

Министерство образования и науки Российской Федерации
Амурский государственный университет

Е.В. Стукова, С.В. Барышников, А.Ю. Милинский

ФИЗИКА МАЛЫХ ЧАСТИЦ
И НАНОСТРУКТУРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ
Учебное пособие

Благовещенск
Издательство АмГУ
2010

ББК 22.37я73

С 88

*Рекомендовано
учебно-методическим советом университета*

Рецензенты:

С.В. Ланкин., зав. кафедрой общей физики БГПУ, д-р физ.-мат. наук, проф.;

Криштон В.В., зав. кафедрой физики ДВГУПС (г. Хабаровск),

д-р физ.-мат. наук

Стукова, Е.В., Барышников, С.В., Милинский, А.Ю.

С88 Физика малых частиц и наноструктурных материалов : учебное пособие / Е.В. Стукова, С.В. Барышников, А.Ю. Милинский. – Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2010. – 152 с.

Учебное пособие предназначено для обучающихся в магистратуре направления 010600.68 – «Прикладная математика и физика» и аспирантов, обучающихся по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

ББК 22.37 я73

© Стукова, Е.В., Барышников, С.В., Милинский, А.Ю., 2010
© Амурский государственный университет, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Теоретические причины размерных эффектов в физике	6
1.1. Влияние поверхности	6
1.2. Изменение фононного спектра.....	9
1.3. Изменение электронного спектра	11
Глава 2. Методы получения систем пониженной размерности.....	15
2.1. Получение тонких пленок.....	15
2.2. Методы получения нанопорошков	20
2.3. Получение нанотрубок и нанопроволок.....	24
2.4. Создание наноструктур внутри нанопористых матриц.....	26
2.5. Получение упорядоченного пористого анодного оксида алюминия	33
Глава 3. Методы исследования наноматериалов	38
3.1. Электронная микроскопия.....	38
3.2. Зондовая микроскопия	41
3.3. Ядерный магнитный резонанс.....	46
3.4. Диэлектрическая спектроскопия.....	47
3.5. Другие методы исследования	49
Глава 4. Влияние размерных эффектов на физические свойства твердых тел	52
4.1. Механические свойства наноматериалов.....	52
4.2. Изменение тепловых свойств малых частиц и наноструктурированных материалов.....	58
4.3. Проводимость и сверхпроводимость в наноструктурах.....	60
4.4. Особенности размерных эффектов в сегнетоэлектриках	64
4.5. Магнитные свойства наночастиц	72
4.6. Оптические свойства наноструктур.....	77
4.7. Переход от микроэлектроники к наноэлектронике.....	84
Список использованной литературы.....	94
Список дополнительной литературы	104

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий в настоящее время является приоритетным направлением для мировой науки и техники. Первые работы по влиянию размера частиц на физические и химические свойства вещества появились еще в 30-е годы прошлого века, но интенсивное исследование структуры и свойств наноматериалов началось на рубеже XX – XXI веков.

Наноструктурированные материалы являются объектом растущего интереса для фундаментальной и прикладной науки, поскольку с уменьшением характерных размеров их структурных единиц до наноуровня они приобретают новые свойства, обусловленные возрастающей ролью поверхностных атомов и квантово-размерными эффектами. Современный интерес к этой наиболее динамично развивающейся области физики связан как с принципиально новыми фундаментальными научными проблемами и физическими явлениями, так и с перспективами создания на основе уже открытых явлений совершенно новых устройств и систем с широкими функциональными возможностями для опто- и наноэлектроники, измерительной техники, информационных технологий нового поколения.

Развитие отрасли нанотехнологий невозможно без широкой подготовки специалистов в данной области. Цель данного учебного пособия – сформировать у учащихся магистратуры направления 010600.68 – «Прикладные математика и физика» и аспирантов, обучающихся по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», общее представление о различных аспектах физики наноструктур, включая причины возникновения размерных эффектов, методы создания и исследования наноструктурных материалов, а также перспективные направления их применения.

Учебное пособие состоит из введения, четырех глав и заключения. Глава 1 посвящена теоретическим аспектам размерных эффектов в физике твердого тела. В главе 2 описаны различные методы получения систем пониженной размерности. Приведены примеры нанопористых матриц с описанием их по-

ристой структуры. В главе 3 рассмотрены методы исследования физических свойств наноматериалов, такие как электронная микроскопия, зондовая микроскопия, метод ядерного магнитного резонанса и т.д. В главе 4 достаточно подробно рассмотрены свойства различного рода наноструктур на основе металлов, полупроводников, диэлектриков и т. д., их возможное применение в различных отраслях науки и техники. Для углубленного изучения отдельных вопросов в конце пособия приведена подробная библиография.

1. Теоретические причины размерных эффектов в физике

Под размерными эффектами в физике понимают изменения свойств вещества при ограничении его размеров в одном, двух или трех измерениях. В настоящее время накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал по физике наноструктур и нанотехнологиям, которому посвящено большое количество монографий, обзоров и учебников. Рассмотрим коротко основные причины, приводящие к появлению размерных эффектов.

1.1. Влияние поверхности

Прежде всего, стоит помнить, что атомы, принадлежащие поверхности тела находятся в других условиях, чем объемные, и, следовательно, имеют другие физические свойства. При уменьшении размеров тела происходит рост доли поверхностных атомов и соответственно вклада поверхности в его свойства. Так для массивного тела количество атомов, находящихся на поверхности, примерно на 7 – 8 порядков меньше числа атомов в объеме и их влиянием можно пренебречь. Уменьшение размера приводит к тому, что для частицы при размере порядка нанометров, количество поверхностных атомов может быть сравнимо с количеством атомов в объеме, что проиллюстрировано на рис. 1.1.1.

Доля границ раздела в общем объеме сферической частицы диаметром d и толщиной границы раздела δ , равна:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{d} . \quad (1.1.1)$$

При значении δ от 0,5 до 1,5 нм и среднем размере частицы 10 – 20 нм на поверхностный слой приходится до 50 % вещества.

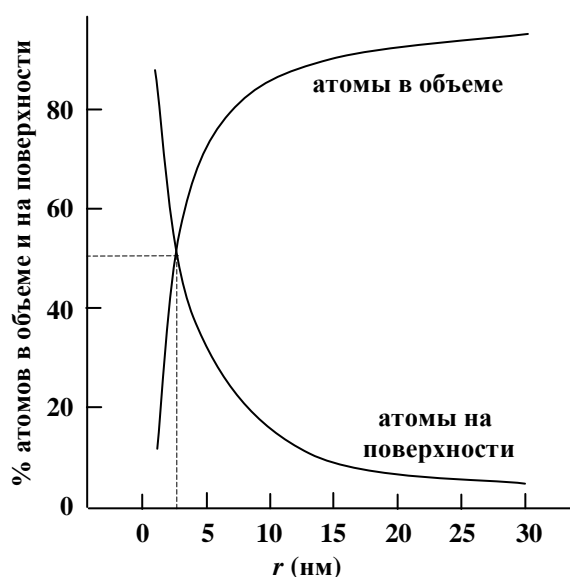


Рис. 1.1.1. Соотношение атомов в объеме и на поверхности для наночастиц разного размера

Таким образом, в отличие от макроскопических тел, в которых, как правило, пренебрегается влиянием поверхности, свойства наносистем будет определять совокупность объемных и поверхностных атомов. В этой связи все термодинамические потенциалы должны содержать члены, отвечающие объемному и поверхностному вкладу. В частности свободная энергия запишется в виде

$$F = F_V + F_S, \quad (1.1.2)$$

где $F_V = -\int p dV$ и $F_S = \oint \sigma(\mathbf{n}) ds$ – объемный и поверхностный вклады, $\sigma(\mathbf{n})$ – поверхностное натяжение, зависящее от направления единичного вектора \mathbf{n} , нормального к поверхности. Зависимость свободной энергии от линейных размеров тела и приводит к появлению различных размерных эффектов: изменению теплоемкости, температуры плавления, температуры структурных фазовых переходов и т.д.

Учет вклада поверхностной энергии F_S , может привести к тому, что для наночастиц будут реализовываться фазы, которые не наблюдаются для массивного вещества. Пусть для массивного вещества будет устойчива фаза 1. На языке термодинамики это может быть записано как:

$$F_V^1 < F_V^2. \quad (1.1.3)$$

Уменьшение размеров приводит к необходимости учета F_s и может оказаться, что при тех же условиях для наночастицы будет устойчива фаза 2:

$$F_V^2 + F_s^2 \leq F_V^1 + F_s^1, \quad (1.1.4)$$

Это может привести к структурному фазовому переходу.

Учет поверхностной энергии приводит к отличию теплоемкости наночастиц от теплоемкости массивного тела, поскольку в данном случае:

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}_V}{\partial T} \right) + \left(\frac{\partial \bar{E}_s}{\partial T} \right). \quad (1.1.5)$$

Однако эта формула неокончательная, так как при уменьшении размеров будет меняться и фононный спектр, что приведет к изменению теплоемкости при низких температурах.

Зависимость температуры плавления $T_m(r)$ наночастиц от их радиуса часто описывается формулой Томсона

$$\frac{T_m(r) - T_m}{T_m} = - \frac{2\sigma \nu_l}{r L}, \quad (1.1.6)$$

где T_m и L – температура и теплота плавления массивного тела, ν_l – объем 1 г вещества. Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что хотя формула (1.1.6) качественно описывает снижение температуры плавления наночастиц, имеются количественные расхождения с экспериментом. Несовершенство формулы Томсона связано с тем, что при ее выводе используется предположение о постоянстве объема частицы в процессе плавления.

Позже были получены более точные формулы для $T_m(r)$, которые дают хорошее согласие с экспериментом, в частности [1,2]

$$T_m(r) = T_m \left\{ 1 - \frac{2}{\pi \rho_s L r} \left[\sigma_s - \sigma_l (\rho_s / \rho_l)^{2/3} \right] \right\}, \quad (1.1.7)$$

где ρ_s и ρ_l – плотности твердой и жидкой частиц. Под температурой плавления в данном выражении понимается температура, при которой твердая и жидкая сферические частицы находятся в равновесии со своим паром. Все

выражения, полученные для $T_m(r)$ в различных работах могут быть записаны в виде

$$T_m(r) = T_m(1 - \alpha/r), \quad (1.1.8)$$

где α – постоянная, зависящая главным образом от типа вещества.

Универсальное свойство наносистем – сосуществование твердой и жидкой фаз вблизи фазового перехода. Впервые это явление было обнаружено для системы из 13 и 55 связанных атомов – кластеров [3-7]. Область сосуществования в термодинамическом равновесии твердой и жидкой фаз находится ниже температуры, при которой теряет стабильность жидкая фаза, и выше температуры, при которой теряет стабильность твердая фаза [4].

1.2. Изменение фононного спектра

Изменение колебательного спектра кристаллической решетки при уменьшении частицы до наноразмеров является еще одной причиной возникновения размерных эффектов в твердом теле. При сокращении размеров кристалла в одном, в двух или в трех измерениях из-за отсутствия трансляционной симметрии при анализе динамики решеточных колебаний уже нельзя использовать циклические условия Борна-Кармана. Последние должны быть заменены граничными условиями на поверхности [8]. В результате, прежде всего не реализуются длинные волны с $\lambda/2 > d$, где d – меньший размер. При этом из спектра решеточных колебаний выпадают некоторые частоты (рис. 1.1.2) [9]. Последнее приводит также к изменению формулы Дебая для объемной теплоемкости. Если для макрочастицы пределами интегрирования являются 0 и $\omega_{max} = \omega_D$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{3\pi^2 u^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \omega^2 d\omega \right), \quad (1.2.1)$$

то для наночастицы пределы интегрирования меняются от некоторого ω_{min} до $\omega_{max} = \omega_D$:

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{3\pi^2 u^2} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \omega^2 d\omega \right). \quad (1.2.2)$$

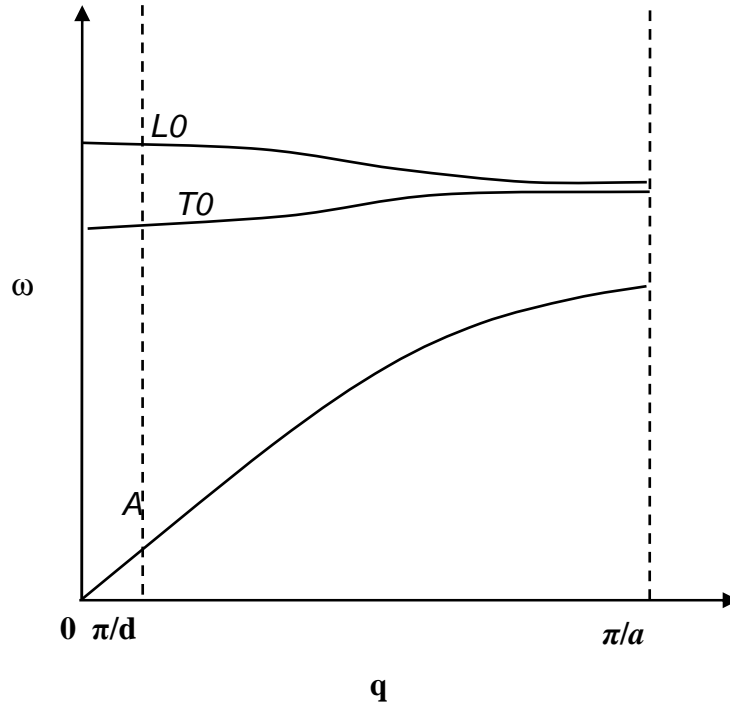


Рис. 1.1.2. Выпадение некоторых решеточных колебаний в частицах малых размеров (\mathbf{q} – волновой вектор)

Еще одно следствие ограничения размеров кристалла заключается в появлении новых частот, связанных с поверхностными волнами. Эти колебания быстро затухают по направлению нормали к поверхности, в одномерном случае они имеют локальный характер. Отличием энергетического спектра подобных «поверхностных фононов» заключается в следующем: одна из его ветвей в предельном случае длинных волн переходит в известные поверхностные релеевские волны, другие колебания образуют особые поверхностные оптические ветви [10,11].

Изменение колебательного спектра при нанограничении приводит к размерной зависимости температуры Дебая $\theta_D(r)$. С учетом поверхностного натяжения σ было получено [12]

$$\frac{k_n}{k} = \frac{\theta_D(r)}{\theta_D} \approx 1 + [(2K\sigma\gamma/r) - (3\pi/8rk)], \quad (1.2.3)$$

где θ_D – дебаевская температура массивного тела, γ – постоянная Грюнайзена, K – изотермическая сжимаемость.

1.3. Изменение электронного спектра

Различие физических условий для атомов, находящихся в объеме и на поверхности, приводит и к различию энергетических спектров электронов, находящихся на поверхности и в объёме кристалла. Всего через несколько лет после создания теории энергетических зон для бесконечной решётки И.Е. Тамм показал принципиальную возможность существования поверхностных электронных состояний [13].

В 1932 г., рассматривая простейшую одномерную модель полубесконечного кристалла как последовательность дельтаобразных потенциальных барьеров, ограниченную потенциальной «стенкой», И.Е. Тамм пришёл к фундаментальному выводу о возможности существования состояний, волновые функции которых локализованы на поверхности кристалла. В трёхмерном случае каждому атому поверхности должно соответствовать одно состояние. Таким образом, концентрация таммовских поверхностных состояний на идеальной поверхности должна быть равна поверхностной концентрации атомов в кристалле, то есть по величине порядка 10^{15} см^{-2} . При малых размерах частиц вклад в проводимость поверхностных электронов может быть соизмерим с вкладом объемных электронов, что приведет к изменению электрических свойств вещества.

Интересным объектом в физике наночастиц являются квантовые точки [14,15]. В качестве примера квантовой точки может служить наночастица металла или полупроводника с электронами проводимости. Электроны в квантовой точке ведут себя как в трехмерной потенциальной яме, в которой имеется множество стационарных уровней с расстоянием $\hbar^2/2md^2$, где d – размер квантовой точки. Переход с одного уровня на другой может сопровождаться поглощением или испусканием фотона, что приводит к люминесценции.

Варьируя размеры квантовой точки можно менять частоту излучения. Это направление рассматривается как перспективное для создания перестраиваемых источников света.

Отличие энергетического спектра нанообъектов от объемных материалов, приводит и к изменению величины электронной теплоемкости. Как известно, для металла и полупроводника теплоёмкость складывается из теплоёмкостей кристаллической решётки и электронов проводимости. Электронный вклад, определяемый соотношением $C_e = \gamma_e T$, где γ_e – коэффициент электронной теплоемкости, для массивных веществ является весьма существенным. Оценка электронного вклада в теплоемкость наночастиц весьма затрудняется дискретностью энергетических уровней электронов (рис. 1.3.1б). Подобная дискретность обусловлена ограниченностью числа атомов в частице. Среднее расстояние δ между энергетическими уровнями по порядку величины равно E_F / N , где E_F – энергия Ферми, а N – число электронов проводимости.

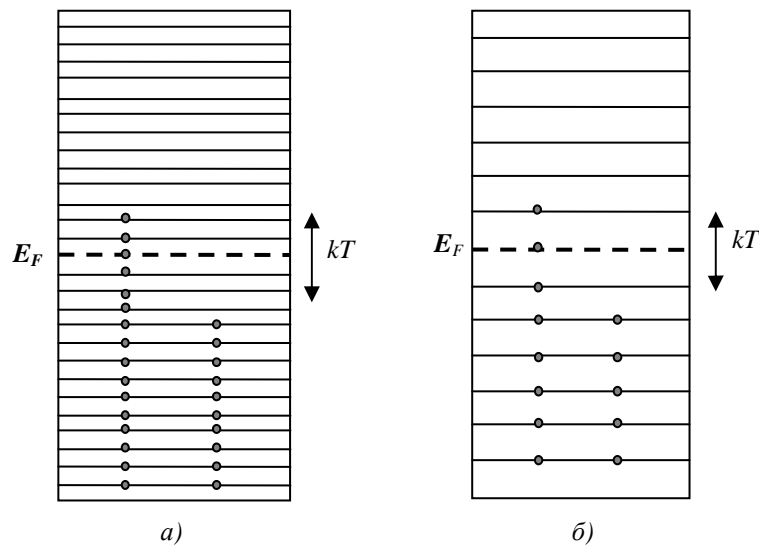


Рис. 1.3.1. Энергетический спектр объемного кристалла (а) и наночастицы (б)

Если $\delta > kT$ (очень малые частицы, низкие температуры), электронная теплоёмкость может сильно отличаться от значений для массивных тел. Например, в ранних работах по электронной теплоёмкости малых частиц были получены оценки $\sim 0,2$ (Фрёлих, 1937), $\sim 0,7$ (Кубо, 1962) от значения элек-