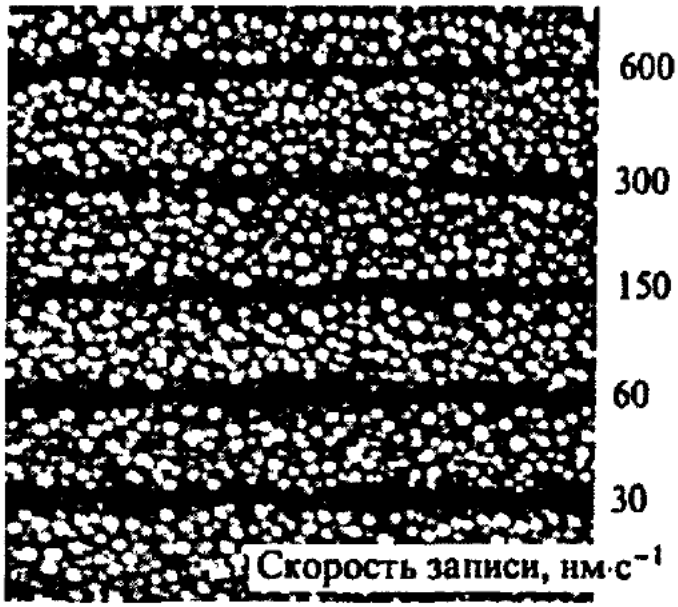


Рис. 4.35. Изображение участка поверхности после взаимодействия между образцом и зондом СТМ под облучением электронным пучком

лы на острие зонда СТМ. Условия появления иглы свидетельствуют о том, что она состоит из германия. Это также согласуется с тем фактом, что оценка количества германия, удаленного с поверхности, соответствует количеству германия, рассчитанному из размера выросшей иглы. После удаления островков германия с окисленной поверхности кремния дальнейшее взаимодействие образца и зонда СТМ приводит к удалению также и окиси кремния и, как следствие, — к образованию окон в окиси кремния.

Механизм переноса атомов с образца на зонд в условиях облучения внешним электронным пучком

Перенос материала с окисной поверхности кремния на зонд СТМ не является процессом, вызванный только электрическим полем, и отличается от такого процесса по нескольким аспектам. Несмотря на ослабление электрического поля диэлектрическим слоем окисла кремния, перенос кремния происходит при напряжениях смещения в 4 В, что ниже порога испарения атомов электрическим полем на чистых поверхностях германия и кремния. Другое отличие от процессов, индуцированных электрическим полем, состоит в направлении переноса атомов. Атомы испаряются с поверхности под действием электрического поля в виде положительных или отрицательных ионов. В случае чистых поверхностей германия и кремния перенос атомов между образцом и зондом происходит в том же направлении, что и поток туннелирующих электронов. Таким образом, поток отрицательных ионов доминирует над потоком положитель-

ных ионов. Это направление переноса противоположно направлению переноса атомов с окисленной поверхности кремния, где перенос происходит на зонд СТМ, находящийся под отрицательным потенциалом относительно образца. Кроме этих отличий следует отметить, что процессы, вызванные только электрическим полем, такие как испарение и направленная поверхностная диффузия, вовлекают атомы с широкой области (порядка 100 нм) вокруг центра взаимодействия образца и зонда СТМ, тогда как процесс удаления германия с окисленной поверхности кремния является локальным, происходящим на участке размером несколько нанометров.

Стабильный перенос атомов с образца на зонд СТМ происходит при выполнении двух условий, а именно: зонда с острием из кремния и вибрации зонда в направлении к поверхности образцов, вызванной облучением области взаимодействия внешним электронным пучком. При вибрации зонд приближается к поверхности образца на расстояние до нескольких ангстрем, при котором, согласно теоретическому анализу, происходит существенное снижение потенциального барьера между атомами для их переноса электрическим полем. Механизм такого переноса может быть охарактеризован как испарение электрическим полем с участием химического взаимодействия. Как теоретические, так и экспериментальные работы выделяют важность в этом процессе колебательного возбуждения связей атома с поверхностью под действием туннельного тока и напряжения. В этом случае перенос является локальным, так как в него вовлекаются только атомы образца, оказавшиеся на расстоянии в несколько ангстрем от атомов острия зонда. Этот механизм объясняет такие характеристики процесса, как достаточность сравнительно низких напряжений смещения, а также малый размер участка поверхности, подверженный удалению атомов.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что направление переноса атомов в зависимости от полярности приложенного напряжения при испарении электрическим полем с участием химического взаимодействия является противоположным по отношению к испарению электрическим полем без участия химического взаимодействия. Это свидетельствует о том, что с уменьшением расстояния между атомами образца и зонда происходит не только уменьшение потенциального барьера между ними, но и изменяется конфигурация этого барьера, что приводит к изменению направления переноса атомов.

До появления описанного здесь метода модификации поверхности с помощью зонда СТМ были известны способы создания на-

норазмерных окон кремния на поверхности окисленного кремния, основанные на термическом разложении окисла при высоких температурах (порядка 900° С). Термическое разложение очень тонких пленок окисла кремния происходит не однородно по поверхности, а посредством образования пор с плотностью от 10^9 до 10^{10} $см^{-2}$. Облучение пленки окисла пучком электронов при комнатной температуре образца приводит к снижению температуры последующего разложения до 720–750° С. Это снижение происходит за счет распада SiO_2 на SiO и кислород при облучении. Эффект облучения был использован для создания окон кремния на окисленной поверхности кремния. Для этого использовалось облучение электронным пучком, сфокусированным до диаметра в несколько нанометров и последующее термическое разложение окисла только на облученных участках поверхности. В качестве источника электронов для локального облучения может использоваться также и поток электронов, создаваемый полевой эмиссией с зонда СТМ. В этом случае образование окон кремния происходит в процессе облучения образца, нагретого до температуры 450–630° С. Напомним, что методика, описанная в данном параграфе учебника, не использует процессы термического разложения и позволяет создавать окна кремния на окисленной поверхности непосредственно зондом СТМ при комнатной температуре образца.

Заключение

Модификация поверхности с помощью зонда СТМ может осуществляться несколькими способами. В данном разделе рассмотрены основные положения метода непрерывного переноса атомов, возникающего при повышенных напряжениях смещения между зондом и образцом. Этот метод позволяет переносить материал с постоянной скоростью в центральную область взаимодействия зонда и образца и создавать в результате этого переноса трехмерные структуры, такие как островки и линии на поверхности образца. Перенос атомов осуществляется за счет направленной поверхностной диффузии, возникающей при наличии градиента электрического поля СТМ, и происходит в результате взаимодействия поля с эффективным дипольным моментом поверхностных атомов.

Результат взаимодействия зонда и образца зависит от химического состава острия зонда и от внешнего воздействия, такого, например, как облучение области взаимодействия внешним электронным пучком. При облучении наблюдается перенос атомов с поверхности образца на зонд СТМ посредством механизма испарения по-

лем с участием химического взаимодействия между атомами образца и острия зонда. Такой механизм осуществляется на расстоянии нескольких ангстрем между атомами. На образцах кремния с окисленной поверхностью другим важным условием для переноса атомов является использование острия из кремния и покрытие окисленной поверхности образца слоем германия. Перенос атомов германия из этого слоя осуществляется с высокой эффективностью, что приводит к покрытию зонда германием. Острие зонда, покрытое германием, в свою очередь становится эффективным для переноса атомов окисла кремния и атомов подложки кремния. В таких экспериментальных условиях окна кремния на окисленной поверхности кремния создаются непосредственно зондом при комнатной температуре образца.

Литература

1. *Плеханов В. Г.* Изотопическая инженерия // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 11. С. 1245–1252.
2. *Беляев В. В.* Физические методы измерения коэффициентов вязкости нематических жидких кристаллов // Там же. 2001. Т. 171. № 3. С. 267–298.
3. *Аристов В. Ю.* Поверхность β-Si (100): атомная структура и электронные свойства // Там же. 2001. Т. 171. № 8. С. 801–826.
4. *Жернов А. П., Инюшкин А. В.* Влияние композиции изотопов на фононные моды. Статические атомные смещения в кристаллах // Там же. 2001. Т. 171. № 8. С. 827–854.
5. *Жернов А. П., Инюшкин А. В.* Критические коэффициенты в кристаллах с изотопическим беспорядком // Там же. 2002. Т. 172. № 5. С. 573–599.
6. *Плеханов В. Г.* Изотопические эффекты в динамике решетки // Там же. 2003. Т. 173. № 7. С. 711–738.
7. *Челядинский А. Р., Комаров Ф. Ф.* Дефектно-примесная инженерия в имплантированном кремнии // Там же. 2003. Т. 173. № 8. С. 813–846.
8. *Романов В. П., Ульянов С. В.* Динамические свойства смектических пленок // Там же. 2003. Т. 173. № 9. С. 941–963.
9. *Комаров Ф. Ф.* Дефектообразование и трекообразование в твердых телах при облучении ионами сверхвысоких энергий // Там же. 2003. Т. 173. № 12. С. 1287–1318.
10. *Макаров Г. Н.* Спектроскопия одиночных молекул и кластеров внутри нанокапелек гелия. Микроскопическое проявление сверхтекучести ^{4}He // Там же. 2004. Т. 174. № 3. С. 235–257.
11. *Ванаг В. К.* Волны и динамические структуры в реакционно-диффузионных системах. Реакция Белоусова–Жаботинского в обращенной микроэмульсии // Там же. 2004. Т. 174. № 9. С. 991–1010.

12. *Каманина Н. В.* Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 4. С. 445–454.
13. *Долганов В. К.* Структурные и фазовые переходы в тонких жидкокристаллических пленках // Там же. 2005. Т. 175. № 7. С. 779–784.
14. *Палто С. П.* Электрооптика и фотоника жидких кристаллов // Там же. 2005. Т. 175. № 7. С. 784–790.
15. *Осадько И. С.* Флуктуирующая флуоресценция одиночных молекул и полупроводниковых нанокристаллов // Там же. 2006. Т. 176. № 1. С. 23–57.
16. *Макаров Г. Н.* Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью // Там же. 2006. Т. 176. № 2. С. 121–174.
17. *Шкляев А. А., Ичикава М.* Создание наноструктур германия и кремния с помощью зонда сканирующего туннельного микроскопа // Там же. 2006. Т. 176. № 9. С. 913–930.

Глава 5

Новые аналитические методы исследования конденсированного состояния

§ 1. Аналитические методы с использованием явления ядерного магнитного резонанса

Среди широкого комплекса современных методов исследования молекулярного строения вещества особое место занимают методы, основанные на использовании специфических свойств атомных ядер и их электронных оболочек, — методы магнитного резонанса и прежде всего методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Исключительная информативность этих методов и все возрастающая универсальность спектрометров магнитного резонанса делает их главенствующими в широком аспекте научных исследований. Действительно, очень часто информация, извлекаемая из спектров ЯМР, отличается от таковой, получаемой с помощью других методов исследования, как фотография какого-либо предмета отличается от его словесного описания. Это обстоятельство предопределило широкий и разнообразный круг задач, решаемых с помощью методов ЯМР. Многие из них поддаются однозначному решению, стоит только записать спектр ЯМР. Но даже для случаев, требующих кропотливого анализа экспериментальных результатов, затрачиваемые на это усилия, как правило, окупаются в полной мере. Конечно, есть немало задач, для решения которых применение ЯМР оказывается не столь эффективным. Но это как раз тот случай, когда вряд ли стоит сожалеть о невозможности объять необъятное.

В принципиальном плане основным преимуществом ЯМР является возможность конструирования ядерного спин-гамильтониана практически без каких-либо ограничений, что позволяет ставить и решать самые разнообразные задачи, в том числе с учетом специальных исследований. Современные спектрометры ЯМР обладают высокой разрешающей способностью (намного превышающей, например, таковую в оптической спектроскопии). Это дает возможность изучать взаимодействия, характеризующиеся малыми значениями энергии (менее одного герца). В арсенале ЯМР имеется ши-

рокий набор импульсных радиочастотных последовательностей, которые обеспечивают высокий уровень совершенства манипуляций с резонансными ЯМР-сигналами. Все это позволяет использовать методы, основанные на явлении ЯМР, для решения широкого круга задач аналитического характера.

1.1. ЯМР-анализ смесей с помощью комбинированных методов и компьютерных программ

С момента начала использования явления ЯМР в аналитических целях (начало 50-х гг. XX в.) в течение многих лет их применение основывалось, главным образом, на детектировании спектров индивидуальных тщательно очищенных веществ (вновь синтезированных или выделенных из природного сырья). Перекрывание индивидуальных спектров ЯМР в смеси веществ очень часто делает невозможным прямое отнесение линий к тем или иным компонентам смеси. Обычным путем решения этой проблемы является разделение смеси на компоненты и регистрация спектров индивидуальных соединений. Имеется немало задач исследовательского и прикладного характера, решение которых требует анализа именно смесей. В частности, сюда относятся исследования в области метаболизма, токсикологии и фармакологии. Анализ смесей методом ЯМР требует иных подходов, нежели расшифровка спектров индивидуальных соединений. Каждый компонент смеси дает свой собственный спектр ЯМР, который, перекрываясь со спектрами других веществ, формирует спектр смеси. Спектры смесей могут содержать до нескольких тысяч ЯМР-сигналов. Немецкая фирма «Брукер», сделавшая очень многое для развития экспериментальной базы ЯМР, предложила два подхода к анализу непосредственно смесей с использованием явления магнитного резонанса:

1) комбинация методов высокоэффективной жидкостной хроматографии, ЯМР и масс-спектрометрии;
2) сочетание специальных компьютерных программ и спектральных баз данных.

Анализ смеси с помощью комбинации методов

Первый способ — это комбинация методов высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и ЯМР (ЖХ–ЯМР) и дополнительно масс-спектрометрии (ЖХ–ЯМР–МС). Для этого разработаны специальные соединяющие устройства и проточные датчики для регистрации и анализа микроколичеств веществ. Остановка потока

и твердофазная экстракция приводят к увеличению чувствительности почти на два порядка. В свою очередь это позволяет воспользоваться информативными и высокочувствительными методами современной многомерной спектроскопии ЯМР, основанными на использовании эффекта переноса поляризации спинов резонирующих ядер, в частности методиками INEPT (Intensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) и DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer).

Дальнейшее повышение информативности спектральной ЯМР-информации в предложенном фирмой «Брукер» методике анализа смесей достигается за счет использования высокопольных магнитов и криодатчиков. Речь идет, прежде всего, о повышении резонансной частоты (ν) ЯМР-спектрометра и, соответственно, напряженности (H) магнитного поля. Эти величины, в соответствии с теорией ЯМР, связаны соотношением $\nu = \gamma H$ (γ – гиромагнитное отношение для данного ядра). Расстояние между мультиплетами увеличивается пропорционально напряженности магнитного поля, в то время как константы спин-спинового взаимодействия не зависят от него. Поэтому высокие поля позволяют не только увеличить разрешение, но и упростить спектры. Такие магнитные поля могут создаваться только сверхпроводящими магнитами, и прогресс в этой области напрямую связан с разработкой новых сверхпроводящих материалов и совершенствовании технологии их производства. Начиная с напряженности поля 18,790 Т, что соответствует значению $\nu = 800$ МГц для протона (ядра атома водорода), катушки магнита изготовляются из Nb—Sn—Ta-содержащей многожильной проволоки и работают в устойчивом режиме при температуре жидкого гелия 2 К. Для таких сильных полей большую проблему составляет подавление рассеянных магнитных полей, вследствие чего расположение магнитоспектрометров в обычных зданиях становится весьма затруднительным или даже невозможным.

В настоящее время доступны самоэкранированные магниты вплоть до 800 МГц с уменьшением рассеянных полей более чем в 2 раза. Технология суперэкранирования разработана фирмой «Брукер».

Для экспериментов комбинированным методом ЖХ-ЯМР используются проточные датчики малого диаметра или микродатчики (диаметр 1 мм), рассчитанные на минимальное количество вещества. Криодатчики, в которых приемно-передающие катушки и предусилитель находятся при гелиевой температуре, обеспечивают четырехкратное увеличение чувствительности. Для измерений при нормальных условиях и экспериментов с варьированием температуры

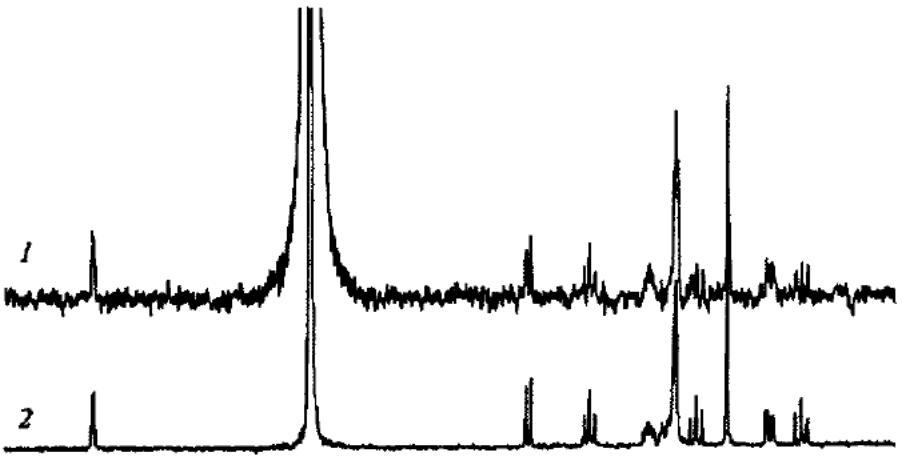


Рис. 5.1. Спектры ЯМР ^{1}H сахарозы

криодатчики дополняются специальной криоплатформой. С высокопольными магнитами и криодатчиками становятся доступными измерения нано- и даже пикограммовых количеств вещества. Это иллюстрирует рис. 5.1, на котором приведены два спектра ЯМР ^{1}H сахарозы (ν = 600 МГц). Спектр 1 получен от образца, содержащего 12,4 мг вещества, на стандартном ЯМР-спектрометре; в этих условиях для получения приведенного спектра потребовалось 3072 накопления, на что было затрачено примерно 3 часа. Спектр 2 записан от образца в 5,13 мкг за одно прохождение с использованием криодатчика. Даже беглое сопоставление этих спектров позволяет заключить, что второй спектр (который получен за одно прохождение!) оказывается более качественным. Из этого факта, в частности, следует, что в условиях накопления (многократного прохождения) количество вещества в образце может быть существенно уменьшено.

Прямой анализ смеси с использованием баз данных и распознавания образов

Для определения состава и относительной концентрации веществ в смеси спектры индивидуальных компонентов необходимо идентифицировать. Этого можно добиться с помощью баз данных и известных спектров для индивидуальных соединений с использованием комбинаторного принципа, согласно которому молекулы рассматриваются как комбинации различных структур. Таким образом можно «собирать» структуры соединений, входящих в исследуемую смесь, из различных подсистем (характерных атомов или групп атомов: гетероатомов, бензольного кольца, метильной или метиленовой группы и т. д.), ориентируясь на спектры исследуемой смеси и спектральную информацию, находящуюся в базе данных и относящуюся к конкретным индивидуальным соединениям.

1.2. Возможности ядерного магнитного резонанса в исследовании ископаемых углей

Бурное развитие спектроскопии ядерного магнитного резонанса твердого тела во второй половине прошлого столетия позволило широко использовать ее в различных областях науки и техники. В частности, применение ЯМР-спектроскопии к исследованию угольного вещества позволило бороться с геодинамическими явлениями (ГДЯ), происходящими на угольных пластах. Выделение метана в угольных шахтах почти всех основных бассейнов мира неоднократно являлось причиной подземных взрывов метано-воздушной смеси, приводящих к групповому травматизму шахтеров. Наибольшее число погибших зафиксировано в Японии в 1942 г. Там при взрыве метана погибло 1549 человек. В США в 1974 г. погибло 439 человек, в Германии в 1980 г. – 459 человек, в России в 1997 г. – 67 человек, на Украине в 2000 г. – 80 человек. Внезапные выбросы угля и газа превратились в последние десятилетия в фактор, сопоставимый с постоянным стихийным бедствием, уносящим жизни людей и причиняющим огромный экономический ущерб. Один из самых больших выбросов произошел в Донецком бассейне на шахте «Ю. Гагарин». Мгновенно было разрушено и выброшено в лаву 14 500 т угля, при этом выделилось 900 000 $м^3$ метана. По неполным данным, в XX в. в шахтах мира погибло около 100 000 шахтеров.

Использование методов ЯМР дает возможность исследовать взаимосвязь угольного вещества с водой и метаном. Созданы модели, позволяющие предсказывать возникновение выбросов и объяснять формирование выбросоопасной ситуации как процесс молекулярной перестройки угольной структуры. Это, в свою очередь, позволяет разрабатывать способы безопасного извлечения угля и метана из недр земли для их последующего использования.

В данном параграфе проиллюстрированы возможности ЯМР в изучении физических процессов в ископаемых углях. Заинтересованный читатель сможет найти достаточно полную информацию по данному вопросу в обзорной публикации А. Д. Алексеева, Е. В. Ульянова, Т. А. Василенко «Возможности ЯМР в исследовании физических процессов в ископаемых углях».

Структура угольного вещества

Уголь – сложное природное многокомпонентное образование с широким спектром химического состава и физических свойств. Его молекулярная структура создавалась в течение длительного воздействия на растительные остатки биологических и химических

факторов в условиях высоких температур и давлений. Угли классифицируются по маркам в зависимости от степени их метаморфизма. Метаморфизмом углей (или процессом углефикации) принято называть глубокое изменение молекулярного состава и свойств ископаемых углей в недрах земной коры. В процессе метаморфизма содержание углерода в каменных углях изменяется от 78 до 98 %. Условно структура угля делится на кристаллическую часть, состоящую из ароматических углеводородных и углеродных групп (кристаллитов), и алифатическую часть (цепочное соединение углеводородных групп). Существует более 50 моделей строения углей.

С конца 80-х гг. годов прошлого века преобладает взгляд на угольное вещество как на сложную полимерную систему. Структура угля представляет собой многообразие типов макромолекул. Простейшая полимерная молекула (последовательность большого числа атомных групп, соединенных в цепочку ковалентными связями) содержит десятки тысяч звеньев. Цепи могут состоять из звеньев разных типов – гетерополимеры и сополимеры. Кроме того, встречаются разветвленные макромолекулы. Они возникают при пространственном сшивании друг с другом большого количества цепных макромолекул. Присутствие гетероатомов и гигантское число способов их возможного расположения в полимерной цепочке существенно усложняет структуру макромолекул угля. Предполагается, что органическая масса углей представляет собой набор молекул различных химических составов, соединенных между собой множественными связями, основные среди которых – электронно-донорно-акцепторные (ЭДА) взаимодействия. ЭДА-взаимодействия в органической массе угля создаются неравновесностью распределения электронной плотности в макромолекулах. Это обусловлено наличием в углях разнообразных функциональных групп с участием гетероатомов (O, N, S) и атомов углерода с различными гибридизациями валентных электронов. Отдельные структурные единицы обладают различными наборами участков, проявляющих электронно-донорные и электронно-акцепторные свойства. Характер этих участков зависит от химического строения групп, их окружения, от степени ароматичности макромолекул и конденсированности ароматических структур. Одни и те же функциональные группы могут быть как донорами, так и акцепторами электронов. Это ведет к образованию большого числа ЭДА-связей в угле.

ЯМР-исследования позволяют более точно разделить близкие по химическому составу угли, так как даже при одинаковых геологических возрастах, близких петрографических и элементных со-

ставах угли могут различаться по содержанию структурных групп. Ниже приведенный пример иллюстрирует аналитические возможности современных методов ЯМР в изучении ископаемых углей.

^{13}C-*ЯМР-спектры углей Донецкого бассейна*

А. Д. Алексеевым с соавторами в 1987–1989 гг. были опубликованы первые результаты исследований спектров ^{13}C-ЯМР ископаемых углей Донецкого бассейна разной степени метаморфизма до и после выброса. Спектры образцов углей в твердой фазе записывались на спектрометре СХР-200 фирмы «Брукер» (Германия). Измерения проводились при комнатной температуре. Рабочая частота — 200 МГц. Использовалась стандартная методика кросс-поляризации с вращением образца под магическим углом. Ротор грибовидного типа выполнен из дейтерированной пластмассы. Частота вращения ротора — 3,5 кГц. Число накоплений — 512. Время сканирования — 1 с.

Исследовались угли четырех марок: Ж (С = 84,8 %), К (С = 88,5 %), Т (С = 89,7), А (С = 92,2 %). Спектры состоят из четырех максимумов. По значению химических сдвигов (δ, м. д.) с использованием спектров модельных соединений установлено наличие в исследуемых образцах конкретных функциональных групп. Наибольший по интенсивности сигнал соответствует значению δ = 126 м. д. и обусловлен гетероароматическими и ароматическими углеводородами. Поглощение с δ = 72 м. д. относится к углероду, связанному с гетероатомами (кислород, азот, сера) мостиковыми связями. Сигналы с δ = 18 и 20 м. д. обусловлены наличием в углях атомов углерода метильной группы. Появление в спектре углей марки Ж сигнала с δ = 30 м. д. связано с увеличением числа атомов углерода метильных групп и метиленовых мостиковых групп, связанных с атомами азота и галоидов. Сигнал в области 176–200 м. д. обусловлен наличием в угле карбонильных групп альдегидов и амидных групп.

На рис. 5.2 приведен спектр ^{13}C-ЯМР метанонасыщенного угля марки Т. Кроме четырех максимумов от органической составляющей угля в нем присутствует сигнал от сорбированного метана, химический сдвиг сигнала которого меняется от −4,2 (марка Д) до −9,3 м. д. (марка А). Химический сдвиг сигнала свободного метана равен −11,5 м. д. Для первого молекулярного слоя химический сдвиг колеблется от −7 до +5 м. д.

При исследовании угольных образцов, взятых из спокойных областей пластов (целиков) и из выбросов (произошедших на тех же пластах), получены существенные отличия. В спектрах выброшенных углей произошло уменьшение интенсивности линии с δ = 127 м. д., что

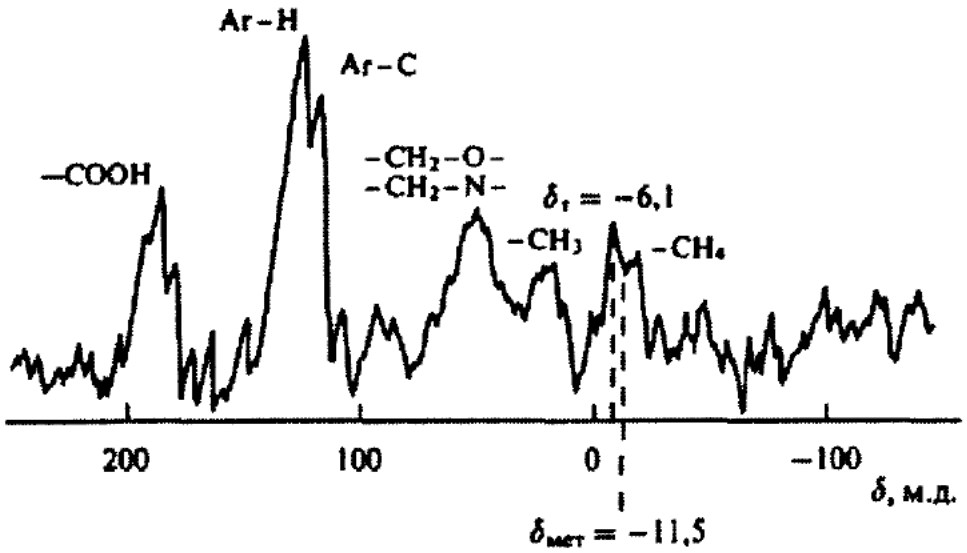


Рис. 5.2. Спектр ^{13}C-ЯМР метанонасыщенного угля марки Т

свидетельствует об отрыве легких углеводородов, связанных с ароматической частью угольного вещества. Значительное уменьшение интенсивности максимумов с $\delta = 20$ и 73 м. д. указывает на уменьшение числа алифатических цепей, что вызвано разрушением в процессе выбросов многих связей. Природный уголь обладает основными свойствами полимеров. Например, деформации в полимерах приводят к перестройке их молекулярной структуры, что сопровождается образованием газообразных веществ. На основании аналогии в разрушении полимеров и угля был сделан вывод, что разрушение угольной структуры во время выбросов сопровождается образованием метана. Этим объясняется факт выделения во время выбросов огромного количества метана, превышающего эффективную метаноносность пласта.

Заключение

До исследований, выполненных с применением различных методов ЯМР, в таких сложных ситуациях, как классификация пластов по типу ГДЯ (выбросоопасных, опасных по обрушению), предотвращение внезапных выбросов угля и газа, борьба с взрывами метановоздушных смесей, использовались эмпирические закономерности, разработанные практиками-горняками. Методы ЯМР позволили установить ряд ранее не известных физических явлений, использование которых повысило точность и надежность прогноза метановой опасности в шахтах, а также дало возможность предсказывать выбросы и вовремя проводить противовыбросные мероприятия.

§ 2. Инфракрасная техника для наблюдения структуры водных поверхностей

Инфракрасное (ИК) излучение в диапазонах волн 3–5 и 8–12 мкм слабо поглощается и рассеивается в воздухе. В результате удается регистрировать пространственно-временное распределение температуры в различных объектах как физической, так и биологической природы. В данном параграфе проиллюстрированы возможности современной тепловизионной техники на примере описания наблюдений структур, возникающих на поверхности воды в диапазоне физиологических температур от 20 до 40° С.

Современная тепловизионная техника

Еще сравнительно недавно (20–30 лет назад) тепловизионная техника использовалась главным образом для военных целей. Сегодня она стала информационной технологией с обширной областью применения. В третьем поколении тепловизоров отсутствуют оптико-механические развертки изображения, поэтому они имеют большое быстродействие, сравнительно малые массу, габариты и энергопотребление. Кроме того, они отличаются бесшумной работой при высоком отношении сигнал/помеха. Современным тепловизорам свойственны хорошее качество изображения и возможность связи с компьютерами, что позволяет производить цифровую обработку изображения в реальном масштабе времени.

Наиболее распространенные матричные инфракрасные камеры с температурной чувствительностью до 0,02° С, временным разрешением 100–200 кадров в секунду и пространственным разрешением $(3–5) \cdot 10^{-5}$ м основаны на матричной регистрации сигналов. Размер матрицы составляет 320 × 240 пикселей, что уже позволяет по-новому взглянуть на процессы, связанные как с теплопродукцией, так и с подвижностью веществ, возникающих под действием локальных температурных градиентов, а также с информационными процессами обнаружения объектов, излучающих тепло, их распознаванием и классификацией. Инфракрасные излучения возникают как результат колебаний не электронов, а атомов внутри молекул, поэтому в ряде случаев удается реализовать на основе таких измерений дистанционную ИК-спектроскопию с идентификацией молекул.

Около 20 фирм в США, Франции, Швеции, Японии, Китае и России выпускают тепловизоры третьего поколения. Лучшие образцы уже достигают температурного разрешения 0,01° С, пространственного разрешения 640 × 512 пикселей и временного разрешения

до 8000 кадров в секунду. В ближайшее время ожидается появление на рынке камер с матрицей до 960 × 1280 пикселей и амплитудным разрешением до 0,001° С с теми же временными параметрами. Современные тепловизоры имеют термоэлектрическое охлаждение, и им не нужны специальные хладоагенты. Плоские матрицы из ИК-фотоприемников могут быть выполнены на основе многих материалов: халькогенидов свинца, соединения кадмий-ртуть-теллур, антимонида индия, силицида платины, примесных кремния и германия, многослойных структур с квантовыми ямами на базе детекторов QWIP (Quantum Well Infrared Photodetector).

Тепловидение – это не только измерение температурного рельефа поверхности объекта. Ключевая часть термина «тепловидение» есть «видение». Тепловидение – это информационный процесс, позволяющий обозреть объект целиком, выделить на нем и внутри него источники тепла, их существенные признаки, распознать и классифицировать их.

В обсуждаемых в данном разделе экспериментах использовались термовизионные системы (тепловизоры) с матрицей из антимонида индия, работающие в диапазоне длин волн 3–5 мкм с температурной чувствительностью не хуже 0,02° С при скорости регистрации 150 кадров в секунду и в диапазоне длин волн 8–12 мкм с чувствительностью 0,04° С, пространственным разрешением 320 × 240 элементов на кадр, что с учетом оптики позволяет регистрировать события с абсолютным пространственным разрешением до 30 мкм. Уменьшая количество кадров, путем накопления сигнала можно повысить температурную чувствительность тепловизора до 0,01–0,005° С (температурная чувствительность увеличивается пропорционально $t^{1/2}$, где t – время накопления сигнала). Рисунки 5.3–5.5 демонстрируют возможности тепловизоров третьего поколения. На рис. 5.3 показана кирпичная кладка стены, которая благодаря тепловизору выявляется даже через слой штукатурки толщиной 3 см.

На рис. 5.4 приведен один из примеров медицинской диагностики – фиксацию расширения вен в области голени ноги: (а) – термопортрет ног больного; (б), (в) – нормированные гистограммы распределения температур соответственно на голени левой и правой ноги. По оси абсцисс отложена температура в градусах Цельсия, по оси ординат – нормированные значения гистограммы в частях от общей площади гистограммы, принятой за единицу.

На рис. 5.5 представлен пример, демонстрирующий пространственную разрешающую возможность техники. На этом рисунке температурное разрешение 20 мК, пространственное разрешение

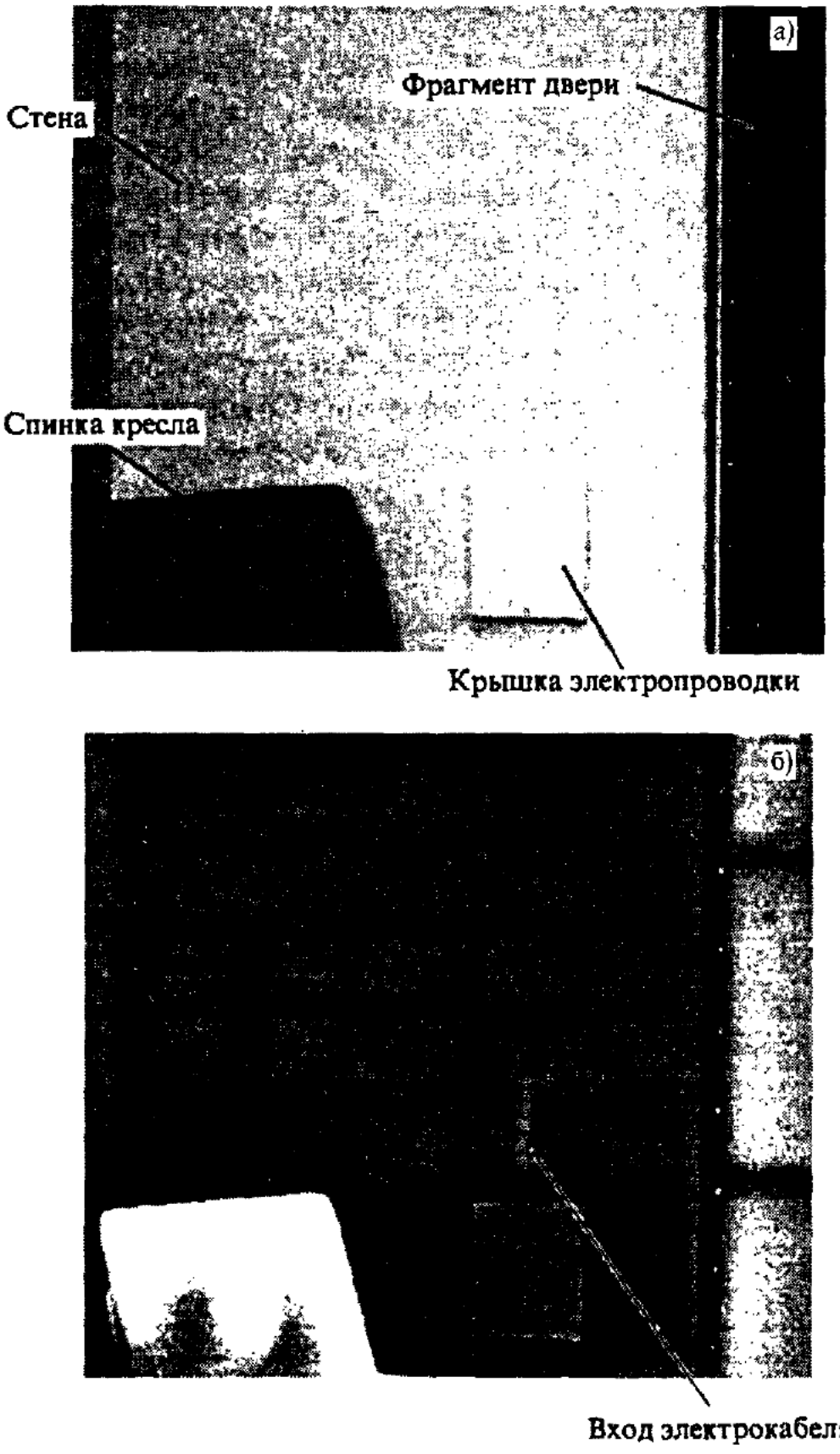


Рис. 5.3. Обнаружение кладки стены через слой штукатурки; (а) – изображение стены в видимом свете, (б) – изображение стены в тепловизоре

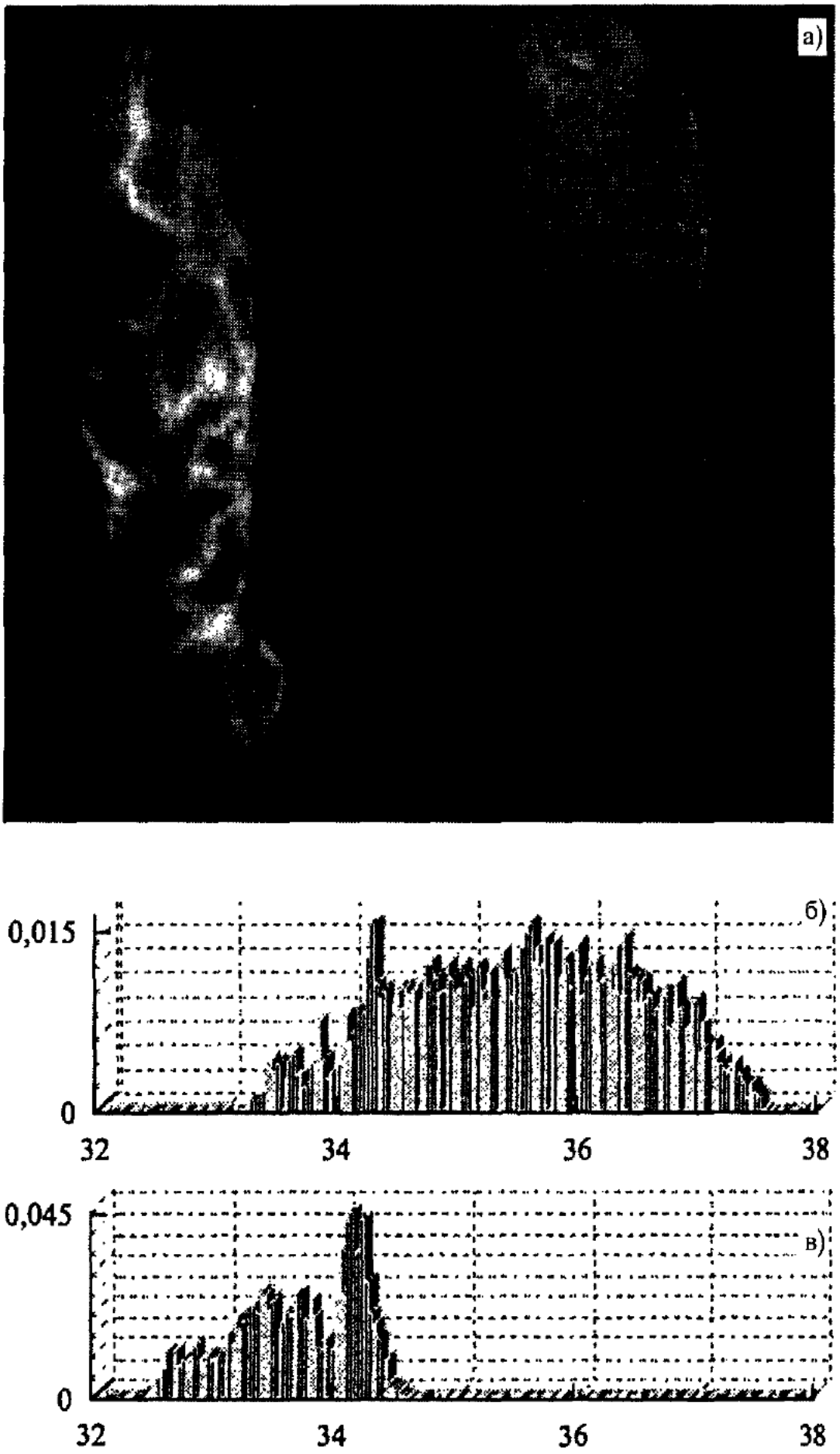


Рис. 5.4. Пример диагностики с помощью термографии расширения вен в области голени левой ноги

до 30 мкм. Рис. 5.5 а — термопортрет пальцев руки с потовыми каналами (темные точки); рис. 5.5 б — температурный профиль по линиям 1 и 2, показанным на рис. 5.5 а; по оси абсцисс отложено расстояние d по линиям 1 и 2 в пикселях (рх); масштаб — 1 мм = 8 рх.

Ячеистые макроструктуры, возникающие при конвекции воды

До сравнительно недавнего времени наиболее распространенным способом визуализации таких структур являлся теневой метод, который основан на температурной зависимости коэффициента преломления света. Холодные нисходящие потоки фокусируют свет и в проекции на экран выглядят светлыми, а теплые восходящие течения, рассеивающие свет, выглядят темными. Однако теневой метод имеет сравнительно низкую разрешающую способность. Для визуализации применялись также специальные добавки (пудры или красители), доплеровский эффект на основе лазерного облучения образца и оптическая интерференция. Тепловидение позволяет не только наблюдать неразличимые глазом структуры воды, но и регистрировать динамику их изменения.

Здесь уместно отступление для пояснения механизма образования ячеистых структур в воде. Для оценки влияния того или иного параметра на структуры воды (равно, как и в других жидкостях) обычно используют совокупность безразмерных показателей (числа Рэлея, Прандтля, Марангони и др.). Число Рэлея (Ra) определяет конвекционную неустойчивость, вызываемую изменением плотности жидкости по глубине при изменении температуры. Величина этого числа зависит от внешних условий (интенсивности нагрева) и пропорциональна разности температур ΔT между слоями жидкости.

Число Прандтля (Pr) — это отношение кинематической вязкости (ν) жидкости к ее температуропроводности (χ). Физический смысл чисел Прандтля можно пояснить следующим примером. Период колебания поверхности слоя жидкости по порядку величины совпадает со временем диффузии тепла h^2/χ, где h — вертикальный размер, т. е. толщина слоя жидкости. Одновременно имеет место и низкочастотная конвекционная неустойчивость, приводящая к перестройке структуры в целом, с периодом h^2/ν. Для жидкостей с разной температуропроводностью и вязкостью эти величины будут различаться. Например, вязкость воды на несколько порядков меньше, чем масел (кинематическая вязкость воды $\nu_в = 1$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$, а, например, силиконового масла $\nu = 9000$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$), поэтому запуск низкочастотных конвекционных процессов в воде требует меньших

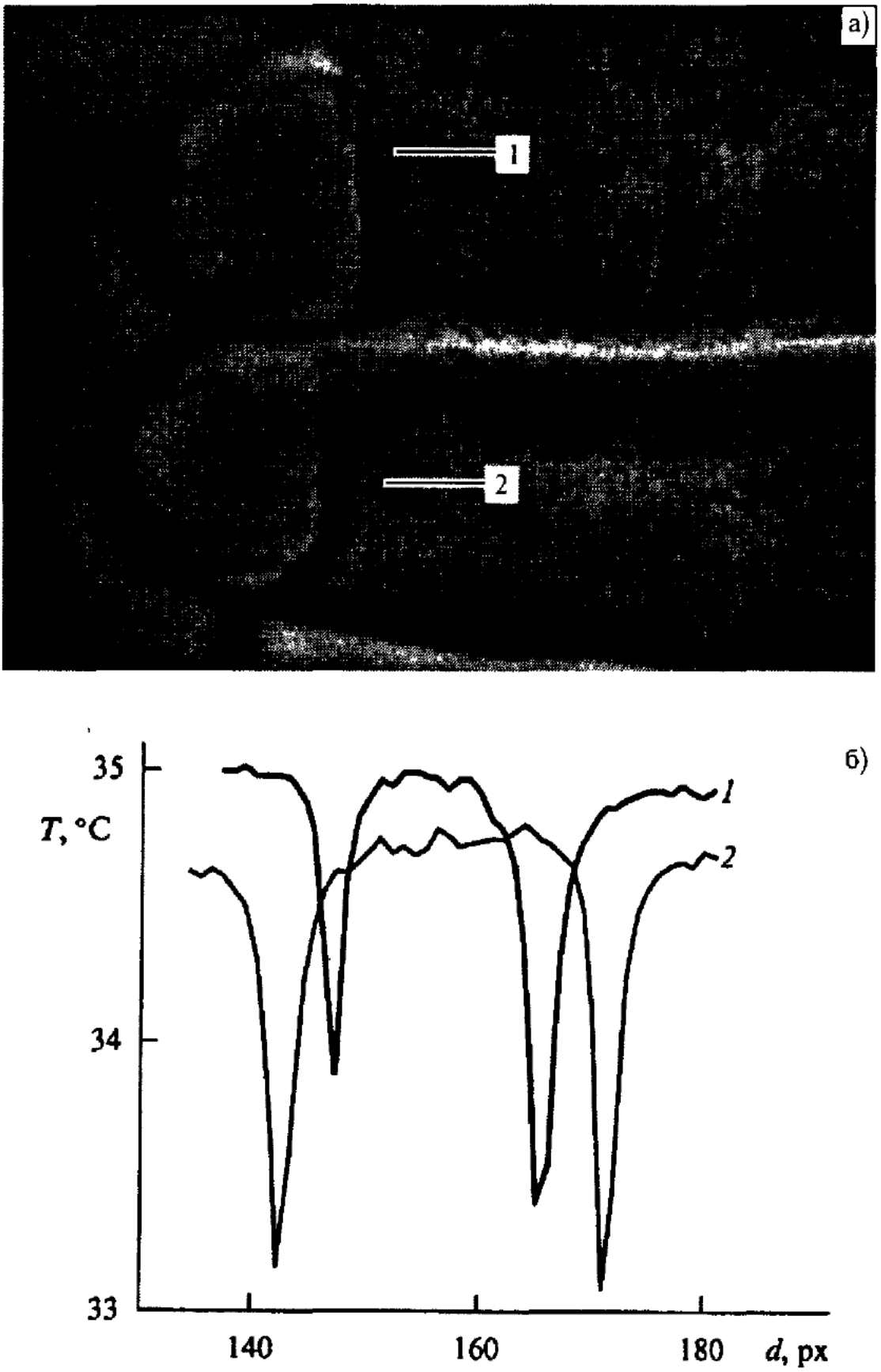


Рис. 5.5. Термографическая визуализация открытых каналов потовых желез на поверхности руки

температурных перепадов от слоя к слою, чем в масле. Кроме того, вязкость масел сильно зависит от температуры. Так для воды число Прандтля изменяется в диапазоне температур от 0 до 100° С приблизительно в 8 раз (Pr = 13,5 при $T = 0°$ С, при $T = 100°$ С Pr = 1,75), а в трансформаторном масле в этом же диапазоне температур Pr изменяется от 43,9 до 866, т. е. почти в 20 раз. Для жидких металлов $Pr \ll 1$, причем его зависимость от температуры слабая (например, для щелочного металла натрия при изменении температуры от 100 до 700° С число Pr изменяется от 0,0115 до 0,0039, т. е. всего в три раза). Таким образом, число Прандтля характеризует параметры самой жидкости.

Если число Прандтля не слишком мало, то при переходе через порог устойчивости в жидкости возникает тепловая конвекция в виде стационарного течения. Если число Рэлея превышает критическое значение, то могут появиться две или более продольные и поперечные моды. Первые соответствуют конвекции вдоль оси сосуда, вторые — поперечным колебаниям на поверхности в плоскости, перпендикулярной оси. В результате на поверхности воды появляется изрезанная структура.

На рис. 5.6 показана диаграмма режимов конвекции как функция чисел Рэлея и Прандтля, в которой суммированы полученные рядом авторов экспериментальные данные. Ниже линии I ($Ra = Ra_c$) располагается область устойчивого состояния жидкости, а выше — область стационарной валиковой конвекции. Кривая II — это порог, выше которого поперечно-валиковая неустойчивость переходит в двухмодовую конвекцию. Расщепление кривой III на две связано с тем, что форма структур начинает сильно зависеть от предыстории (случайно возникающих неоднородностей). Неоднородности могут порождать колебания отдельных объемов жидкости (кривая IIIа). Если неоднородности попытаться убрать, то стационарная картина будет возникать при больших значениях Ra (ветвь IIIб). Кривая IV соответствует появлению высших гармоник в спектре колебаний при изменении теплового потока. Над кривой V находится область полностью турбулентной конвекции. Здесь необходимо отметить, что в любой жидкости, в том числе и в воде, набор конвективных структур оказывается богаче представленного на диаграммах рис. 5.6.

Точную диаграмму всех образующихся в жидкостях структур построить невозможно. Их разнообразие зависит не только от переходов между различными видами конвекции, но и от формы и глубины резервуара, материала его стенок (смачиваемые или не смачиваемые жидкости), начальных условий возникновения конвекции и т. д.

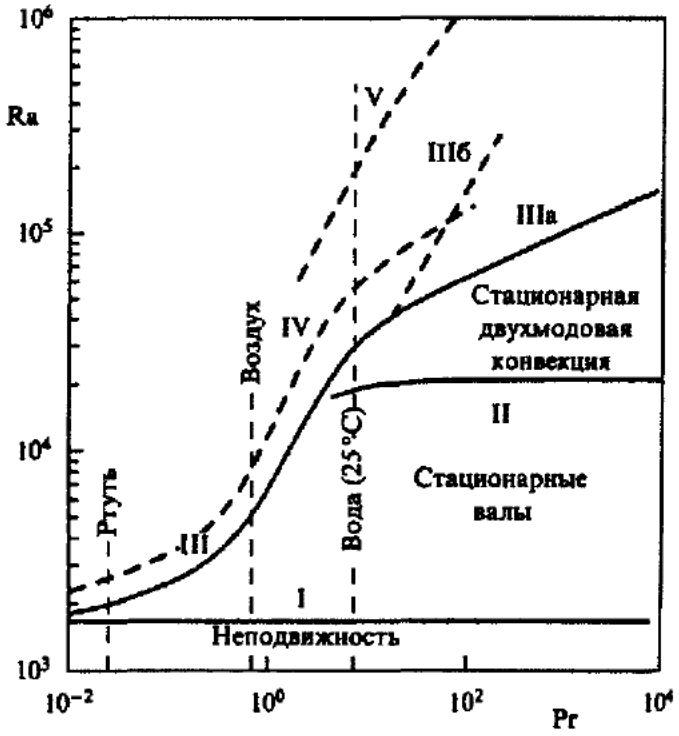


Рис. 5.6. Диаграмма режимов конвекции — по осям числа Рэлея и Прандтля

При испарении воды с поверхности движущаяся сила вертикальной конвекции в основном сосредоточена в средних слоях воды, где температура максимальна. Однако запускающий движение механизм связан с поверхностью жидкости и определяется понижением ее температуры, возникающим в результате испарения воды. Температура поверхности за счет испарения жидкости всегда ниже, чем температура внутренних слоев. Необходимо отметить, что наличие вертикального температурного градиента — это необходимое, но не достаточное условие крупномасштабной конвекции. Существенную роль играет величина этого градиента. Чтобы появилась подъемная сила Архимеда и началось вертикальное движение, необходимо выполнение следующего условия: температурные изменения на поверхности не должны успевать диссипировать за счет температуропроводности, не вызвав вертикального перемещения жидкости. Этот факт, по-видимому, был известен Рэлею. Таким образом, возникают два характеристических времени: $\tau_п$ — время перемешивания и $\tau_р$ — время тепловой релаксации. Первое обратно пропорционально коэффициенту изобарического теплового расширения, а второе — обратно пропорционально температуропроводности (теплопроводности) жидкости. Условие движения — $\tau_р > \tau_п$.

Процесс образования макроструктур в воде при ее конвекции является наглядной иллюстрацией механизма самоорганизации при переходе «хаос ↔ порядок», происходящей при появлении темпера-

турных градиентов. При этом молекулы воды под действием тепловых градиентов вместо случайного движения начинают демонстрировать коллективное направленное движение, приводящее к появлению ячеек Бенара. В ставшей классической работе Бенара, опубликованной в 1900 г., наблюдались ячейки (позднее названные его именем), которые возникали в подогреваемом снизу жидком жире кашалота. Реакция Белоусова–Жаботинского и ячейки Бенара – классические примеры проявлении самоорганизации открытых систем.

Хотя ячеистая структура поддерживается за счет вертикальных перемещений жидкости, она возникает не только за счет конвекции Рэлея. В этом процессе «тонкий слой» является ключевым понятием. На это впервые обратил внимание Марангони, который установил, что при окрашивании достаточно горячей поверхности в слое жидкой краски возникают ячейки. Эти ячейки не перестают появляться, если окрашиваемый лист поставить вертикально, при этом конвекция (силы Архимеда) отсутствует. Ячейки возникают на вертикальных листах за счет термокапиллярного эффекта, связанного с изменением поверхностного натяжения жидкости, при выполнении условия, согласно которому $Ma > 1$, где Ma – число Марангони, определяемое выражением

$$Ma = \frac{\Delta\sigma}{\rho\nu\chi} r. \tag{5.1}$$

В этом выражении $\Delta\sigma$ – изменение коэффициента поверхностного натяжения вдоль поверхности жидкости, r – радиус ячейки, возникающей на поверхности, ρ – плотность, ν – кинематический коэффициент вязкости, χ – коэффициент температуропроводности.

Таким образом, для образования ячеистой структуры необходимо одновременное выполнение двух условий. Во-первых, наличие градиента, т. е. двух разделенных в пространстве областей – нагретой и холодной, что обеспечивает движение жидкости вверх-вниз и задает вектор его направления. Во-вторых, необходимы взаимодействия между модами, возникающими в процессе движения. В результате конкуренции «выживает» и стабилизируется одна пространственно-временна́я мода, которая проявляется в виде устойчивой ячеистой структуры.

Спиральные макроструктуры, возникающие при конвекции воды

Наряду с ячейками при конвекции Рэлея–Бенара в жидкостях при определенных условиях можно наблюдать возникновение спиральных или круговых структур, впервые обнаруженных в 1994 г.

Несколькими годами позже Г. Р. Иваницкий с коллегами с помощью тепловидения 0обнаружил такие структуры при исследовании остывания воды в прямоугольном пластмассовом резервуаре площадью 35×24 см и глубиной 2,5 см. Если в такой неподвижный сосуд налить воду, нагретую до $T = 36{,}6$–40° С, то в ней появляется спиральная структура. Две наблюдаемые спирали закручены в противоположные стороны. В данном случае появление такой структуры определяется конвекцией Рэлея–Бенара. Эти структуры возникают при атмосферном давлении в диапазоне температур от 36,6 до 34,8° С при $Pr < 6{,}5$ и при температуре в комнате 21,5° С. Наличие указанных структур можно наблюдать в течение 3 минут. На рис. 5.7 показана фильмограмма этого процесса, заснятая в ИК-диапазоне (8–12 мкм). В левом нижнем углу каждого кадра указано время в секундах, в правом нижнем углу — температура воды в градусах Цельсия. На первый взгляд может показаться, что изначальная картина,

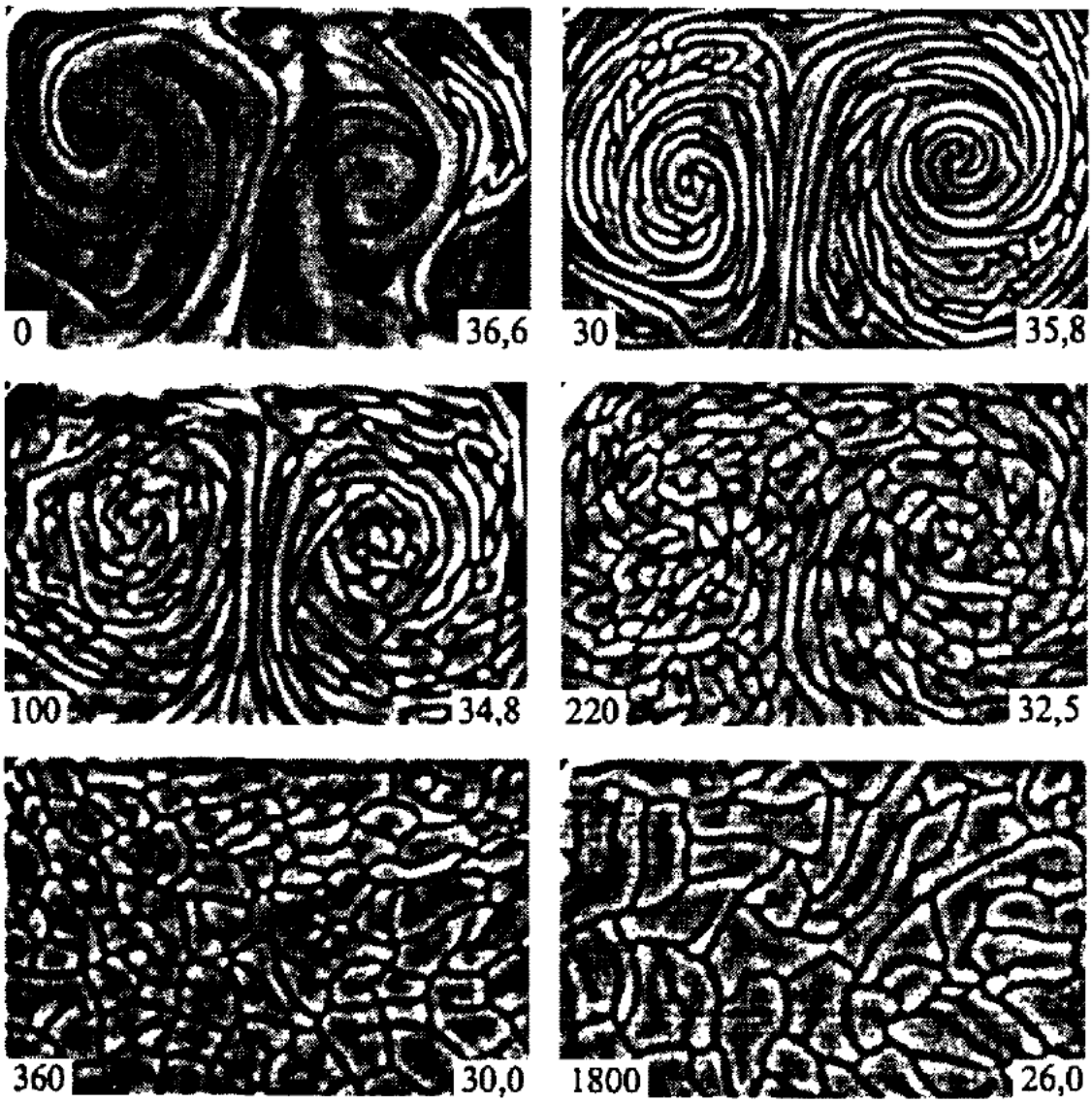


Рис. 5.7. Фильмотека структур, наблюдаемых при остывании воды

приведенная на рис. 5.7, связана с искусственно созданным потоком жидкости, направленном от одного края резервуара к другому. В действительности образование спиральной структуры является следствием конвекционных потоков.

По мере остывания воды спиральные структуры постепенно распадаются на отдельные ячейки, и, когда в течение 9 минут температура воды понижается до 29° С, структура воды становится ячеистой без спиральных образований. Дальнейшее изменение этих ячеистых структур происходит медленно. Даже если вода в среднем имела температуру, равную температуре окружающей среды, то за счет испарения с поверхности резервуара существует температурный градиент в ее объеме, поэтому конвекция сохраняется, что и обусловливает поддержание ячеистой структуры. Эта структура исчезает только в том случае, если испарение прекращается, например, когда резервуар закрывают крышкой.

Подвижность перфтордекалиновой капли на поверхности воды

Известно, что, наблюдая за движением капель различных жидкостей по поверхности воды, можно исследовать как физико-химические свойства самой воды, так и веществ, образующих капли. Здесь речь пойдет о поведении капель перфтордекалина. Интерес биофизиков к перфторуглеродным соединениям связан с большой способностью последних растворять газы; поэтому они находят широкое применение при создании различных медицинских препаратов (газотранспортные кровезаменители, мембраномодифицирующие агенты, раневые покрытия и т. д.).

Перфтордекалин — соединение не полярное, по структуре похоже на нафталин, но все атомы водорода в нем замещены фтором ($C_{10}F_{18}$). Для этого соединения, которое относится к группе жидких перфторуглеродов, как и для всех других перфторуглеродов, характерна химическая инертность и нерастворимость в воде. Молекулы перфторуглеродов по поверхностному заряду практически нейтральны. В результате межмолекулярные электрические взаимодействия в жидких перфторуглеродах ничтожно малы. По сути перфторуглеродные жидкости по своим свойствам похожи на газ. Этим и объясняется их крайне низкое поверхностное натяжение — меньше 20 дин $\cdot$ см$^{-1}$ (поверхностное натяжение воды — порядка 70 дин $\cdot$ см$^{-1}$) и высокая газорастворяющая способность (объемная растворимость O_2 — до 50 об. %, CO_2 — до 200 об. %).

В 2002 г. была опубликована работа Г. Р. Иваницкого с соавторами, в которой сообщалось, что в трехкомпонентной системе «капля

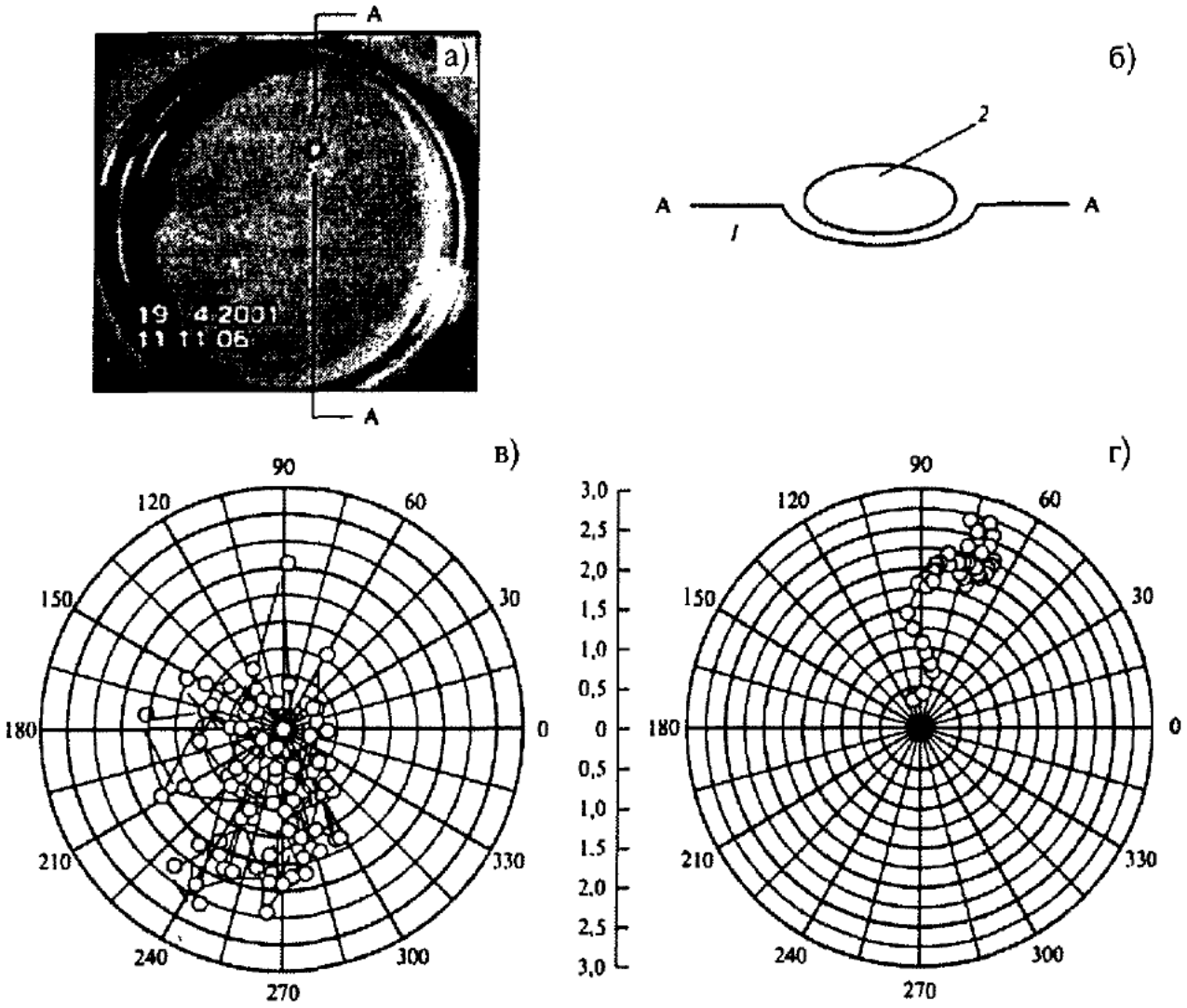


Рис. 5.8. Движение капли перфтордекалина по поверхности воды; 1 — вода, 2 — перфтордекалиновая капля

перфтордекалина — поверхность воды — воздух» возникает самопроизвольная подвижность капли. Авторами упомянутой работы был проведен следующий эксперимент. Чашка Петри диаметром 9 см заполнялась дистиллированной водой приблизительно на 5 мм при температуре около 24° С. На поверхность воды помещалась капля перфтордекалина объемом 2 мкл (рис. 5.8 а). Перфтордекалин тяжелее воды почти в 2 раза, но тем не менее капля не тонет, а остается на поверхности воды. Удерживанию капли на поверхности воды способствует гидрофобность поверхности капли. Растворимость перфтордекалина в воде очень мала (3×10^{-6} об. %). Другой причиной, способствующей удержанию капли, является высокое поверхностное натяжение воды. Сила, поддерживающая каплю, создается изгибом поверхности воды под тяжестью лежащей на ней капли. Схематический вид капли на поверхности воды показан на рис. 5.8 б.

При наблюдении за поведением капли перфтордекалина были обнаружены два режима ее движения: во-первых, самопроизвольное сравнительно быстрое стохастическое движение по поверхности воды, на первый взгляд похожее на броуновское движение, во-вторых, медленный дрейф без выраженных изломов траектории. Траектории движения капли в быстром и медленном режимах показаны на рис. 5.8 в, г. При быстром движении прямолинейный пробег от 1 до 4 см чередуется со случайными изменениями направления движения, скорость движения капли при этом составляет 0,75–1 мм $\cdot$ с$^{-1}$. В случае движения капли в медленном режиме скорость не превышает 0,1 мм $\cdot$ с$^{-1}$, т. е. на порядок меньше (рис. 5.8 г). Капля перфторуглерода объемом 2 мкл имеет массу 4 мг, т. е. является слишком тяжелым объектом, чтобы ее подвижность можно было объяснить случайными ударами молекул воды (как обычно объясняют броуновское движение).

Проведенные эксперименты позволили установить, что движение капли провоцируется ударами о нее пузырьков воздуха, растворенного в воде. Если дистиллированную воду налить в чашку Петри и дать воде в открытой чашке отстояться в течение суток, то содержание воздуха в ней уменьшится и вода придет в равновесие по газовому балансу с окружающей средой. В этом случае в ней будет растворено менее 2 об. % газов воздуха (при $T = 24^\circ$ С). Если на поверхность такой воды поместить каплю перфтордекалина, то капля будет или медленно дрейфовать, или оставаться практически неподвижной. Если же каплю поместить на поверхность только что налитой в чашку Петри воды, которая всосала воздух в процессе струйной заливки, то капля начинает активно двигаться.

Поверхностное натяжение воды в 3–4 раза выше, чем жидких перфторуглеродов. Эти особые свойства перфторуглеродов определяют характер их взаимодействий как с водой, так и с микропузырьками воздуха, выходящего из воды.

«Бильярдная модель», которую часто используют для объяснения механизмов броуновского движения, в данном случае не применима. Взаимодействие микропузырьков газа, растворенных в воде, с перфторуглеродной каплей – это не передача энергии при столкновении упругих шаров, а процесс взаимодействия на границе двух жидкостей с различными поверхностными натяжениями и растворимостями газов. Каждый микропузырек, выходящий из воды и контактирующий с перфторуглеродной каплей, обладает кинетической энергией, но весьма незначительной. Проведенные расчеты показали, что кинетическая энергия микропузырька воздуха размером

0,5 мм имеет порядок 10^{-11} эрг. Этой энергии недостаточно, чтобы заставить двигаться перфторуглеродную каплю массой 4 мг. Главным источником энергии является не кинетическя энергия удара, а энергия, связанная с разрушением микропузырька при его взаимодействии с каплей. Микропузырек при контакте с каплей разрушается; воздух, находящийся в нем, переходит в перфторуглеродную каплю. Этот процесс и является основным источником энергии. Выделяемая при этом энергия для микропузырька размером 0,5 мм составляет порядка 1 эрг. Таким образом, подвижность капли в основном определяется процессом разрушения микропузырьков.

При наблюдении за движением капли с помощью тепловизора выявляется еще одна особенность. Движущаяся капля оставляет за собой след разогретой воды. Образование светлого следа наблюдается только в случае быстрого движения капли (рис. 5.9), т. е. когда вода насыщена газом. Если газ отсутствует и капля перфтордекалина не двигается, то на поверхности воды наблюдается только темное пятно, практически неподвижное пятно холодной капли. Формирование теплового шлейфа за каплей обусловлено тем, что температура по высоте капли различна: верхняя часть капли из-за испарения перфтордекалина более холодная по сравнению с нижней частью капли, взаимодействующей с пузырьками воздуха. Часть перфтордекалиновой капли при разогреве переходит на поверхность воды,

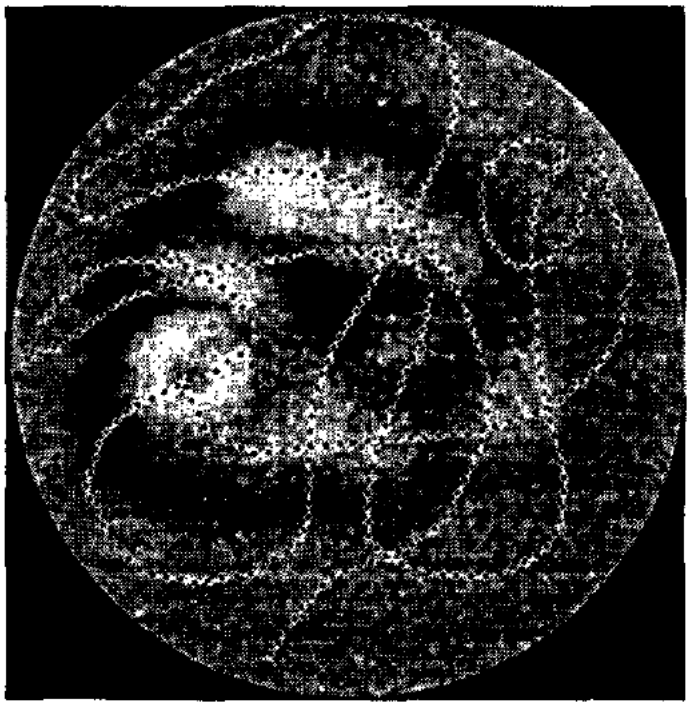


Рис. 5.9. Траектория движения и тепловые пятна, сформированные в воде при движении перфтордекалиновой капли, наблюдаемые в ИК-диапазоне 8–12 мкм

покрывая ее молекулярной перфтордекалиновой пленкой, препятствующей испарению. При этом поверхностная температура воды в области расположения капли повышается. Благодаря сравнительно низкой теплопроводности воды тепловой след сохраняется некоторое время, создавая тем самым тепловой рельеф на поверхности воды, который, в свою очередь, ограничивает стохастическое движение капли. Таким образом, подобная система является самоорганизующейся. Капля в процессе взаимодействия с водой сама ограничивает число степеней свободы своего движения.

Заключение

В настоящее время для контроля чистоты воды используются десятки различных методов (химических, биохимических и биологических). Если говорить о практических приложениях тепловидения при наблюдении конвективных структур воды, то результаты дальнейшего их исследования могут найти приложение к задачам экспресс-контроля качества и состояния воды в бассейнах. Поверхностное натяжение воды на границе «вода — воздух» изменяется при внесении в воду различных добавок (поверхностноактивных соединений, органических соединений, солей и кислот). Все эти добавки специфически изменяют структуру ячеек Рэлея–Бенара. Возможно поэтому, что описанная выше ИК-регистрация структур в воде позволит создать экспресс-методы контроля загрязненности воды, так как образующиеся структуры связаны не только с формой сосудов и материалов их стенок, но и с составом включений, содержащихся в воде. Здесь уместно напомнить, что 2003 г. по инициативе ООН был объявлен годом питьевой воды и контроля ее качества.

Что касается тепловидения в целом, то оно имеет все основания стать одной из главных информационных технологий с обширной областью применения. В биологии — это исследование теплопродукции живых организмов и отдельных органов в зависимости от суточных и сезонных циклов. В медицине — диагностика сосудистых, воспалительных и опухолевых заболеваний, наблюдение за эффективностью лечения, экспресс-контроль при карантинных мероприятиях. Тепловизионная техника позволяет вести противопожарный мониторинг лесных массивов и торфяников, следить за состоянием вулканов, наблюдать с воздуха за смещением зон мерзлоты, степей и пустынь, миграцией животных. В технике тепловизоры позволяют контролировать работу машин и механизмов, сетей, транспортирующих энергию, теплоизоляцию зданий и сооружений.

2.1. Нелинейная акустическая диагностика

Нелинейные упругие свойства конденсированных сред и нелинейные волны в них интенсивно изучаются уже более пятидесяти последних лет в рамках направления «нелинейная акустика». На фоне общей указанной тематики активно ведутся исследования неоднородных систем (газожидкостных сред, гранулированных и флюидонасыщенных пористых сред, геологических структур, гелей, композитов), а также твердых тел с дефектами и неоднородностями мезоскопического (надмолекулярного) масштаба. Особенности таких сред связаны с их необычно большими нелинейностями. В структурно-неоднородных средах часто удается наблюдать сильно выраженные нелинейные явления при умеренных значениях интенсивности звука, что открывает возможности для развития высокочувствительных методов нелинейной диагностики, а также других приложений.

В физике твердого тела отклонения от линейно-упругого поведения принято связывать с проявлением слабого ангармонизма межатомного потенциала. Для описания нелинейности такого происхождения обычно достаточно к линейному слагаемому в законе Гука добавить квадратичные и кубические по компонентам тензора деформации слагаемые. В случае продольной деформации учет нелинейности может быть сведен к использованию выражения вида

$$\sigma = E\left(\varepsilon + \gamma^{(2)}\varepsilon^2 + \gamma^{(3)}\varepsilon^3 + \ldots\right), \qquad (5.2)$$

где σ – упругое напряжение, ε – деформация, E – модуль упругости.

Характерные величины безразмерных квадратичного и кубического коэффициентов нелинейности $\gamma^{(2)}$ и $\gamma^{(3)}$ для однородных аморфных материалов и монокристаллов обычно лежат в диапазоне нескольких единиц, а характерные величины деформаций, как правило, весьма малы (например, $\varepsilon < 10^{-5}$ даже при интенсивных акустических нагрузках и $\varepsilon < 10^{-3}$ при «обычных» механических). Таким образом, нелинейные поправки по сравнению с линейным слагаемым обычно очень малы, хотя именно их наличием обусловлены многие известные явления. Среди них – тепловое расширение тел, отклонения от закона Дюлонга и Пти при высоких температурах, затухание звука в результате взаимодействия когерентных фононов с тепловым шумом (механизм Ландау–Румера). Оценки величин коэффициентов нелинейности по таким явлениям достаточно хорошо согласуются с представлениями о форме межатомного потенциала и его слабой ангармоничности. Вместе с тем для основанных на той форме потенциала теоретических оценок напряжений, соответствующих порогу разрушения, еще в 20-е гг. прошлого века

было обнаружено сильное (на 2–4 порядка) расхождение с данными экспериментов. Изучение причин такого расхождения привело к пониманию важности роли микроструктурных дефектов и внесло существенный вклад в формирование самостоятельного направления исследований — физики дислокаций.

Такую крайнюю форму нелинейного поведения материала, как разрушение, при всей его чрезвычайно высокой чувствительности к наличию дефектов микроструктуры, естественно, невозможно использовать в диагностических целях. Оказывается, однако, что даже в акустическом диапазоне амплитуд (на несколько порядков ниже деформаций, вызывающих разрушение) наличие микродефектов уже может ярко проявляться в модификации нелинейных свойств среды. Так, в 1970-х гг. были получены первые экспериментальные свидетельства того, что в процессе накопления усталостных повреждений изменение микроструктуры металла может проявляться в многократном росте уровня его акустической нелинейности, что приводит, например, к значительному увеличению амплитуды высших гармоник акустической волны. Позднее было установлено, что в отличие от проявлений «классической» степенóй упругой нелинейности при этом часто имеет место качественная модификация нелинейных эффектов. В частности, может изменяться характер амплитудных зависимостей, появляются нелинейно-диссипативные свойства, гистерезис. Данные такого рода накоплены для очень широкого класса сред: металлов с усталостными или термическими повреждениями структуры, горных пород, многих искусственных материалов (в том числе композитных) с трещиноподобными дефектами и расслоениями или межзеренными контактами, нанокристаллических металлов, зернистых сред.

С точки зрения возможного диагностического исследования нелинейных акустических эффектов особенно важен тот факт, что высокая «структурная чувствительность» акустической нелинейности (как ее уровня, так и качественного характера) часто наблюдается уже на самой начальной стадии повреждения материала при еще почти неизменных величинах линейных упругих модулей. На этой стадии традиционные линейные методы, основанные, например, на наблюдении изменчивости скоростей упругих волн (или эквивалентных им изменений собственных частот исследуемого образца) еще не могут дать определенного результата.

Причины нелинейности акустических свойств конденсированных сред

Ввиду многообразия типов микроструктурных неоднородностей-дефектов и обширности класса сред, демонстрирующих аномальную

(и количественно, и качественно) акустическую нелинейность, сами механизмы ее происхождения также чрезвычайно разнообразны. Поэтому конкретные физические модели нелинейных свойств должны быть достаточно индивидуальными и, следовательно, иметь предсказательную силу в относительно узких областях. С другой стороны, альтернативное чисто феноменологическое описание макроскопической связи «напряжение — деформация», основанное на сравнении с экспериментом, хотя и обеспечивает бóльшую общность, но не дает возможности судить о связи нелинейных свойств среды с особенностями ее микроструктуры. Поэтому возникает потребность в моделях, которые, сохраняя предсказательную способность, обеспечивали бы разумный компромисс между отмеченными крайними случаями.

Анализ полученных многочисленных данных по микроструктурно-обусловленной акустической нелинейности позволил сформулировать следующее достаточно общее утверждение. Причиной сильного возрастания акустической нелинейности микронеоднородных сред в большинстве случаев является наличие в структуре среды компонент с резко контрастирующими линейными упругими свойствами. Причем размер мягких включений-дефектов мал по сравнению с длиной упругой волны, а также мала концентрация этих включений. Характерным примером таких контрастно-мягких дефектов являются, например, трещины, полностью закрытые сжимающим напряжением. Последнее создает в окружающем материале среднюю деформацию, примерно равную отношению величины раскрытия трещины d к ее диаметру L. Это означает, что трещина примерно в L/d раз мягче окружающего материала-матрицы. Типичные для трещин значения отношения L/d часто весьма малы, 10^{-3}–10^{-5}. Другим характерным примером являются межзеренные контакты, которые вследствие своей геометрии (малой площади касания) во много раз больше сжимаемы, чем материал в объеме зерен. Скопления дислокаций на границах зерен поликристаллов также значительно более податливы (прежде всего по отношению к тангенциальным нагрузкам), чем окружающие области, состоящие из более однородного материала.

Указанные выше особенности в целом ряде случаев поддаются описанию на основании модели, согласно которой на дефектах-включениях локализованы как нелинейность (наибольшее отклонение от закона Гука), так и повышенная диссипация. Однородную среду-матрицу, окружающую дефекты, при этом принято рассматривать

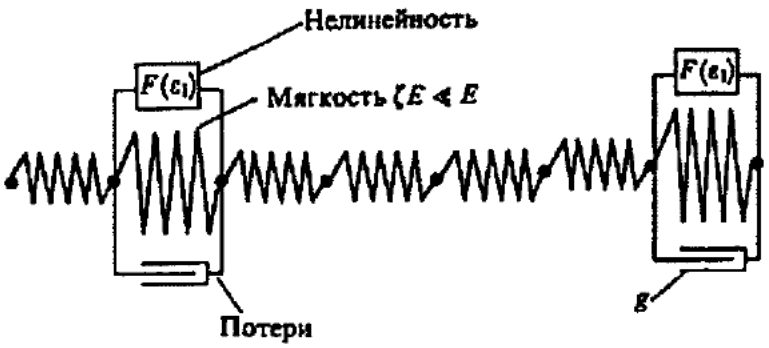


Рис. 5.10. Реологическая модель среды, содержащей контрастно-мягкие дефекты-включения, на которых локализованы нелинейность и диссипация

как линейно упругий материал, описываемый законом Гука. Такая модель микронеоднородной среды схематически показана на рис. 5.10.

Важнейшими параметрами дефектов в этой модели является их относительная (по сравнению с модулем упругости E среды-матрицы) податливость, характеризуемая малым параметром $\xi \ll 1$, а также концентрация n (линейная концентрация мягких включений в одномерном случае либо их объемная доля при обобщении модели на трехмерный случай). Размер дефекта считается много меньшим длины упругой волны, а сам дефект предполагается вязкоупругим и слабо линейным, если его деформацию (которую необходимо отличать от средней деформации среды) измерять в собственном масштабе времени Уравнение состояния, учитывающее такие свойства отдельных дефектов с параметром мягкости ξ, имеет вид

$$\sigma = \xi E\big[\varepsilon_1 + F(\varepsilon_1)\big] + g\frac{d\varepsilon_1}{dt}. \tag{5.3}$$

Коэффициент g характеризует эффективную вязкость дефектов, а функция $F(\varepsilon_1)$ описывает их нелинейность. Например, для квадратично-нелинейных дефектов $F(\varepsilon_1) = \gamma\varepsilon_1^2$, причем параметр γ, характеризующий нелинейность дефекта в масштабе его собственной (локальной) деформации ε_1, имеет «обычную» величину порядка нескольких единиц. В рамках такой модели микронеоднородной среды в приближении малой концентрации одинаковых мягких включений соотношение между упругим напряжением и средней (макроскопической) деформацией материала описывается выражением

$$\sigma(\varepsilon) \doteq E\varepsilon - En\Omega \int_{-\infty}^{t} \varepsilon(\tau) e^{-\xi\Omega(t-\tau)}\, d\tau +$$

$$+ nE\Omega\xi \int_{-\infty}^{t} e^{-\xi\Omega(t-\tau)} \cdot F\left\{\Omega \int \varepsilon(\tau')e^{-\xi\Omega(\tau-\tau')\,d\tau'}\right\} d\tau. \qquad (5.4)$$

В данном выражении использовано обозначение $\Omega = E/g$, так что $\xi\Omega$ имеет смысл релаксационной частоты дефекта, причем в случае различных дефектов это уравнение следует дополнить усредненным по их свойствам, т. е. по распределению $n(\xi, g)$. Первое слагаемое в правой части уравнения (5.4) обязано своим происхождением линейной среде-матрице, второе учитывает привносимые дефектами линейное уменьшение упругого модуля и диссипацию. Третье, нелинейное, слагаемое учитывает совместное влияние нелинейных и релаксационных свойств дефектов. Это слагаемое демонстрирует сущность механизма сильного возрастания уровня нелинейности среды за счет повышенных деформаций на контрастно-мягких включениях, что особенно хорошо видно а квазистатическом пределе.

В таком случае, например для степенно́й нелинейности дефектов $F(\varepsilon_1) = \gamma^{(i)}\varepsilon_1^i$ макроскопическая связь «напряжение – деформация» принимает следующую простую форму (справедливую при $0 \leqslant n \leqslant 1$):

$$\sigma = \varepsilon E_{eff}\left(1 + \varepsilon^{i-1}\gamma_{eff}^{(i)}\right), \qquad (5.5)$$

где

$$\frac{E_{eff}}{E} = \frac{1}{1-n+n/\xi}, \quad \frac{\gamma_{eff}^{(i)}}{\gamma^{(i)}} = \frac{1-n+n/\xi^i}{(1-n+n/\xi)^i}. \qquad (5.6)$$

Из соотношений (5.6) следует, что локальное повышение деформации на мягких дефектах (связанное с их показателем относительной мягкости $\xi \ll 1$) гораздо сильнее проявляется в возрастании нелинейных членов в уравнении состояния, нежели в уменьшении линейного модуля упругости. Для данного показателя мягкости дефектов ξ существует область значений их очень малых концентраций, т. е. $n < \xi \ll 1$, в которой линейный модуль остается практически неизменным, тогда как нелинейный параметр материала уже многократно возрастает (рис. 5.11). Именно в этой области малых концентраций, где чувствительность линейных методов еще недостаточна для получения определенного результата, и представляет основной интерес использование нелинейных эффектов с целью раннего обнаружения «слабых мест» в материале (в первую очередь областей зарождения трещин). Уместно здесь подчеркнуть, что увеличение отношения коэффициентов нелинейности $\gamma_{eff}^{(i)}/\gamma^{(i)}$ разных

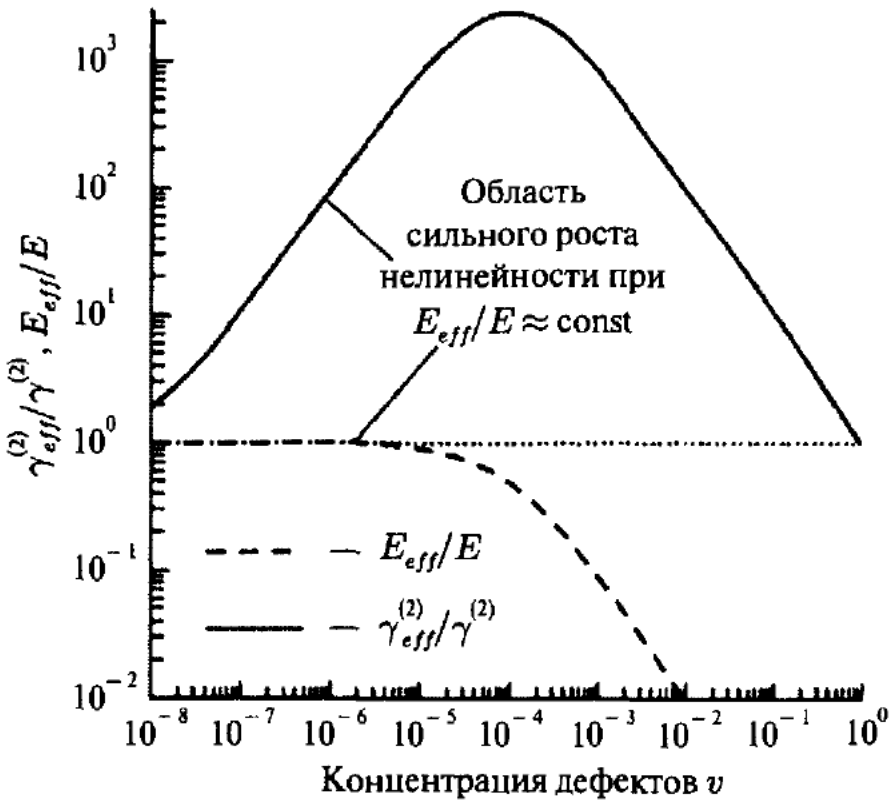


Рис. 5.11. Относительные изменения модуля упругости E_{eff}/E и параметра квадратичной нелинейности γ^2_{eff}/γ^2 микронеоднородной среды, содержащей дефекты с типичным для трещин показателем относительной мягкости $\xi = 10^{-4}$

порядков в зависимости от концентрации дефектов n демонстрирует четко выраженный максимум

$$\gamma^i_{eff}/\gamma^i = [(n-1)/\xi]^{i-1}/n^i \gg 1,$$

причем чем выше порядок нелинейности, тем при меньшей концентрации дефектов $n_{opt} \approx \xi/(i-1) \ll 1$ достигается этот максимум и тем выше его величина. Такое немонотонное возрастание физически обусловлено «игрой» между фактором локального повышения деформации на мягких включениях и величиной их объемного содержания (концентрацией).

Аналогичное явление известно и в акустике газожидкостных смесей, демонстрирующих яркий пример «контрастного» механизма возрастания нелинейности, в то время как чистые жидкость и газ являются классическими слабонелинейными средами. В частности, нелинейность газированной воды может на 2–3 порядка превысить нелинейность каждой из составляющих смесей — как газа ($\gamma = 1{,}2$), так и воды ($\gamma = 3{,}5$). Гигантская нелинейность пузырьковых жидкостей открыла возможность решения ряда прикладных проблем, таких как детектирование небольшого числа пузырьков (и даже

одиночных) с целью обнаружения кильватерного следа прошедшего морского судна, мониторинг процессов ферментации и процесса закипания теплоносителя в ядерных реакторах, диагностика кессонной болезни при декомпрессии. Нелинейность пузырьковых жидкостей предлагается также использовать в различных промышленных технологиях. Перспективными также представляются медицинские диагностические технологии, основанные на инжекции в кровеносные сосуды специальных контрастных агентов — стабильных микропузырьковых взвесей.

Принципы нелинейной диагностики

В основе обычной акустической диагностики лежит способность акустических волн проникать в среды, непрозрачные для иных видов излучения. Известно, что волны низких частот способны распространяться на несколько тысяч километров в океане и под землей. В то же время высокочастотные акустические волны (низкочастотный ультразвук) из-за их поглощения телом человека позволяют получать изображение органов человеческого тела достаточно хорошего качества и в очень быстрой последовательности. Естественно, что акустическая диагностика широко распространена в геофизике, медицине, промышленности. Линейные методы позволяют исследовать объекты, варьируя частоту, фазу, поляризацию и направление распространения волн. С использованием нелинейных явлений возникает зависимость отклика среды от амплитуды (нелинейности) сигнала. Тем самым во множестве методов и схем акустической диагностики появляется «новое измерение»; в принципе любой из существующих методов обобщается и распространяется на нелинейный случай, и число таких модификаций может быть очень большим. Ниже дано изложение некоторых схем, в которых нелинейность уже открыла новые возможности.

Идеи, лежащие в основе нелинейных методов диагностики и неразрушающего метода контроля, базируются на том факте, что с ростом амплитуд волн нарушается принцип суперпозиции. В результате, пересекаясь во времени и пространстве, сильные волны начинают взаимодействовать, обмениваясь энергией. При этом каждая из волн «запоминает» как характеристики своих «партнеров», так и материальные характеристики среды (в той области, где произошло такое взаимодействие). Эта информация может быть «доставлена» к приемнику как самими исходными волнами, испытавшими кроссмодуляцию, так и излучением непосредственно из области взаимодействия в виде новых спектральных компонент, отсутствующих в исходном спектре.

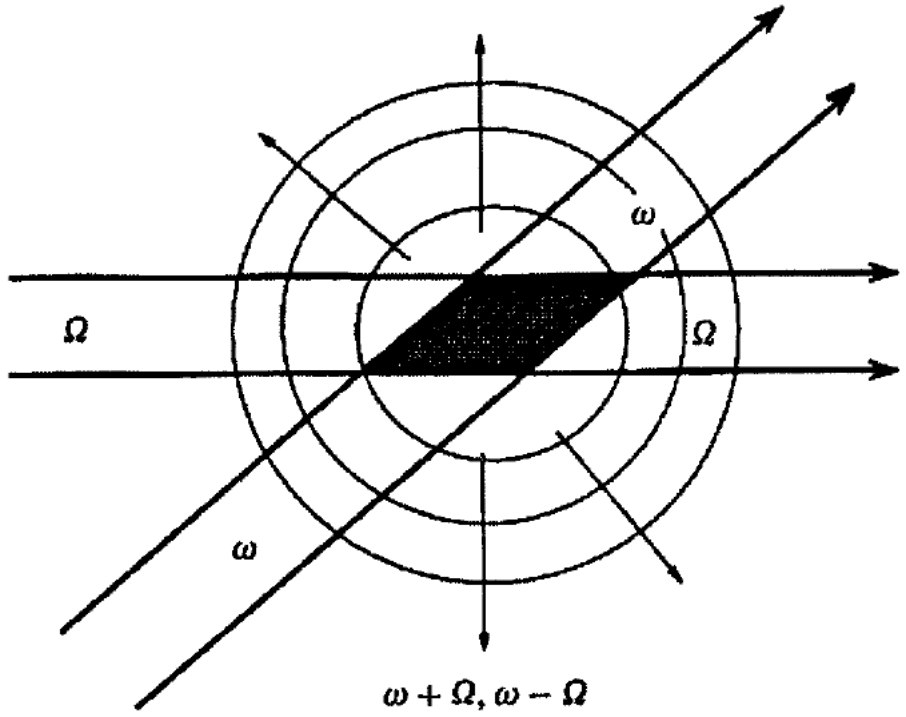


Рис. 5.12. Рассеяние звука на звуке и кроссмодуляция в интенсивных пучках

На рис. 5.12 изображена область пересечения двух волновых пучков с частотами ω, Ω. Эта область может излучать гармоники и волны комбинационных частот, амплитуды которых зависят как от амплитуд исходных волн, так и от параметров среды. Обрабатывая сигналы, можно получить информацию о линейных и нелинейных свойствах среды в области взаимодействия. Кроме того, каждый пучок на выходе из этой области оказывается промодулированным спектром другого пучка. В основе этих явлений лежит эффект «рассеяния звука на звуке». Примером устройства, реализующего нелинейное «запоминание» сигнала, является «параметрический» приемник звука, используемый в гидростатике. Приемной антенной здесь служит столб воды высотой в несколько десятков или сотен метров, в котором локализован интенсивный высокочастотный пучок ω. Параметрические приборы, работающие в воздухе, начинают сейчас использоваться для дистанционной диагностики объектов.

Зависимость отклика среды от амплитуды (интенсивности) зондирующей волны можно использовать для выявления внутренних повреждений в среде при отсутствии априорной информации о влиянии дефектов на изменение отклика. Если, например, требуется обследовать партию деталей обычным (линейным) способом, то необходим «акустический паспорт» идеальной (неповрежденной) детали. Сравнивая отклик дефектного изделия с идеальным, можно судить

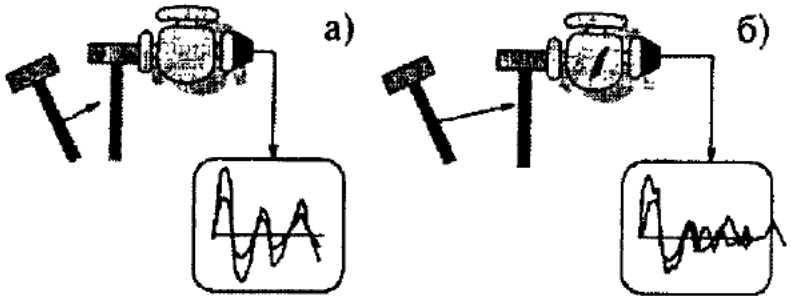


Рис. 5.13. Отклик неповрежденной детали линейно растет с усилением воздействия (а); во временно́м и спектральном отклике дефектной детали (б) появляются новые черты

о степени поврежденности. Напротив, если дефект является нелинейным рассеивателем, то сравнения не требуется. Достаточно провести серию измерений при различных значениях интенсивности возбуждения знака внутри каждой детали (рис. 5.13 б). Если окажется, что временной отклик перестает расти с увеличением амплитуды возбуждения, т. е. в отклике появляются новые черты, или в его спектре возникают новые спектральные компоненты, то эти признаки могут служить основанием для выбраковки детали. Простейший способ диагностики, основанный на возбуждении звука ударом, давно использовался для обследования колесных пар поездов, а также для проверки хрустальных и фарфоровых изделий по их звону при постукивании. Следует здесь отметить, что ударом можно возбудить импульсный сигнал с сильно выраженным нелинейным поведением; он может взаимодействовать с довольно слабой волной, которая сама по себе нелинейности не проявляет. Такие взаимодействия также уже используются в диагностических целях.

В медицинской диагностике используется нелинейный способ управления поглощением энергии ультразвука для повышения локализации процессов нагревания биотканей или возбуждения в них радиационных сил. Известно, что избыточное поглощение интенсивных волн может существенно превышать обычные диссипативные потери. Это явление особенно хорошо выражено для сильно искаженных волн с ударными фронтами. При значениях интенсивности ультразвука в несколько киловатт на 1 $см^2$, достигаемых в фокальной области современных медицинских приборов, нелинейный коэффициент поглощения больше линейного на порядок. Очевидно, что акустическую энергию нужно с минимальными потерями доставить в заданную область среды и обеспечить ее полное поглощение в этой области. Для организации такого транспорта требуется ввести предискажения в излучаемую волну, такие, при которых в процес-

се нелинейно-дифракционной эволюции профиля волны ударные фронты образовывались бы непосредственно в фокусе. Концентрация энергии в фокусе используется в акустической гипертермии (термодеструкция злокачественных новообразований), в ультразвуковом гемостазисе (остановке внутренних кровотечений путем неинвазивного заваривания сосудов), для разрушения внутриклеточных структур с целью мобилизации иммунного отклика на онкологические заболевания и в других медицинских приложениях.

В данном разделе необходимо отметить развитые в конце 80-х – начале 90-х гг. прошлого века методы, использующие обращение во времени слабой волны для формирования интенсивных и хорошо сфокусированных сигналов. Вначале слабый импульс, излученный небольшим источником, направляется внутрь сосуда (трубы), где в результате многократных отражений он сильно растягивается во времени. Растянутый сигнал принимается, записывается и обращается во времени, а затем усиливается и посылается в обратном направлении. После всех переотражений на обратном пути импульс сжимается во времени и превращается в короткий интенсивный импульс, сфокусированный на ту же самую малую область, из которой был послан первоначальный слабый импульс.

§ 3. Портативные оптические биосенсоры для определения биологически активных и токсичных соединений

В последнее десятилетие XX в. возникли новые контакты между очень далекими на первый взгляд областями: электроникой и биохимией. Их взаимное проникновение друг в друга создало новую сферу интересов науки — биоэлектронику. Первым шагом в этой области было возникновение новых устройств для анализа и переработки информации, получивших название биосенсоров. Биосенсоры — это аналитические устройства, использующие биологические материалы для «узнавания» определенных молекул и выдающие информацию об их присутствии и количестве в виде электрического сигнала. Идея создания такого рода устройств была высказана в 1967 г. Она состояла в использовании ферментного электрода, т. е. электрохимического датчика с иммобилизованным на его поверхности ферментом. За прошедшие десятилетия эта идея получила дальнейшее развитие. Создано и исследовано много систем, часть из них прошла апробацию и промышленную реализацию. Большинство биосенсоров ориентировано на анализ биологических жидко-

стей. Действительно, например, в крови находятся тысячи различных соединений. Задача заключается в том, чтобы быстро и эффективно (количественно) определить концентрацию нужного соединения, например глюкозы. Для людей, страдающих диабетом, это жизненно важный клинический анализ. Биосенсоры обеспечивают такую возможность. Прежде чем переходить к описанию таких устройств, уместно сделать следующее пояснение.

Биологические методы позволяют судить о присутствии какого-либо вещества или его количественном содержании по характеру и величине его воздействия на определенный организм, взятый как индикаторный. Аналитическим сигналом при этом является изменение состояния жизнедеятельности организма, т. е. его реакция на раздражитель, которым, например, могут быть токсиканты среды обитания или какие-либо другие биологически активные соединения, вызывающие нарушение жизненных функций индикаторного организма или его гибель. К биологическим методам относят и биохимические методы, в частности ферментные, а также различные методики, например индикаторные трубки на основе ферментов и других биологических материалов. Механизм получения информации о составе какого-либо объекта с помощью этих методов и устройств моделирует процесс в живой природе, что особенно важно при анализе объектов биологического происхождения.

Ферменты — это биологические катализаторы, обладающие ярко выраженной способностью избирательно катализировать многие химические превращения как в живой клетке так и вне организма. Замечательные свойства ферментов давно привлекали внимание исследователей, в том числе и аналитиков, но практическому применению ферментов для аналитических целей препятствовали несколько факторов, в том числе малая доступность чистых ферментов, неустойчивость при хранении и воздействии на них различных факторов (например, тепловых, химических), невозможность многократного использования одной порции фермента из-за сложности отделения его от других компонентов раствора, высокая стоимость очищенных образцов. Однако с течением времени выход был найден, и появилась возможность использования каталитических свойств ферментов вне их связи с живым организмом и возможность сохранения этой способности в течение длительного времени. Достижения этой области биохимии дали начало развитию нового направления — безреагентных методов анализа вещества, основанных на использовании различных биохимических сенсоров.

Что такое биосенсор

Сущность любого биосенсора составляют два основных элемента — биочувствительный элемент (биодатчик), на котором протекает специфическая реакция «узнавания», когда только определенные соединения исследуемой смеси взаимодействуют с определенными характерными элементами биоспецифической поверхности биодатчика (например, встраиваются в них), и преобразователь генерируемого в этой реакции сигнала, функционально связанного с концентрацией определяемого соединения. Другими словами, биосенсор представляет собой комбинированное устройство, состоящее из двух преобразователей — биохимического и физического, находящихся в тесном контакте.

В настоящее время уже известно большое количество устройств, использующих энзимы, нуклеиновые кислоты, клеточные рецепторы, антитела и целые клетки в комбинации с электрохимическими, оптическими, пьезоэлектрическими и термометрическими преобразователями. Преимущества такого рода биосенсоров — высокая чувствительность, селективность определения, отсутствие пробоподготовки и особых требований к рабочим площадям, квалификации персонала, а также возможность быстрого получения результата анализа на месте; недостаток — указанные типы биодатчиков не являются универсальными.

Биодатчики на основе жидких кристаллов молекул ДНК

С целью преодоления указанного выше недостатка в институте молекулярной биологии им. В. А. Энгельгарда РАН (ИМБ РАН) был создан биодатчик на основе двухцепочечных нуклеиновых кислот (дцДНК). Основой для этого стали результаты проведенных в ИМБ РАН фундаментальных исследований физико-химических и биологических свойств ДНК.

Двухцепочечная ДНК имеет уникальную особенность — различные группы веществ реагируют с ней по-разному, вызывая неодинаковую реакцию. Например, вещества могут встраиваться между азотистыми основаниями; встраиваться в бороздки между цепочками; расщеплять цепь; делать сшивки цепочек под разными углами, с разной жесткостью связей; пришиваться к ДНК без отрыва или с отрывом ее азотистых соединений и т. д. Таким образом, двухцепочечная ДНК имеет исключительно развитую биоповерхность с разносторонней биоспецифичностью и потенциально является одним из самых универсальных биодатчиков.

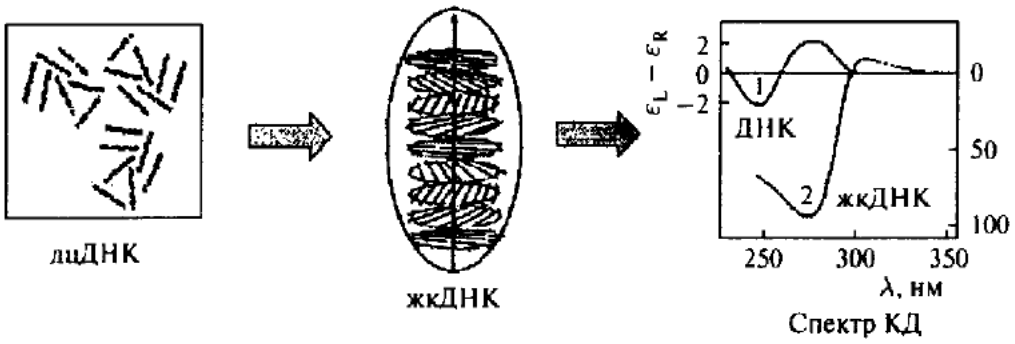


Рис. 5.14. Схема образования холестерической жидкокристаллической фазы ДНК и появление аномального сигнала КД

В процессе исследований оказалось возможным получение фазы, в которой образуются холестерические жидкие кристаллы ДНК (жкДНК) при добавлении в водно-солевой раствор ДНК полиэтиленгликоля: энергетически свободным молекулам дцДНК в этих условиях становится более выгодным образовывать анизотропные фазы, нежели изолированно существовать в растворе (рис. 5.14).

Каждый слой формируемой таким образом жидкокристаллической фазы ДНК состоит из ориентированных в одном направлении молекул с фиксированным расстоянием между ними, а направление ориентирования в слоях изменяется по спирали. Плотность упаковки молекул в такой жидкокристаллической капле размером 0,5 мкм весьма высока – более 10^4 молекул ДНК. Благодаря этим свойствам холестерической жидкокристаллической фазы ДНК ее оптическая активность оказывается аномально большой – в десятки и сотни раз превышающей оптическую активность изолированных молекул ДНК. Ее проявлением служит аномальный сигнал оптического кругового дихроизма (КД), определяемый как разность поглощения поляризованного по кругу излучения вектора поляризации, который регистрируется в УФ полосе поглощения составных элементов ДНК – азотистых оснований (хромофоров) на длине волны 270 нм.

Принципиальным результатом выполненных исследований является тот факт, что переход в жидкокристаллическое состояние не нарушает способности составных структурных элементов к «узнаванию» химически или биологически активных и токсичных соединений (БАТС), т. е. к образованию комплексов ДНК+БАТС, имеющих специфические свойства. Например, взаимодействие окрашенных антибиотиков или противоопухолевых соединений с азотистыми основаниями ДНК сопровождается появлением дополнительного аномального оптического кругового дихроизма в полосе поглощения этих соединений. Таким образом, азотистые соединения ДНК

можно рассматривать как чувствительные элементы – биодатчики. При этом характер спектра КД дает важный для практики аналитический критерий:

а) если молекулы ДНК не повреждены и свободны от примесей, то для их жидких кристаллов всегда характерен показанный на рис. 5.14 спектр;

б) сигнал КД комплекса ДНК+БАТС пропорционален концентрации взаимодействующих с жидкими кристаллами ДНК биологически активных и токсичных соединений.

Таким образом, было показано, что частицы жидкокристаллической холестерической фазы ДНК представляют собой миниатюрные (размером 0,5 мкм) оптические биодатчики, меняющие свои характеристики в ответ на действие биологически активных и токсичных соединений, причем «различать» это действие можно при помощи достаточно простого критерия: величины, знака и спектрального максимума генерируемого при таком взаимодействии аномального кругового дихроизма.

Состав и принцип работы оптического биосенсора

В состав биосенсора входят биодатчики на основе жкДНК, портативный дихрометр и методики определения различных биологически активных и токсичных соединений, поддержанные программным обеспечением.

Биодатчик представляет собой молекулярную конструкцию на основе жидкокристаллической дисперсии нуклеиновых кислот или их комплексов, находящуюся в жидкой форме или включенную в структуру полимерного (гелиевого или пленочного) носителя. Молекулярная конструкция каждого вида рассчитана на определение конкретного класса БАТС. В пределах этого класса используется биодатчик одного типа в совокупности с методиками определения того или иного вещества. Анализ ведется на основании сигнала КД, для получения которого через образец пропускают циркулярно поляризованное излучение с противоположно направленными векторами поляризации. Регистрируется сигнал поглощения на двух длинах волн, одна из которых находится в полосе поглощения жкДНК на длине волны 270 нм (реперный сигнал), а другая – в области поглощения БАТС. О концентрации последних судят по величине отношения полученных сигналов, предварительно прокалибровав дихрометр и выстроив с его помощью аналитическую кривую зависимости сигнала КД от концентрации БАТС.

По состоянию на начало 2004 г. по технологии молекулярного конструирования были синтезированы биодатчики для определения более 15 классов соединений (более 50 БАТС). К этому времени в ИМБ РАН были уже разработаны или находились в стадии разработки методики определения следующих БАТС:

- окрашенных антрациклиновых и антрахиноновых противоопухолевых соединений;
- гепарина в крови;
- общего белка;
- аминокислот, метаболитов физиологически важных аминокислот;
- аскорбиновой кислоты;
- соединений, расщепляющих хитозан;
- а также методика определения «воды, не пригодной для питья».

Приоритет российских ученых в создании оптического биосенсора подтвержден патентами РФ, США, ЕС, Германии, золотыми медалями Международной выставки инноваций «Эврика – Брюссель 2001» и Президиума РАН (2002 г.), Гран-при Конкурса русских инноваций (2003 г.).

§ 4. Лазерное разделение изотопов на основе инфракрасной многофотонной диссоциации молекул

Оптическое разделение изотопов, основанное на изотопическом сдвиге электронных переходов в атомах и простых молекулах в видимом и ультрафиолетовом диапазонах, экспериментально было продемонстрировано еще в 20–30-е гг. XX в. Хотя было понято, что инфракрасные (ИК) спектры молекул могут иметь большой изотопический сдвиг, на пути использования этого факта для разделения изотопов имелось принципиальное ограничение. Оно заключается в малом изменении химической активности молекулы после поглощения одного ИК фотона и, следовательно, малой величине возможной изотопической селективности элементарного процесса. Создание мощных лазеров ИК диапазона в конце шестидесятых годов прошлого века и последующее обнаружение эффекта изотопически селективного ИК многофотонного возбуждения (МФВ) и многофотонной диссоциации (МФД) позволило преодолеть это ограничение. В результате большого числа исследований, выполненных

во многих лабораториях, созданы физико-технические основы лазерного разделения изотопов на основе ИК МФД. Большой вклад в разработку данного метода внесен российскими исследователями.

Суть обсуждаемого здесь метода заключается в способности многоатомных (начиная с 4–5 атомов) молекул поглощать большое число ($n = 20$–50) ИК квантов — вплоть до границы диссоциации (распада молекулярного соединения) и выше ее — при резонансе достаточно интенсивного ИК излучения с одним из колебаний этих молекул. В процессе такого поглощения при достижении границы диссоциации молекулы испытывают мономолекулярный распад, причем диссоциация происходит по наиболее слабой связи, независимо от того, какое колебание возбуждалось в начале процесса. Основными характеристиками изотопически селективной ИК МФД являются:

1) выход диссоциации β — доля молекул, диссоциирующих в облучаемом объеме за один импульс;
2) селективность $\alpha = \beta_i/\beta_j$ — отношение выходов ИК МФД двух изотопомеров в их смеси.

На основе изученных закономерностей эволюции колебательного спектра многоатомных молекул при увеличении уровня возбуждения были разработаны различные схемы ИК МФД молекул, которые позволяют достичь максимально высоких степеней изотопической селективности α и выхода диссоциации β.

Эффект изотопической селективности ИК МФД впервые продемонстрирован в экспериментах с молекулой BCl_3 в 1974 г. При облучении интенсивными импульсами CO_2-лазера смеси молекул $^{10}BCl_3$ и $^{11}BCl_3$ в присутствии кислорода наблюдалась интенсивная хемилюминесценция радикала BO^*. При резонансном возбуждении либо $^{10}BCl_3$, либо $^{11}BCl_3$ наблюдалось преимущественное свечение либо $^{10}BO^*$, либо $^{11}BO^*$ соответственно. Величина селективности в этих экспериментах достигала значения $\alpha \approx 10$. Затем были выполнены успешные эксперименты по макроскопическому разделению изотопов серы ^{32}S и ^{34}S в молекуле SF_6. Позднее этот эффект был продемонстрирован для изотопов многих элементов в десятках разнообразных молекул. Величина селективности менялась от нескольких единиц в молекулах с изотопом тяжелых элементов (UF_6) до $\alpha \sim 10^4$ для изотопов водорода.

Одновременно с исследованиями элементарного акта разделения проводились работы с конечной целью отработки промышленного процесса. На этот счет уже достигнуты значительные резуль-

таты, о чем свидетельствует разработка промышленного процесса разделения изотопов углерода.

Лазерное разделение изотопов углерода

В природе существует два стабильных изотопа углерода ^{13}C и ^{12}C с естественным содержанием $\approx 1{,}1\ \%$ и $\approx 98{,}9\ \%$ соответственно. Хорошо известно, что атом углерода составляет скелет подавляющего числа молекул. Естественно, что характеристики этого атома получили широкое применение в процессе изучения строения и динамики многоэлектронных (молекулярных) систем. Кроме научных задач, известны области использования параметров атома углерода в прикладных исследованиях. В частности, изотоп ^{13}C широко применяется в медицине для диагностики ряда заболеваний. Частота колебания C—F связи попадает в область перестройки CO_2-лазера, что предопределило поиск рабочей молекулы среди фторорганических соединений. Наиболее подходящей молекулой для крупномасштабного лазерного разделения изотопов углерода оказалась молекула CF_2HCl (фреон-22). Величина изотопного сдвига характеристического колебания составляет $\approx 20\ см^{-1}$. Это позволяет легко настраиваться на полосу поглощения молекулы $^{13}CF_2HCLl$ и селективно ее диссоциировать излучением CO_2-лазера. При ИК МФД CF_2HCl образуются радикалы CF_2, которые затем рекомбинируют в C_2F_4:

$$^{13}CF_2HCl + n\hbar\nu \rightarrow CF_2 + HCl$$

$$\downarrow$$

$$C_2F_4$$

Эта молекула обеспечивает высокое значение параметров элементарного акта разделения при умеренных значениях плотности потока лазерного излучения (5–10 Дж $\cdot$ $см^{-2}$). Выход ИК МФД целевого изотопа составляет 1–10 %. Селективность в зависимости от условий облучения может достигать значений $\alpha(12/13) = 10^2$–10^3.

На основе ИК МФД CF_2HCl российскими учеными была разработана промышленная технология лазерного разделения изотопов углерода, реализованная на построенном в конце прошлого века в Калининграде опытном заводе по производству углерода ^{13}C. Успешная реализация этого процесса открывает реальные пути для разработки промышленной технологии разделения изотопов и других элементов.

§ 5. Многомодовые акустические датчики и системы

Усиление террористической опасности, загрязнение окружающей среды и распространение новых заболеваний поставили перед разработчиками электронных датчиков новые неотложные задачи. Одна из них — создание миниатюрных устройств для обнаружения малых концентраций вредных веществ, находящихся в смесях газов и жидкостей. Решение этой сложной и многодисциплинарной задачи проводится во многих научных лабораториях мира по нескольким альтернативным направлениям.

Среди датчиков акустического типа наибольшее распространение получили устройства на поверхностных акустических волнах (ПАВ) Рэлея (рис. 5.15).

Малая глубина локализации ($\sim$ 10 мкм) делает эти волны особенно чувствительными к массовой нагрузке поверхности. Поэтому изменение свойств пленки, находящейся на пути распространения волны, вызывает изменение ее скорости V, фазы φ и амплитуды A. Данные параметры фиксируются на выходе устройства как вариации частоты или напряжения. Частотный вид отклика выгодно отличает акустические датчики от устройств иного типа, поскольку обеспечивает высокую точность измерений и простое совмещение с цифровыми системами обработки информации. Однако ни один из современных датчиков, в том числе и акустический, не способен в одиночку обеспечить селективное детектирование одного заданного газа, поскольку химических покрытий, реагирующих на одну газовую компоненту и не реагирующих на все остальные, создать не удается.

Решение проблемы было найдено путем создания приборов «электронный нос» и «электронный язык», подобных органам обоняния и вкусового восприятия животных и человека. Главной составной ча-

Рис. 5.15. Принципиальная схема одноканального газового датчика на поверхностных акустических волнах

стью этих приборов является так называемая решетка датчиков — набор из нескольких элементов с различной чувствительностью к одинаковым газовым компонентам. Различие между датчиками обеспечивается объединением в решетку устройств разного типа (например, электросопротивлений, емкостей, полевых транзисторов, кварцевых микробалансов, устройств на ПАВ) и использованием в каждом датчике своего особого химического покрытия. Совокупность откликов, снимаемых с датчиков, подвергается специальной математической обработке, которая позволяет определить полный состав тестируемой смеси или ее принадлежность к одной из находящихся в базе данных. При таком подходе сенсорная решетка становится ключевым элементом всего прибора, от которого зависят его точность, разрешающая способность и стабильность.

Ключевой идеей еще одного подхода для создания высокочувствительных акустических датчиков является использование вместо одного сенсорного свойства и одного типа волн всех свойств и всех акустических колебаний, которые могут существовать в твердых телах. Таким образом, речь идет об использовании многомодового акустического принципа. Действительно, поскольку в пьезокристаллах может распространяться до 10 волн разного типа, каждая из которых обладает своей реакцией на внешние воздействия, то, выбирая тип, количество и свойства волн, зондирующих среду, примыкающую к звукопроводу, можно сформировать требуемую совокупность откликов, даже не используя газочувствительные покрытия. Ниже на конкретном примере продемонстрированы возможности данного подхода.

Акустический анализатор жидкостей и тепловых процессов

На рис. 5.16 а приведена принципиальная схема анализатора, основанного на использовании ПАВ и ОАВ для зондирования стержня 1 на разных расстояниях d от рабочей поверхности. Боковые грани стержня теплоизолированны. На примере испарения капель летучих соединений работа анализатора заключается в следующем. При нанесении капли 2 (этиловый спирт объемом 0,5 мкм) на рабочую поверхность стержня (плавленый SiO_2) начинается ее испарение и охлаждение. При этом внутренняя температура стержня характеризуется температурной зависимостью $\Delta T(d)$, связанной с семейством ОАВ (рис. 5.16 б). Из указанной зависимости (профиля) определяются: временные изменения температуры капли ΔT, величина градиента температуры $(\Delta T/\Delta d)_{d=0}$ на границе капля — стержень, количество поглощенного тепла $Q = \kappa S\tau$ и удельная теплоемкость $q = Q/m$ (κ — теплопроводность стержня, τ — время

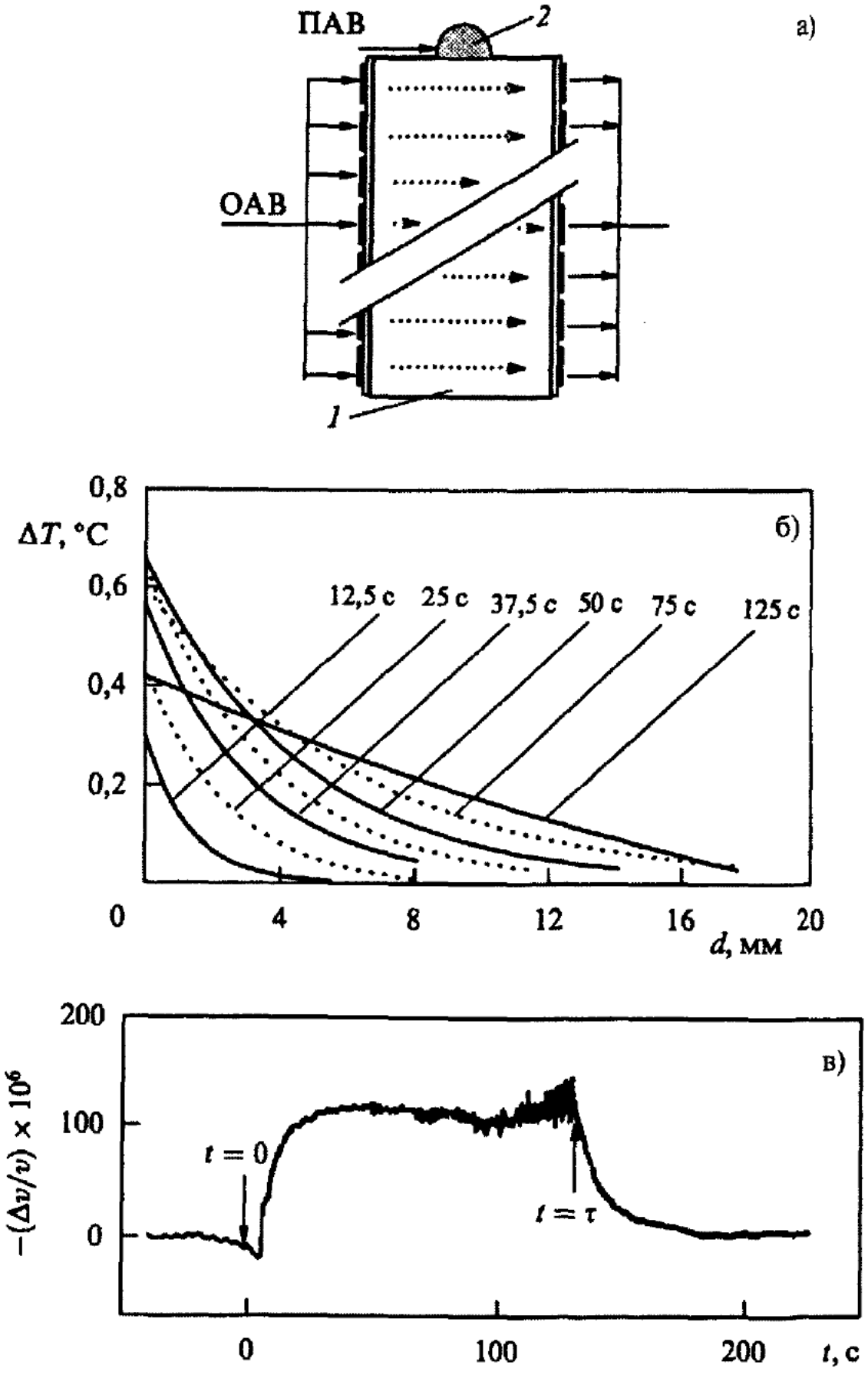


Рис. 5.16. Акустический анализатор жидкостей и тепловых процессов

испарения, m – масса капли). Время τ измеряется по исчезновению (после нанесения) и появлению (после испарения) поверхностной волны, распространяющейся через каплю.

Скорость испарения определяется как $u_{evap} = m/t_{evap}$, кинетика процесса – по временно́й зависимости акустического отклика $\Delta v/v$, что отражено на рис. 5.16 в, где показан типичный вид кинетики испарения микрокапли: $t = 0$ – начало испарения, $t = \tau$ – конец испарения (стержень – монокристалл Si; капля – этиловый спирт объемом 8,6 мкл).

Таким образом, акустический анализатор измеряет сразу четыре характеристики теплового процесса: его кинетику (при разрешении 1 с), изменение температуры ΔT (точность 0,01° С), выделяемое (поглощаемое) количество тепла Q (порог 0,05 Дж или 30 Дж $\cdot$ г$^{-1}$) и скорость испарения (точность 0,5 мг $\cdot$ с$^{-1}$). Минимальный объем пробы – 0,5 мкл.

Литература

1. *Будников Г. К.* Биосенсоры как новый тип аналитических устройств // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 12. С. 26–32.
2. *Варфоломеев С. Д.* Биосенсоры // Там же. 1997. № 1. С. 45–49.
3. *Шпрауль М., Айхофф У.* ЯМР-анализ смесей с помощью комбинированных методов и компьютерных программ // Известия Академии наук. Серия химическая. 2003. № 11. С. 2391–2400.
4. *Рябов Е. А.* Лазерное разделение изотопов на основе ИК многофотонной диссоциации молекул // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 6. С. 684–686.
5. *Компанец О. Н.* Портативные оптические биосенсоры для определения биологически активных и токсичных соединений // Там же. 2004. Т. 174. № 6. С. 686–690.
6. *Анисимкин И. В., Анисимкин В. И.* Многомодовые акустические датчики и системы // Там же. 2005. Т. 175. № 8. С. 900–904.
7. *Иваницкий Г. Р., Деев А. А., Хижняк Е. П.* Структуры на поверхности воды, наблюдаемые с помощью инфракрасной техники // Там же. 2005. Т. 175. № 11. С. 1207–1216.
8. *Алексеев А. Д., Ульянов Е. В., Василенко Т. А.* Возможности ЯМР в исследованиях физических процессов в ископаемых углях // Там же. 2005. Т. 175. № 11. С. 1215–1232.
9. *Руденко О. В.* Гигантские нелинейности структурно-неоднородных сред и основы методов нелинейной акустической диагностики // Там же. 2006. Т. 176. № 1. С. 77–95.

10. *Зайцев В. Ю., Назаров В. Е., Таланов В. И.* «Неклассическое» проявление микроструктурно-обусловленной нелинейности: новые возможности для акустической диагностики // Успехи физических наук. 2006. Т. 176. № 1. С. 97–102.
11. *Есипов И. Б., Рыбак С. А., Серебряный А. Н.* Нелинейная акустическая диагностика земных пород и океанов // Там же. 2006. Т. 176. № 1. С. 102–108.
12. *Преображенский В. Л.* Волны с параметрически обращенным фронтом: применение в нелинейной акустоскопии и диагностике // Там же. 2006. Т. 176 № 1. С. 108–112.

URSS.ru URSS.ru URSS.ru URSS.ru

Представляем Вам наши лучшие книги:

Физика элементарных частиц

Окунь Л. Б. **Физика элементарных частиц.**
Окунь Л. Б. **Лептоны и кварки.**
Борн М. **Лекции по атомной механике.**
Бояркин О. М. **Введение в физику элементарных частиц.**
Бояркин О. М. **Физика массивных нейтрино.**
Ляховский В. Д., Болохов А. А. **Группы симметрии и элементарные частицы.**
Бранский В. П. **Теория элементарных частиц как объект методологического исследования.**
Бранский В. П. **Значение релятивистского метода Эйнштейна в формировании общей теории элементарных частиц.**
Богуш А. А. **Очерки по истории физики микромира.**
Абрамов А. И. **История ядерной физики.**

Теория относительности

Фок В. А. **Теория пространства, времени и тяготения.**
Фок В. А. **Теория Эйнштейна и физическая относительность.**
Угаров В. А. **Специальная теория относительности.**
Сацункевич И. С. **Экспериментальные корни специальной теории относительности.**
Пименов Р. И. **Анизотропное финслерово обобщение теории относительности.**
Вильф Ф. Ж. **Логическая структура частной теории относительности.**
Эддингтон А. **Пространство, время и тяготение.**
Эддингтон А. **Относительность и кванты.**
Эддингтон А. **Теория относительности.**
Вейль Г. **Пространство. Время. Материя. Лекции по общей теории относительности.**
Вяльцев А. Н. **Дискретное пространство-время.**

Квантовая механика

Бройль Л. де. **Введение в волновую механику.**
Кемпфер Ф. **Основные положения квантовой механики.**
Мотт Н., Снеддон И. **Волновая механика и ее применения.**
Фок В. А. **Начала квантовой механики.**
Фок В. А. **Квантовая физика и строение материи.**
Фок В. А. **Работы по квантовой теории поля.**
Тарасов Л. В. **Основы квантовой механики.**
Тарасов Л. В. **Введение в квантовую оптику.**
Галицкий В. М., Карнаков Б. М., Коган В. И. **Задачи по квантовой механике.** Ч. 1, 2.
Горбацевич А. К. **Квантовая механика в общей теории относительности.**
Килин С. Я. **Квантовая оптика: поля и их детектирование.**
Вильф Ф. Ж. **Логическая структура квантовой механики.**
Ван дер Варден Б. Л. **Метод теории групп в квантовой механике.**
Бауэр Э. **Введение в теорию групп и ее приложения к квантовой физике.**
Петрашень М. И., Трифонов Е. Д. **Применение теории групп в квантовой механике.**
Стояновский А. В. **Введение в математические принципы квантовой теории поля.**
Флюгге З. **Задачи по квантовой механике.** В 2 т.

URSS.ru URSS.ru URSS.ru URSS.ru

URSS.ru URSS.ru URSS.ru URSS.ru

Представляем Вам наши лучшие книги:

URSS

Серия «Синергетика: от прошлого к будущему»

Пенроуз Р. **НОВЫЙ УМ КОРОЛЯ. О компьютерах, мышлении и законах физики.** Пер. с англ.
Хакен Г. **Информация и самоорганизация.** Пер. с англ.
Арнольд В. И. **Теория катастроф.**
Малинецкий Г. Г. **Математические основы синергетики.**
Малинецкий Г. Г., Потапов А. Б. **Нелинейная динамика и хаос: осиовные понятия.**
Малинецкий Г. Г., Потапов А. Б., Подлазов А. В. **Нелинейная динамика.**
Капица С. П., Курдюмов С. П., Малинецкий Г. Г. **Синергетика и прогнозы будущего.**
Малинецкий Г. Г. (ред.) **Будущее России в зеркале синергетики.**
Малинецкий Г. Г. (ред.) **Синергетика: Исследования и технологии.**
Климонтович Ю. Л. **Турбулентное движение и структура хаоса.**
Безручко Б. П. и др. **Путь в синергетику. Экскурс в десяти лекциях.**
Данилов Ю. А. **Лекции по нелинейной динамике. Элементарное введение.**
Трубецков Д. И. **Введение в синергетику.** В 2 кн.: **Колебания и волны; Хаос и структуры.**
Князева Е. Н., Курдюмов С. П. **Основания синергетики.** Кн. 1, 2.
Князева Е. Н., Курдюмов С. П. **Синергетика: нелинейность времени и ландшафты коэволюции.**
Быков В. И. **Моделирование критических явлений в химической кинетике.**
Чумаченко Е. Н. и др. **Сверхпластичность: материалы, теория, технологии.**
Редько В. Г. **Эволюция, нейронные сети, интеллект.**
Чернавский Д. С. **Синергетика и информация (динамическая теория информации).**
Баранцев Р. Г. **Синергетика в современном естествознании.**
Анищенко В. С. **Знакомство с нелинейной динамикой.**
Тюкин И. Ю., Терехов В. А. **Адаптация в нелинейных динамических системах.**
Пригожин И. **Неравновесная статистическая механика.**
Пригожин И. **От существующего к возникающему.**
Пригожин И., Стенгерс И. **Время. Хаос. Квант. К решению парадокса времени.**
Пригожин И., Стенгерс И. **Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой.**
Пригожин И., Николис Г. **Познание сложного. Введение.**
Пригожин И., Гленсдорф П. **Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.**
Суздалев И. П. **Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.**

Тел./факс:
(499) 135-42-46,
(499) 135-42-16,
E-mail:
URSS@URSS.ru
http://URSS.ru

Наши книги можно приобрести в магазинах:

«Библио-Глобус» (м. Лубянка, ул. Мясницкая, 6. Тел. (495) 625-2457)
«Московский дом книги» (м. Арбатская, ул. Новый Арбат, 8. Тел. (495) 203-8242)
«Молодая гвардия» (м. Полянка, ул. Б. Полянка, 28. Тел. (495) 238-5001, 780-3370)
«Дом научно-технической книги» (Ленинский пр-т, 40. Тел. (495) 137-6019)
«Дом книги на Ладожской» (м. Баумаиская, ул. Ладожская, 8, стр. 1. Тел. 267-0302)
«Гиозис» (м. Университет, 1 гум. корпус МГУ, комн. 141. Тел. (495) 939-4713)
«У Кентавра» (РГГУ) (м. Новослободская, ул. Чаянова, 15. Тел. (499) 973-4301)
«СПб. дом книги» (Невский пр., 20. Тел. (812) 448-2355)

URSS.ru URSS.ru URSS.ru URSS.ru

URSS.ru URSS.ru URSS.ru URSS.ru

Уважаемые читатели! Уважаемые авторы!

Наше издательство специализируется на выпуске научной и учебной литературы, в том числе монографий, журналов, трудов ученых Российской академии наук, научно-исследовательских институтов и учебных заведений. Мы предлагаем авторам свои услуги на выгодных экономических условиях. При этом мы берем на себя всю работу по подготовке издания — от набора, редактирования и верстки до тиражирования и распространения.

URSS

Среди вышедших и готовящихся к изданию книг мы предлагаем Вам следующие:

Воронов В. К., Подоплелов А. В. **Современная физика.**
Капитонов И. М. **Введение в физику ядра и частиц.**
Олемской А. И., Кацнельсон А. А. **Синергетика конденсированной среды.**
Иванов Б. Н. **Законы физики.**
Иванов Б. Н. **Мир физической гидродинамики.**
Кириллов В. М. и др. **Решение задач по физике.**
Колоколов И. В. и др. **Задачи по математическим методам физики.**
Жукарев А. С. и др. **Задачи повышенной сложности в курсе общей физики.**
Кронин Дж., Гринберг Д., Телегди В. **Теоретическая физика. Сб. задач с решениями.**
Шепелев А. В. **Оптика. Готовимся к экзаменам, зачетам, коллоквиумам.**
Бардзокас Д. И., Зобнин А. И., Сеник П. А., Фильштинский М. Л. **Задачи по теории термопьезоэлектричества с подробными решениями.**
Николаев О. С. **Физика и астрономия: Курс практических работ для средней школы.**
Розенблат Г. М., Паншина А. В., Козлова З. П. **Теоретическая механика в решениях задач из сборника И. В. Мещерского.** Кн. 1–3.
Розенблат Г. М. **Механика в задачах и решениях.**
Дорфман Я. Г. **Всемирная история физики: С начала XIX до середины XX вв.**
Дорфман Я. Г. **Всемирная история физики: С древнейших времен до конца XVIII века.**
Хван М. Н. **Неистовая Вселенная: от Большого взрыва до ускоренного расширения, от кварков до суперструн.**

Серия «Классический университетский учебник»

Ишханов Б. С., Капитонов И. М., Юдин Н. П. **Частицы и атомные ядра.**
Кононович Э. В., Мороз В. И. **Общий курс астрономии.**
Квасников И. А. **Термодинамика и статистическая физика.** В 4 т.
Петровский И. Г. **Лекции по теории обыкновенных дифференциальных уравнений.**
Гнеденко Б. В. **Курс теории вероятностей.**
Колмогоров А. Н., Драгалин А. Г. **Математическая логика.**

Серия «Классики науки»

Гейзенберг В. **Избранные труды.**
Смородинский Я. А. **Избранные труды.**
Тодхантер И. **История математических теорий притяжения и фигуры Земли.**
Ньютон И. **Математические начала натуральной философии.**

По всем вопросам Вы можете обратиться к нам:
тел./факс **(499) 135–42–16, 135–42–46**
или *электронной почтой* URSS@URSS.ru
Полный каталог изданий представлен
в *интернет-магазине:* http://URSS.ru

Научная и учебная литература

URSS.ru URSS.ru URSS.ru URSS.ru