

Лекція № 1

Тема : Класифікація та властивості низькорозмірних наногетеросистем

ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Розмірні ефекти
2. Властивості нанокластерів
 - 2.1. Структура нанокластерів
 - 2.2. Період ґратки нанокластерів
 - 2.3. Фононний спектр і теплоємність нанокластерів
 - 2.4. Магнітні властивості нанокластерів
 - 2.5. Оптичні властивості нанокластерів

Рекомендована література

1. Поплавко Ю.М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка : навчальний посібник / Ю.М. Поплавко, О.В. Борисов, Ю.І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.
2. Назаров О.М. Наноструктури і нанотехнології / О.М. Назаров, М.М. Нищенко. – Київ : НАУ, 2012. – 248 с.
3. Погосов В.В. Нанофізика і нанотехнології / В.В. Погосов, Ю.А. Куницький, А.В. Бабіч, А.В. Коротун, А.П. Шпак. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2011. – 381 с.
4. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури / Д.М. Заячук. – Л. : Львівська політехніка, 2009. – 580 с.
5. Проценко І.Ю. Основи матеріалознавства наноелектроніки : навчальний посібник / І.Ю. Проценко, Н.І. Шумакова. – Суми : Видавництво СумДУ, 2004. – 108 с.

НАНОФІЗИКА

Великий інтерес до дослідження матеріалів у нанорозмірному стані викликається тим, що фундаментальні фізичні, хімічні та біологічні властивості речовин істотно змінюються, коли їх складові елементи зменшуються до нанометрових розмірів (саме завдяки їх величині, формі, хімічним властивостям поверхні й топології). Наприклад, шестинанометрові гранули міді мають у п'ять разів вищу твердість, ніж звичайна мідь; напівпровідник селенід кадмію CdSe може набувати будь-якого забарвлення залежно від керованих за розмірами його гранул. Очевидно, що в CdSe змінюється величина забороненої зони в спектрі електронних станів. Отже, властивості малих частинок речовини суттєво відрізняються від властивостей масивного матеріалу. З цих причин до наноматеріалів виник великий науковий і технічний інтерес, і нанофізика стала ареною активних досліджень. Розроблено нові молекулярні технології і очікуються подальші великі «прориви» у технології матеріалів, що дозволять створювати їхню структуру поатомно (атом за атомом).

Нанофізика охоплює великий розділ фізичної науки, де стикаються різні розділи фізики, хімії і навіть біології. Ця галузь фізики швидко розвивається, оскільки наноструктури мають великі перспективи застосування у військових, космічних, а також у комерційних інформаційних і біологічних технологіях.

З погляду термодинаміки особливість наноматеріалів зумовлюється зростанням у них вільної поверхневої енергії, яка визначається формою об'єкта і площею його поверхні R^2 , порівняно з вільною об'ємною енергією зразка, пропорційною R^3 . Зі зменшенням розмірів і факторів форми нижче від деяких критичних можуть принципово змінитися і самі фізичні властивості об'єктів: для нанооб'єктів та низьковимірних структур характерні **індуковані розміром** структурні та фазові переходи: діелектрик–метал, парамагнетик–феромагнетик, сегнетоелектрик–параелектрик і т. ін. Принципові зміни зонної структури та симетрії елементарних комірок нанорозмірних об'єктів доводять і мікроскопічні розрахунки. При цьому фізичні властивості наноречовини можуть мати суттєві відмінності від властивостей первісного об'ємного матеріалу.

Для деяких властивостей нанорозмірних об'єктів природа їх матеріалу може бути другорядною порівняно з формою (квантова точка, сферичний кластер, трубка, дріт або моношари) і залежить від топологічної розмірності (наприклад, $1D$, $2D$, $3D$ або фрактальної).

1. Розмірні ефекти

Зменшення розмірів блоків-кристаліків у речовині (передусім у феромагнетиках і сегнетоелектриках) може істотно змінювати їх властивості. Такі зміни відбуваються, коли середній розмір кристалічних зерен зменшується до 100 нм. Зміна фізичних властивостей матеріалів найбільш помітна, якщо розмір зерна менший за 10 нм.

Полікристалічні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерна від 50 до 150 нм іноді називають *субмікрокристалічними*, а якщо середній розмір зерна стає меншим за 50 нм – то *нанокристалічними*. У цьому разі поняття «далекий порядок» у розміщенні атомів речовини вже не можна застосовувати.

Термін «нано» походить від грецького слова «*nannos*» – карлик. Основні типи нанокристалічних структур показано на рис. 1.1. Їх характерні розміри становлять 5–300 нм.

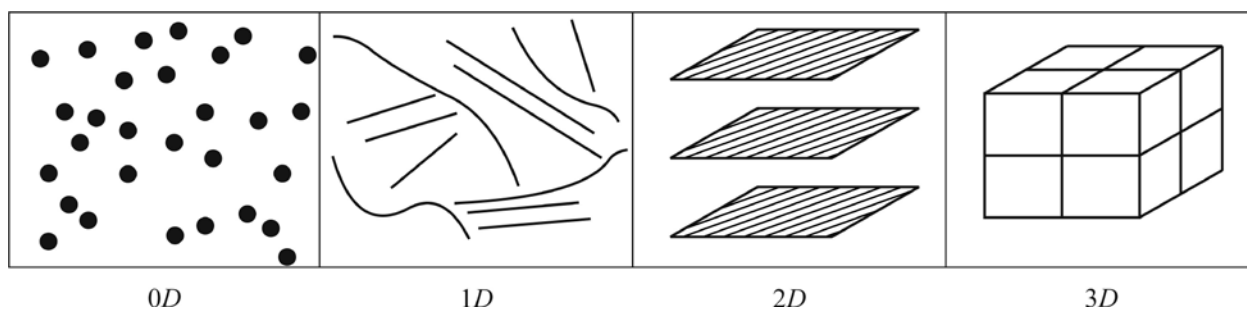


Рис. 1.1. Типи нанокристалічних матеріалів: $0D$ – нульвимірні кластери (квантові точки); $1D$ – одновимірні кластери (нанотрубки та квантові нитки); $2D$ – двовимірні наноматеріали (плівки і шари); $3D$ – тривимірні структури (нанокомпозити)

Для уявлення про реальні розміри елементів і структур, з якими оперує нанофізика, на рис. 1.2 у логарифмічному масштабі порівнюються розміри атома, молекули, квантової точки, колоїдної частинки золота,

бактерії та живої клітини. Нанокластери, до яких належить квантова точка, більші від атома й молекули, але менші ніж бактерії і клітини. Об'єкти нанофізики мають характерні розміри – від 10 до 300 нм.

Нанооб'єкти можна порівняти із кристалами, оскільки в тих і тих атоми впорядковані. За розміром між звичайними кристалами і нанокристалами розміщені мікрокристали. Умовною межею між мікрокристалами і кристалами можна вважати «характерний розмір» – 40–50 мкм.

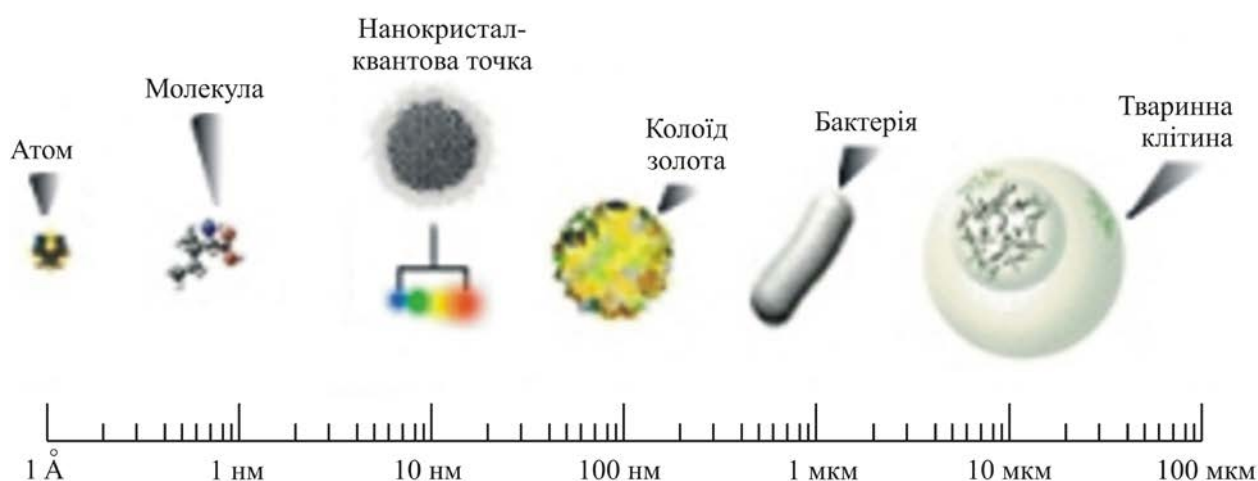


Рис. 1.2. Порівняння розмірів різних мікроскопічних об'єктів

Історично **кристали** були вперше визначені за правильною формою їх граней, яка характерна для кожного типу кристалів. Але в дуже малих частинках ця специфічна відзнака кристалів порушується. На прикладі кубічного кристала оксиду магнію (MgO) на рис. 1.3 показано значну розбіжність в *огранюванні* кристалів, мікрокристалів і наночастинок. На цьому прикладі можна переконатися, що зміна розмірів призводить до зміни форми кристала. Якщо розміри перевищують 100×100 нм, то у розміщенні атомів переважає *кристалічний далекий порядок*, і кристал MgO має звичайну кубічну форму. Але **мікрокристали** MgO вже мають тенденцію до гексагональної форми, тоді як **нанорозмірний** «кристалик» набуває форми додекаедра.

Деякі з наноматеріалів завжди мають **близький порядок** розміщення атомів. Такими є добре вивчені аморфні металеві сплави (металеві стекла).

Технічні характеристики цих речовин значно змінені, що дозволяє створити, наприклад, феромагнетики з такими магнітними властивостями, яких не можна досягти в матеріалах з далеким порядком розміщення атомів.

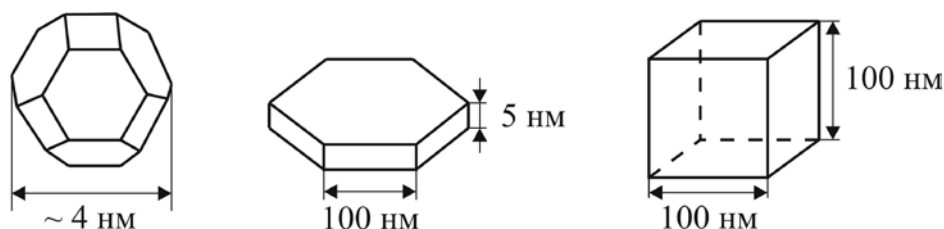


Рис. 1.3. Різні форми оксиду магнію MgO: 4 нм – наночастинка; 5×100 нм – мікрокристал; 100×100 нм – кристал

Властивості **поверхні** твердого тіла істотно відрізняються від його об'ємних властивостей. Річ у тім, що на поверхні кристала регулярні електронні зв'язки атомів «обірвані», унаслідок чого рівноважна структура поверхні облаштована по-іншому, ніж структура об'єму. Дослідження показали, що на поверхні кристала змінюється *кількість атомів в елементарній комірці*, створюється інша симетрія структури, а також змінюються частоти коливань кристалічних ґраток (частоти фононів).

У результаті на поверхні кристала змінюється (зазвичай, знижується) температура Дебая кристала і відповідно зменшується його температура плавлення. Зниження температури плавлення приповерхневого шару широко використовують в мікроелектронній технології, наприклад, під час отримання епітаксціальних шарів. На поверхні змінюється також елементарна комірка кристалів. Ці властивості є фундаментальними, оскільки вони визначаються особливістю зв'язків атомів у твердих тілах.

Зниження температури плавлення наноматеріалів може бути досить великим. Експериментальну залежність температури плавлення наночастинок двох різних речовин – золота (що має металевий зв'язок) і напівпровідника сульфід кадмію (що має іонно-ковалентний зв'язок) показано на рис. 1.4. Видно, що зниження температури плавлення для наночастинок може досягати 1000 K, що й використовується в нанотехнологіях.

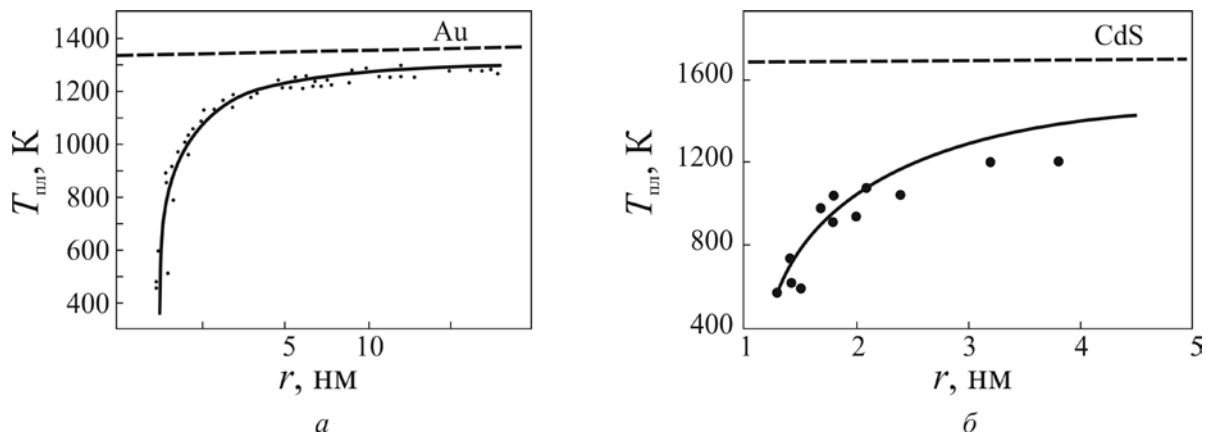


Рис. 1.4. Експериментальні дані про температуру плавлення:

a – типового металу (золота); *б* – типового напівпровідника (CdS) залежно від розміру частинок (горизонтальними лініями показано температуру плавлення макроскопічних зразків)

Головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних матеріалів полягає в тому, що в таких речовинах **дуже велике значення коефіцієнта відношення кількості атомів на поверхні до кількості атомів в об'ємі**. Чим менший розмір нанокластера, тим більше вплив властивостей поверхні переважає над об'ємними властивостями.

У певному сенсі наноструктури дозволяють «трансформувати» властивості поверхні кристала в об'ємні властивості. Залежно від співвідношення поверхні кластерів до їх об'єму властивості тієї або іншої речовини в наноструктурованій формі виявляються досить різними. Тому, змінюючи розміри і форми нанокластерів, ці властивості можна цілеспрямовано змінювати.

Крім того, істотно змінюється і **структурний стан** самого зерна нанокластера. Дефекти кристалічної структури, типові для монокристалів і великих (понад 100 мкм) кристаликів у полікристалах, такі як *дислокації* (які зазвичай мають густину близько 10^4 см^{-2}), а також *вакансії* і дефекти пакування (з густиною $10^6\text{--}10^{10} \text{ см}^{-3}$) у наноматеріалі часто не можуть утримуватись усередині зерна і виходять на поверхню, перетворюючи **структуру зерна в майже бездефектну**. Однак у масиві нанокластерів – нанокомпозиті – міжзеренні межі відрізняються нестабільністю структури, і тому для нанокристалічних об'ємних матеріалів характерна висока дифузійна рухливість атомів, що на 5–6 порядків вища, ніж звичайних полікристалічних матеріалів.

Теоретичну модель утворення нанокластерів різного розміру показано на рис. 1.5. Вважається, що всі міжатомні зв'язки сферично симетричні (модель щільноупакованих пружних куль). У найпростішому випадку в цій моделі один атом оточений 12 атомами, оскільки 12 – максимальне координаційне число. Очевидно, що всього у першому кластері утримується 13 атомів. Тоді процентне відношення кількості атомів на поверхні (12) до кількості атомів в об'ємі (13) дорівнює 92 %.

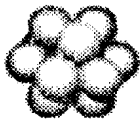
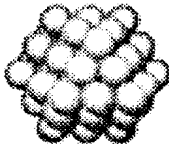
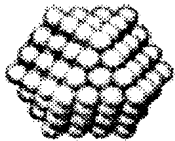
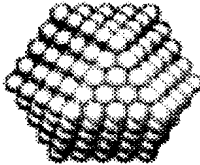
Кластер	Кількість атомів	Відношення, %
	13	92
	55	76
	147	63
	309	52

Рис. 1.5. Процентне відношення кількості атомів усередині кластера до кількості атомів, розміщених на поверхні

У другому кластері на рис. 1.5 на поверхню додається ще один шар атомів, тому загальна їх кількість становить 55, а відношення кількості поверхневих атомів до об'ємних – 76 %. Зі збільшенням кількості атомів у кластерах близько половини з них містяться всередині об'єму кластера.

Узагальнені дані про поверхневу частину атомів у наноструктурах залежно від величини кластера показано на рис. 1.6. Якщо розмір частинок становить 4 нм, то близько 50 % з них містяться на поверхні.

«Розмірний» ефект впливає не тільки на властивості кристалічної ґратки, але й на **енергетичний спектр електронів** у кластері (на-

приклад, змінюється енергетичний спектр електронів у напівпровідниках). З'являються нові можливості створення напівпровідникових приладів з використанням наностану електронів у напівпровіднику.

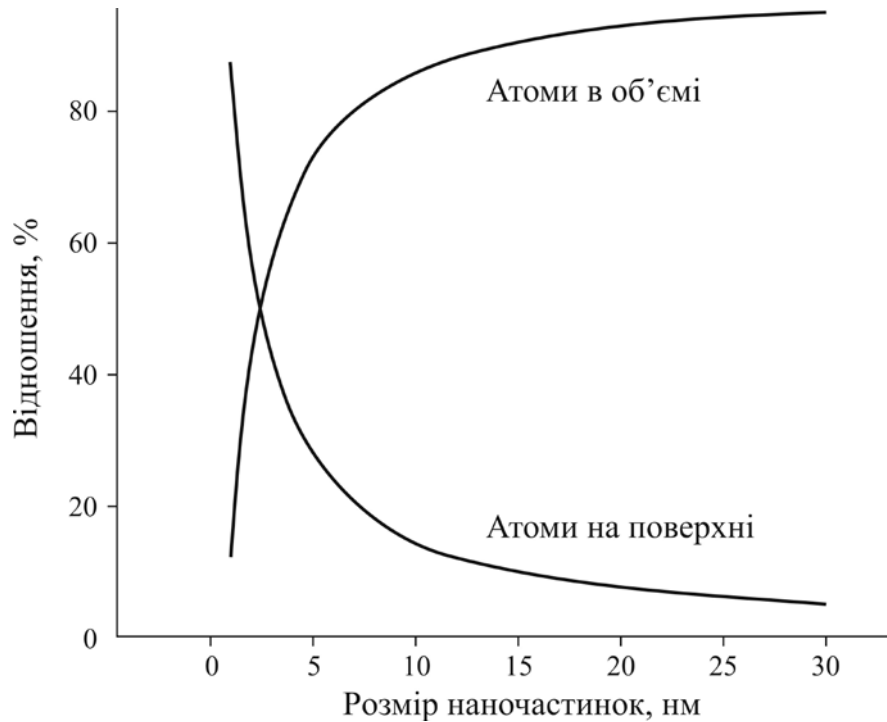


Рис. 1.6. Процентне відношення кількості атомів, що виходять на поверхню нанозерна, до кількості атомів в об'ємі залежно від розміру частинок у нанометрах

Через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів істотно змінюються і магнітні властивості речовин, особливо тих, які є феро-, антиферо- і феримагнітними. Компактовані з кластерів близького порядку магнітні матеріали набувають нових, корисних для технічного застосування, властивостей.

Зменшення розмірів кластерів-зерен передбачається як ефективний метод керування багатьма властивостями твердих тіл. Для таких прогнозів є вагомі підстави. Малий розмір зерна зумовлює великі зміни структури твердого тіла. Якщо вважати (в грубому наближенні) форму зерна сферичною, діаметр якого d і товщина межі t , то частина об'єму міжзеренних меж у загальному об'ємі зерна становитиме

$$\Delta V/V = [\pi d^3/6 - \pi/6(d - 2t)^3]/[\pi d^3/6] \cong 6 t/d.$$

Якщо товщина межі t становить три–чотири атомні моношари (0,5–1,5 м), то на поверхневий шар припадає близько 50 % усієї речовини. У звичайних кристалах і полікристалічних речовинах це відношення дорівнює 10^{-9} – 10^{-6} відповідно. Сама міжзеренна межа нанокompозиту вирізняється нестабільністю структури, тому і нанокристалічні компактовані матеріали характеризуються високою *дифузійною рухливістю атомів*, яка на п'ять – шість порядків вища, ніж у звичайних полікристалічних матеріалах. Зростання дифузії в нанокристалічних матеріалах може зумовлюватися такими причинами:

- більш низькою концентрацією домішок у міжкристалітних межах порівняно з межами звичайного типу, характерними для полікристалів;
- можливістю пришвидшеної дифузії уздовж міжкристалітних меж, що зв'язані між собою й утворюють майже безперервну сітку.

Цілком припустимо, що структури міжкристалітних меж у нано- і звичайних полікристалах досить сильно розрізняються через пористість нанокристалічних матеріалів, що також пришвидшує дифузію.

Дослідження різних наноматеріалів (Pd, Ag, TiO₂, MgO, WO₃, ZnS) та нанокompозитів (Ag–Mg, Ag–WO₃) показали, що компактований нанокристалічний матеріал має майже однорідну структуру. Дуже часто спостерігаються когерентні подвійні межі, але самі зерна характеризуються періодичною атомною структурою.

2. Властивості нанокластерів

Надзвичайно розвинена поверхня ізольованих наночастинок робить великий внесок у їхні властивості. Відмітною особливістю кластерів є не-монотонна залежність їх властивостей від кількості атомів у кластері.

2.1. Структура нанокластерів

Кластер являє собою групу з невеликої і у загальному випадку змінної кількості взаємодійних атомів, іонів або молекул. Кластери мають бути *енергетично стійкими*. Теоретично мінімальна кількість атомів у кластері дорівнює двом. Верхній межі кластера відповідає така

кількість атомів, коли додавання ще одного атома вже не змінює властивостей кластера. З фізико-хімічного погляду ця зміна закінчується, коли кількість атомів у групі досягає 1–2 тисяч.

Передбачається, що кластери повинні мати щільне та регулярне упакування атомів і бути побудованими з найпростіших *стабільних* атомних конфігурацій. Для цього в структурі кластера має бути якомога більшою частка *тетраедрів* – найменших за об'ємом стабільних атомних конфігурацій.

Для порівняно великих кластерів спостерігається звичайне для кристалів *кубічне* або *гексагональне* упакування атомів. Але малі кластери можуть мати іншу симетрію, для якої характерна *вісь симетрії п'ятого порядку* (що «заборонена» у макроскопічних кристалах). Багато кластерів являють собою різні угруповання із трьох атомів, у яких атоми розміщені на однакових відстанях один від одного й утворюють рівнобічний трикутник (рис. 1.7). Як структурні елементи кластерів зазвичай розглядають тетраедр, октаедр, куб, пентагональну піраміду, ікосаедр та ін. Найменший стійкий кластер з віссю симетрії п'ятого порядку містить сім атомів і має форму пентагональної біпіраміди, яка являє собою стійку конфігурацію з осями симетрії п'ятого порядку.

Найбільш складною з показаних на рис. 1.7 конфігурацій є ікосаедр, що містить центральний атом, оточений 12 атомами, об'єднаними в 20 рівнобічних трикутників, і має шість осей симетрії п'ятого порядку. Цей ікосаедр можна подати також як фігуру, складену з 20 ідентичних тетраедрів, що мають загальну вершину, і з'єднаних один з одним загальними гранями.

Розгляд відносної стабільності різних структурних модифікацій показав, що для кластерів, які містять менше ніж 150–300 атомів, найбільш стабільними мають бути ікосаедричні форми. Справді, існування стабільних ікосаедричних частинок металів розміром меншим за 10 нм підтверджено численними експериментами.

Збільшення кількості атомів у кластері приводить до швидкого підвищення енергії пружної деформації, пропорційної об'єму; у результаті

в кластері великого розміру зростання пружної енергії перевищує зменшення поверхневої енергії, наслідком чого є дестабілізація ікосаедричної структури. Таким чином, є деякий критичний розмір, вище від якого ікосаедричні структури стають менш стабільними, ніж кубічні або гексагональні, характерні для наночастинок розміром понад 10 нм.

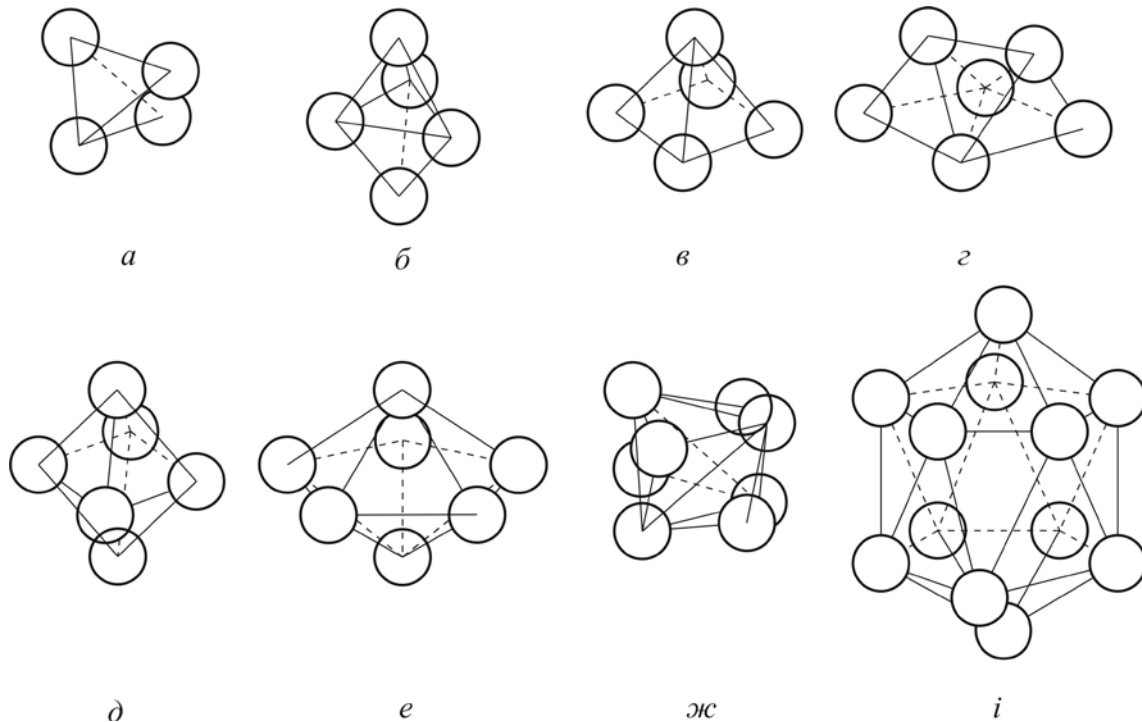


Рис. 1.7. Найменші кластери, що складаються з n атомів: *a* – тетраedr ($n = 4$); *б* – тригональна біпіраміда ($n = 5$) як сполучення двох тетраедрів; *в* – квадратна піраміда ($n = 5$); *г* – трипіраміда ($n = 6$), утворена трьома тетраедрами; *д* – октаedr ($n = 6$); *е* – пентагональна біпіраміда ($n = 7$) – найменший стійкий кластер з віссю симетрії п'ятого порядку; *ж* – зіркоподібний тетраedr ($n = 8$), утворений п'ятьма тетраедрами; *и* – ікосаedr ($n = 13$)

2.2. Період ґратки нанокластерів

Перехід від масивних кристалів до наночастинок супроводжується зміною міжатомних відстаней і періодів кристалічних ґраток. Важливо з'ясувати, зменшуються чи збільшуються періоди кристалічних ґраток зі зменшенням розміру частинок і за якого розміру наночастинок ця зміна стає помітною. Наявні експериментальні дані суперечливі, а теоретичний аналіз не дає змоги однозначно стверджувати як змінюватиметься параметр кристалічної ґратки наночастинок залежно від її розміру.

Річ у тім, що можливе як збільшення, так і зменшення параметра кристалічної ґратки в разі зменшення розміру наночастинок.

Як для золота (Au), так і для срібла (Ag) відстань між атомами ґратки у наночастинках зменшується зі зменшенням розмірів частинок (рис. 1.8, *а*). Це було встановлено методом електронної дифракції.

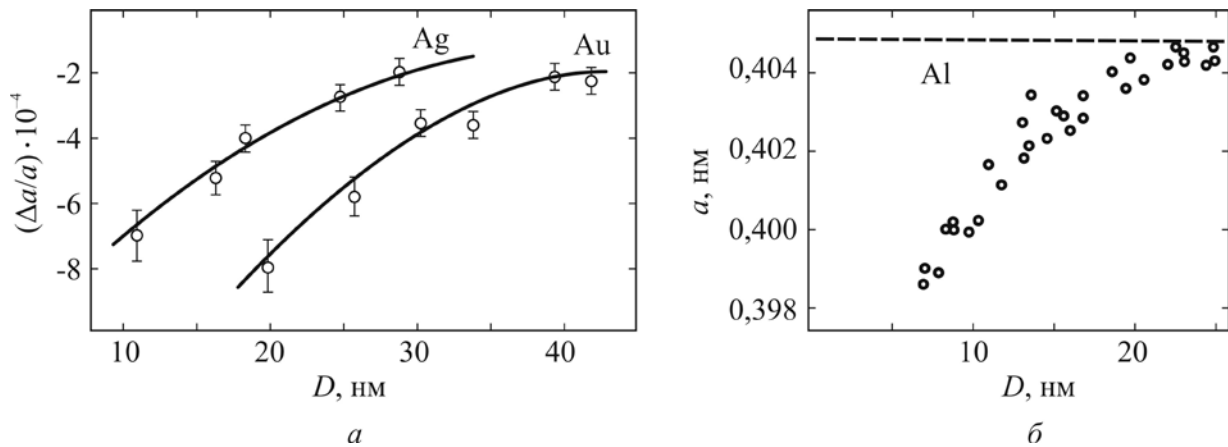


Рис. 1.8. Відносна зміна періоду ґратки $\Delta a/a$ від діаметра D наночастинок золота й срібла (*а*) та параметр ґратки алюмінію (*б*)

Методом електронографії з використанням картин муару показано, що зміна діаметра частинок алюмінію від 20 до 6 нм приводить до зменшення періоду ґратки на 1,5 % (рис. 1.8, *б*). Методом нейтронографії також встановлено зменшення періоду кристалічної ґратки від 0,405 нм для масивного зразка Al до 0,402 нм для 40 нм наночастинок Al. Зменшення розміру кластерів міді до 0,7 нм скорочує параметр ґратки на 2 % порівняно з масивним металом.

Вплив розміру наночастинок на параметр кристалічної ґратки відзначено не тільки для металів, але і для сполук (наприклад, зменшення періоду ґратки субмікрокристалічних нітридів титану, цирконію і ніобію залежно від розміру частинок).

Найбільш імовірною причиною зменшення періоду ґратки малих частинок порівняно з масивною речовиною є некомпенсованість міжатомних зв'язків атомів поверхні на відміну від атомів, розміщених усередині частинки, і, як наслідок, скорочення відстаней між атомними площинами

поблизу поверхні частинки, тобто поверхнева релаксація. Дійсно, атом у поверхневому шарі має менше сусідніх атомів, ніж в об'ємі, і всі вони розміщені по один бік від нього. Це порушує рівновагу й симетрію в розподілі сил та мас і приводить до зміни рівноважних міжатомних відстаней, деформацій зсуву, згладжування вершин і ребер.

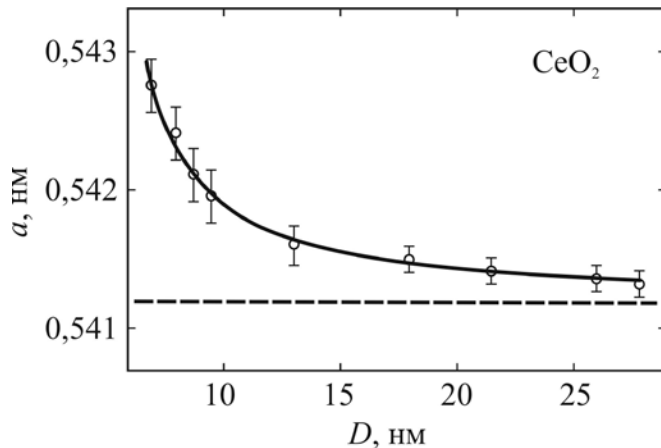


Рис. 1.9. Залежність параметра ґратки a для оксиду церію від діаметра наночастинок D

Однак інколи спостерігається не зменшення, а збільшення параметра ґратки наночастинок. Наприклад, зменшення розміру частинок Si від 10 до 3 нм супроводжується зростанням параметра ґратки на 1,1 %. Було також виявлено збільшення періоду ґратки CeO_2 у випадку зменшення розміру частинок від 25 до 5 нм (рис. 1.9).

Однак можливо, що це збільшення періоду ґратки оксиду церію зумовлюється адсорбцією води, як це й було підтверджено для наночастинок MgO .

Таким чином, експериментальні дані про вплив розмірного ефекту на параметри кристалічної ґратки наночастинок неоднозначні. Ця неоднозначність може зумовлюватися передусім адсорбцією домішок або різним хімічним складом частинок; інша можлива причина неоднозначності результатів – структурні перетворення, спричинені зменшенням розміру частинок.

2.3. Фононний спектр і теплоємність нанокластерів

Основною причиною зміни термодинамічних характеристик нанокристала порівняно з масивною речовиною є змінення виду й меж фононного спектра, тобто зміна функції розподілу частот атомних коливань. Це підтверджують результати вивчення масивного монокристалічного Si і нанопорошку того ж Si методом непружного розсіювання повільних нейтронів.

Згідно з цими дослідженнями у фононному спектрі малих частинок

виникають низькочастотні моди коливань, яких немає в спектрах масивних кристалів. У наночастинках можуть виникати лише такі хвилі, довжина яких не перевищує подвоєного найбільшого розміру частинки d , і тому з боку низькочастотних коливань фононний спектр обмежений деякою мінімальною частотою: $\omega_{\text{хв}} \sim v_{\text{зв}}/2d$, де $v_{\text{зв}}$ – швидкість звуку (у масивних зразках такого обмеження немає). Значення $\omega_{\text{хв}}$ залежить від властивостей речовини, форми й розмірів частинки. Можна очікувати, що зменшення розміру частинок *змістить фононний спектр у бік високих частот*.

Особливості коливального спектра наночастинок мають передусім позначатися на **теплоємності** (рис. 1.10).

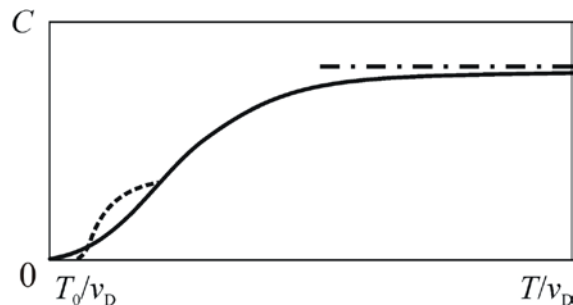


Рис. 1.10. Температурна залежність теплоємності C :

суцільна лінія – теорія Дебая; штрихпунктир – межа Дюлонга-Пті; штрихова крива – відхилення теплоємності від теорії Дебая, спричинене квантовим розмірним ефектом

Теплоємність – одна з найбільш вивчених властивостей наночастинок. Показано, що теплоємність наночастинок Ag ($d = 10$ нм) і Au ($d = 4, 6$ і 18 нм) у 3–10 разів *більша від теплоємності масивних зразків* срібла й золота. Цей експериментальний результат добре узгоджується з теоретичними висновками про квантовий розмірний ефект теплоємності наночастинок.

Експериментальні дані про теплоємність нанопаладію наведено на рис. 1.11. Збільшення теплоємності наночастинок Pd порівняно з масивним паладієм в інтервалі $1,4 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ цілком зумовлено додатковим ґратковим внеском, оскільки електронна теплоємність незалежно від розміру частинок описується звичайним лінійним законом, причому значення коефіцієнта електронної теплоємності наночастинок таке саме, як і масивного паладію. Так само показано, що теплоємність наночасти-

нок Cu більша від теплоємності масивної міді в 1,2–2 рази аж до температури 450 К. Але під час подальшого підвищення температури інтенсивно зростають наночастинки Cu і відповідно зменшується теплоємність до значення теплоємності масивної міді.

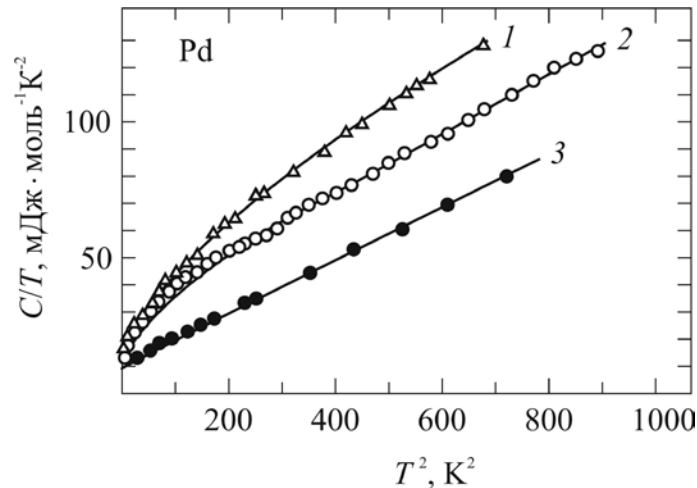


Рис. 1.11. Температурна залежність теплоємності наночастинок паладію діаметром 3,0 нм (1), 6,6 нм (2) і масивного паладію (3)

2.4. Магнітні властивості нанокластерів

Унаслідок порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів істотно змінюються **фундаментальні магнітні** властивості речовин, особливо феро-, антиферо- й феримагнітних матеріалів. Магнітні матеріали, сформовані з кластерів близького порядку, набувають нових і важливих для технічного застосування властивостей.

Залежність «ефективного» магнітного моменту від розміру кластера для основних феромагнетиків показано на рис. 1.12. В об'ємному феромагнетичу внаслідок спин-орбітальної взаємодії, магнітної анізотропії та інших причин магнітний момент атомів менший від сумарного моменту некомпенсованих спінів атома (їх два для нікелю, три для кобальту й чотири для заліза). Як видно з рис 1.12, в **об'ємному** феромагнетичу ефективний магнітний момент атома набагато менший – він становить близько $0,6 \mu_B$ для нікелю, $1,8 \mu_B$ для кобальту та $2,2 \mu_B$ для заліза (μ_B – магнетон Бора, спіновий

магнітний момент електрона). У **нано-частинках** зі змінюванням зв'язків атомів зростає середній магнітний момент атомів, що зі зменшенням розміру частинок прагне до магнітного моменту ізолюваного атома. Цей ефект істотно підвищує магнітну проникність відповідних магнітних нанокompatитів і створює ряд інших ефектів.

Отже, вплив наноструктури на різні характеристики феромагнетиків дуже відчутний – зокрема, вплив розмірів на характеристики нанозерен, що входять до складу об'ємного магнітного матеріалу. З цієї причини в сучасних технологіях розглядається питання про «конструювання» властивостей магнітних матеріалів, що використовуються в різних галузях техніки, через зміну розмірів зерна структури.

Описаний вище «розмірний» ефект суттєво впливає на спектр коливань кристалічної ґратки та енергетичний спектр електронів (наприклад, змінюється ширина забороненої зони напівпровідників). Таким чином, з'являються нові можливості створення **напівпровідникових приладів** з використанням наностану електронів у напівпровіднику.

Через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів істотно змінюються й магнітні властивості речовин на поверхні кристалів, особливо тих, які є феро-, антиферо- і феримагнітними. У компактованих з «кластерів близького порядку» магнітних матеріалів з'являються нові, корисні для технічного застосування власти-

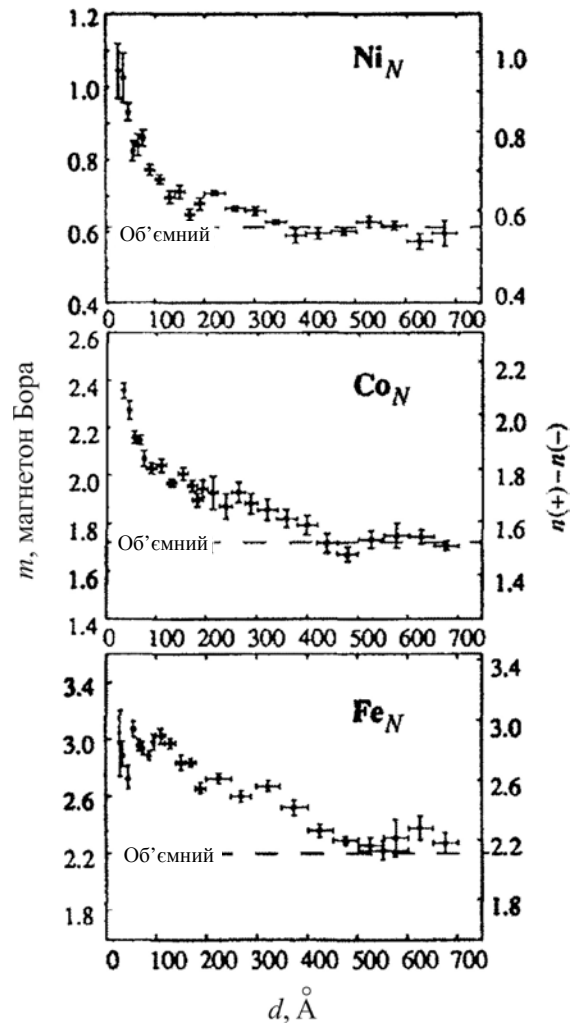


Рис. 1.12. Магнітний момент, розрахований на один атом для феромагнетиків Ni, Co і Fe залежно від розміру частинок в ангстремах

вості. Одними з найбільш придатних для техніки магнітних матеріалів є магнітом'які матеріали.

Однією з причин підвищення магнітом'якості й унаслідок цього появи величезної магнітної проникності ($\mu \sim 5 \cdot 10^5$) є полегшена орієнтація спінових моментів електронів. У наночастинках концентрація дефектів набагато нижча (дефекти в них легко дифундують на поверхню), і тому орієнтація спінових моментів у зовнішньому магнітному полі полегшується. Наномагнітний кластер може мати магнітні моменти, орієнтовані так, як на моделях, показаних на рис. 1.13.

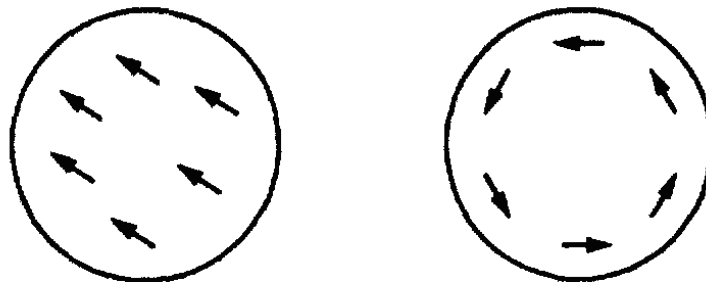


Рис. 1.13. Різна орієнтація магнітних моментів у наночастинці феромагнетика

2.5. Оптичні властивості нанокластерів

У масивних кристалах кванти світла, що падає на кристал, частково відбиваються й частково проходять крізь кристал або поглинаються. Від зразків *металів* світло майже повністю відбивається, а в *діелектриках* світло поширюється майже без утрат. Особливі оптичні властивості спостерігаються у *напівпровідниках* – у тій частотній смузі, у якій енергія квантів світла стає співмірною або переважає ширину забороненої зони.

У нанокластерах металів і напівпровідників, на відміну від їх кристалів, властивості електронів не можна описати на уявленні про «газ вільних електронів». У малому кластері не може бути ніякого вільного руху електронів, і тому всі зміни, які відбуваються у стані електронів кластера під впливом зовнішніх збурень (наприклад, оптичного випромінювання), зводяться не до їх переміщення всередині кластера, а до енергетичних переходів між різними квантовими енергетичними рівнями електронів.

Таким чином, розсіювання і поглинання світла наночастинками порівняно з макроскопічним твердим тілом мають ряд особливостей. Розмірні ефекти оптичних властивостей істотні для таких наночастинок, розмір яких помітно менший за довжину оптичної хвилі, але не перевищує 10–15 нм.

Експериментально ці особливості найбільш виразно виявляються у разі вивчення великої кількості частинок. Для цього наночастинки мають бути розміщені у прозорій «матриці» – наприклад, у склі або полімері, в об'ємі чи плівці. Внаслідок специфічних оптичних властивостей наночастинок такі «розчини» (так само, як і гранульовані плівки з наночастинками) можуть мати інтенсивне **забарвлення**.

Класичним об'єктом вивчення оптичних властивостей наноструктурних металів у дисперсних середовищах є золото (рис. 1.14). Вже сотні років дисперсне золото використовують для якісного забарвлення стекол. Колоїдне золото, що здатне забарвлювати середовище, вивчалось, починаючи з Фарадея.

Як у дисперсних середовищах, так і під час поглинання світла тонкозернистими плівками металів у видимій частині спектра з'являються піки поглинання, яких немає в масивних металах. Наприклад, гранульовані плівки з частинок золота діаметром 4 нм мають явно виражений максимум поглинання в діапазоні 560–600 нм. Спектри поглинання наночастинок металів Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K також мають максимумами в оптичному діапазоні.

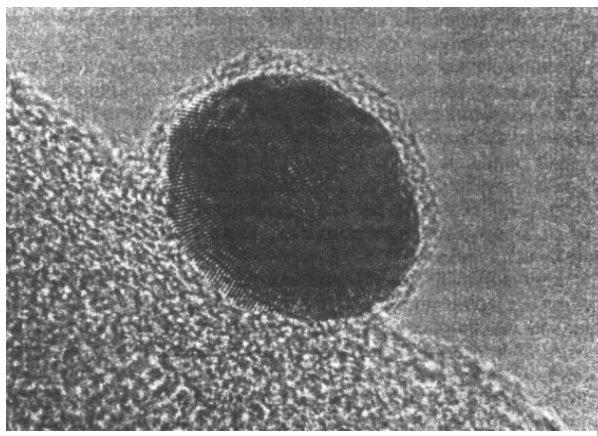


Рис. 1.14. Колоїдна частинка золота
розміром близько 12 нм

Великий інтерес викликають дослідження розмірних ефектів на оптичних і люмінесцентних властивостях **напівпровідникових речовин**, оскільки оптичне поглинання – один з основних методів вивчення зонної структури напівпровідників. Напівпровідники характеризуються *міжзонним поглинанням* світла. Це поглинання зумовлюється переходами електронів з валентної зони в зону провідності. Коефі-

цієнт поглинання α для масивного кристала напівпровідника залежить від різниці між енергією світла $h\nu$ і шириною енергетичної щілини E_g (забороненої зони): $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$.

Характерні особливості поведінки нанорозмірних структур яскраво виявляються у їхніх спектрах оптичного поглинання і випромінювання. Зважаючи на особливості енергетичної структури кластерів, можна очікувати, що особливості їхніх оптичних властивостей виявлятимуться у вибіркового поглинанні світла певних частот. Це поглинання зумовлюється переходами електронів з нижчих на вищі енергетичні рівні, або у дискретному випромінюванні світла певних частот, зумовленому зворотними переходами електронів з вищих енергетичних рівнів на нижчі.

Тому електронні процеси у низькорозмірних системах вивчають насамперед за допомогою методів поглинання і випромінювання світла. Саме оптичні та люмінесцентні властивості масивів нанокластерів уможливають їх практичне використання. Наприклад, у нанофізиці одними з перших нанокластерів спостерігалися різні за забарвленням кластери CdSe. Довжина оптичної хвилі (й колір флуоресценції) залежить від розмірів цих кластерів (рис. 1.15). У найбільш вивченому напівпровіднику CdSe блакитний (синій) зсув смуги поглинання починається з наночастинок розміром 10–12 нм.

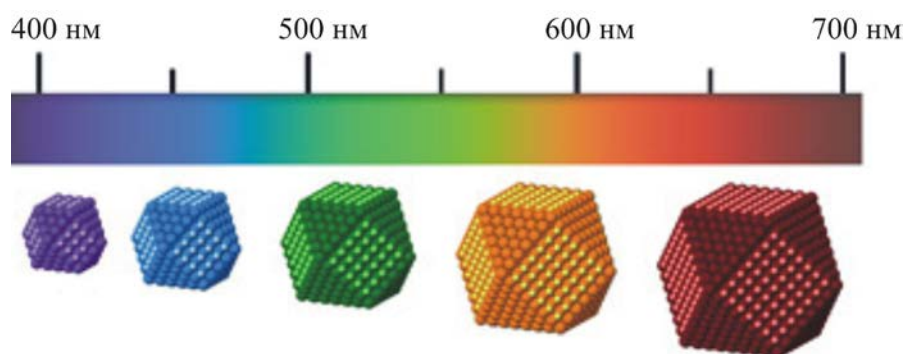


Рис. 1.15. Флуоресценція нанокластерів селеніду кадмію: 400 нм – фіолетовий колір; 450 нм – синій; 500 нм – зелений; 600 нм – жовтий; 700 нм – червоний

Поглинання фотонів породжує у кластерах напівпровідників електронно-діркові пари, а їх рекомбінація супроводжується флуоресценцією.

Інакше кажучи, зменшення розміру напівпровідникових наночастинок супроводжується зсувом смуги поглинання у високочастотну область. Проявом цього ефекту є блакитний (синій) зсув смуги поглинання напівпровідникових наночастинок у разі зменшення їх розмірів.

Таким чином, у кластерах CdSe флуоресценція перекриває майже весь діапазон видимого світла (довжини хвиль 400–700 нм). Але в інших халькогенідах, залежно від розміру й хімічного складу кластерів, флуоресценція спостерігається як в ультрафіолетовій, так і в інфрачервоній смугі спектра.

Кластери ZnS, CdS і ZnSe флуоресціюють в ультрафіолетовій смугі спектра, кластери CdSe і CdTe – у видимій смугі, а кластери PbS, PbSe та PbTe – в інфрачервоній смугі (700–3000 нм). Крім того, з халькогенідів можна створити **кластерні гетероструктури** з винятковими оптичними властивостями. Сучасні технології дозволяють наростити оболонку з більш широкозонного напівпровідника на ядро кластера, яке складається з вузькозонного напівпровідника, наприклад на ядро CdSe нарощують оболонку з ZnS (рис. 1.16). Це дає змогу одержувати матеріали з неперервним спектром поглинання (збудження флуоресценції) у широкому діапазоні довжин хвиль, який залежить від розміру нанокластерів. Такі кластери характеризуються підвищеною яскравістю і більшою фотостабільністю порівняно з традиційними флюорофорами.

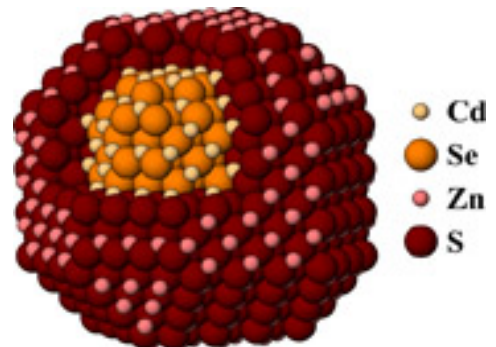


Рис. 1.16. Модель гетероструктурного кластера, складеного з ядра CdSe з епітаксialною оболонкою з ZnS

Особливості поведінки генерованих світлом носіїв заряду (електронів і дірок) у напівпровідниках зумовлюються виникненням унаслідок *кулонівського притягання* між електроном і діркою їх пов'язаних станів – екситонів. **Екситон** – це такий зв'язаний стан електрона й дірки, який виникає в результаті кулонівського притягання між ними й існує в кристалі як єдине ціле. Звідси випливає, що процеси міжзонного поглинання

в нанокластерах за температур, за яких виявляються їхні квантові властивості, повинні мати екситонний характер.

Інтенсивне поглинання світла, спричинене утворенням екситонів, спостерігається за нижчих енергій (тобто нижчих частинок світла), ніж

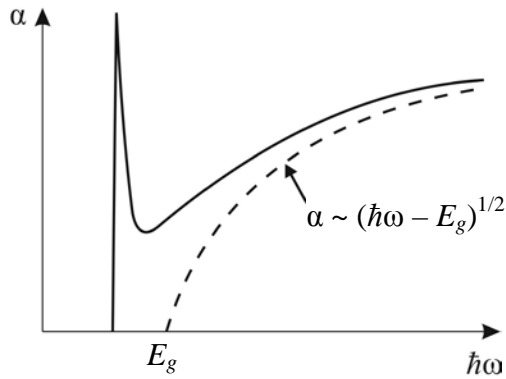


Рис. 1.17. Коефіцієнт поглинання світла напівпровідником: суцільна крива – екситонне поглинання; пунктирна крива – власне поглинання

міжзонне поглинання, оскільки енергія зв'язку екситону мала порівняно з E_g . Тому на шкалі енергій екситонне поглинання розміщується близько до власного поглинання світла напівпровідником, але відрізняється від нього більш низькою частотою початку поглинання (рис. 1.17).

Міжзонне поглинання у напівпровіднику описується плавною залежністю коефіцієнта поглинання від енергії кванта світла, у той час, як екситонне поглинання починається різким пікоподібним зростанням за енергій, менших за порогове значення енергії міжзонного поглинання. Власне поглинання світла супроводжується появою і різким зростанням фотопровідності, тоді як під час екситонного поглинання світла фотопровідності не спостерігається.

Таким чином, електронне збудження напівпровідникових кристалів приводить до утворення слабкозв'язаної електронно-діркової пари – екситону. Радіус делокалізації екситону можна вважати аналогічним борівському радіусу атомів. Але борівський радіус екситону є набагато більшим, він може значно перевищувати період кристалічної ґратки напівпровідника. Зменшення напівпровідникового кристала до розмірів нанокластера, порівнянних з розмірами екситону, суттєво впливає на його оптичні властивості. Інакше кажучи, специфічні властивості напівпровідникових наночастинок обумовлені тим, що розмір наночастинок можна порівняти з розміром борівського радіуса екситонів у макроскопічному кристалі. У напівпровідниках борівсь-

кий радіус екситону може змінюватись у широких межах – від 0,7 нм для кристала CuCl до 10 нм для кристала GaAs.

З теоретичних розрахунків випливає, що зі зменшенням розміру наночастинок лінії оптичного спектра мають зміщуватися у високочастотну область. Енергія електронного збудження ізольованої молекули зазвичай помітно більша від енергії міжзонного переходу (ширини забороненої зони) у макроскопічному напівпровіднику. Тому в разі переходу від кристала до молекули, тобто зменшення частинки, має існувати діапазон таких розмірів, у якому енергія електронного збудження плавно змінюватиметься від меншого значення до більшого. Цей діапазон розмірів відповідає розмірам нанокластерів, які можна вважати одним з прикладів квантових точок (див. підрозд. 2.3).

Унікальні оптичні властивості напівпровідникових нанокластерів, як і інших квантових точок, перспективні для впровадження у медицині як оптичних сенсорів, флуоресцентних маркерів, фотосенсибілізаторів, а в оптоелектроніці – для виготовлення фотодетекторів, які працюють в інфрачервоній смузі частот, ефективних сонячних батарей, надмініатюрних світлодіодів, випромінювачів світла та нелінійно-оптичних пристроїв.