

12,19

Низкотемпературные колебательные свойства наночастиц олова в пористом стекле

© А.А. Шиков^{1,2}, Г.Х. Панова¹, М.Г. Землянов¹, П.П. Паршин¹,
Ю.А. Кумзеров³, А.А. Набережнов^{3,4}, Д.С. Шайтура¹

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shikov@isssph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 23 мая 2011 г.)

В области температур 2.2–40 К и в магнитных полях до 2 Т исследована теплоемкость олова, внедренного в нанометровые поры стекла с диаметром пор ~ 7 нм, массивного олова и стекла с пустыми порами. Проведено сравнение свойств наночастиц олова и массивного олова. Для наноструктурированного олова обнаружено увеличение коэффициента электронной теплоемкости по сравнению с массивным оловом и значительное отклонение низкотемпературной решеточной теплоемкости от дебаевской зависимости в области $T > 3$ К. Из данных по низкотемпературной теплоемкости установлено, что в области низких энергий плотность тепловых колебаний в нанокристаллическом олове выше, чем в массивном.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 09-02-00330, 09-02-08378 и 09-02-00329).

1. Введение

Известно, что физические свойства нанометровых частиц металлов заметно отличаются от соответствующих свойств макроскопических образцов [1–9]. Более того, специфические свойства нанокристаллических материалов (высокая диффузия атомов, химическая активность, большее тепловое расширение, увеличение фоновой теплоемкости по сравнению с массивом и т.д. [1]) привлекают внимание ученых и инженеров в связи с широкими перспективами их возможных практических применений [6,7]. Среди нанокристаллических систем на основе металлов особое место занимают нанокомпозиты, в которых нанометровые частицы металла находятся в виде выделений изолированных фаз в матрице другого материала (например, пересыщенные твердые растворы) либо синтезированы в пористых диэлектрических матрицах с порами размером 5–10 нм [6]. В этом случае частицы металла заключены в искусственно созданных границах, в так называемых условиях „ограниченной геометрии“, когда их поверхность не является свободной.

Можно отметить общие физические закономерности, влияющие на формирование свойств нанометровых объектов. Пространственные размеры наночастиц сравнимы с длинами атомных, магнитных, обменных и других характерных взаимодействий в металлах. Число атомов на поверхности такой наночастицы находящихся в условиях локального нарушения симметрии окружения, а в случае нанокомпозитов — и взаимодействующих

с материалом матрицы, составляет заметную долю от полного числа атомов частицы. Оба отмеченных эффекта приводят к существенному изменению физических свойств нанометровых частиц по сравнению с массивным материалом. Отсюда следует актуальность экспериментального изучения атомной динамики, термодинамических, электронных и сверхпроводящих свойств наноструктурированных металлов. Такие исследования нанокристаллических частиц свинца, внедренного в нанометровые поры стекла, были проведены в работах [10,11]. Обнаружено, в частности, существенное изменение сверхпроводящих свойств нанокристаллического свинца [10]. В работе [11], экспериментально установлено, что повышение плотности колебательных состояний в низкочастотной области фононного спектра по сравнению со спектром массивного свинца связано со смягчением силового межатомного взаимодействия в поверхностном слое наночастиц, а взаимодействие атомов свинца с жесткими молекулами SiO₂ на стенках поры проявляется в увеличении спектральной плотности атомных колебаний при энергиях $E > 9$ меВ.

Следует отметить, что свинец, исследованный в [10,11], являлся ГЦК-металлом с одним атомом на примитивную ячейку. В связи с этим представляет интерес проведение аналогичного исследования белого олова (β -Sn), которое имеет сильно анизотропную тетрагональную кристаллическую структуру с двумя атомами в примитивной ячейке. В этом случае в спектре тепловых колебаний кроме трех акустических имеются три оптические ветви.

Известно, что стабильная при температурах $T > 286.2\text{ К}$ β -модификация олова остается метастабильной вплоть до температур $T < 1\text{ К}$. Олово имеет низкую температуру плавления, его физические свойства достаточно хорошо изучены, и оно является классическим материалом для изучения термодинамических, кинетических и сверхпроводящих свойств. Кроме того, в работе [12] было показано, что в пленках, состоящих из сэндвичей Sn–SiO–Sn, температура сверхпроводящего перехода T_c возрастает более чем в полтора раза: с 3.7 К до $\sim 6\text{ К}$ при толщине пленки олова $\sim 8.5\text{ нм}$. Это позволяет предположить, что для наночастиц олова, внедренного в пористое стекло с диаметром пор $\sim 7\text{ нм}$, возможно такое же возрастание T_c по сравнению с массивным оловом.¹

Основной целью настоящей работы является изучение низкочастотных колебательных свойств нанокристаллического олова и сравнение их с данными, полученными для массивного образца. Надо отметить, что исследование низкотемпературной теплоемкости нанокристаллического Sn является необходимым этапом изучения специфики атомной динамики наноструктурированного металла, поскольку эта методика позволяет выявить особенности фононного спектра в области самых низких энергий, которые весьма затруднительно определить спектрометрическими способами.

2. Эксперимент

В качестве матрицы использовалось пористое стекло со средним размером пор $\sim 7\text{ нм}$, суммарный объем пор составлял $\sim 25\%$ от общего объема. Химически чистое олово вводилось в матрицу из расплава под давлением 10 Кбар . При понижении температуры происходила кристаллизация олова в порах стекла.

На основе данных по измерению плотности пористого стекла, нанокompозита стекло-олово и массивного олова было установлено, что $\sim 90\%$ объема имевшихся пор было заполнено оловом.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что исследованные образцы нанокompозита являлись однофазными и содержали только аморфное стекло и тетрагональное β -олово, параметры решетки которого в пределах погрешности совпадали с данными для массивного олова [13]. По уширению дифракционных линий установлено, что средний размер частиц олова составлял $11.2 \pm 1.7\text{ нм}$. Отличие этой величины от среднего размера пор в исходном стекле ($\sim 7\text{ нм}$) является типичным для такого рода экспериментов [14]. Более подробно вопрос о структуре нанокompозита будет рассмотрен в отдельной статье, посвященной исследованию атомной динамики наноструктурированного олова.

Теплоемкость образцов измерялась в адиабатическом калориметре с импульсным нагревом [15] в области температур $2.2\text{--}40\text{ К}$. Экспериментальная ошибка опре-

¹ Вопросу изучения сверхпроводящих свойств нанокристаллического олова будет посвящена отдельная статья.

деления теплоемкости составляла $2\text{--}3\%$ во всем исследованном интервале температур.

Температурная зависимость второго критического поля определялась по скачку теплоемкости в магнитном поле сверхпроводящего соленоида.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты измерений теплоемкости образцов нанокompозита и стекла с пустыми порами, а также теплоемкость наночастиц Sn в области $2.2\text{--}40\text{ К}$ показаны на рис. 1. Данные по теплоемкости нанокристаллического олова относятся к нормальному состоянию.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что во всем исследованном диапазоне температур вклад пористого стекла в теплоемкость образца нанокompозита не превышал 50% , соответственно теплоемкость олова, внедренного в поры стекла, составляла примерно половину от полной теплоемкости нанокompозита. С учетом того, что теплоемкость наноструктурированного олова была получена как разность теплоемкости нанокompозита и теплоемкости пористого стекла, точность ее определения составляла в среднем $5\text{--}6\%$.

Для определения величины второго критического поля, которое переводит наноструктурированное олово в нормальное состояние при $T > 2.2\text{ К}$, были проведены измерения теплоемкости в магнитных полях. Обнаружено, что при $H = 0$ наноструктурированное олово переходит в сверхпроводящее состояние при $T_c = 4.1\text{ К}$, в то время как массивное олово — при $T_c = 3.71\text{ К}$. В магнитном поле $H = 2\text{ Т}$ наноструктурированное олово остается в нормальном состоянии вплоть до температуры $T = 2.2\text{ К}$. Таким образом, все измерения теплоемкости ниже 4.2 К проводились в магнитном поле 2 Т и, следовательно, соответствуют нормальному состоянию наноструктурированного олова.

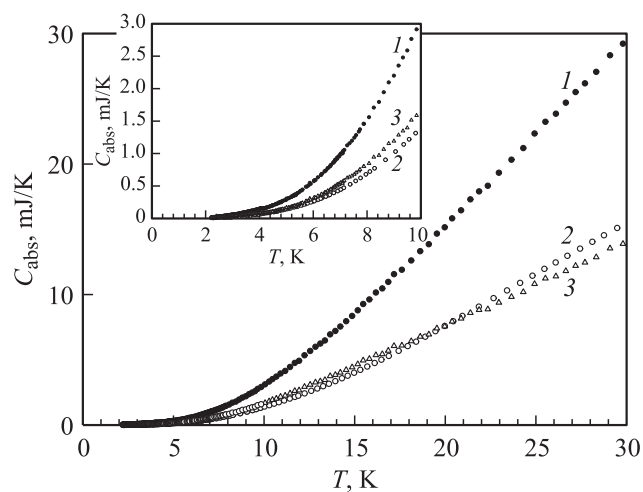


Рис. 1. Температурные зависимости абсолютной теплоемкости нанокompозита (1), пористого стекла с пустыми порами (2) и наночастиц олова (3). На вставке представлены фрагменты тех же зависимостей при $T < 10\text{ К}$.

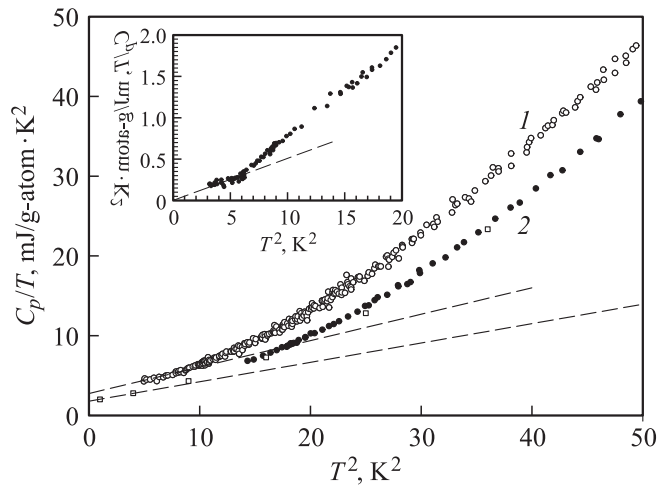


Рис. 2. Теплоемкость нанокристаллического (1) и массивного (2) олова в области низких температур в координатах C/T от T^2 . Штриховые линии — результат линейной экстраполяции экспериментальных данных при $T < 3$ К. На вставке представлена теплоемкость пористого стекла.

Для определения величины коэффициента электронной теплоемкости $\gamma(0)$ и характеристической температуры Дебая $\Theta_D(0)$ экспериментальные результаты по температурной зависимости теплоемкости нанокристаллического и массивного олова в нормальном состоянии, а также пористого стекла представлены на рис. 2 в координатах C_p/T от T^2 . Данные по теплоемкости массивного олова в нормальном состоянии при температурах ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 3.71$ К (квадраты на рис. 2) взяты из справочника [16].

Из рис. 2 видно, что температурные зависимости теплоемкости как нанокристаллического, так и массивного олова описываются линейной зависимостью $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$ (см. штриховые линии на рис. 2) в очень узком диапазоне температур при $T < 3$ К. Это означает, что дебаевский закон для теплоемкости имеет место только в этом температурном интервале. Следовательно, можно предположить, что и плотности колебательных состояний $g(E)$ как массивного, так и наноструктурированного олова подчиняются дебаевскому закону $g(E) \sim E^2$ только при самых низких энергиях. Получены значения коэффициентов γ и β (см. таблицу), которые характеризуют электронный и колебательный спектры наноструктурированного и массивного олова.

Параметры, характеризующие наноструктурированное и массивное олово

Образец	$\gamma(0)$, mJ/g-atom · K ²	β , mJ/g-atom · K ²	$\Theta_D(0)$, К
Наноструктурированное олово	2.6 ± 0.1	0.26 ± 0.01	178 ± 8
Массивное олово	1.78 ± 0.03	0.243 ± 0.005	200 ± 4

Коэффициент электронной теплоемкости $\gamma(0)$ линейно связан с плотностью электронных состояний на уровне Ферми. Следовательно, сравнение величин $\gamma(0)$ указывает на увеличение плотности электронных состояний на поверхности Ферми в наночастицах Sn.

Соотношение $\beta = 12\pi^4 R / (5\Theta_D^3)$, где R — универсальная газовая постоянная, дает предельное низкотемпературное значение характеристической температуры Дебая $\Theta_D(0)$.

Из анализа полученных данных следует, что предельная дебаевская температура $\Theta_D(0)$ для наноструктурированного олова меньше, чем для массивного. Поскольку наиболее существенный вклад в колебательную теплоемкость при температуре T вносят колебания в той области энергии E , где $E < 5k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана), то низкотемпературная теплоемкость содержит информацию о низкочастотной части спектра тепловых колебаний. Следовательно, исходя из соотношения величин $\Theta_D(0)$ для наноструктурированного и массивного олова, можно утверждать, что в области самых малых энергий плотность фононных состояний для наноструктурированного олова выше, чем для массивного.

Из данных, представленных на вставке к рис. 2, определена величина $\Theta_D(0)$ для пористого стекла — 340 К, которая оказалась заметно ниже значения, известного для монокристаллического кварца (460 К, [17]). Это означает, что в области малых энергий плотность тепловых колебаний для пористого стекла с развитой поверхностью внутренних пор выше, чем для кристаллического кварца.

Атомы, находящиеся на поверхности наночастицы, взаимодействуют не только с атомами олова, но с молекулами SiO_2 на стенках поры. Поскольку параметр Дебая пористого стекла существенно выше соответствующего параметра наноструктурированного олова, можно утверждать, что стекло имеет более жесткий спектр колебания. Следовательно, взаимодействие атомов олова со стенками поры будет проявляться в увеличении плотности состояний в высокоэнергетической части колебательного спектра наночастицы.

При $T > 3$ К наблюдается заметное отклонение температурных зависимостей теплоемкости от линейного закона (см. рис. 2), что требует специального рассмотрения. В работе [18] показано, что величина C_{lat}/T^3 является хорошим приближенным образом функции $g(E)/E^2$. Поэтому анализ колебательной компоненты теплоемкости в области низких температур ($T < \Theta_D(0)/5$) удобно вести, представив на графике температурную зависимость теплоемкости в координатах C_{lat}/T^3 от T (рис. 3). Решеточный вклад в теплоемкость C_{lat} получен в результате вычитания электронного вклада $\gamma(0)T$ из общей теплоемкости C_p .

Как видно из рис. 3, в области температур $T > 3$ К величины $C_{\text{lat}}(T)/T^3$ для нанокристаллического и массивного олова резко возрастают, проходят через максимумы и далее плавно спадают с ростом температуры. Для нанокристаллического олова максимум наблюдается при $T_{\text{max}} = 10$ К, а для массивного образца $T_{\text{max}} = 11$ К.

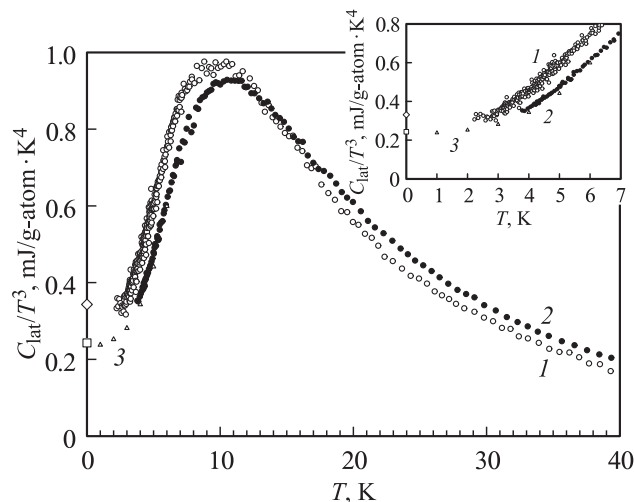


Рис. 3. Решеточные теплоемкости для нанокристаллического (1) и массивного (2) олова, полученные в настоящей работе. Точки, обозначенные треугольниками и пронумерованные цифрой 3, взяты из [16] (см. комментарий к рис. 2 в тексте статьи). На вертикальной оси ромбом и квадратом указаны предельные низкотемпературные значения параметров Дебая $\Theta_D(0)$ для нанокристаллического и массивного олова соответственно. На вставке представлены температурные зависимости $C_{\text{lat}}(T)/T^3$ в области самых низких температур.

Известно [18], что максимуму в зависимости $C_{\text{lat}}(T)/T^3$ соответствует максимум в функции $g(E)/E^2$, причем положения этих максимумов связаны следующим соотношением: $E_{\text{max}} = 4.93k_B T_{\text{max}}$. Следовательно, на основе проведенного анализа можно ожидать, что в функциях $g(E)/E^2$ будут наблюдаться максимумы на энергиях 4.2 meV и 4.7 meV для наноструктурированного и массивного олова соответственно.

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что при температурах $T < 13$ К теплоемкость наноструктурированного олова превышает теплоемкость массивного образца, а при $T > 13$ К наблюдается обратное соотношение. Это означает, что в силу интегральной зависимости между теплоемкостью и фоновым спектром при энергиях < 6.5 meV можно ожидать пересечение функций $g(E)$ для наноструктурированного и массивного олова. При этом плотность фоновых состояний наноструктурированного олова при малых энергиях выше, чем для массивного олова. Сделанные выводы относительно соотношения фоновых спектров хорошо согласуются с данными измерений спектров тепловых колебаний наноструктурированного и массивного олова, которые будут опубликованы в отдельной работе.

4. Заключение

В интервале температур 2.2–40 К экспериментально исследована теплоемкость частиц олова со средним размером 11.2 ± 1.7 nm, наноструктурированных в порах стеклянной матрицы. Установлено следующее.

1. Дебаевская зависимость теплоемкости от температуры как для нанокристаллического, так и для мас-

сивного олова наблюдается только при температурах ниже 3 К.

2. В интервале температур до 13 К теплоемкость нанокристаллического олова больше, чем массивного олова. При температурах выше 13 К соотношение теплоемкостей обратное.

3. Сравнение величин коэффициентов электронной теплоемкости указывает на увеличение плотности электронных состояний на поверхности Ферми в наночастицах олова.

4. Экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости указывают на то, что для нанокристаллического олова плотность колебательных состояний в низкочастотной части фоновго спектра превышает соответствующую плотность для массивного олова. Следовательно, в области малых энергий спектр тепловых колебаний нанокристаллического олова „мягче“ спектра массивного олова.

5. Соотношение дебаевских параметров наноструктурированного олова и пористого стекла позволяет утверждать, что взаимодействие атомов олова со стенками поры будет проявляться в увеличении плотности состояний в высокоэнергетической части колебательного спектра наночастицы.

Авторы выражают благодарность Е.А. Чикиной за помощь в рентгеновской аттестации образцов.

Список литературы

- [1] W. Halperin. Rev. Mod. Phys. **58**, 533 (1986).
- [2] H.E. Schaefer, R. Wurschum. Phys. Lett. A **119**, 370 (1987).
- [3] J. Rupp, R. Birringer. Phys. Rev. B **36**, 7888 (1987).
- [4] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, H. Glecker. Phys. Rev. B **35**, 9085 (1987).
- [5] R.F. Marzke, W.S. Glaunsinger. Solid State Commun. **18**, 1025 (1976).
- [6] И.Д. Морехов, В.И. Петин, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин. Структура и свойства малых металлических частиц. УФН **133**, 4, 653 (1981).
- [7] Э.Л. Нагаев. Малые металлические частицы. УФН **162**, 9, 49 (1992).
- [8] C. Suryanarayana. Inter. Mater. Rev. **40**, 41 (1995).
- [9] J.H.P. Watson. Phys. Rev. **148**, 223 (1966).
- [10] Г.Х. Панова, А.А. Набережнов, А.В. Фокин. ФТТ **50**, 1317 (2008).
- [11] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, Г.Х. Панова, А.А. Шиков, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров, И.В. Голосовский, А.С. Иванов. ЖЭТФ **138**, 1127 (2010).
- [12] M. Strongin, O.F. Kammerer. J. Appl. Phys. **39**, 6, 2509 (1968).
- [13] J.A. Rayne, B.S. Chandrasekhar. Phys. Rev. **120**, 1658 (1960).
- [14] I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Nabereznov, Yu.A. Kimzerov. Phys. Rev. B **69**, 132301 (2004).
- [15] М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков, П.А. Черемных. Препринт ИАЭ, № 3549/10, М. (1982).
- [16] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [17] J.W. Gardner, A.C. Anderson. Phys. Rev. B **23**, 474 (1981).
- [18] A. Junod, T. Jarlborg, J. Muller. Phys. Rev. B **27**, 3, 1568 (1983).