

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет**

***С. Б. ВАХРУШЕВ А. В. ФИЛИМОНОВ Е. Ю. КОРОЛЕВА
А. А. НАБЕРЕЖНОВ Ю. А. КУМЗЕРОВ***

ФИЗИКА НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением по
университетскому политехническому образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки магистров
«Техническая физика»*

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2010

УДК 538.975: 620.22 – 022.53 (075.8)

ББК 30.36я73

Ф 503

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор СПбГЭТУ *Ю.А. Быстров*

Кандидат физико – математических наук, доцент СПбГПУ *М.В. Мишин*

Вахрушев С.Б. **Физика нанокompозитных материалов** : учеб.-метод. пособие /
С. Б. Вахрушев [и др.] — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. — 177 с.

ISBN 978-5-7422-1845-6

В учебном пособии описаны типы пористых матриц с порами нанометрового диапазона, методы получения наноструктур и наиболее информативные методы исследования нанокompозитных материалов (НКМ). Приводятся примеры появления принципиально новых физических свойств и явлений, возникающих при внедрении материалов в пористые среды. Подробно рассмотрены оптические, диэлектрические, магнитные и другие свойства различных материалов (диэлектрики, сегнетоэлектрики, магнитные материалы, жидкости и др.) и особенности фазовых превращений в условиях ограниченной геометрии. Представленная в конце библиография позволит глубже познакомиться с конкретными областями физики нанокompозитных материалов.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по магистерской программе «Физика нанотехнологий и наноразмерных структур» направления подготовки «Техническая физика». Может быть использовано по направлению «Электроника и микроэлектроника», а также аспирантами и специалистами, работающими области физики наноразмерных структур.

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики»

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© С. Б. Вахрушев, А. В. Филимонов,
Е. Ю. Королева, А. А. Набережнов,
Ю. А. Кумзеров, 2010

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2010

ISBN 978-5-7422-1845-6

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список принятых сокращений.....	6
Словарь специальных терминов	7
Введение.....	8
1. Пористые структуры	11
1.1. Пористость	11
1.2. Методы исследования пористых наноструктур	15
1.2.1. Электронная микроскопия.....	15
1.2.2. Методы, основанные на заполнении пористой структуры смачивающими материалами	15
1.2.3. Ртутная порометрия.....	19
1.2.4. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов	20
1.2.5. Методы на основе ядерного магнитного резонанса	21
1.3. Пористые матрицы	23
1.3.1. Матрицы с нерегулярной пористой структурой.....	23
1.3.2. Матрицы с регулярными пористыми структурами	28
2. Методы создания наноструктур внутри нанопористых матриц	39
2.1. Заполнение смачивающими жидкостями.....	39
2.2. Заполнение несмачивающими жидкостями	39
2.3. Химический метод заполнения пористых материалов	42
3. Свойства наноструктур на основе пористых матриц	44
3.1. Оптические свойства.....	44
3.1.1. Квантовые эффекты конфайнмента.....	44
3.1.2. Нанокompозиты, содержащие внедренные металлы	46
3.1.3. Взаимодействие между наполнителем и пористой матрицей	48
3.1.4. Люминесценция, фосфоресценция, спектральная кинетика.....	50
3.1.5. Структура нанокластеров и наноцепочек в цеолитах.....	52
3.1.6. Нелинейные оптические свойства	54
3.1.7. Фотонные кристаллы	55

3.1.8. Активные лазерные вещества на основе пористых материалов.....	57
3.1.9. Материалы для оптической записи данных	57
3.2. Электронный транспорт	58
3.2.1. Сверхпроводимость.....	58
3.2.2. Слабая локализация в нанопроволоках	75
3.2.3. Термоэлектричество в Bi нанопроволоках.....	77
3.2.4. Латтинжеро-подобное поведение в полупроводниковых нанопроволоках	78
3.3. Магнитные свойства	80
3.4. Замерзание и плавление в конфайнменте, фазовые переходы.....	84
3.4.1. Инертные газы	86
3.4.2. Двухатомные соединения: N_2 , O_2 , CO	87
3.4.3. Металлы.....	88
3.4.4. Вода	90
3.4.5. Органические жидкости	91
3.5. Динамические свойства внедренных материалов.....	92
3.5.1. Диэлектрические свойства.....	93
3.5.2. Диффузия.....	97
3.5.3. Динамика атомов свинца, внедренного в пористые стекла.....	100
3.5.4. Динамика воды	113
3.6. Жидкие кристаллы	116
3.7. Гелий в условиях ограниченной геометрии.....	120
4. Структура и фазовые переходы в наноструктурированных материалах на основе пористых матриц	122
4.1. Магнитные нанокompозитные материалы	122
4.1.1. Структура и стехиометрия магнитных материалов в условиях ограниченной геометрии.....	122
4.1.2. Ближний порядок в наночастицах MnO , синтезированных в матрице МСМ-48 с гироидальной системой каналов.....	124
4.1.3. Фазовые переходы в магнетиках, находящихся в условиях ограниченной геометрии.....	126
4.1.4. Эволюция магнитного фазового перехода в MnO ,	

синтезированном в каналах матриц типа МСМ	129
4.1.5. Температура Нееля и ферромагнитный момент	132
4.2. Сегнетоэлектрические нанокompозитные материалы.....	135
4.2.1. Нитрит натрия NaNO_2	135
4.2.2. Высокодейтерированный дигидрофосфат калия KD_2PO_4	146
4.2.3. Другие сегнетоэлектрические и диэлектрические нанокompозитные материалы	149
5. Особенности тепловых колебаний атомов в условиях ограниченной геометрии	156
5.1. Магнетики	156
5.2. Свинец в пористом стекле.....	158
5.3. Наноструктурированный селен	161
5.4. Атомные колебания в наноструктурированном нитрите натрия	166
Заключение	171
Библиографический список.....	174

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- 1D, 2D, 3D — одно-, двух- и трехмерные структуры
- MCM — матрицы на основе пористого оксида алюминия (алюмина) с регулярной системой каналов
- ЯМР — ядерный магнитный резонанс
- FCC (ГЦК) — гранецентрированная кубическая (симметрия)
- ВАХ — вольт-амперная характеристика
- ОГ — ограниченная геометрия
- ИГ — инертные газы
- ФП — фазовый переход
- DSC — дифференциальный сканирующий калориметр
- MBC — Максвелл–Вагнер–Силларсова (поляризация)
- VFT — соотношение Фогеля–Фулчера–Тамманна
- ЗБ — зона Бриллюэна
- QENS — квазиупругое рассеяние нейтронов
- ЖК — жидкие кристаллы
- И-Н — изотропно-нематический
- НКМ — нанокompозитный материал
- ТЭС — коэффициент теплового расширения
- RMS — среднеквадратичное отклонение (root mean square)

СЛОВАРЬ СПЕЦИАЛЬНЫХ ТЕРМИНОВ

Фазовый переход. Переход субстанции (вещества, материала и т. п.) из одной фазы в другую, причем фазы обладают разными макроскопическими физическими свойствами (например «парамагнетик-ферромагнетик», «параэлектрик-сегнетоэлектрик», «металл — сверхпроводник» и т. п.), или из одного агрегатного состояния в другое (например «твердое тело — жидкость», «жидкость — газ (пар)»). Также используется термин фазовое превращение.

Пористость. Существование некоторого пустого (свободного) объема внутри твердой структуры материала (матрицы), незанятого структурными элементами данного материала (данной матрицы).

Размерный эффект. Эффект влияния размера частицы материала на ее наблюдаемые в эксперименте макроскопические физические свойства и/или кристаллическую структуру.

Смачиваемость. Способность любой твердой поверхности быть смоченной, находясь в контакте с жидкостью; то есть, поверхностное натяжение жидкости уменьшено таким образом, что жидкость растекается по поверхности материала. Противоположный случай — несмачиваемость, пример — ртуть на стекле собирается в капли, а не растекается по поверхности.

Конфайнмент. Нахождение материала в условиях ограниченной геометрии. Такая ситуация возникает при введении каких-либо материалов в поры природных или искусственных пористых матриц.

Суперионик. Материал (вещество), обладающий высокой ионной проводимостью.

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие по физике нанокompозитных материалов (НКМ) предназначено для изучения студентами старших курсов с целью сформировать у студента общее представление о различных аспектах физики нанокompозитных материалов, включая методы создания и исследования, а также перспективные направления применения подобных структур. Данное пособие может быть рекомендовано в учебном процессе в качестве основного по учебной дисциплине «Физика нанокompозитных материалов». На текущий момент авторам не известен отечественный учебник, охватывающий на современном уровне вышеописанные вопросы. Данное пособие содержит основной теоретический материал, являющийся основой для создания учебника по научной дисциплине «Физика нанокompозитных материалов». Структура учебного пособия несколько отличается от структуры обычных пособий и монографий, так как необходимо познакомить студента не только с основными существующими в настоящее время типами и видами нанопористых матриц, но и показать на конкретных примерах как и какими методами проводятся исследования на таких НКМ, какая информация может быть получена из экспериментальных данных и как следует ее интерпретировать.

В связи с бурным развитием наноэлектроники в мире, нанокompозитные материалы в последние годы привлекают все более пристальное внимание, поскольку они показали перспективность своего использования в качестве элементов долговременной памяти и долговременных носителей информации с высокой стабильностью и надежностью работы, активных оптоэлектронных устройств (перестраиваемых фотонных кристаллов), оптоволоконных линий связи и т. п. Однако до настоящего времени основное внимание уделялось изучению тонких пленок, гранулированных и мелкодисперсных материалов, полученных по золь-гель технологии. В то же время, целый класс новых материалов, получаемых внедрением химических

соединений в нанометровые поры искусственных или природных пористых матриц и демонстрирующих необычные свойства, оставался вне основного поля зрения.

В сущности, все материалы имеют свои пористые структуры, если они не являются монокристаллами. Для получения наноструктур используют различные пористые материалы, размер полостей которых лежит в нанометровом диапазоне. В эти поры можно вводить различные соединения, а затем после химической модификации получать частицы искомого материала, размер и форма которых повторяют форму полостей матрицы, а ее стенки предотвращают их агрегацию и защищают от воздействий внешней среды. Подобные НКМ имеют ряд несомненных преимуществ:

- возможно создать наноструктуры с большим диапазоном характерных размеров (примерно от 1 нм до 200 нм) и при этом их распределение по размерам будет достаточно узким;

- развитые к настоящему времени методы внедрения в пористые матрицы позволяют создавать структуры с разной геометрией и топологией: трехмерные (3D) системы регулярно и/или случайно распределенных в пространстве частиц; двумерные структуры (2D) — пленки; квазиодномерные структуры — нанонити; структуры нулевой размерности — точки;

- можно конструировать наноструктуры самых различных химических соединений — металлы и сплавы, полупроводники, диэлектрики и т. д.

Следует отметить, что на основе пористых матриц можно получать макроскопические объемы наноструктурированных материалов (до нескольких кубических сантиметров), а это очень важно как для экспериментатора (значительно расширяется круг методов исследования), так и для практического применения.

Учебное пособие организовано следующим образом.

Разделы 1 и 2 являются вводными, они знакомят читателя с основными понятиями. При этом раздел 1 посвящен определению

понятия «нанопористая система» и методам исследования физических свойств самих нанопористых структур, поскольку без знания свойств незаполненных (пустых) матриц невозможно получить однозначную информацию о свойствах внедренных материалов. Представлены примеры нанопористых матриц с описанием их пористой структуры, включая характерные размеры нанопор, распределения характерных размеров, относительные объемы нанопор и т. д.

В разделе 2 содержится обзор наиболее часто используемых методов создания наноструктур в нанопористых матрицах, включая механические методы, некоторые химические и электрохимические методы, и т. д. Рассматриваются вопросы применимости этих методов для различных веществ и материалов.

В разделе 3 подробно рассмотрены наблюдаемые физические свойства различного рода наноструктур на основе нанопористых матриц и возможные применения этих свойств.

Раздел 4 посвящен особенностям кристаллической структуры и фазовых переходов в магнитных и сегнетоэлектрических нанокompозитных материалах, приводятся конкретные примеры полученных температурных зависимостей параметров порядка, анализируются возможные причины наблюдаемых аномалий.

В разделе 5 рассмотрено влияние условий ограниченной геометрии на тепловые колебания атомов внедренных материалов на примере конкретных НКМ.

Для углубленного изучения отдельных вопросов в конце пособия приведена подробная библиография.

1. ПОРИСТЫЕ СТРУКТУРЫ

1.1. ПОРИСТОСТЬ

Под пористостью твердого материала понимается существование некоторого объема внутри структуры, незаполненного элементами этого материала. Этот объем может быть разделен на элементарные поры, которые могут различаться размерами, формами и типами соединений. Поры могут быть как открытыми, так и изолированными. Возможность использовать различные химические соединения, структурные единицы, а также различную исходную пористость позволяет получать большое разнообразие нанопористых структур. Пористые структуры обычно делят на две большие группы в соответствии с их происхождением: системы, возникшие в результате соединения твердого тела с образованием пустот между его элементами, и системы, образованные в результате удаления какой-либо части структурных элементов путем разложения, растворения или травления непористого материала. К первой группе относятся бумага, гранулы сорбента, пористая керамика, кристаллы цеолита и хризотила, асбест и т. д. Ко второй группе относятся сухие гидраты металлов, карбонизированные и активированные угли, пористые стекла, пористые мембраны и т. д. Основные характеристики пористых систем определяются размерами пор и их геометрией. Существуют пористые системы с регулярным распределением идентичных пор, соединенных каналами, и такие, в которых характерные размеры пор и их расположение и соединения случайны.

Определим основные характеристики пористых материалов.

1. Пористость пористой системы φ , которая может быть определена как относительный объем пористого пространства, то есть объем пористого пространства V_0 , разделенный на общий объем V : $\varphi = V_0/V$. Относительный объем непористого каркаса в этом случае $1 - \varphi$. Иногда, такой параметр как $\varphi / (1 - \varphi)$ используется для оценки пористости. Для

существующих пористых материалов значение φ может меняться от 0 до 0,9.

2. Характерные размеры пор являются самыми важными параметрами, определяющими основные процессы в пористой среде. Для получения этого параметра пористое пространство сложной формы аппроксимируют простыми геометрическими формами с эквивалентными параметрами (сферы или цилиндры с характерными диаметрами и т. д.) Согласно нормам Интернационального Союза чистой и прикладной химии (IUPAC) пористые материалы называются в соответствии с их характерными размерами пор: субмикропоры (диаметр менее 0,4 нм), микропоры (диаметр в интервале от 0,4 до 2 нм), мезопоры (диаметр в интервале от 2 до 50 нм) и макропоры (диаметр более 50 нм).

3. Распределение пор по размерам. Эта характеристика обычно случайна и может быть определена через функцию распределения диаметра $f(D)$, где $f(D)dD$ — это вероятность найти поры с диаметром в диапазоне от D до $D+dD$ в единицах объема пористого материала. Естественно, $\int f(D)dD = 1$.

4. Внутренняя поверхность пористого материала, которая соответствует площади интерфейса между пористым пространством и каркасом матрицы. Она может быть определена как относительная поверхность S , то есть, площадь внутренней поверхности, деленная на единицу массы или объема пористого материала (измеряется в $\text{м}^2/\text{г}$ или $\text{м}^2/\text{см}^3$). Для различных пористых материалов S может меняться от 10^{-2} до $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Обычно пористые объекты имеют беспорядочные и случайные системы неидентичных пустот с параметрами, которые очень сложно получить. В этом случае, самый обычный путь их описания приведение вида пористой системы к какой-либо геометрической модели. В простом случае можно свести пористую матрицу к системе сфер, моделируя каркас пористой матрицы, в котором свободное пространство между сферами и есть реальные поры. В простейшем

случае идентичных сфер с регулярной упаковкой, необходимыми параметрами являются только радиус сферы R и координационное число n , характеризующие плотность упаковки. В данном случае основные параметры пористой среды можно найти:

$$\Phi = \frac{2.62}{n}; S = 3(1 - \varphi)R^{-1}. \quad (1.1)$$

К сожалению, простейшие геометрические модели не могут описать сложной топологии реальных, нерегулярных пористых матриц. Более удачно удастся описать пористую систему, если рассматривать пористость как фундаментальную случайную переменную, потому что значения пористости или распределения размера пор недостаточно для описания сложной пористой геометрии. Подобное описание основано на анализе локальной геометрии в мезомасштабе, и локальная геометрия вблизи узла решетки \mathbf{R} определяется как пересечение пористого пространства и примитивной решетки в точке \mathbf{R} . Для определения локальной пористости функция произвольного набора A представляется как $\chi_A(\mathbf{r})=0$, если \mathbf{r} лежит вне набора A и 1 , если \mathbf{r} лежит внутри набора A .

Локальная пористость $\varphi(\mathbf{R}, L)$ в узле решетки \mathbf{R} определяется для масштабов длин L как:

$$\varphi(\mathbf{R}, L) = \rho \int \chi_{MC}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, L) \chi_{PS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.2)$$

где ρ — плотность точек решетки Браве; $\chi_{mc}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, L)$ — характеристическая функция от размеров ячейки \mathbf{R} ; $\chi_{ps}(\mathbf{r})$ — характеристическая функция пористого пространства. Интегрирование производится по пористой среде. Для того чтобы определить распределение локальной пористости, пусть $\mu(\varphi, \mathbf{R}; L)$ измеряет вероятность нахождения локальной пористости φ в интервале от φ до $\varphi + d\varphi$ в ячейке с линейным размером L в точке \mathbf{R} . Если пористая среда однородна, μ не будет зависеть от \mathbf{R} , то есть $\mu(\varphi; \mathbf{R}) = \mu(\varphi)$ может быть названа плотностью локальной пористости в масштабе L . Объемная пористость может быть определена как интеграл по всему объему или среднее статического ансамбля измеряемых ячеек и, предполагая

эргодичность, получаем $\varphi = \varphi(\mathbf{R})$ не зависит от \mathbf{R} и L .

Функции распределения $\mu_n(\varphi_1, \mathbf{R}_1; \varphi_2, \mathbf{R}_2; \dots; \varphi_n, \mathbf{R}_n)$ более высокого порядка измеряют плотность вероятности нахождения φ_1 в ячейке с \mathbf{R}_1 , φ_2 в ячейке с \mathbf{R}_2 , и т. д. в масштабе L . Набор таких функций дает полную информацию о статистических свойствах пористой среды в масштабе L . Существует промежуточный масштаб длины ξ (длина корреляции пористости), на котором локальная геометрия сравнительно проста, но, с другой стороны, функция распределения одной ячейки имеет достаточно нетривиальное геометрическое содержание, которое будет хорошей аппроксимацией. Если точнее, то ξ определяется функцией распределения двух ячеек, $\mu_2(\varphi_1, \mathbf{R}_1; \varphi_2, \mathbf{R}_2; L)$, которое зависит только от расстояния R в изотропном случае, то есть $\mu_2 = \mu_2(\varphi_1, \varphi_2; R; L)$. А именно, $\xi^2 = \{ \int R^2 C(R, 0) d^3 R \} / \{ \int C(R, 0) d^3 R \}$, где $C(R, L)$ — это автокорреляционная функция пористости в масштабе L :

$$\frac{\int_0^1 \int_0^1 (\varphi_1 - \varphi^*)(\varphi_2 - \varphi^*) \mu_2(\varphi_1, \varphi_2; \mathbf{R}, L) d\varphi_1 d\varphi_2}{\int_0^1 (\varphi - \varphi^*)^2 \mu_2(\varphi; \mathbf{R}, L) d\varphi}. \quad (1.3)$$

Распределение локальной пористости может быть определено как $\mu(\varphi) = \mu(\varphi, \xi)$, пористостью одной ячейки в масштабе ξ . Важным аспектом равенства $\mu = \mu(\varphi; \xi)$ является то, что оно измеримо с помощью современного оборудования обрабатывающего изображения. Для наблюдения $\mu(\varphi)$ в однородной и изотропной среде измеряют эту функцию на фотографиях тонких двумерных сечений поперек пористого пространства. Распределения локальной пористости содержит много полезной геометрической информации о пространственной геометрии пор, основываясь лишь на концепции пористости.

Второе геометрическое свойство, характеризующее локальную геометрию, это перколирование или неперколирование пористым пространством. Пусть $\lambda(\varphi)$ обозначает количество перколирующих ячеек с локальной пористостью φ . $\lambda(\varphi)$ может быть названа локальной фильтрующей (перколирующей) вероятностью. Две функции μ и $\lambda(\varphi)$

представляют лишь частичную и неточную геометрическую характеристику пористого пространства, но у них очень богатое геометрическое содержание.

1.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТЫХ НАНОСТРУКТУР

Для пор наноразмеров нет универсального метода получения полной информации о пористой структуре. Для получения интересующей нас информации необходимо использовать различные экспериментальные методы. Самые важные свойства наноструктур перечислены в табл. 1.1.

1.2.1. Электронная микроскопия

Этот метод хорошо известен для изучения пористых структур, однако он довольно часто используется как вспомогательный из-за сложности получения необходимых для измерения образцов, особенно в случае просвечивающей электронной микроскопии. Метод позволяет в самом простом случае получить информацию о размере и форме пор, их связях, но только в каких-то локальных позициях. Для более полной информации необходимо сделать серию измерений для вариаций и усреднения позиций на образце. В качестве примера исследований данного типа можно привести доказательство фрактальной геометрии пористого пространства в песчанике, проведенного при помощи сканирующего электронного микроскопа. Для этих целей была разработана автоматизированная методика для сканирующей электронной микроскопии с оцифровыванием изображения, фильтрацией, счетом геометрических особенностей как функции их размера и подгонки особенностей гистограмм.

1.2.2. Методы, основанные на заполнении пористой структуры смачивающими материалами

Пикнометрия

Этот метод изучения пористых структур основан на сравнении плотностей пористых материалов с заполненными и незаполненными

Т а б л и ц а 1.1

Информация о методах исследования пористых наноструктур

Метод	Информация, которая может быть получена	Мин. характерный размер
1. Электронная микроскопия	Размер, объем и распределение пор. Внутренняя поверхность. Возможность различить соседние поры. Информация только локальная.	$\approx 0,5$ нм
2. Методы, основанные на пористых структурах, заполненных смачиваемыми материалами.		
а. Пикометрия	Общая пористость	$\approx 0,5$ нм
б. Монослойная и многослойная адсорбция	Внутренняя поверхность.	$\approx 0,5$ нм
в. Капиллярная конденсация	Объем и распределение пор. Внутренняя поверхность.	≈ 1 нм
3. Методы, основанные на пористых структурах, заполненных смачиваемыми материалами (ртутная порометрия)	Объем и распределение пор. Внутренняя поверхность.	≈ 1 нм
4. Малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние.	Размер пор. Внутренняя поверхность. Возможность различить соседние поры. Неразрушающий метод.	$\approx 0,5$ нм
5. Методы, основанные на ЯМР		
а. Измерение времени релаксации жидкостей, находящихся в условиях ограниченной геометрии	Объем и распределение пор. Внутренняя поверхность.	≈ 2 нм
б. ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля	Размер пор. Внутренняя поверхность.	

порами. Поры в данном методе могут быть легко заполнены жидкостью, которая смачивает внутреннюю поверхность пористого пространства (в простейшем случае это может быть вода) и тем самым заполняет все поры. Разность между плотностями заполненного и незаполненного образца позволяет определить полный объем пор, если известна плотность смачивающей жидкости. Таким образом, этот метод позволяет определить полную пористость материала.

Монослоевая и многослоевая адсорбция

Изучение поглощения различных газов пористым материалом является источником важной информации о внутренней поверхности пористого пространства. Этот процесс может быть описан изотермами поглощения, то есть зависимостью объема поглощенного вещества от давления и температуры. Чаще всего в качестве поглощающего вещества в нанопорах используют азот при 77 К.

Теоретическое описание поглощения монослоя основано на модели, разработанной Лэнгмюром, в которой изотерма выглядит следующим образом:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Bp}{1 + Bp}, \quad (1.4)$$

где V — это объем конденсированного сорбата, V_m — максимальный объем, соответствующий полностью заполненной монослоем внутренней поверхности сорбата, $p = P/P_0$ — относительное давление, P_0 — давление насыщенных паров, B — константа. Из экспериментальных данных $V = V(p)$, очень легко можно определить сначала V_m , а затем S , площадь внутренней поверхности пористого пространства, если известны характерные размеры молекул сорбата. Брунауэр и др. развили эту модель для многослойной адсорбции. Изотермы поглощения в этом случае соответствуют выражению (так называемое BET уравнение):

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cp}{1 - p} [1 + (c - 1)p], \quad (1.5)$$

где $C \approx \exp(Q/RT)$, Q — поглощение тепла, R — газовая постоянная, T — температура. Это уравнение, записанное в форме

$$\frac{p}{V(1-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{p(C-1)}{CV_m}, \quad (1.6)$$

очень удобно использовать для аппроксимации экспериментальных данных, т. к. зависимость p/V_m от p , получаемая из эксперимента, прямая линия, что позволяет получить коэффициенты $1/V_m C$ и $(C-1)/CV_m$, а затем рассчитать V_m и C . Было установлено, что экспериментальные данные обычно соответствуют уравнению ВЕТ, особенно в интервале относительных давлений от 0,05 до 0,35.

Капиллярная конденсация

Когда относительное давление $p=P/P_0$ больше, чем 0,75, пространство пор заполняется сорбатом не через многослойную адсорбцию, а через капиллярную конденсацию. Это происходит из-за уменьшения давления насыщенных паров над изогнутой поверхностью смачивающей жидкости в капилляре по сравнению с давлением насыщенных паров над плоской поверхностью той же самой жидкости, что приводит к конденсации смачивающих жидкостей в порах при $p < 1$. Объем конденсированной жидкости может быть рассчитан из уравнения Кельвина:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{4\sigma V \cos \theta}{DRT}, \quad (1.7)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, V — молярный объем конденсированной жидкости, θ — угол смачивания (при полном смачивании $\theta = 0$ и $\cos \theta = 1$), D — диаметр пор, R — газовая постоянная, T — температура. Экспериментальная зависимость $V = V(P)$ может быть использована для расчета с помощью уравнения Кельвина — зависимости характерного объема пор от их диаметра. Для более точного описания капиллярной конденсации необходимо учитывать толщину адсорбирующих слоев и зависимость поверхностного натяжения от кривизны мениска жидкости. Процессы

адсорбции и десорбции также проявляют гистерезис, зависящий от геометрии пористого пространства. Обычно, на практике при расчетах используют простейшую форму уравнения Кельвина и десорбционную ветвь гистерезиса капиллярной конденсации. Некоторые примеры подобных исследований:

- поглощение ксенона на силиконовом геле;
- поглощение аргона, азота, кислорода, C_2H_2 , и CO_2 на модельном мезопористом адсорбенте МСМ-41;
- поглощение ксенона на пористом стекле. Несколько моделей были предложены для описания гистерезиса адсорбции, используя метод Монте-Карло и молекулярно-динамическую компьютерную симуляцию.

1.2.3. Ртутная порометрия

Данный метод основан на возможности заполнения пористых систем под высоким давлением жидкостями, которые не смачивают поверхность пористого пространства. Благодаря свойству ртути не смачивать большинство пористых материалов, ее довольно часто используют для этих целей, и метод был назван методом ртутной порометрии (могут также быть использованы некоторые другие вещества). Необходимое для заполнения пор давление — хорошо известное давление Лапласа. В простейшем случае (полного несмачивания, когда угол смачивания θ равен 180°) оно может быть записано как $P = 4\sigma/D$ (σ — поверхностное натяжение; D — диаметр пор). При этом давлении все поры пористого объема с диаметром, превосходящим D , заполняются несмачивающей жидкостью. Из экспериментальных зависимостей заполнения пористого объема от внешнего давления можно рассчитать распределение объема пор по диаметру. $P = 4\sigma/D$ может быть записано как $4F/\pi D^2 = 4\sigma/D$ (F сила). Для цилиндрических пор длины L это соотношение может быть записано как $4FL/\pi D^2 = 4\sigma L/D$ или $FL = \sigma(\pi DL) \approx \sigma S$, где FL — это механическая работа, совершенная поршнем, вдавливающим жидкость в поры, и S — полная площадь поверхности цилиндра. В такой форме это уравнение отражает процесс передачи механической энергии в ходе

процесса заполнения поверхностной энергии σS диспергированной жидкости и позволяет получить полную площадь поверхности пористого пространства. В случае наличия распределения пор по диаметру площадь поверхности пористого пространства может быть определена из экспериментальной зависимости заполненного объема от внешнего давления $V(P)$:

$$S = -\frac{1}{\sigma} \int_0^{V_{\max}} P dV. \quad (1.8)$$

1.2.4. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов

Рентгеновское и нейтронное рассеяние являются очень мощными методами изучения кристаллических материалов. Для заданной длины волны λ , углы рассеяния φ от кристалла с постоянной решетки d могут быть определены из уравнения Брэгга $n\lambda = 2d\sin\varphi$, где n — целое. В пористых материалах характерные длины $L \gg d$, и особенности рассеяния можно наблюдать при малых углах. К примеру, для $\lambda \approx 0,15$ нм и $2 \text{ нм} < L < 100 \text{ нм}$ типичные углы φ находятся в интервале от 5° до 7° . Разработана теория рентгеновского и нейтронного рассеяния на малые углы, и такие исследования очень информативны для пористых структур в нанометровом масштабе. В соответствии с теорией для рассеивателей, связанных гладкой поверхностью, интенсивность рассеяния должна быть пропорциональна q^{-4} , где $q = 4\pi\lambda^{-1}\sin(\varphi/2)$. Некоторые отклонения от этой зависимости наблюдались для различных пористых материалов и объяснялись существованием фракталов [1] в пористой структуре этих материалов. Установлена разница между объемными и поверхностными фракталами. В первом случае, интенсивность рассеяния $I(q) \sim q^{D_v}$, где D_v — размерность объемного фрактала, связывающая массу M с характеристической длиной L , как $M(L) \sim L^{D_v}$ для сферы радиуса L . Во втором случае, интенсивность рассеяния $I(q) \sim q^{D_s-6}$, где D_s — размерность поверхностного фрактала, которая связывает площадь поверхности S с длиной, как $S \sim L^{D_s}$ со сферой радиуса L . Принятая зависимость $I(q) \sim q^{-4}$

соответствует $D_s = 2$, то есть двумерной геометрии поверхности пористого пространства.

1.2.5. Методы на основе ядерного магнитного резонанса

Измерения времени релаксации жидкостей в ограниченной геометрии

Измерения времен релаксации позволяет определить локальное отношение поверхность–объем для пористого пространства и таким образом определить средний размер пор и их распределение. В этом методе времена релаксации намагниченности измеряются после приложения определенной последовательности импульсов к пористому образцу, заполненному соответствующей жидкостью. Увеличение скорости релаксации (либо в продольном, либо в поперечном направлении), вызванное взаимодействием поверхности твердого тела с молекулами жидкости вблизи поверхности, допускается только для молекул внутри слоя толщиной λ от поверхности. Для жидкости внутри одной поры существует одно время релаксации $1/T = 1/T_B + (s/v)(\lambda/T_s)$, где $1/T$ — это продольная или поперечная скорости релаксации; $1/T_B$ и $1/T_s$ — скорости релаксации во внутренней структуре или в пределах λ от поверхности, соответственно; s и v — площадь поверхности и объем пор. Для всего образца вклад в скорость релаксации от различных пор в затухание намагниченности может быть записан в непрерывной форме

$$A(t) = \int_0^\infty P(D) \exp \left[-t \left(\frac{1}{T_B} \right) + \frac{\lambda}{T_s} \frac{m}{D} \right] dD, \quad (1.9)$$

где $A(t)$ — намагниченность, которая зависит от ЯМР сигнала $E(t)$:

$$A(t) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{E(t)}{E(\infty)} \right] \quad (1.10)$$

для продольного обратного хода последовательности и $A(t) = E(t)/E(0)$ для поперечной импульсной последовательности, $E(\infty)$ — эхо сигнал при полном восстановлении и $E(0)$ при нулевом времени затухания, $P(D)$ — функция распределения пор по размерам, D — диаметр пор, $s/v = m/D$ (постоянная m зависит от формы пор). Инверсия экспериментальных данных намагниченности позволяет рассчитать

функцию $P(D)$.

ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля

ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля это многосторонний инструмент для изучения транспорта жидкостей в пористой среде. Данная методика позволяет выявить структурные свойства пористой среды (размер пор), измеряя зависимость коэффициента самодиффузии жидких молекул, заключенных в пористую среду, от времени диффузии. ЯМР в сочетании с дополнительным, зависящим от времени и пространства магнитным полем, дает возможность создать меченые молекулы и определять их среднее смещение, связанное с любым процессом переноса (метить молекулы можно благодаря Ларморовской прецессии ω спина). Ларморовская частота $\omega(z,t)$ может быть записана как $\omega(z,t) = -\gamma(B_0 + g(t)z)$, где B_0 — зависящее от времени однородное магнитное поле параллельное оси z , $g(t)$ — дополнительное зависящее от времени магнитное поле с градиентом в направлении параллельном оси z , и γ гиромагнитное отношение исследуемого ядра. В таком магнитном поле, комплексная плотность намагниченности $m(r,t)$ имеет дополнительную зависимость от z :

$$m'(r,t) = m(r,t) \exp\left(-i\gamma z \int_0^1 g(t') dt'\right). \quad (1.11)$$

Если градиентное магнитное поле $g(t)$ отключается после некоторого времени δ , плотность намагниченности будет рельефной с z зависимым фактором

$$m'(r,t) = m(r,t) \exp(-i\gamma z g \delta z). \quad (1.12)$$

Этот фазовый фактор отмечает молекулы, наблюдаемые в PFG NMR диффузных измерениях. Может быть введен масштаб $l_{\text{PFG}} = (2k)^{-1}$, где $k = \gamma\delta g$, на котором достигаются существенные изменения в фазовом факторе и, следовательно, происходит отметка диффундирующей молекулы. Наблюдаемый процесс самодиффузии молекул смазывает изначально представленное пространственное распределение фаз. Измерение распределения фаз после времени наблюдения Δ позволяет

оценить самодиффузию молекул. Этот процесс обусловлен вторым импульсом градиента магнитного поля спустя время Δ , который должен перефокусировать фазовое распределение, внесенное первым импульсом. Вследствие смещения молекул из-за самодиффузии, перефокусировка происходит не до конца. Наблюдаемый ЯМР сигнал, который получается из интегрирования плотности намагниченности по объему образца, уменьшается на фактор

$$\psi(k, \Delta) = \int P(z - z', \Delta) \exp[ik(z - z')] d(z - z') \quad (1.13)$$

в сравнении с сигналом, измеренным без импульсного градиента поля. $(P(z-z', \Delta))$ указывает на плотность вероятности того, что молекула сместится на $z-z'$ за время Δ . $(P(z-z', \Delta))$ задается обратным преобразованием Фурье коэффициента затухания сигнала ЯМР и дает информацию о геометрических особенностях пористого пространства, которое влияет на движение молекул жидкости. Сильной стороной PFG NMR как инструмента исследования пористых систем является то, что l_{PFG} и k можно управлять, выбирая подходящие значения амплитуды импульса градиента магнитного поля g и его длительности δ . На современном уровне развития PFG NMR спектрометров могут быть получены значения l_{PFG} менее $0,1 \mu\text{m}$ (необходимые для NMR с $\delta \geq 1 \text{ ms}$ и $g \geq 20 \text{ T/m}$).

1.3. ПОРИСТЫЕ МАТРИЦЫ

1.3.1. Матрицы с нерегулярной пористой структурой

Пористое стекло

Пористое кварцевое стекло может быть представлено как перколирующая структура двух взаимопроникающих фаз, а именно твердой и пористой решеток. Поры в стеклах соединяются между собой и достаточно однородны по размерам (рис. 1.1).

Пористое стекло доступно в стандартных формах, таких как трубы, стержни, листы. Оно механически жесткое и прочное, не образует пыли, не шелушится и химически инертно. Пористое стекло часто используют для фильтрации и разделения различных соединений.

Открытая система ячеек позволяет пропускать на выборочной основе только вещества, размер частиц которых меньше, чем микроскопические поры. Пористое стекло также применяется для хранения отходов атомной промышленности и используется в оптике. Типичным примером пористого кварцевого стекла является Viscor стекло. Его стандартный химический состав: 96% SiO₂, 3% B₂O₃, 0,40% Na₂O, R₂O₃±RO₂<1% (R = обычно Al₂O₃ и ZrO₂). Физические характеристики данного стекла приведены в табл. 1.2.

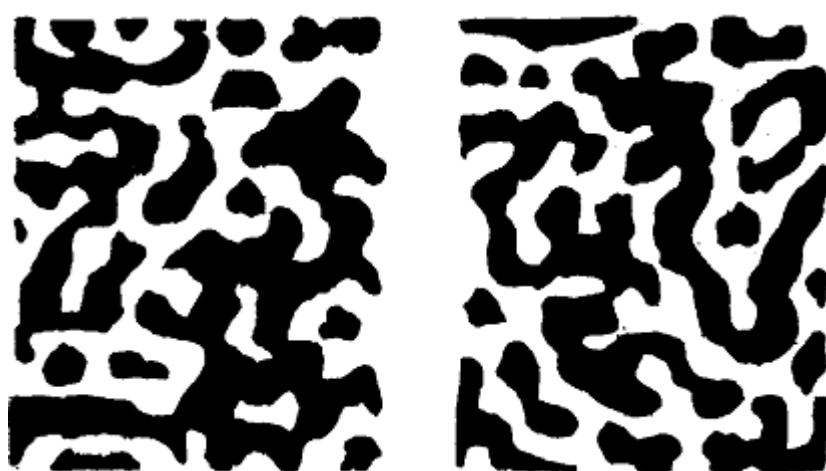


Рис. 1.1. Модель пористой структуры для пористых стекол

Т а б л и ц а 1.2

Основные физические характеристики пористых стекол

Параметр	Величина
удельный вес (сухого)	1,5
Полость пор	28% об.
Внутренняя поверхность	250 м ² /г
Приблизительный диаметр пор (стандартный)	40 Å
Проявление	Опалесценция
Модуль Юнга, 25 °С	2,5 × 10 ⁶ psi
Тангенс угла потерь при 25 °С, 100 Гц	0,007
Диэлектрическая проницаемость при 25 °С, 100 Гц	3,1

Такая структура получается в результате спинодального разложения следующих двух фаз: SiO_2 и $\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}$. При изготовлении пористого стекла можно выделить три этапа. Расплав из 75% SiO_2 , 20% B_2O_3 , и 5% Na_2O отжигается в узком интервале, но ниже его температуры затвердевания. Во время тепловой обработки возникает медленная диффузия, которая приводит к разделению на две фазы, богатые B_2O_3 и SiO_2 , соответственно. После того как стекло прогрето и прокалено, фаза богатая B_2O_3 убирается травлением кислотой при температуре около 100°C , оставляя практически чистый скелет SiO_2 . Получившаяся структура взаимосвязанной матрицы интерпретируется по-разному. Первоначально предполагалось, что пористая матрица — фрактал, трехмерный перколяционный кластер. Позже стекло было проанализировано при помощи теории, разработанной для ранних стадий спинодального разложения. В этой модели разделение фаз возникает вследствие роста нестабильных длинноволновых концентрационных флуктуаций. Кислотное травление удаляет области, обедненные SiO_2 , создавая взаимосвязанный твердый скелет. Третий предложенный процесс разделения связан с образованием зародышей и ростом практически чистой фазы SiO_2 . Стекло имеет структуру, созданную из случайно упакованного ансамбля сфероидальных частиц, формирующих связанную и однородную твердую решетку. Геометрическая природа граничной микроструктуры пористой среды также вызывала много споров. Широко обсуждались в литературе вопросы, касающиеся объемных и поверхностных фрактальных структур в стекле. Большая часть информации о морфологии пор была получена при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии, методов поглощения и малоуглового рассеяния. Исследования, использовавшие методику малоуглового рассеяния, интерпретировали полученную зависимость интенсивности рассеяния ($\sim q^{-4}$) при больших q как признак рассеяния от гладкой поверхности. Однако в работе получена асимптотическая зависимость интенсивности рассеяния при больших q со степенной зависимостью $q^{-3,7\pm 0,1}$. Такой

нецелый показатель свидетельствует о рассеянии от шероховатой пористой поверхности.

Ксерогели и аэрогели

Ксерогель и аэрогель являются другими материалами с нерегулярной пористой структурой. Эти материалы основаны на геле, представляющем собой суспензию или раствор полимера, который ведет себя как упругое тело, близкое к жидкости. Высушенный гель называется ксерогель. Ксерогель имеет открытую пористую структуру нанометрового масштаба. Пористость этого материала связана со случайным процессом коллоидной агрегации в исходном растворе.

Т а б л и ц а 1.3

Физические свойства кварцевых аэрогелей

теоретическая плотность	0,003–0,35 г/см ³	Более распространенная плотность около 0,1 г/см ³
Внутренняя поверхность	600–1000 м ² /г	Определено по адсорбции/десорбции азота
% сухого вещества	0,13–15%	Типично 5% (95% свободного пространства)
Средний диаметр пор	≈20 нм	Определено по адсорбции/десорбции азота
Диаметр первичной частицы	2–5 нм	Определено электронной микроскопией
Коэффициент теплового расширения	(2–4)*10 ⁻⁶	Определено ультразвуковыми методами
Диэлектрическая постоянная	≈1,1	Для плотности 0,1 г/см ³ .
Скорость звука через среду	100 м/с	Для плотности 0,07 г/см ³ .

Классическая модель ксерогеля основана на сильно упрощенных геометрических структурах таких, как упакованные сферы. Аэрогель представляет собой особый тип ксерогеля, в котором высушенный гель сохраняет исходную открытую структуру. Наиболее часто используемые ксерогели и аэрогели основаны на SiO₂: кварцевые гели и

кварцевые аэрогели. Их пористая структура исследовалась несколькими методами: абсорбция газов, ртутная порометрия (но эта методика не очень эффективна для аэрогелей), рентгеновское и нейтронное рассеяние, а также исследования с помощью видимого света и численное моделирование. Поры в различных материалах либо закрыты, либо открыты — в зависимости от того твердые или пористые стенки пор. Пример макроскопического материала с открытыми порами — обычная губка. В этом случае газы или жидкости могут протекать из поры в пору с малыми ограничениями и, в конечном счете, через весь материал матрицы. Именно это свойство делает аэрогели эффективным материалом для газофазного катализатора, микрофильтрующих мембран, для химической фильтрации пара. Физические свойства типичных кварцевых аэрогелей представлены в табл. 1.3.

Наноструктуры, образованные «треками» частиц

В 1962 Прайс и Волкер сделали очень интересное наблюдение, что трек от пролета тяжелой заряженной частицы сквозь диэлектрик образует поры, которые могут быть проявлены путем химического травления. Такие треки идентичны и имеют диаметр до 700 Å. Бин и др. разработали электрический метод последовательного роста пор в ходе процесса травления и теорию, описывающую скорость увеличения размера (диаметра) пор. Они использовали чистый мусковит, который был расщеплен до толщины от 3 до 8 μm . Образец облучали, используя изотоп ^{252}Cf . Примерно 10^5 треков сформировалось за 16 часов. Процесс роста пор отслеживался при помощи измерений проводимости через тонкий образец. В итоге было показано, что поры с радиусом от 30 Å до нескольких микрон могут создаваться и отслеживаться в слюде. Похожая технология была разработана для треков в полимерах и мембранах. Технология приготовления состоит из облучения тонкой фольги полимера ускоренными тяжелыми ионами, активизации и химической обработки, в результате которой формируются одинаковые микро- или нанопоры в полимерной матрице. Поры представляют собой

прямые цилиндрические каналы с точно определенным диаметром. Плотность пор на поверхности также точно определяется условиями облучения. Специальные процедуры травления позволяют получать поры с такими малыми размерами как 15–50 нм. Форма пор может изменяться в зависимости от желания.

1.3.2. Матрицы с регулярными пористыми структурами

Цеолиты

Цеолиты являются нанопористыми кристаллическими твердыми хорошо определенными структурами. В основном они содержат кремний, алюминий и кислород в своем скелете. Многие цеолиты возникают естественным образом в виде минералов и добываются во многих частях мира. Синтетические цеолиты производятся коммерчески для особых целей. Естественные и синтетические цеолиты обычно представляют собой порошки с характерными размерами менее чем 10^{-2} см. Благодаря своим уникальным пористым свойствам, цеолиты широко применяются в промышленности. Основные применения в мире — это нефтехимический крекинг, ионный обмен (смягчение воды и очистка) и разделение и удаление газов и растворителей. Цеолиты часто называют молекулярным сито. Определяющим свойством цеолитов является то, что каркас состоит из 4 соединенных структур. Один из способов представить себе это — тетраэдр с кремниевым атомом в центре и кислородами в углах. Эти тетраэдры могут быть соединены между собой углам, образуя богатое разнообразие структур. Конструкция структуры может содержать полости, углубления или каналы с диаметрами приблизительно от 3 до 15 Å (рис. 1.2).

Центры полостей цеолитов (или оси каналов) расположены в пространстве с кристаллическим порядком, что позволяет создавать ансамбли с откалиброванным размером кластеров и/или цепочки атомного диаметра. Структуры всех 130 различных видов цеолитов приведены в работе [2]. Кроме цеолитов с атомом кремния или алюминия в тетраэдре можно синтезировать другие соединения, включая быстро растущую категорию таких, как нанопористый

алюминофосфат AlPO_4 . Структурные свойства некоторых цеолитов представлены в табл. 1.4.

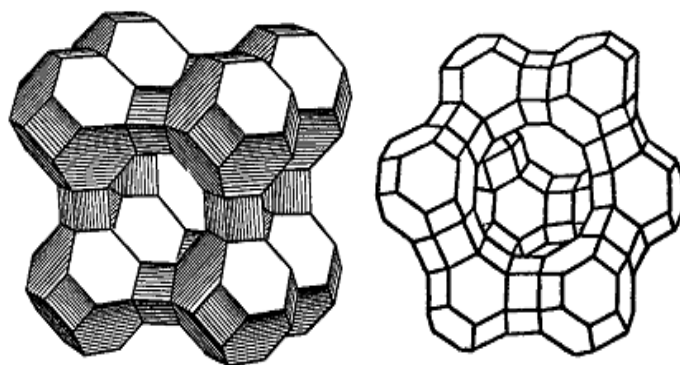


Рис. 1.2. Каркасы цеолитов NaA (слева) и NaX (справа) матриц

Т а б л и ц а 1.4

Структурные свойства типичных цеолитов

	Цеолит NaX	Цеолит NaA	Цеолит NaM (морденит)
Химическая формула	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]32 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]29 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{8-7}[(\text{AlO}_2)_{8,7}(\text{SiO}_2)_{39,3}]24 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Структура пор	Алмазная с постоянной решетки 25,4 Å	Кубическая с постоянной решетки 12,27 Å	Параллельные каналы с расстоянием между их осями 13–14 Å
Диаметр пор	13 Å	11,4 Å	Диаметр каналов 6,7–7 Å
Диаметр окон между порами	7–8 Å	4,2 Å	
Относительный объем пор	42% от всего объема (есть несколько маленьких пор с относительным объемом 8%)	40% (есть несколько маленьких пор с относительным объемом 7%)	20%
Плотность с адсорбированной водой	1,91 г/см ³	1,96 г/см ³	2,13 г/см ³
Плотность без воды	1,41 г/см ³	1,49 г/см ³	

Мезопористые молекулярные сита

Существует новый тип пористых материалов с регулярной системой нанопустот, так называемые мезопористые молекулярные сита, например MCM-41³ и SBA-15⁴, свойства которых крайне полезны для применения в качестве сепарирующей среды. Члены этой семьи материалов, обозначаемых MCM-41, были впервые замечены на электронных микроснимках продуктов гидротермальной реакции алюмосиликатового геля. Материал имеет регулярный массив одинаковых, шестиугольной формы каналов с узким распределением пор по диаметру, размеры которых могут быть сделаны в интервале от 16 Å до 100 Å или больше в зависимости от поверхностно-активных веществ, вспомогательных химикатов и условий реакции. Стенки пор, как показала рентгеновская дифракция, состоят из аморфного кремния. MCM-41 использовался как модельная система для сорбционных изотерм различных газов. ВЕТ площадь поверхности ≥ 1000 м²/г с исключительно высокой сорбционной емкостью. Диапазон объема пор для образцов MCM-41 находится в интервале 0,7-1,2 см³/г (пористость до 80%). В последние годы в семействе мезопористых силикатных матриц появился новый материал — матрица MCM-48, в которой каналы, пронизывающие тело матрицы из аморфного кварца, имеют симметрию кубических пространственных групп и обычно соответствуют пространственной группе Ia-3d. На рис. 1.3 показана микрофотография сечения, указывающая на кубическую симметрию. Поверхность стенок канала точно соответствует так называемой периодической минимальной поверхности, формируя гироидальную мезоструктуру с трехмерной сетью каналов, протяженных вдоль направлений [100] и [111]. Система каналов формирует два зеркальных, непрерывных, разветвляющихся и самопересекающихся объема, разделенной бесконечной стенкой. На рис. 1.4 показан фрагмент системы каналов.

Гироидальные структуры были ранее известны в двойных липидных системах, диблоксополимерах, биологических объектах и

других системах, где при некоторых специальных условиях появляются поверхностно-активные мезофазы с минимальной поверхностью. Специфическая форма поверхностных мезофаз — это результат баланса между граничной энергией, которая минимальна для поверхности с постоянным минимальным искривлением и упругой энергией, которая минимальна на плоской поверхности. Простой и наглядный пример такой мезофазы — это тонкий слой малого количества поверхностно-активного вещества в смеси масла и воды. Среди известных мезопористых матриц канальная структура МСМ-48, вероятно, самая сложная система, которая привлекает очень пристальное внимание. Большой объем пор, специфическая поверхность, химическая инертность и упорядоченная, высокосимметричная система каналов делают эту матрицу весьма многообещающей для разного рода применений. Следует отметить, что до последнего времени о физических свойствах материалов, введенных в подобные гироидальные структуры, не было никаких данных.

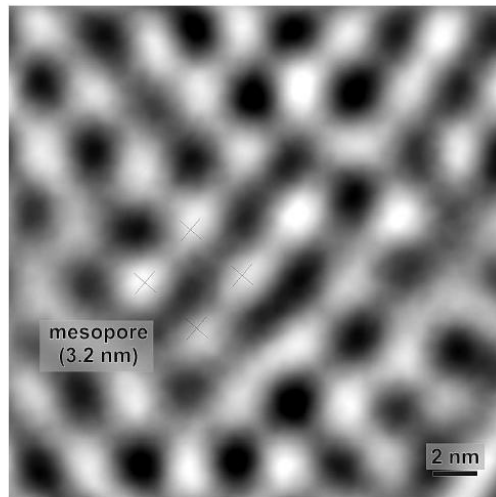


Рис. 1.3. Микрофотография сечения матрицы МСМ-48. Диаметр каналов (кресты на рисунке) — 3,2 нм. Справа внизу приведен масштаб

Существует еще один класс матриц (аналогичных матрицам типа МСМ) — матрицы на основе пористого оксида алюминия (алюмина) с регулярной системой каналов (рис. 1.5).

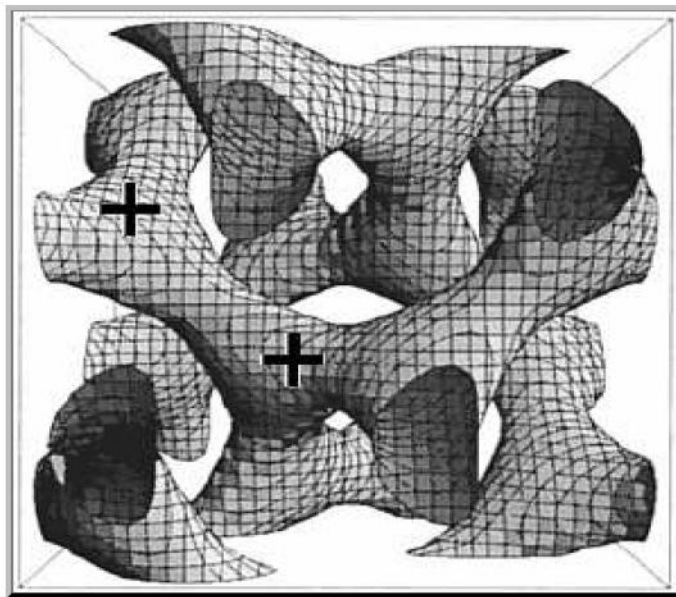


Рис. 1.4. Микрофотография сечения матрицы МСМ-48. Расстояние между позициями, отмеченными крестами, составляет примерно 5 нм

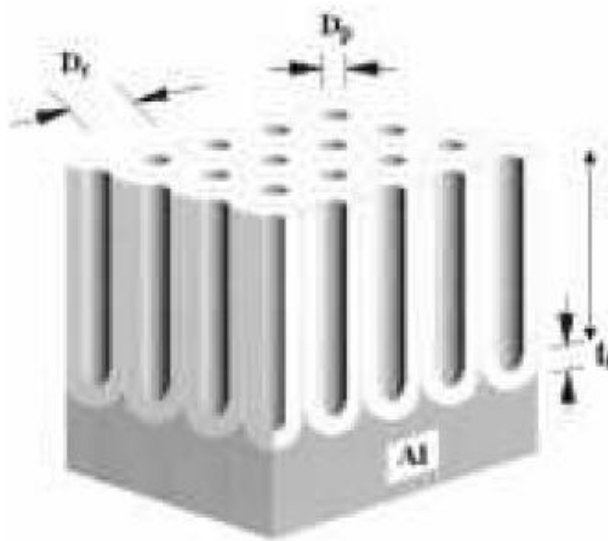


Рис. 1.5. Матрица на основе пористого оксида алюминия

Эти матрицы особенно привлекательны благодаря тому, что развиты технологии, позволяющие гальваническим методом создать в каналах металлические нанонити или нанонити из полупроводников, например, CdTe.

Искусственные опалы

Естественные опалы известны как благородный камень с красивым цветом, благодаря своей структуре, которая представляет собой естественную дифракционную решетку для видимого света. Он состоит из идентичных кремниевых сфер с очень узким распределением по размерам. Сегодня существуют искусственные опалы, которые также состоят из идентичных кремниевых сфер с диаметром, изменяющимся от 150 до 900 нм. Однородность в размере этих сфер позволяет объединиться в плотную трехмерную решетку, обычно FCC (ГЦК) симметрии (рис. 1.6).

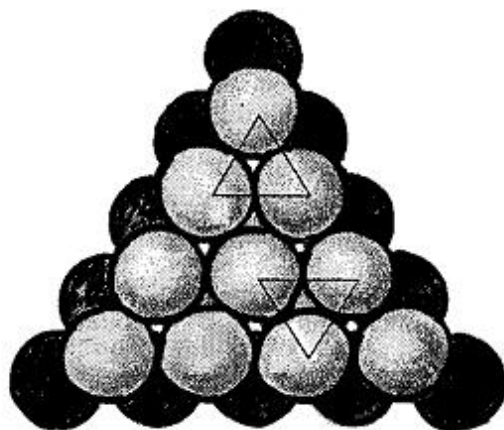


Рис. 1.6. Упаковка сфер кварца в опаловой матрице

Между соседними сферами остается пустое пространство, которое образует свою регулярную решётку. В решетке опала существует два типа взаимопроникающих пустот: 8-координатные большие пустоты, каждая из которых соединена с 4-координатными маленькими пустотами. Большие пустоты имеют форму усеченного тетраэдра с 4 окнами к четырем большим пустотам. Диаметры сфер, вписывающиеся в большие и маленькие пустоты, составляют $d_1 = 0,41D$ и $d_2 = 0,23D$, соответственно. Диаметр круга, вписывающийся в треугольное окно, составляет $d_3 = 0,15D$. Плотность пустот в опале обычно составляет 10^{14} см^{-3} . Пористость идеальной упаковки сфер составляет 26% от общего объема. Главные сферы опала состоят из меньших сфер диаметром 30–40 нм, которые в свою очередь состоят из частиц

диаметром 5^{-10} нм. Таким образом, общая пористость опала может достигать 59%. Действительная пористость опала может быть как выше, так и ниже этого значения в зависимости от предыстории его синтеза (условия обжига).

Хризотилловые асбесты

Асбест — общее название ряда существующих в природе богатых волокнами минералов. Минералы представляют собой силикаты, что означает, что структура кристалла построена вокруг SiO_4 часто с высокими концентрациями магния, железа или щелочных металлов. Хризотилловый асбест (химическая формула $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) — это единственный тип асбеста, который может быть разложен кислотами. Он представляет собой массив плотно упакованных, параллельных, ультратонких диэлектрических трубок с внешним диаметром примерно 20–25 нм. Цвет может быть белым, серым, зеленым или желтым. В настоящее время хризотилловый асбест — это единственный широко добываемый тип асбеста. Самое большое месторождение асбеста находится на Урале (Россия). Структура минерала представляет собой слой частично гидратированного MgO , связанного с соответствующим SiO_2 . Большие слои MgO не могут адаптироваться нормально к SiO_2 , тонкий двойной слой скатывается в очень тонкие трубки со слоем оксида магния с внешней стороны. Нити представляют собой тонкие полые трубки с внешним диаметром 200–250 Å и внутренним диаметром 20–50 Å, в которые можно вводить различные материалы. На рис. 1.7 и рис. 1.8 представлены схематическое устройство волокон и сечение квазимонокристалла асбеста.

Плотность хризотила составляет 2,4–2,6 г/см³. Площадь поверхности зависит от распределения волокон и может варьироваться в интервале 4–50 м²/г, что больше, чем соответствующие вариации в других волокнистых материалах. Коэффициент преломления вдоль волокна составляет 1,531–1,541.

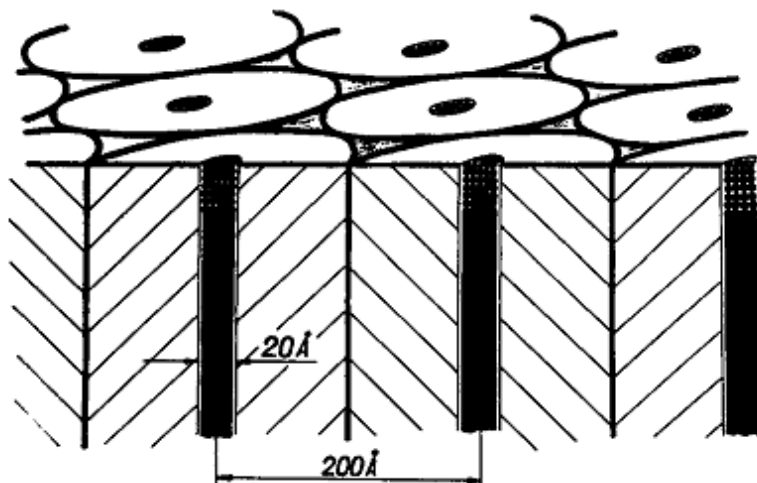


Рис. 1.7. Схема наноканалов в волокнах хризотилового асбеста. На рисунке приведены диаметр нанонитей и расстояние между центрами каналов

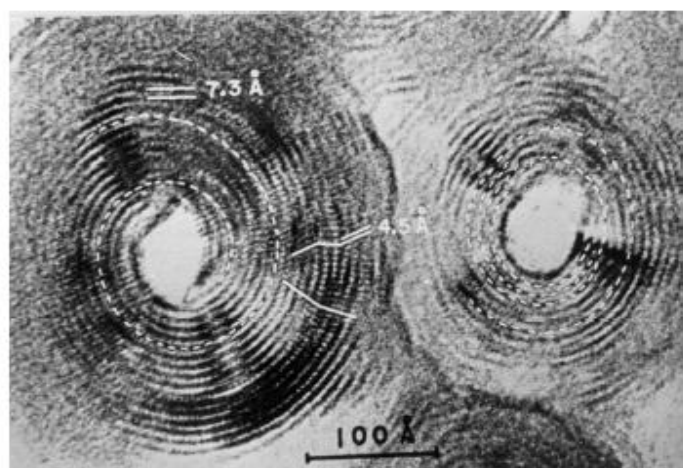


Рис. 1.8. Сечение квазимонокристалла хризотилового асбеста, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (SEM)

Низкотемпературная магнитная восприимчивость канадского хризотила подчиняется закону Кюри. Видимый парамагнетизм хризотила может быть связан с присутствием соединений железа, таких как магнетит, в качестве примеси. Определение параметра решетки хризотила затруднено, не существует монокристаллов этого минерала. Уоррен и Брэгг предложили структуру, основанную на кремниевых цепочках, похожих на амфиболы. Уоррен и Херинг и Ария показали, что диффузное отражение от хризотила похоже на отражения от

прямоугольной сетки, и предположили, что у минерала разупорядоченная слоистая структура. Современные структурные результаты были получены Виттакером на электронном микроскопе. Была разработана теория дифракции от цилиндрических свернутых слоев. Типы структур, которые могут быть сформированы цилиндрически свернутыми слоями, были классифицированы, и их дифракционные эффекты были систематизированы. Типичным образцом, исследованным Виттакером, был волосяной карандаш (17 мм длиной и $0,14 \times 0,07$ мм в сечении) с шахты «Белла» (Квебек, Канада). Все отражения от образца находятся в позициях, ожидаемых для моноклинной цилиндрической решетки с параметрами $a=14,65 \pm 0,01$ Å, $b=9,2$ Å, $c=5,34 \pm 0,01$ Å, $\beta=93^\circ 16' \pm 1'$. Данные адсорбции и десорбции пара воды в хризотиле показали, что во всех исследованных образцах более 80% объема пустот содержится в порах с радиусом 30 Å. Похожие эксперименты были проведены Нойманом и Дрэшнером с использованием адсорбции — десорбции азота. Прямыми наблюдениями пористой структуры асбеста с помощью электронной микроскопии высокого разрешения было показано, что внешний диаметр микроволокон находится в интервале от 150 до 1000 Å, а среднее значение составляет 500 Å. Большинство волокон представляют собой полые трубки с диаметром 50–80 Å. Наиболее часто встречаются образцы, у которых внешний и внутренний диаметр составляют 220–270 Å и 50–80 Å, соответственно. Никакие из наблюдаемых трубок не были простыми цилиндрами, а состояли из спирально свернутых слоев. Также были обнаружены идеально концентрические цилиндрические слои. Содержание неполых хризотиловых волокон очень мало.

Углеродные нанотрубки

Открытие фуллеренов вызвало особый интерес к углеродным наноструктурам. Самым ярким примером являются углеродные нанотрубки, открытые Иджияма в 1991 году при изучении поверхности углеродных электродов в электродуговом разряде. В этих системах был

найден или предсказан ряд необычных свойств. Основной структурный элемент углеродной нанотрубки — это графитовый лист, свернутый в цилиндр, торцы которого закрыты полусферами или многогранниками из углерода. Аспектное отношение (отношение длины к диаметру) нанотрубок изменяется в зависимости от диаметра, но в среднем длины порядка нескольких микрометров. Экспериментально нанотрубки могут быть разделены на два класса: однослойные нанотрубки (SWCNTs) и многослойные (MWCNTs) нанотрубки. Однослойные нанотрубки состоят из одного графитового цилиндра с диаметрами от 1 до 2 нм. Многослойные нанотрубки имеют более толстые стенки, состоящие из нескольких коаксиальных графитовых цилиндров, расстояние между которыми 0,34 нм — близкое к межплоскостному расстоянию в графите. Внешний диаметр многослойных углеродных нанотрубок изменяется в пределах от 2 до 25 нм, внутренний диаметр полостей — от 1 до 8 нм. Особенно интересны длинные нанотрубки, благодаря высокому аспектному отношению они могут быть использованы в качестве эталонов для создания удлиненных наноструктур. Представляют интерес искусственные нанотрубки на основе MoS_2 , WS_2 , NiCl_2 , и т. д.

2. МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУР ВНУТРИ НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦ

2.1. ЗАПОЛНЕНИЕ СМАЧИВАЮЩИМИ ЖИДКОСТЯМИ

Заполнение нанопустот в пористых матрицах различными веществами может быть сделано из расплавленного состояния. Если жидкое вещество смачивает внутреннюю поверхность пустот, то оно проходит внутрь нанопор и образует внутри нанопористого материала наноструктуру, размер и форма которой отражают геометрию пористого пространства. В этом случае для получения наноструктуры необходимо расплавить внедряемое вещество, смачивающее пористую матрицу, поместить нанопористую матрицу в расплав и оставить на несколько часов. Вследствие высокой смачиваемости расплав проникает внутрь пористого вещества. Имеется достаточно много примеров наноструктур, полученных таким способом. Стоит отметить, что вода хорошо смачивает пористые материалы (может даже конденсироваться в порах из воздуха) и поэтому может изучаться как наноструктурированный материал. Простые жидкости такие, как N_2 , O_2 , H_2 , Ar, Ne и CO вводились в нанопоры пористого стекла, в основном в стекло типа Visco, также как и сверхтекучие жидкости 3He и 4He . Многие жидкие кристаллы также изучались в ограниченной геометрии нанопористого пространства (в основном в пористом стекле). Таким способом были получены наноструктуры из смачиваемых жидкостей или смачивающих растворов органических материалов и полимеров, сегнетоэлектрических материалов $NaNO_2$, и KH_2PO_4 , и фуллеренов. Углеродные нанотрубки также заполнялись под действием капиллярных сил в расплавленной среде.

2.2. ЗАПОЛНЕНИЕ НЕСМАЧИВАЮЩИМИ ЖИДКОСТЯМИ

Для введения в пористую матрицу несмачивающих жидкостей необходимо приложить внешнее давление, которое зависит от

поверхностного натяжения жидкого материала и эффективного диаметра нанопор и определяется формулой Лапласа, $P = 4\sigma/D$, где σ — поверхностное натяжение и D — диаметр. В этом случае для того, чтобы приготовить наноструктуру в пористой матрице, необходимо пористую матрицу и расплав внедряемого вещества поместить в камеру высокого давления и приложить соответствующее давление. Тогда жидкое вещество заполнит пористое пространство и образует наноструктуру, соответствующую геометрии пустот (рис. 2.1).

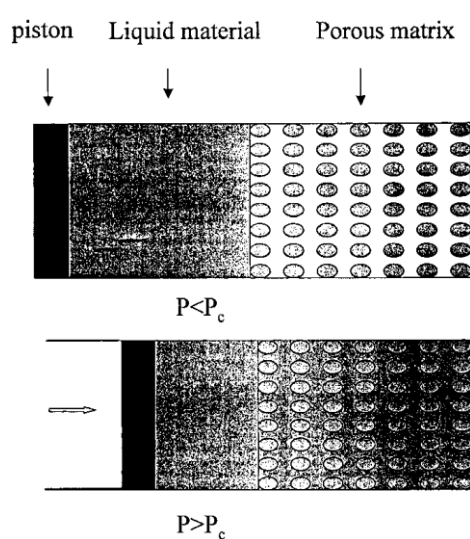


Рис. 2.1. Процесс заполнения пористой матрицы расплавленным материалом под высоким давлением

Этот метод создания наноструктур аналогичен методу ртутной порометрии и в случае наноструктур, основанных на ртути, процесс создания полностью совпадает с порометрией. Характерные поверхностные натяжения и необходимые давления (P_c) представлены в табл. 2.1 для некоторых жидких веществ, введенных в нанопористые матрицы.

После заполнения матрицы внешнее давление понижается и жидкие наноструктуры из-за несмачиваемости становятся нестабильными, появляются разрывы даже внутри нанопустот с однородными формами. Наноструктуры в этом случае представляют собой изолированные наночастицы. Однако вероятность разломов

значительно меньше, и наноструктуры могут остаться сплошными, если внешнее давление понижается, после того как система охлаждена до температур ниже точки плавления. Этим способом изготавливаются наноструктуры разных металлов с низкими температурами плавления. Были изготовлены наноструктуры Hg и Ga, металлического In и сплава BiPb, введенных под давлением в пористые стекла. Регулярные системы нанопустот в цеолитах и опалах также заполнялись металлами и другими материалами. Нанотрубки хризотилового асбеста заполнялись под высоким давлением Hg, In, Sn, Bi, Te и InSb.

Т а б л и ц а 2.1

Поверхностные натяжения и типичные давления, необходимые для заполнения пористых матриц несмачивающими жидкостями

Жидкий материал (расплавленный)	поверхностное натяжение (эрг/см)	P_c (кбар, для $D=100\text{\AA}$)	P_c (кбар, для $D=20\text{\AA}$)
Bi	372	1,49	7,45
Hg	465	1,86	9,3
Pb	440	1,76	8,8
Se	105	0,42	2,1
Te	179	0,72	3,6
Sn	530	2,12	10,6
In	556	2,22	11,1
Ga	706	2,82	14,1

Для данного метода изготовления наноструктур существует важный вопрос: до какого минимального диаметра нанопор он применим? Этот вопрос связан с фундаментальными проблемами капиллярного явления, такими как определение локальной структуры и свойств интерфейсных слоев (так называемая длина Толмана), статические и динамические свойства интерфазного взаимодействия, капиллярное явление в очень тонких каналах или переход от капиллярного к диффузному. Экспериментальные результаты заполнения жидким металлом цеолитов с каналами атомных размеров под высоким давлением показали, что интерфейсные переходные слои

имеют толщину порядка 1–1,5 Å, и формула Лапласа может быть использована до диаметров порядка 10 Å, когда давление достигает значений порядка $(20–30) \times 10^3$ атм. Капиллярный эффект в этом случае является прямым проявлением перехода механической энергии (механическая работа производится поршнем, вдавливающим несмачивающую жидкость в пористую матрицу) в поверхностную энергию материала с сильной дисперсией в пористом пространстве. Цеолиты, содержащие жидкие металлы в каналах, являются гетерогенными системами с очень высокой поверхностной энергией (по оценкам энергетическая емкость может достигать до 200 кДж/литр) и простым методом для хранения механической энергии. Такая большая энергетическая емкость соответствует электрохимическим элементам — накопителям, но, в отличие от последних, не требует электрического мотора для выполнения механической работы. Гидрокапиллярные накопительные элементы являются источниками жидкости под высоким давлением и могут использоваться в транспорте, например, с гидравлическими моторами высокой эффективности с высокой удельной мощностью (примерно 0,1 литр/кДж).

2.3. ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ЗАПОЛНЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Если вещество не может быть внедрено в нанопоры из расплава (типичная ситуация для материалов с высокой температурой плавления), то в ряде случаев можно создать наноструктуры непосредственно внутри пор путем химического синтеза, вводя раствор (или пар) компонентов будущего нанокомпозита. Две основные особенности характеризуют данный метод.

Во-первых, это не универсальный метод в сравнении с предыдущими, который требует в каждом отдельном случае индивидуального подхода и рассмотрения, т. к. синтез в условиях ограниченной геометрии может отличаться от реакций в объемном материале и при нормальных условиях.

Во-вторых, этот метод не позволяет полностью заполнить объем

пор, поскольку необходимо выводить побочные продукты реакции, и в результате фактор заполнения будет меньше. Разнообразие химических методов основано на электролизе в электролите, внедряемом в нанопористую систему. Химическое осаждение из паровой фазы использовалось для создания наночастиц GaAs и InAs из органометаллических соединений галлия и индия в пористом стекле, наночастиц InP в пористом стекле и InP-нанопроволок из триметила индия внутри нанотрубок асбеста. Соединения CdS, CdSe, PbS и PbSe синтезировались при помощи фотохимического метода. Антиферромагнитные соединения MgO, как и различные оксиды железа Fe, внедрялись в пористое стекло химическим путем. Трехмерные регулярные системы Si и Si-Pt, GaN, InN, InGaN, VO₂ наноструктур изготавливались в порах искусственного опала. Была также предложена идея использования цеолитов и мезопористых материалов для роста квантовых точек и нитей. Различные наноструктуры такие как металлы, наноструктурированные металлические сульфиды, Ge, нанонити благородных металлов, CdS, оксиды и органические материалы и полимеры были синтезированы внутри нанопустот. Осуществлялись также химические реакции внутри углеродных нанотрубок; в частности, нитрат серебра (AgNO₃) был внедрен (температура плавления 212 °C) в однослойную углеродную нанотрубку и разложен в чистое серебро при помощи термообработки при 400 °C. Аналогично был приготовлен инкапсулированный чистый кристалл Pd внутри углеродных нанотрубок. Кроме восстановления водорода и другие реакции выполнялись внутри углеродных нанотрубок. Электроосаждение в основном использовалось для заполнения нанопор в мембранах.

3. СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ

3.1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Искусственно структурированные материалы в пористых матрицах привлекали внимание, как объекты для оптического исследования, благодаря возможности наблюдать квантовые ограничения, такие как дискретные спектры, аналогичные спектрам молекул, которые демонстрируют сильную зависимость от размеров, и некоторые другие эффекты, не связанные с квантовым ограничением, которые могут быть полезными для различных применений.

3.1.1. Квантовые эффекты конфинмента

Теоретическое описание электронной структуры таких наноструктур в последние годы продвинулось от рассмотрения простой частицы в потенциальном ящике до намного более сложных подходов, включая конечные эффекты границ, Кулоновские взаимодействия, непараболичность зоны проводимости, вводимое ограничением смещение валентных подзон и др. Простейший подход основан на модели сферической квантовой потенциальной ямы с бесконечным потенциальным барьером, предполагая параболическую дисперсию электронной и дырочной зон. Энергии носителей квантованы и могут быть определены для полупроводников из выражения

$$E_{l,n}^{e,h} = \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{\varphi_{l,n}^2}{(2m_{e,h}a^2)}, \quad (3.1)$$

где $E_{l,n}^e (E_{l,n}^h)$ — энергия электрона (дырки), отсчитываемая от дна зоны проводимости (валентной), $\varphi_{l,n}$ — n -ый корень первого порядка сферических функций Бесселя, $m_e(m_h)$ — эффективная масса электрона (дырки) и a — радиус наночастицы. Спектр поглощения состоит из узких пиков в позициях

$$\left(\frac{h}{2\pi}\right)\omega_{l,n} = E_g + \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{\varphi_{l,n}^2}{(2m_r a^2)}, \quad (3.2)$$

где $m_r = m_e m_h / (m_e + m_h)$, E_g – запрещенная зона для объемных материалов. Край поглощения, который может быть определен запрещенной зоной для наночастицы, соответствует низшему переходу и смещен по сравнению с объемом. Вследствие квантового ограничения ширина запрещенной зоны увеличивается как a^{-2} с уменьшением размера наночастицы.

Первые три корня $\varphi_{l,n}$ — это π ($l = 0, n = 1$); 4,49 ($l = 1, n = 1$); 5,76 ($l = 2, n = 1$). Соответственно край поглощения записывается

$$by \left(\frac{h}{2\pi}\right)\omega_{01} = E_g + \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{\pi^2}{(2m_r a^2)}. \quad (3.3)$$

В связи с тем, что в полупроводниках эффективная масса дырки обычно больше, чем эффективная масса электрона, расстояния между энергетическими уровнями электронов больше, чем между уровнями дырок. Расчет смещения края поглощения дает значение примерно 25 мэВ для $a = 5$ нм и $m_e = m_h = m_0$ (m_0 масса свободного электрона). Таким образом, смещение края поглощения вследствие квантового ограничения может наблюдаться в наноструктурах с нанопорами, составляющими несколько нанометров в диаметре, или в полупроводниках с достаточно маленькой эффективной массой носителей. Луонг и Борелли показали, что (GaAs, GaP) нанористаллы в пористом стекле, внедренные метало-органическим химическим нанесением из паровой фазы, показывают смещения в спектрах поглощения и эмиссии в зависимости от размера, указывающие на квантовые ограничения. Спектры поглощения и люминесценции PbI_2 кристаллов, внедренных в пористую матрицу, также выявили коротковолновые смещения, обусловленные квантовыми ограничениями. Фосфид индия был внедрен в 4 нм и 15 нм пористое стекло. Спектр поглощения в 4 нм пористом стекле проявлялся примерно с 750 нм и имел максимум при 500 нм. Этот образец,

несомненно, имеет синее смещение по сравнению с 15 нм образцом, который имеет более широкий пик, появляющийся около 1000 нм с максимумом при 700 нм. Для сравнения, объемный InP имеет узкий переход вблизи 918 нм. Такое поведение края поглощения связано с квантовым ограничением. Широкий край поглощения был объяснен распределением наночастиц по размерам, так как было показано, что 10% изменение в размерах частиц приводит к уширенному спектру без особенностей.

Сильный квантовый эффект конфинмента был найден для нанонитей в нанотрубках хризотилового асбеста для GaAs, CdSe и InP. Поляризованный спектр поглощения GaAs нанонитей выявил полосы при энергиях 1,8 и 2,2 эВ для обеих поляризаций (поглощение сильнее для света, поляризованного вдоль нити), с шириной порядка 0,1 эВ. Асбест в указанной спектральной области прозрачен. Таким образом, все полосы относятся к оптическим переходам в GaAs нанотрубках. Может быть оценена энергия первого перехода между самой высокой валентной подзоной и самой низкой подзоной проводимости цилиндрической квантовой нити. Если принять запрещенную зону $E_g = 1,44$ эВ при комнатной температуре для объемного GaAs, то получаем запрещенную зону квантовой нити и первую энергию перехода $\sim 1,8$ эВ. Это значение коррелирует со спектральным положением зоны 1,8 эВ. Зона при 2,2 эВ может быть отнесена к переходам между подзонами валентной зоны, расщепленной спин-орбитальным взаимодействием, и первой подзоной проводимости ($a = 3,5$ нм).

3.1.2. Наноконпозиты, содержащие внедренные металлы

Оптические свойства металлических наноструктур внутри пористых матриц рассматриваются в основном в рамках теории Максвелла – Гарнетта, которая является простой трактовкой композитных материалов, рассматривающих форму, а не размер наночастицы. Она дала основу для объяснения резонансного поглощения (диэлектрической аномалии), которая характерна для

частиц такого рода. В теории Максвелла – Гарнетта, эффективная диэлектрическая проницаемость композитной среды связана с поляризуемостью единичной металлической частицы уравнением Клаузиуса – Мазотти:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_i}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_i} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_0, \quad (3.4)$$

где N — число металлических частиц, $\alpha_0 = R^3 (\varepsilon_m - \varepsilon_i) / (\varepsilon_m + 2\varepsilon_i)$, ε_i — диэлектрическая проницаемость диэлектрической матрицы, ε_m — диэлектрическая проницаемость металла, R — радиус металлической сферы. Из этого уравнения следует соотношение между диэлектрической проницаемостью композита металл — изолятор и диэлектрическими проницаемостями составляющих:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_i}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_i} = f \cdot \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_i}, \quad (3.5)$$

где $f = 4\pi^3 NR^3/3$ — объем части металлических сфер.

В рамках данной теории удалось объяснить оптические свойства композитного пористого стекла с Ag при измерении отражательной способности композита в диапазоне 10000 и 40000 см⁻¹. Было показано для образцов разных размеров (средний радиус от 2,5 нм до 45 нм), что красное смещение, уширение и уменьшение пика отражательной способности соответствуют теоретическим предсказаниями. Подобным образом были изучены золотые наноцилиндры с радиусами от 30 нм до 60 нм, приготовленные методом электролитического осаждения металла внутри пор пористых мембран оксида алюминия. Исходная работа Максвелла – Гарнетта рассматривала включения в виде сфер, и именно благодаря этой геометрии появляется фактор 2 в знаменателях. Этот фактор также называется параметром экранирования и, в общем случае, обозначается k . Следовательно, так как $k = 2$ для сфер, длинные игольчатые частицы с осью вращения вдоль направления падения света имеют значение k , близкое к 1.

С другой стороны k стремится к бесконечности для тонких плоских дисков с осью вращения, перпендикулярной направлению

падения света. Расчет спектра Максвелла – Гарнетта находится в качественном согласии с экспериментальными данными для Ag в пористом стекле, которые показывают зависимость от размера и от формы. Поляризованный оптический спектр длинных нанонитей Hg, Bi, InSb изучался в диапазоне от 0,5 до 3 эВ. Эти нити были приготовлены в каналах хризотилового асбеста из расплава под давлением до 10 кбар. Была обнаружена высокая анизотропия поглощения, которая была объяснена в рамках теории Максвелла – Гарнетта с деполяризационным фактором k , зависящим от ориентации нанонити относительно вектора электрического поля падающего света.

3.1.3. Взаимодействие между наполнителем и пористой матрицей

В случае наноструктур внутри пористых матриц большое значение имеет вопрос о фазовом состоянии инкапсулированных молекул и о возможном механизме взаимодействия между наполнителем и активными центрами матрицы, расположенными на внутренней поверхности пор. Реориентационная и вибрационная динамики этиленгликоля и его гомогенных систем, содержащих разное количество ОН групп на молекулу, были изучены в массиве и в пористом стекле с порами 2,5 нм методами рассеяния света (рамановского и релеевского). Из сравнения полученных результатов была обнаружена явная зависимость подвижности молекул от химических и физических ловушек. Измерения инфракрасного поглощения и рамановского рассеяния, выполненные в области ОН, позволили идентифицировать внутримолекулярную Н-подзону и связанные подзоны с разными внутримолекулярными средами, возникающими из существования Н-зон потенциала. Были исследованы оптические свойства 4- n -алкил-4'-цианобифенил (n CBs, где n — номер углеродного атома в алкил-радикале $n=5,8$), внедренных в пористое стекло с четырьмя различными средними размерами пор (2, 4, 54 и 90 нм). Было показано, что взаимодействие молекулы n C₈ с поверхностью пор сопровождается образованием водородных связей между группами

SiOH на поверхности пористого стекла и цианогрупп мономеров *n*CB. В противоположность этому в бензофеноне, ограниченном в пористом стекле, формируются слабые OH-Si водородные связи. Спектры фосфоресценции от бензофенона, капсулированного во внутреннем пространстве мезопористого аллюминосиликатного молекулярного сита МСМ-41, были проанализированы в интервале 4–200 К. Сравнение этих спектров со спектрами чистой матрицы МСМ-41, чистого бензофенона и бензофенона в пористом стекле, позволили определить фазовое состояние инкапсулированных молекул и возможный механизм взаимодействия между наполнителем и активными центрами (Si-OH) на внутренней поверхности пор. Большое влияние, оказываемое сильным дипольным взаимодействием на динамику водородосвязанных жидкостей (пропилен-гликоль), диффундирующих внутри пор с размерами от 2,5 нм до 7,5 нм золь-гелевого пористого стекла, было продемонстрировано с помощью деполяризующей светорассеивающей спектроскопии. Экспериментальные спектры, измеренные как функция от температуры, однозначно продемонстрировали замедление коллективных реориентационных процессов, вызванных влиянием конфайнмента. В дополнение к внутримолекулярному взаимодействию, измерения инфракрасного поглощения выявили такой механизм взаимодействия, как вынужденное поглощение в пористом стекле, заполненном жидким H₂. Инфракрасные спектры поглощения изучались для пиридина в пористом стекле, и было установлено, что поглощение возникает из-за водородных связей пиридина с SiOH и В-ОН группами через атом азота. Поглощение в дальней инфракрасной области использовалось для исследования поверхностных колебаний в кристаллах NaCl, диспергированном в пористом стекле. Экспериментальные результаты были в согласии с теорией, предсказывающей запрещенную зону между предельными частотами продольного и поперечного оптических поверхностных колебаний в очень маленьких ионных кристаллах. Оптические методы были использованы для исследования взаимодействия между жидкими

кристаллами и внутренней поверхностью пористых матриц. Динамические и статические измерения рассеяния света в нематическом жидком кристалле пентилцианобифинила (5CB) в кремниевом пористом стекле со средним размером пор 100 нм (объемом пор 40%) и 10 нм (объемом пор 27%) продемонстрировали значительные изменения в физических свойствах этих жидких кристаллов. Корреляционная спектроскопия фотонов использовалась для исследования нематического жидкого кристалла, диспергированного в пористых матрицах со случайно ориентированными порами (пористое стекло) и с параллельными цилиндрическими порами (мембраны). Исследования жидких кристаллов в цилиндрических порах совместно с исследованиями в беспорядочных пористых матрицах позволили разделить эффекты случайной структуры и образование доменов от вклада существования интерфейса жидкий кристалл — пористая стена и эффекта конечного размера пор при релаксации параметра порядка.

3.1.4. Люминесценция, фосфоресценция, спектральная кинетика

Роль интерфейса в наноструктурах, образованных в пористых матрицах, изучалась при помощи люминесценции, фосфоресценции, спектральной кинетики и т. д. Наблюдалось усиление и уширение широкополосной фотолюминесценции фуллеренов (C_{60}) в пористом стекле. Исследованиями методами фотолюминесценции и фотолюминесцентной возбуждающей спектроскопии C_{60} в поверхностно-пассивированном и не пассивированном пористом стекле было показано, что взаимодействие C_{60} с кремниевой поверхностью является довольно сильным, и что модифицированные молекулы C_{60} дают вклад только в оранжево–красной области (1,9 эВ) наблюдаемых фотолюминесцентных спектров. Были также исследованы люминесцентные спектры некоторых комплексов полипиридов рутения, поглощенных на поверхности пористого стекла. Экспериментальные данные по затуханию возбужденного состояния адсорбатов были

описаны в рамках двухэкспонентной модели. Особые свойства полученных спектральных люминесцентных параметров были связаны с неоднородным уширением спектра люминофоров, образованного гетерогенными условиями на поверхности стекла. Обнаруженные свойства люминофора, охлажденного в гетерогенных условиях, были объяснены в рамках модели, анализирующей две подсистемы люминофоров. Рассмотрены различные механизмы охлаждения, и был сделан вывод о динамическом характере охлаждения люминофора в пористом стекле. Сравнительные измерения рамановских спектров, спектров оптического поглощения, фотолюминесцентных спектров в 3D регулярном массиве InP квантовых нитей выявили зависимость оптических свойств квантовых нитей от граничных условий, а именно, от атомных взаимодействий нитей, нить — матрица и нить — нить. Квантовые нити InP создавались в каналах хризотилового асбеста (диаметр нитей $D = 8$ нм, расстояние между нитями $A = 40$ нм), MCM-41 мезопористого силиката каркасной структуры ($D \approx 3$ нм, $A \approx 3,4$ нм), и в цеолите $AlPO_4$ ($D \approx 1$ нм, $A \approx 1$ нм) двухступенчатой реакцией замещения металлоорганического соединения триметилндия. Нити InP в хризотиловом асбесте фактически изолированы друг от друга; другими словами, отсутствуют взаимодействия нить — нить. Учитывая то, что только одна молекула InP может поместиться в диаметре поры цеолита $AlPO_4-5$, естественно можно предположить, что взаимодействие между $AlPO_4-5$ матрицей и InP наиболее сильное по сравнению со всеми другими. Сравнение оптических данных для этих трех матриц продемонстрировало, что взаимодействие нить — матрица искажает решетку InP, уширяет электронный спектр в окрестности запрещенной зоны, и перераспределяет релаксацию фотоиндуцированных возбуждений между состояниями, относящимися к самой нити и дефектами в матрице, связанной с нитью.

Была исследована миграция триплетных возбуждений комплексных молекул в ограниченной геометрии. Изучение триплет — триплет кинетики аннигиляции позволяет понять транспортный

механизм в разупорядоченных пленках, полимерах и мембранах и парадигму гетерогенной химической кинетики. Это также средство для исследования топологии, морфологии и структуры молекулярных систем, волокон, пор и доменных границ. В качестве матриц использовались пористое стекло, представленное в виде хаотически распределенных сфер, и естественный хризотилловый асбест, представляющий собой полые цилиндры, упакованные параллельно друг другу. Исследования люминесценции разупорядоченного хризина и хризина в пористой матрице показали, что механизм транспорта триплетных возбуждений в этих системах при $T=77\text{K}$ — дисперсионный по своей природе. Кинетика аннигиляции триплетных возбуждений описывается коэффициентом скорости, который зависит от времени в соответствии со степенным законом. Показатель определяется микроскопической структурой образца и его геометрией. В случае хризина в пористом стекле кинетика аннигиляции триплетных возбуждений определяется геометрией матрицы и слегка изменяется с увеличением температуры. Анализ кинетики затухания замедленной люминесценции хризина в пористом стекле в сравнении с хризотилловым асбестом привел к заключению, что топология пористой сети в пористых стеклах похожа на 3D перколяционный кластер.

3.1.5. Структура нанокластеров и наноцепочек в цеолитах

Цеолиты, имеющие регулярную систему полостей с диаметром примерно 1 нм, очень привлекательны, так как позволяют приготавливать массивы нанокластеров одного размера в полостях. Возникает ряд вопросов, какие структуры стабильны внутри пор цеолита. На часть из них дан ответ при исследованиях методом оптической спектроскопии кластеров халкогенидов (сера, селен, теллур), внедренными в поры цеолита NaA и NaX. Халкогениды являются хорошими материалами для создания такого рода кластеров, т. к. их легко внедрять из расплава или адсорбцией в нанопустоты цеолита, а их оптические свойства могут быть изучены в видимой области или в ближнем ультрафиолете, для которых цеолиты

прозрачны. Для кластеров серы методами рамановского рассеяния и оптического поглощения было показано, что основной молекулярной единицей в NaA цеолите является сама стабильная молекула, а именно, короннообразное кольцо S_8 . Цеолит NaA с селеном был исследован с помощью рамановской спектроскопии и оптического поглощения. Все полученные данные показывают, что кольца Se молекул являются более стабильными, чем цепи. NaA цеолиты с Te также были исследованы методами рамановской спектроскопии и оптической поглощающей спектроскопии. Аналогично случаю Se кластеров, полученные экспериментальные данные показывают, что кольца Te молекул также более устойчивы. Более детальные исследования рамановских спектров свидетельствуют в пользу устойчивости молекулярных колец S_8 , Se_8 , Se_{12} и Te_8 в NaA цеолите. Хорошо известно, что молекулы S_8 и Se_8 существуют в конденсированном состоянии, но никакой информации об устойчивости колец Se_{12} и Te_8 в обычных условиях нет. Возможной причиной для такой устойчивости является хорошая совместимость размера и симметрии Se_{12} и Te_8 с размерами и симметрией пустот в цеолите NaA. Сильные и широкие низкочастотные полосы в рамановском спектре цеолита NaA с серой и селеном были отнесены к колебаниям колец молекул в пустотах. Для получения информации о симметрии раман-активных колебаний и ориентации кластеров в пустотах цеолита, были выполнены поляризационные рамановские измерения микропроб (обычно изучались микрокристаллические порошковые образцы). Полученные зависимости соответствуют кольцам S_8 с точечной симметрией D_{4h} с 4 осями, совмещенными с 4 осями цеолита NaA и кольца Se_{12} с точечной группой симметрии D_{3d} с тремя осями, ориентированными вдоль 3 осей цеолита. Была продемонстрирована возможность определения соотношений между компонентами вибрации кластеров, ограниченных в цеолите.

Существуют цеолиты, такие как морденит, канкренин и $AlPO_4-5$, которые очень привлекательны для приготовления одномерных систем. Сера, селен, теллур вводились в пустоты цеолита и оптически

методами исследовались структуры цепеобразных наноструктур в порах морденита, канкрениита и $\text{AlPO}_4\text{-5}$ матрицы. Исследовались поляризованные рамановские спектры и спектры оптического поглощения естественных морденит монокристаллов, содержащих серу, селен или теллур в 1D каналах (диаметр канала 0,7 нм). Рамановские спектры и спектры поглощения, которые поляризованы вдоль направления каналов, объясняются спиральными цепями. Спиральные цепи и кольца молекул (S_6 , S_8 , Se_6 , Te_6) сосуществуют в каналах морденита. Цепи дают вклад в спектры поглощения только для поляризации $E \parallel c$. Соответственно, усиление резонанса в рамановском спектре цепей работает для cc -поляризации. Кольца молекул поглощают свет для всех возможных поляризаций, и поэтому вибрации молекул активны для aa -, bb -, cc -поляризаций. Соотношение между концентрацией цепей и колец может быть связано с регулярным расположением цепей и колец в канале.

Из рамановских спектров селена, внедренного в каналы монокристалла цеолита $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ($\text{AlPO}_4\text{-5}$ — это молекулярное сито с почти цилиндрическими каналами с размером примерно 0,73 нм), было показано, что в канале образуются одна спиральная цепь и молекула Se_8 . Была исследована температурная зависимость рамановских спектров одной спиральной цепи Se . Значительные изменения в спектре наблюдались благодаря структурному переходу в 1D системе. Цепи упорядочены при температуре 77 К. В одномерном Se цепи трансформируются из упорядоченного состояния при низких температурах в слабо или сильно разупорядоченное состояние при высоких температурах. Фазовый переход из слабо в сильно разупорядоченное состояние сопровождается структурными релаксациями цепи. Структурный переход, наблюдаемый в одной цепи Se , может считаться примером того, как ведет себя почти одномерная система, ограниченная в наноканале.

3.1.6. Нелинейные оптические свойства

Нелинейно-оптические и электрооптические свойства

полупроводников в виде наночастиц с квантовыми свойствами представляют большой интерес для практического применения [5]. Экспериментально нелинейные оптические свойства наночастиц в пористом стекле были исследованы для GaAs, InP и Cu₂O. Особый интерес представляют нелинейные оптические свойства квантовых нитей, т. к. транспортное ограничение до одного измерения должно приводить к усилению оптических нелинейностей. Интенсивно исследовались нанонити GaAs, CdSe, InP в каналах хризотилового асбеста. При проведении экспериментов использовали метод возбуждения и зондирования для измерения дифференциального пропускания $DT(\omega) = [T(\omega) - T_0(\omega)]T_0(\omega)$, где $T(\omega)$ и $T_0(\omega)$ — спектры пропускания возбужденного и невозбужденного образца. Нелинейное оптическое поглощение при дискретных частотах наблюдалось для GaAs квантовых нитей со средним диаметром порядка 6 нм. Вызванное уменьшение поглощения связано с заполнением энергетических уровней квантовых ям квантовых нитей неравновесными носителями. Были обнаружены сильные ($\chi(3) \approx 10^{-8}$) и быстрые (времена релаксации ≤ 50 псек) оптические нелинейности третьего порядка. Нанонити внутри хризотиловых асбестов демонстрируют усиление экситонов с энергиями от 120 до 250 мэВ.

3.1.7. Фотонные кристаллы

Понятие фотонного кристалла, поведение которого по отношению к фотонам подобно диэлектрическому кристаллу по отношению к волновым электронам, было предложено Яблоновичем и Джоном. В периодических диэлектрических структурах с периодом решетки, близким к длине волны электромагнитных волн, волны подвергаются дифракции Брэгга, и формируется запрещенная зона для мод, распространяющихся в данном направлении. Если запрещенные зоны для всех направлений распространения перекрываются в некотором частотном диапазоне, может быть образована фотонная запрещенная зона, в которой плотность фотонных состояний равна нулю. Было показано, что синтетические опалы и опалоподобные системы,

обладают свойствами фотонных кристаллов во всей видимой части спектра. Кроме того, вследствие их регулярной пористой структуры, опалы могут использоваться в качестве матриц для изготовления регулярных наноразмерных систем в пустотах между сферами из SiO_2 , составляющими опал, которые могут также иметь фотонные запрещенные зоны. Пустоты между сферами кремнезема составляют до 26% от общего объема опала и могут быть заполнены веществами другого сорта. Это позволяет изменять коэффициент преломления $\eta = (\epsilon_v / \epsilon_s)^{1/2}$, где $(\epsilon_s)^{1/2}$ и $(\epsilon_v)^{1/2}$ — массовые показатели преломления внутри SiO_2 сфер и вне их, соответственно. Согласно теоретическим оценкам, фотонная запрещенная зона может существовать при $\eta \geq 2,8$. В чистых опалах, где η значительно ниже, образование фотонной запрещенной зоны, очевидно, невозможно. Следовательно, для заполнения пустот следует использовать материалы с высокой диэлектрической постоянной. Подобно наносистемам CdS частиц были изготовлены: GaN, InN, и InGaN частицы; Si частицы; VO_2 частицы; а также фотонные кристаллы из нематических жидких кристаллов. Более того, после заполнения опаловой матрицы, SiO_2 может быть удален химически, и остаются опаловые реплики из различных материалов. В результате этой процедуры образуется трехмерная полупроводниковая решетка, занимающая до 26% от общего объема материала, окруженная “матрицей” из воздушных сфер, занимающих оставшиеся 74% объема. Для возможности технических применений этих материалов необходимо управлять структурой фотонной запрещенной зоны в реальном времени в зависимости от внешних воздействий. Было предложено покрывать внутренние поверхности пустот тонким слоем вещества с другими коэффициентами преломления, что позволяет управлять положением запрещенной зоны с помощью магнитных и электрических полей и таким образом манипулировать световым потоком. Было показано, что структурой запрещенной зоны можно также управлять посредством фазового перехода металл-полупроводник в VO_2 , внедренном в опал. В работе было достигнуто контролируемое и

воспроизводимое изменение свойств фотонных запрещенных зон композита опал-VO₂ при нагреве и охлаждении в температурном диапазоне 60–90°C благодаря изменению диэлектрической постоянной VO₂ при фазовом переходе. Предполагается, что фазовый переход в этом материале и, следовательно, запрещенная зона, контролируемая в композите опал-VO₂, может также наблюдаться под импульсами сверхбыстрого лазера.

3.1.8. Активные лазерные вещества на основе пористых материалов

Новые оптические среды были разработаны на базе нанопористых материалов, в основном пористых стекол, как для оптоэлектронных приложений, так и в качестве лазерных элементов. Новые виды лазеров были созданы введением красителей в пористые стекла. Молекулярные сита так же могут принять некоторые лазерные активные цвета. Молекулы пиридина-2 были введены в поры канала нанопористого AlPO₄-5 цеолита. Было установлено, что многие эффективные красящие молекулы, такие как, например, родамин не внедряются в поры, но количество красящих веществ может быть увеличено за счет модификации структуры красителя, так что они могут окрасить само стекло. В результате микролазеры обладают свойствами, зависящими от размера и формы микрополостей. Для красителей, включенных в поры, наблюдалась частичная регенерация фотоиндуцированных повреждений.

3.1.9. Материалы для оптической записи данных

Заполнение пористых сред светочувствительными материалами было использовано при создании новых сред для оптической записи информации (серебросодержащие пористые голограммы). С этими материалами можно проводить объемную голографическую запись с высоким КПД. Были получены толстые 3D голограммы, позволяющие увеличить дополнительную экспозицию и апостериорное изменение параметров дифракционной решетки. Золь-гель технология

изготовления стекол сделала возможным синтез нового класса пористых материалов — монолитный ксерогель. Ксерогель обладает более однородной пористостью, что является важным преимуществом при записи данных. Было показано, что голограммы с дифракционной эффективностью приблизительно 100% могут быть получены при экспозиции около 0,1 Дж/см.

3.2. ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ

3.2.1. Сверхпроводимость

Сверхпроводящие свойства металлов в условиях ограниченной геометрии пористого стекла

Первые исследования сверхпроводимости наносистем в условиях ограниченной геометрии были выполнены на ртути в пористых стеклах. Наноструктурированная ртуть была получена путем гидростатического вдавливания в пористое стекло в течение 20 минут при 3300 атмосферах (необходимое давление для внедрения ртути в стекло). Измерения веса заполненного стекла показали, что 10% полного объема образца, радиус взаимосвязанных пор которого составлял примерно 3 нм, было заполнено ртутью. Сверхпроводимость измерялась методом магнитной индукции. Измерения намагниченности и критического тока продемонстрировали большое увеличение критического магнитного поля и критического тока по сравнению с массивным образцом. Плотность критического тока была $\sim 10^4$ А/см² и критическое магнитное поле ~ 40 кЭ при 2,1 К (критическое магнитное поле для массивной ртути при 2,1 К составляет 320 Э). Этот размерный эффект может возникать, когда характерный размер образца сопоставим или меньше когерентной длины ξ_0 и глубины проникновения магнитного поля λ_0 в массивном материале. Для массивной ртути $\xi_0 \approx 200$ нм и $\lambda_0 \approx 43$ нм и поэтому наблюдаемое увеличение не удивительно. Была изучена также сверхпроводимость некоторых других металлов (In, Sn, Pb, Tl, Ga), внедренных в нанопористые стекла. Измерения критического магнитного поля и температуры сверхпроводящего перехода индия в

пористом стекле были проведены методом низкочастотной взаимной индукции. Использовались стекла с диаметрами пор от 6.5 до 25 нм. Эти измерения показали, что критическое магнитное поле H_c сильно зависит от D , диаметра пор стекла. Ниже $t = 0,5$ ($t = T/T_c$, где T_c — критическая температура) H_c может быть представлено приближенно в виде

$$H_c = \frac{(3415 \pm 40)(1 - t^2)}{D^{(1,00 \pm 0,14)}}, \quad (3.6)$$

где H_c измерено в кЭ, а D — в Ангстремах. Это согласуется с предсказаниями H_{c2} , сделанными де Геннесом и Маки для сверхпроводников 2-го рода в предположении, что средняя длина свободного пробега электрона пропорциональна D . Согласно теории де Геннес – Маки,

$$H_{c2}(0) = \frac{3}{\pi^2} \frac{\Phi_0}{\xi_0 l}, \quad (3.7)$$

где Φ_0 — квант потока, ξ_0 — когерентная длина чистого металла и l — средняя длина свободного пробега электрона. Вблизи $t = 0$, де Геннес и Маки получили

$$H_{c2} \approx 0,87 \lambda_L(0)(1 - t^2) / l, \quad (3.8)$$

где $\lambda_L(0)$ — глубина проникновения Лондона в чистом металле при $t = 0$. Зависимость T_c от D удобно представить как $T_c - T_{cbulk} = 1 - 0,028/D$, где D выражается в Ангстремах. Предполагалось, что изменение в T_c может быть вызвано напряжениями, средней длиной свободного пробега или поверхностными эффектами. Экспериментальные результаты по исследованию температуры перехода гранул индия, таллия и свинца различных размеров, внедренных в пористые стекла, совместно с предварительными измерениями на других металлах были интерпретированы модификацией фононного спектра, который изменяет константу электрон-фононного взаимодействия. МакМиллан [6] показал, что температура сверхпроводящего перехода простых металлов может быть увеличена понижением температуры Дебая. Было высказано предположение, что в кристаллитах малых размеров фононный спектр заметно изменяется с увеличением низкочастотных

поверхностных фононов, что и приводит к сдвигу T_c в гранулированных или разупорядоченных материалах. Для проверки этого фононные спектры галлия и олова, внедренные в пористые стекла, были изучены методом Месбауэра. Сверхпроводящие металлы, внедренные в пористые стекла, были описаны как гранулированные сверхпроводники, то есть сверхпроводники, состоящие из маленьких зерен, которые разделены пространственно, но соединены электронным туннелированием. Абелес и др. провели расчеты для 1D модели гранулированного сверхпроводника с границами зерен, представленными δ -функцией. Они обнаружили, что материал ведет себя как гомогенный грязный сверхпроводник с критическим полем, полученным из теории Геннес – Маки, но с эффективной средней длиной свободного пробега $l = DF/(1 - F)$, где D — размер зерна, а F — коэффициент пропускания электронов, падающих на дельтаобразный барьер.

Некоторые экспериментальные и полученные из этой теории результаты для металлов в пористом стекле представлены в табл. 3.1.

Т а б л и ц а 3.1

Параметры сверхпроводимости для металлов в пористом стекле

	$D(\text{Å})$	T_c (К)	H_{c2} (кЭ)	ξ_0 (10^5 см)	τ	l (Å)
Индий	31	4,24	69	3,5	0,042	1,31
	60	4,05	39	3,7	0,036	2,17
	80	3,96	29	3,75	0,036	2,90
Свинец	32	7,05	96	0,85	0,120	3,84
	58	7,15	55	0,83	0,120	6,90
Олово	31	4,97	54	1,72	0,11	3,42
	59	4,25	39	2,00	0,104	4,40
Таллий	32	2,65	48	1,17	0,175	5,59

Сплавы Pb-Vi, внедренные в пористые стекла, вызвали особый интерес для технических применений благодаря очень большому критическому магнитному полю (для Pb – 40% Vi H_{c2} составляет около 120–125 кЭ при 4,2 К). Температура перехода для пористого стекла с

диаметром пор 6 нм была около 7,8 К. Измерения критической плотности тока для сплава Pb-40%Bi в пористом стекле со средним диаметром пор 3,5 нм, проведенные в поперечном магнитном поле, продемонстрировали типичную критическую плотность тока около 10^5 А/см^2 при нулевом магнитном поле и 10^4 А/см^2 при 90 кЭ. Для сплава Pb-Bi в пористом стекле с 2 нм диаметром пор критическая температура составила 6,2 К и $H_{c2}(0)$ было 230 кЭ (из оценки экстраполированием от 210 кЭ — наибольшее поле, используемое в экспериментах). Последнее значение больше, чем так называемый парамагнитный предел Клогстона. Было подчеркнуто, что электронная энергия Зеемана в нормальном состоянии может дать существенный вклад в величину H_{c2} , определенную в достаточно высоких полях. При магнитных полях выше, чем $H_p = \Delta_0 / (2\mu_B)^{1/2}$ (где Δ_0 — ширина запрещенной зоны сверхпроводника и μ_B — магнетон Бора), сверхпроводимость невозможна, так как свободная энергия электронов в нормальном состоянии при H_p равна сверхпроводящей энергии конденсации. Для сплава PbBi H_p составляет около 120 кЭ, следовательно, экспериментальное значение H_{c2} для этого материала в пористых стеклах превышает парамагнитный предел. Объяснение было найдено в рамках теории, включающей эффекты рассеяния электронов проводимости с переориентацией спина с сильной спин-орбитальной связью.

Галлий вводился под давлением 14 кбар из расплава в пористые среды: целлюлозу, порошок корунда, синтетический цеолит (NaA, NaX) и пористое стекло. В изучаемом температурном интервале (4,2–16 К) наблюдалось два сверхпроводящих перехода в диапазоне от 6,1 до 6,4 К и между 6,8 и 7,2 К. Первый переход был приписан метастабильной фазе β -Ga, и второй — другой метастабильной фазе, называемой δ -Ga. Эти фазы прежде наблюдались в тонких пленках и в эмульсиях галлия (T_c обычной фазы галлия составляет 1,08 К). Большая часть галлия в пористом стекле была не сверхпроводящей выше 4,2 К. При 4,2 К наблюдался широкий сигнал, который с трудом мог быть подавлен

магнитным полем. Этот сигнал был отождествлен с “хвостом” некоторого низкотемпературного ($T_c < 4,2$ К) перехода галлия в порах. Дальнейшее изучение сверхпроводимости галлия, внедренного в нанопористые материалы (различные пористые стекла и опалы), выполнялось для выяснения того факта, как размер и конфигурация пор влияют на сверхпроводящие особенности, так как ранее было обнаружено, что многие сверхпроводящие свойства пористых стекол, заполненных металлами, возникают из-за взаимодействия сильных и слабых связей между металлическими наночастицами в порах. Сверхпроводимость изучалась с помощью сверхпроводящего квантового интерференционного магнитометра с 7 Т соленоидом в температурном диапазоне 1,7–20 К. В зависимости от образцов наблюдались один или два сверхпроводящих фазовых перехода. Также были измерены петли гистерезиса намагниченности и обнаружено, что они зависят от размера и геометрии пор. Изменения в намагниченности ниже 6,4 К были проанализированы в рамках моделей для гранулированных сверхпроводников, в то время как изменения в намагниченности вблизи 7,1 К были расценены, как происходящие от сверхпроводящего фазового перехода в сосуществующей в условиях ограниченной геометрии структурной модификации галлия. Измерения рентгеновской дифракции подтвердили присутствие такой дополнительной модификации галлия. Полученные результаты наводят на мысль, что исследования намагниченности при низких температурах могут быть использованы для получения информации о геометрии системы пор и распространении Джозефсоновских связей в пористых композитных материалах.

Существование двух сверхпроводящих переходов также было обнаружено для индия, внедренного в пористое стекло Vycor с порами 5,6 нм. Связанная сеть пор занимала примерно 30% от полного объема образца. Из уширения линий рентгеновской дифракции сделан вывод, что характерный размер кристаллических кластеров около 35 нм, что значительно больше, чем размер пор. Кроме того, измерения

рентгеновской дифракции не выявляют вторую фазу. В то же время фазовый переход, при котором изменяется сопротивление (при нулевом поле), показывает двухступенчатую температурную зависимость с максимумом производной dR/dT при 3,99 и 4,03 К (T_c массивного индия составляет 3,40 К). В магнитном поле наблюдались два различных перехода в измерениях электрического переноса и магнитной восприимчивости. Было заключено, что присутствие двух переходов — внутренний эффект, связанный с микроструктурой индия в пористом стекле. Температура сверхпроводящего перехода индия, внедренного в пористое стекло с диаметром пор 3,8 нм, также была измерена как функция гидростатического давления вплоть до 3,74 кбар. Все измерения выполнялись с образцом внутри камеры высокого давления из Ве-Си. Среднее значение T_c было выше характерного значения для массивного индия на 17%, а dT_c/dp была на $(-2,8 \pm 0,6) \cdot 10^5$ К/бар меньше, чем эффект давления для массивного индия. Был сделан вывод, что увеличение критической температуры и меньшее влияние давления на критическую температуру для индия, внедренного в пористое стекло, по сравнению с массивным индием, происходят благодаря смягчению фононного спектра, происходящего из-за увеличения соотношения поверхность–объем в порах.

Известен ряд экспериментальных работ, посвященных изучению критической температуры T_c тонких сверхпроводящих пленок и ее зависимости от ряда факторов: толщины пленки, окислирования поверхности и т.д. Повышенный интерес, который вызывают эти эксперименты, связан с тем, что в ряде из них были получены T_c более высокие, чем в массивном металле. Наиболее вероятным объяснением этих экспериментов авторы считают появление поверхностной сверхпроводимости. Однако для ряда пленок таких как Pb, Mo, Ta и Hg наблюдалось понижение T_c по сравнению с массивными образцами.

Как было предсказано в работе В. Л. Гинзбурга [7], поверхностная сверхпроводимость может быть замечена только при условии, если щель, а значит и критическая температура для объемной

сверхпроводимости меньше, чем для поверхностной. Поверхностная проводимость могла бы играть значительно большую роль, если бы поверхностные электроны (электроны на поверхностных уровнях) были способны переходить в сверхпроводящее состояние. В связи с предсказаниями В. Л. Гинзбурга о возможном разделении поверхностной и объемной сверхпроводимости одним из наиболее привлекательных химических элементов для проведения таких исследований, является свинец. Выбор Pb в качестве наночастиц связан с рядом причин. Свинец является классическим материалом для изучения термодинамических, кинетических и сверхпроводящих свойств, имеет простую структуру, низкую температуру плавления и его физические свойства достаточно хорошо изучены.

Свинец был введен в матрицу из пористого стекла со средним диаметром пор 7 нм из расплава под давлением с последующей кристаллизацией в порах в виде наночастиц при понижении температуры. Обычно в этом методе до 90 % объема пор занято внедренным металлом. Следует заметить, что Pb практически не смачивает аморфный кварц. Из дифракционных данных было известно, что наночастицы Pb имеют анизотропную вытянутую форму вдоль оси пор, и меньший диаметр определяется стенками пор.

Теплоемкость образцов измерялась в адиабатическом калориметре с импульсным нагревом в области температур 2–40 К. Температура сверхпроводящего перехода определялась калориметрическим методом по скачку теплоемкости. Результаты измерений представлены на рис. 3.1. Для сравнения на рис. 3.1 во вставке приведены данные для наночастиц свинца и массивного свинца в области сверхпроводящего перехода. В температурной зависимости теплоемкости наночастиц Pb наблюдаются два сверхпроводящих перехода выше и ниже температуры перехода массивного Pb ($T_c=7,2$ К). Сверхпроводящий переход при $T_c=6,9$ К связан с объемной сверхпроводимостью, а при $T_c=7,8$ К с поверхностной сверхпроводимостью наночастиц свинца. Сравнение коэффициентов электронной теплоемкости указывает на возрастание

плотности электронных состояний на поверхности Ферми в наночастицах Pb, при этом характеристические дебаевские температуры $\Theta_D(0)$ близки по величине в области самых низких температур.

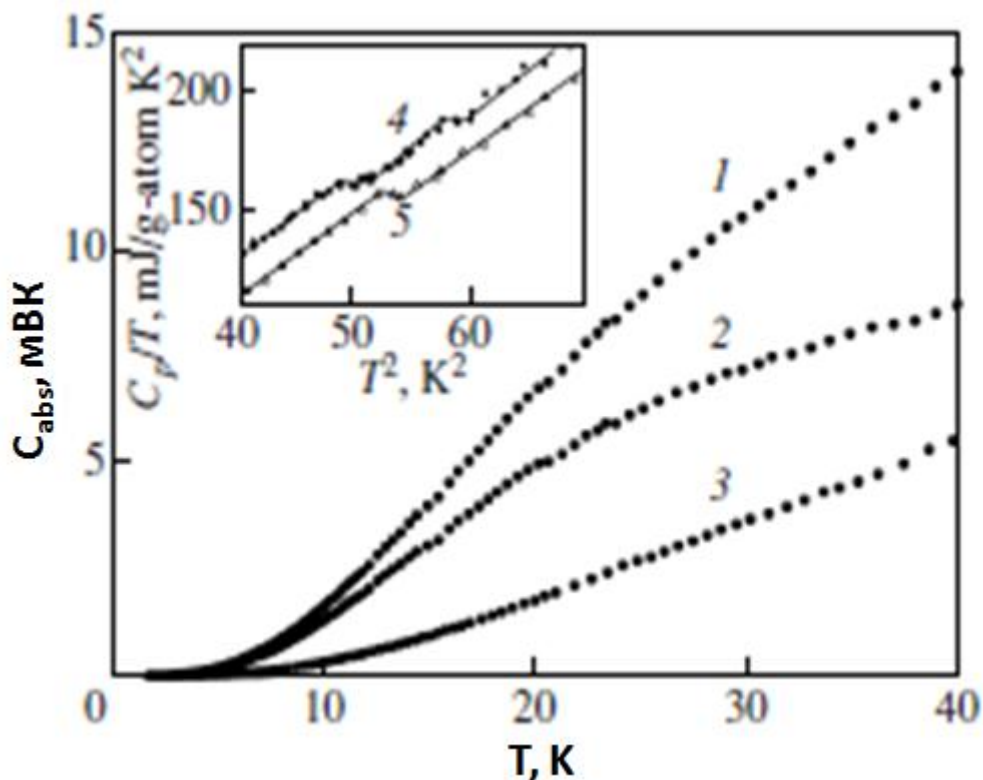


Рис. 3.1. Температурные зависимости теплоемкости нанокompозитного материала «пористое стекло + свинец» (1), наночастиц свинца (2) и пористого стекла (3). На вставке показано изменение теплоемкости в области сверхпроводящего фазового перехода для наночастиц свинца (4) и массивного Pb (5)

В области сверхпроводящего перехода (см. рис. 3.1, вставка) наблюдается возрастание теплоемкости Pb при переходе от кристаллического к нанокристаллическому состоянию, связанное со смягчением фононного спектра в наноразмерном Pb. Измерения температурной зависимости теплоемкости в магнитном поле проводились в диапазоне от 0 до 8 Т. Температурные и полевые измерения теплоемкости наночастиц свинца дали возможность определить температурную зависимость верхнего критического поля и построить фазовые диаграммы сверхпроводник – нормальный металл.

На рис. 3.2 приведены температурные зависимости критических полей H_{c3} и H_{c2} , рассчитанные из результатов измерений теплоемкости исследованных образцов в магнитных полях 0, 1, 2, 4, 6, 8 Т.

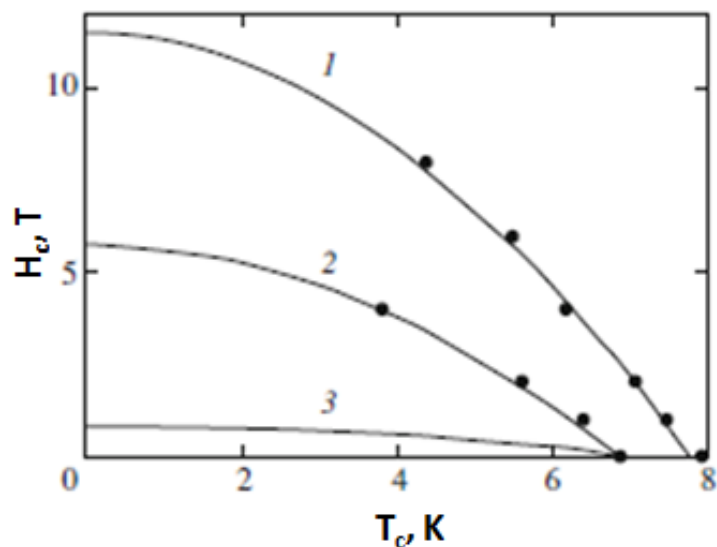


Рис. 3.2. Фазовые диаграммы для перехода «металл-сверхпроводник» из измерений теплоемкости в магнитных полях $H_{c3}(T)$ (1) и $H_{c2}(T)$ (2) для наночастиц свинца. Для массивного свинца (3) значения H_c увеличены в 10 раз

Эти результаты показывают на существование в этом образце критического поля H_{c3} . Верхние критические поля H_{c3} для поверхностной и H_{c2} для объемной сверхпроводимости были определены по сдвигу их в зависимости от T_c с возрастанием приложенного поля. Обе кривые показывают нелинейное поведение и имеют температурную зависимость $H_{c2}(T) = H_{c2}(0)[1 - (T/T_c)^2]$, хорошо описываемую теорией Де-Жена. Следует отметить высокое значение критических магнитных полей $H_{c3}(0) = 14$ Т и $H_{c2}(0) = 7$ Т по сравнению с критическим полем массивного свинца 0,08 Т, при этом отношение $H_{c3}(0)/H_{c2}(0) \sim 2$.

Таким образом, в температурной зависимости теплоемкости наночастиц свинца наблюдаются два сверхпроводящих перехода — выше и ниже температуры перехода массивного свинца, связанные с поверхностной и объемной сверхпроводимостью. Верхние критические

поля H_{c3} для поверхностной и H_{c2} для объемной сверхпроводимости в 140 и 70 раз соответственно превышают критическое поле для массивного свинца, а их отношение $H_{c3}/H_{c2} \sim 2$, что выше значения 1,7, которое следует из теории.

Можно сделать вывод, что наличие заметной доли атомов, расположенных на поверхности наночастиц свинца, и взаимодействие с атомами матрицы на стенках пор приводит к изменению температуры сверхпроводящего перехода, критических полей, электронных характеристик наночастиц. Электронная плотность состояний возрастает вдвое в наночастицах свинца, при этом в пределе низких температур температура Дебая $\Theta_D(0)$ меняется слабо. Наблюдаемое возрастание теплоемкости наночастиц свинца по сравнению с массивным свинцом в широкой области температур связано со смягчением фононного спектра.

Полученные результаты показывают, что наличие двух принципиально разных областей: поверхностного слоя и ядра наночастиц приводит к различиям их параметров порядка.

Эти результаты были подтверждены исследованием температурных зависимостей сопротивления и магнитной восприимчивости сверхпроводящего свинца, внедренного в подобные нанометровые поры стекла.

Сверхпроводящие свойства 3D массивов слабо связанных наночастиц в опале

Образцы наноразмерных сверхпроводящих металлических частиц In, Pb, Sn, Ga и сплава PdBi были созданы в опаловых матрицах. Форма металлических зерен была точной копией полостей матрицы, так как внедряемый металл занимает весь свободный объем матрицы, и таким образом формируется 3D реплика матрицы. В соответствии со структурой матрицы каждый элемент, состоящий из двух прилегающих зерен, содержит связующую область, которую рассматривают как слабую связь (в смысле сверхпроводящих свойств), то есть это элемент

типа S-c-S (S- сверхпроводник; c- связь), таким образом, предложенный материал состоит из регулярного массива идентичных Джозефсоновских соединений. Благодаря матрице эти элементы выстраиваются в кристаллическую структуру и формируют макросистему. Плотность слабых связей в этом материале составляет около 10^{14} см⁻³. Интерес к системам с большим числом Джозефсоновских контактов возрастает исходя из практических соображений. Микроволновые генераторы, приемники, и другие устройства, основанные только на Джозефсоновском соединении, ограничены в применении из-за их неспособности испускать мощное излучение в генераторном режиме и их склонности к насыщению в слабом внешнем поле в детектирующем режиме. Последовательно соединенные Джозефсоновские соединения очень перспективны для применения в качестве источников питания микроволнового излучения для космических коммуникаций, широкодиапазонных динамических детекторов, параметрических Джозефсоновских усилителей, эталонов напряжения и т. п. Их главное преимущество — когерентный вклад в выходной сигнал каждого элемента массива. Были изготовлены микроволновые генераторы, использующие когерентные колебания массива 40 или 100 Джозефсоновских соединений, с хорошими характеристиками: испускаемая мощность вплоть до 10^{-6} Вт и частоты вплоть до 300 ГГц; кроме того, ширина линии испускаемого сигнала с фазовой синхронизацией составила менее, чем 5 кГц. Кроме того, увеличение динамического диапазона детекторов, пропорциональное N^2 , наблюдалось для N последовательно связанных контактов. Были измерены следующие характеристики: сопротивление от температуры $R(T)$; критический ток от температуры $I_c(T)$ и ВАХ. Отклик детектора на внешний радиочастотный сигнал сравнивался с зависимостями $R(T)$ и dR/dT и вольтамперными характеристиками. Используемые микроволновые источники покрывали диапазон от 0,5 до 10 ГГц. Чтобы выделить амплитудно- и частотнозависимые компоненты отклика из полного детектируемого сигнала, использовалось амплитудно-

модулируемое и частотно-модулируемое излучение. Были изучены магнитные свойства системы в слабом магнитном поле $H < 150$ Э, а именно зависимости $I_c(H)$ в переменных и постоянных магнитных полях, сдвиг температуры перехода в сверхпроводящее состояние, и искажения вольтамперных характеристик и откликов. Переход из нормального состояния в сверхпроводящее происходил при более высокой температуре. Для систем на основе индия критическая температура была при $T = 3,446$ К ($R = 0$), в массивном In $T_c = 3,40$ К. Принимая во внимание экспериментальные зависимости T_c от диаметра сверхпроводящих наночастиц, можно оценить размер зерен In — 50 нм. Это значение соответствует размеру пор. Критическая плотность тока каждого мостика была порядка 10^4 А/см², что примерно в 10 раз меньше, чем характерное значение для массивного образца и средняя для образца критическая плотность тока была около 10^2 А/см². Наблюдалась осциллирующая зависимость критического тока во внешнем магнитном поле. Общепринято, что такая зависимость соответствует захвату в ловушку кванта потока в ячейках решетки фазово-когерентного массива Джозефсоновских соединений. Для системы на основе Sn периоды наблюдаемых осцилляций $\Delta H_1 = 3$ Э в более слабом магнитном поле и $\Delta H_2 = 22$ Э в более сильном поле были меньше, чем критическое поле в массивном Sn ($H_c(0) = 306$ Э) при $T = 3,42$ К, зафиксированной в эксперименте. Поэтому этот эффект может быть рассмотрен, как результат квантовой интерференции в регулярной решетке магнитных вихрей. Эти данные были подогнаны, используя соотношение $\Delta H \pi D^2 / 4 = \Phi_0$ (Φ_0 — квант потока). Первый период соответствует решетке электрических контуров с эффективным диаметром $D = 2500$ нм. После достижения состояния с 4 квантами на электрический контур система перескакивает в состояние с электрическими контурами 1000 нм в диаметре. Оба периода хорошо соответствуют кратным числам диаметра сферы кремнезема (250 нм). Типичные ВАХ исследуемых образцов напоминают кривые, наблюдаемые для Джозефсоновских соединений мостового типа,

которые подчиняются модели шунтированных соединений. Обычно петля гистерезиса вольтамперной характеристики имеет место при $T < T_c$. Однако были обнаружены другие специфические особенности вольтамперной кривой: переключение между некоторыми стационарными состояниями в резистивной ветви ВАХ, необратимость ВАХ (то есть, любой сдвиг точки настройки вдоль ветви, соответствующей несверхпроводящему состоянию материала, вперед и назад имеет результатом петлю гистерезиса); “аномальная” петля гистерезиса при температурах ниже, но близких к T_c , то есть нисходящая ветвь ВАХ проходит выше восходящей ветви. Что касается последнего явления, при охлаждении величина этого гистерезиса сначала достигает максимума, а затем постепенно уменьшается и приходит к нормальному состоянию. Более того, чем сильнее ток через образец ($I > I_c$), тем больше “аномальная” разница между восходящими и нисходящими ветвями вольтамперных характеристик. Отклик на микроволновое излучение не проявляет никаких ступеней Шапиро в вольтамперных характеристиках образца, подвергнутого внешнему излучению; то есть, нет никакого селективного обнаружения, типичного для отдельных соединений. Однако детектирование радиочастотного сигнала скорее говорит о Джозефсоновском происхождении, чем классическом. Образец проявляет частотно-зависимые свойства, т. к. частотно-модулируемая кривая отклика значительно отличается от амплитудно-модулируемой как по величине, так и по форме. Таким образом, было продемонстрировано Джозефсоно-подобное поведение такой системы, но в то же время были обнаружены и некоторые отклонения: неопределенность структуры, отнесенной к поликристаллической природе искусственных опало-подобных матриц, и неопределенность типа взаимодействия благодаря близкому расположению Джозефсоновских соединений.

Сверхпроводимость в металлических нанонитях

Переходы в сверхпроводящее состояние в нанонитях изучены на

примере матриц хризотилового асбеста, заполненного под высоким давлением сверхпроводящими металлами (Hg, In, Sn, Ga, Pb). Была исследована серия таких образцов контактным методом. Из-за несмачиваемости металлов при снижении внешнего давления после заполнения каналов асбеста жидкими металлами наблюдалась потеря проводимости образца из-за вытекания жидких металлов из пор, поэтому такие образцы исследовались в автономных камерах под высоким давлением. Каждый образец содержал около 10^6 параллельных нанопроволок с одинаковыми диаметрами и длиной около 0,5 см, отделенных друг от друга слоем изолятора (асбест) 30 нм толщины. В таких системах в области перехода в сверхпроводящее состояние в температурной зависимости сопротивления наблюдалось уширение ΔT , которое возникает благодаря флуктуациям, существенным для тонких элементов, сравнимых с шириной критической области. Известно, что флуктуации размывают переход в сверхпроводящее состояние, поэтому сопротивление постепенно уменьшается от значения R_N в нормальном состоянии до нуля в некотором конечном температурном диапазоне. В низкотемпературной области флуктуации разрушают сверхпроводимость и приводят к появлению проводимости. В высокотемпературной части сверхпроводящего перехода появляется дополнительная проводимость, связанная с флуктуациями спаривания электронов. Для ртутных нанопроволок с диаметром 8 нм уширение температуры перехода составило $\Delta T \sim 0,4$ К (от $\sim 4,9$ К до $\sim 5,3$ К). Измерения, выполненные на ртутных нанопроволоках с диаметрами 2 нм, показали, что переход в сверхпроводящее состояние размыт от ~ 2 К до ~ 6 К, то есть, $\Delta T \sim 4$ К. Попытки теоретически описать флуктуационно-размытый сверхпроводящий переход представлены в работах [8,9]. По оценкам авторов, размытие сверхпроводящего перехода, обусловленное флуктуациями в 1D случае (для ультратонких проволок), можно представить в виде

$$\Delta t_1 \equiv \frac{\Delta T}{T_c} = \frac{\varepsilon_F}{kT_c} [k_F^3 \xi(0) D^2]^{-1}, \quad (3.9)$$

где ε_F — энергия Ферми, $(\hbar/2\pi)k_F$ — импульс Ферми, $\zeta(0) = (\xi_0 l)^{1/2}$, ξ_0 — длина когерентности, l — средняя длина свободного пробега электронов, D — диаметр, и T_c — критическая температура. Для макроскопического D ($\sim 0,01$ см) размытие может быть вычислено как $\Delta t \sim 10^{-12}$, и поэтому никакого влияния флуктуаций наблюдаться не может. Для $D = 6$ нм Δt составляет около 10^{-1} , и для $D = 2$ нм $\Delta t \sim 1$, что находится в согласии с экспериментальными данными для ртутной нанопроволоки при $T_c \sim 4$ К. Не совсем ясно, как определить критическую температуру T_c для такого температурно-смазанного сверхпроводящего перехода. Этот параметр был определен для сверхпроводящих нанопроволок внутри каналов хризотилового асбеста из температурной зависимости сопротивления, используя теоретические описания флуктуационно-смазанного сверхпроводящего перехода. В низкотемпературной области, температурная зависимость сопротивления может быть записана как

$$R(T) = R_N \left(\frac{\varepsilon}{\Delta t_1} \right)^{9/4} \exp \left[- \left(- \frac{\varepsilon}{\Delta t_1} \right)^{3/2} \right], \quad (3.10)$$

где $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ — безразмерная температура. T_c может быть получена из сопоставления указанной выше зависимости с экспериментальными данными. Температурная зависимость $[\ln(R(T)/R_N)]^{-2/3}$ в низкотемпературной части сверхпроводящего перехода линейна и равна нулю при T_c . Хорошее согласие с такой зависимостью наблюдалось для всех исследованных образцов, и были определены значения T_c для различных сверхпроводников. Критическая температура T_c может также быть вычислена из высокотемпературной части сверхпроводящего перехода, где температурная зависимость сопротивления соответствует теоретической зависимости

$$\frac{\sigma - \sigma_N}{\sigma_N} = \varepsilon^{-3/2}, \quad (3.11)$$

где $\sigma(T) \equiv 1/R(T)$ и $\sigma_N \equiv 1/R_N$. В данном случае, зависимость $[(\sigma - \sigma_N)/\sigma_N]^{-2/3}$ от T линейна и равна нулю при T_c . Также наблюдалось хорошее

согласие такой зависимости с экспериментальными данными и параметры T_c , определенные с обеих сторон (низко- и высокотемпературной) сверхпроводящих переходов, были одинаковыми. Это интересный экспериментальный результат, т. к. теоретические описания низко- и высокотемпературной частей сверхпроводящего перехода и, следовательно, экспериментально полученные значения T_c независимы. Такой результат указывает на то, что это значение T_c соответствует физической величине, которая может быть определена как критическая температура размытого перехода в сверхпроводящее состояние. Были измерены зависимости T_c от диаметра D для ртутных, оловянных и индиевых нанопроволок с диаметрами от 2 до 15 нм. Критическая температура оловянной нанопроволоки возрастает с уменьшением диаметра (до 5,2 К), а зависимости $T_c(D)$ для ртутных и индиевых нанопроволок демонстрируют максимумы. Для ртутной нанопроволоки $T_c^{max} = 4,6$ К при $D = 4$ нм; для индиевой $T_c^{max} = 6,5$ К при $D = 2,5$ нм.

Исследовалось также индуцированное током исчезновение сверхпроводимости в нанопроволоках внутри асбестовых наноканалов. В вольтамперных характеристиках были обнаружены дискретные ступени, которые, как предполагалось, соответствуют неравновесным процессам в сверхпроводящих нанопроволоках, связанным с образованием так называемых центров проскальзывания фазы, изученным в сверхпроводящих волокнах и наномостах. Вольтамперные характеристики ртутных нанопроволок сильно нелинейны в сверхпроводящей области. Частотная зависимость характеристик была исследована на релаксационном осцилляторе, в котором образец служил активным элементом. N-образная область наблюдаемых характеристик была объяснена появлением тепловых активных доменов, связанных с локальным нагревом образца током.

Была изучена теплоемкость ртутных и индиевых нанопроволок в температурной области сверхпроводящего перехода. Эксперименты проводились на ртутных нанопроволоках с диаметрами от 2 до 15 нм и

индиевых нанопроволоках с диаметром 5 нм, полученных вдавливанием металлов в каналы хризотилового асбеста. Измерения проводились нестационарным методом, при этом варьировалось сопротивление нанопроволоки в области сверхпроводящего перехода под действием теплового потока, модулирующего температуру образца с частотой 25 Гц. Этот метод не в состоянии предоставить абсолютные величины теплоемкости и дает лишь представление о ее температурной зависимости в области размытого флуктуациями сверхпроводящего перехода в значительном температурном интервале. Три пика теплоемкости наблюдались в области перехода в сверхпроводящее состояние для нанопроволок и только один скачок для массивного металла. Расщепление пика теплоемкости растет с уменьшением диаметра нанопроволок и исчезает для толстых нанопроволок. Эти отличительные особенности теплоемкости металлических нанопроволок не могут быть объяснены сосуществованием различных кристаллических модификаций с разными критическими температурами (для ртути известны α -Hg с $T_c = 4,15$ К и β -Hg с $T_c = 3,95$ К), потому что температурная зависимость теплоемкости индиевых нанопроволок также имеет три пика, хотя индий не имеет никаких разных кристаллических фаз. Для объяснения наблюдаемого эффекта предположили, что пики теплоемкости возникают из расщепления электронной системы на серии подзон, обусловленных пространственным квантованием, которые имеют их собственные разные критические температуры. В такой системе возможны как сверхпроводящие, так и Пайерлсовские фазовые переходы (показывающие различные особенности теплоемкости).

Критические магнитные поля были исследованы для сверхпроводящих ртутных нанопроволок. Для нанопроволок 6 нм в диаметре критическое магнитное поле, экстраполированное к $T = 0$, составило 65 кЭ для магнитного поля, направленного вдоль нанопроволоки, и 36 кЭ для поля, ориентированного перпендикулярно. Для ртутных нанопроволок с 2 нм диаметром критическое магнитное

поле вдоль нанопроволоки для $T = 0$ составило 220 кЭ, что превышает значение для массивной ртути приблизительно в 500 раз. Что особенно важно, это значение приблизительно в три раза выше парамагнитного предела (77 кЭ в $T = 0$). Такое значительное увеличение критического магнитного поля может быть объяснено в рамках теории, учитывающей спин-орбитальное рассеяние на внутренней поверхности каналов асбеста.

3.2.2. Слабая локализация в нанопроволоках

Электрон-транспортные свойства тонких нанопроволок в температурном и полевом режиме были объектом многочисленных исследований, в основном из-за эффектов локализации, которые сильно зависят от пространственной размерности. В 3D системе локализации всех электронных состояний не происходит, пока неупорядоченность не превышает определенный отличный от нуля уровень. Однако для 1D систем было показано, что наличие любого беспорядка, неважно, насколько малого, может сделать все состояния локализованными, и это приведет к исчезновению проводимости при $T = 0$. Для нестрого одномерных систем (т. е., проволок) было показано, что электронные состояния будут локализованы с длиной локализации L_{loc} , равной длине проволоки, соответствующей примесному сопротивлению $h/e^2 \approx 25,8$ кОм. Таким образом, любая проволока с сопротивлением больше, чем это значение, которая длиннее, чем длина локализации, будет иметь термически возбужденную проводимость при низких температурах, и будет изолятором при абсолютном нуле. При высоких температурах, электрон будет испытывать частые неупругие соударения с фононами. Каждое из этих соударений будет причиной перехода электрона с одного локализованного состояния в другое, и локализация никак не отразится на проводимости. Эффект локализации будет ощутим, когда средняя длина свободного пробега для неупругого рассеяния будет сравнима с длиной локализации. При конечных температурах сопротивление можно представить как $R = R_0 + \Delta R$, где $\Delta R / R = L_i / L_{loc}$, R_0 — температурно-независимое примесное сопротивление,

L_i — расстояние, на которое диффундирует электрон между неупругими столкновениями ($L_i = (D\tau_i)^{1/2}$), D — коэффициент диффузии электронов (вследствие упругих соударений), и τ_i — время неупругого рассеяния. Экспериментально, эффекты локализации в тонких проволоках были изучены в металлах для образцов, изготовленных методом, основанном на технике ступенчатой подложки. Что касается наноструктур в пористых матрицах, эффекты локализации наблюдались для ртутных нанопроволок с диаметрами от 2 до 10 нм внутри каналов хризотилового асбеста. В температурном диапазоне 10–50 К экспериментальные данные для ртутных нанопроволок хорошо описываются зависимостью $\Delta R \sim T^{3/2}$ (для 25 Å нанопроволок $\Delta R_{max}/R_0 \approx 0,4$). Ниже 6 К сверхпроводящие флуктуации ответственны за проводимость. Что касается нанопроволок с большими диаметрами, их отрицательная производная сопротивления по температуре также соответствует зависимости $\Delta R \sim T^{3/2}$, но $\Delta R/R_0$ уменьшается при увеличении диаметра. Из зависимости $\Delta R/R_0 \sim T^{3/2}$ следует, что $\tau_i \sim T^3$. Такая температурная зависимость времени неупругого рассеяния возможна благодаря рассеянию на 3D фононах. Это неудивительно, т. к. нанопроволоки внедрены в диэлектрическую матрицу и находятся до некоторой степени в контакте с ней, так что часть фононов такой композитной среды может быть трехмерна. При 10 К, $\Delta R/R_0 \sim 0,45$, $\rho \sim 3 \cdot 10^{-5}$ Ом·см (эта величина определена из отношения R_{300}/R_{10} и сопротивления жидкой ртути, $\sim 10^{-4}$ Ом·см), $D = v_F l / 3 \cdot 10$ см²с⁻¹ ($v_F \sim 10^8$ см/с, l — средняя длина свободного пробега между упругими соударениями, определяемая из температурной зависимости сопротивления). Из этих данных можно определить, что $\tau_i \sim 10^{-10}$ с при 10 К. Длина локализации ($D\tau_i^{1/2}$) при 10 К составляет около $3 \cdot 10^{-5}$ см, что удовлетворяет критерию локализации для этих нанопроволок. Сравнительно недавно эффекты локализации также были изучены в Bi-нанопроволоках. Полуметалл Bi часто выбирается для таких исследований, т. к. электронная плотность у него примерно на 5 порядков меньше, чем в обычных металлах. К тому же, очень маленькая

эффективная масса электронов в Вi приводит к большому пространственному распространению волновой функции электронов, поэтому эффекты уменьшения размерности могут наблюдаться в образцах с размерами порядка 100 нм. Были проведены измерения сопротивлений массивов Вi-нанопроволок с различными диаметрами в широком диапазоне температур и магнитных полей. Наблюдалось увеличение сопротивления и большое положительное магнетосопротивление. Дополнительное магнетосопротивление было приписано переходу от 1D локализации при низком поле к 3D локализации при высоких полях, когда магнитная длина становится меньше, чем диаметр проволоки. Большинство полученных экспериментальных результатов находятся в хорошем согласии с теорией и объясняются структурой электронных подзон квази-1D Вi нанопроволок. Было получено подтверждение того, что эффекты локализации возникают при низких температурах ($T < 4,0$ К), но также было установлено, что эффекты локализации не являются доминирующим механизмом, влияющим на сопротивление или на магниторезистивный эффект в температурном диапазоне $2,0 \text{ К} < T < 300$ К. В Вi-нанопроволоках с диаметром 6 нм в пористом стекле никакой сильной локализации не наблюдалось, и этот композит в основном был хорошим проводником. Наблюдаемый температурный подъем при низкой температуре и связанный магниторезистивный эффект были интерпретированы как эффекты слабой локализации.

3.2.3. Термоэлектричество в Вi нанопроволоках

Нанопроволоки Вi вызывают особый интерес для термоэлектрических приложений из-за уникальных свойств массивного Вi, его маленькой электронной эффективной массы, высокой анизотропии поверхности Ферми и низкой теплопроводности. Теоретические расчеты предсказывают, что нанопроволоки висмута должны иметь улучшенную термоэлектрическую добротность, определяемую как $ZT = S^2\sigma T / k$, где S — термоэлектрическая сила (коэффициент Зеебека), σ — электропроводность и k —

теплопроводность. Чтобы материал был хорошим термоэлектрическим охладителем, он должен иметь высокую добротность ZT . С известными твердыми телами получена предельная добротность, и изменение любого параметра неблагоприятно влияет на другие коэффициенты, так что результирующая ZT не увеличивается. В настоящее время самое высокое значение $ZT \approx 1$ при 300 К наблюдается в соединении Bi_2Te_3 . Было продемонстрировано, что добротность ZT квантовых нитей существенно отличается, так как электроны ограничены одним измерением. Это увеличение происходит большей частью из-за изменения плотности электронных состояний. Кроме того, существует повышенное фононное рассеяние от поверхности нитей. Это должно приводить к уменьшению теплопроводности решетки и, следовательно, к увеличению ZT . Согласно расчетам, массив нанопроволок с диаметрами порядка 7 нм, ориентированных вдоль тригонального направления, может иметь добротность ~ 2 при 300 К. Монокристаллические висмутовые нанопроволоки с диаметром 200 нм, внедренные в пористый анодный глинозем, использовались для измерения коэффициентов термоЭДС и магнитотермЭДС, и первые данные по термоЭДС представлены в работе [10]. Полученные данные термоЭДС в зависимости от температуры согласуются с электронными и дырочными значениями термоЭДС, вычисленными с использованием энергий Ферми носителей, полученных из осцилляций Шубникова – де Гааза на тех же образцах.

3.2.4. Латтинжеро-подобное поведение в полупроводниковых нанопроволоках

Внутри каналов хризотилового асбеста были изготовлены InSb нанопроволоки с диаметром около 5 нм и длиной около 0,1 см, заполненные под высоким давлением 15 кбар из расплавленного InSb при 550°C. Эти нанопроволоки устойчивы при комнатной температуре даже после снятия давления. В температурном диапазоне 1,5–300 К зависимость их электрической проводимости $G(T)$ при нулевом поле описывается степенной функцией температуры $G(T) \sim T^\alpha$, с показателем

α в пределах от 2 до 7. Вольтамперные характеристики таких нанопроволок нелинейны и подчиняются при низких температурах степенному закону $I \sim V^\beta$. Подобное поведение наблюдалось для 5 нм Ge нанопроволок. Для InSb нанопроволок с диаметром 5 нм и эффективной массой носителей $m^* = (0,014-0,2) m_e$ (возможный диапазон эффективных масс для массивного InSb) энергетическое пространство между первым и вторым квантовыми уровнями было $\Delta E = (\pi\hbar)^2/2m \cdot d^2 = 800-20000 \text{ К} \gg T$ для исследованной температурной области. Таким образом, зонная структура электронов в данном случае по существу одномерна. Поэтому изучаемые образцы состоят из длинных квантовых проволок с одним или несколькими квантовыми каналами проводимости. Электрон-электронная корреляция, не принимаемая в расчет в 3D случае, преобладает в 1D случае. В результате ожидается, что физические свойства 1D металла будут значительно отличаться от свойств обычных металлов с электронной жидкостью Ферми. Одно из самых существенных последствий эффекта корреляции — это отсутствие квазичастичных возбуждений в 1D металлах. Вместо этого в 1D случае развиваются коллективные возбуждения, связанные с отдельными спиновыми и зарядовыми степенями свободы. В отсутствие взаимодействий дальнего порядка образуется 1D жидкость (так называемая Латтинжерова жидкость), в то же время Кулоновское взаимодействие дальнего порядка приводит к 1D вигнеровскому кристаллу. Перенос заряда в данном случае носит коллективный характер и не может описываться обычным кинетическим уравнением. Для туннельного перехода между двумя каплями чистой Латтинжеровой жидкости была предсказана температурная зависимость проводимости в виде $G \sim T^\alpha$ и нелинейные ВАХ $I \sim V^\beta$, подобные наблюдаемым в InSb нанопроволоках. Это означает, что в образцах InSb, изготовленных внутри асбестовых нанотрубок, дальнедействующие взаимодействия между электронами в каждой проволоке могут экранироваться Кулоновским взаимодействием этих электронов с электронами соседних нитей. Это приводит к

короткодействующему внутри нитевому электрон–электронному взаимодействию, которое является основой теории Латтинжеровой жидкости. Транспортные свойства индивидуальных нанонитей определяются примесями и слабыми связями (например, сжатие), возникающими в процессе образования. Число таких слабых связей может быть оценено, и оно соответствует $\approx 10^3 \text{ см}^{-1}$ в каждой нанонити. Магнетосопротивление InSb нанопроволок было изучено в температурном диапазоне 2,3–300 К в магнитных полях вплоть до 10 Т. Магнитное поле приводит к 20% возрастанию показателей α и β при $H = 10 \text{ Т}$. Магнетосопротивление положительно; подавление тока до порядка величины наблюдалось при $T < 5 \text{ К}$ и $H = 10 \text{ Т}$. Это, возможно, происходит из-за разрушения спин–зарядового разделения в 1D электронной системе, которое является новым механизмом магнетосопротивления.

Результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств InSb и Te нанопроволок (диаметр 5 нм) подтверждают модель Латтинжеровой жидкости. ТермоЭДС InSb нанопроволок описывается ниже $T \approx 250 \text{ К}$ линейной температурной зависимостью $S(T)$ ($G(T) \sim T^{2,8}$). Для Te нанопроволок зависимость $S(T)$ проявляет металлическое поведение, но нелинейная и меняет знак при $T \approx 180 \text{ К}$ ($G(T)$ для Te нанопроволок - $\sim T^{3,3}$). Такое поведение транспортных свойств нетипично ни для полупроводников, ни для металлов и соответствует качественно Латтинжеровой модели жидкости, которая предсказывает металлическое поведение для температурной зависимости термоЭДС.

3.3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Влияние размерности на магнитные свойства материалов является одной из важных и актуальных задач, как с точки зрения теории, так и практических применений магнитных материалов. Большое внимание было уделено разработке методов получения магнитных наноструктурированных объектов и исследованию их характеристик. Обычно считается, что методы вакуумного напыления, вслед за литографией с постоянно увеличивающимся разрешением,

представляют наиболее совершенную технику для создания наноразмерных магнитов. Однако хорошо кристаллизованные наноманиты также могут быть изготовлены другим методом. В этом методе тонкие проволоки магнитных металлов с большим аспектным отношением электрохимически синтезируются внутри пустот анодных оксидных пленок в алюминии (Со и сплав Со-Ni) и в вытравленных треках полимерных мембран. Массивы никелевых нанопроволок были изготовлены методом электроосаждения в нанопорах с поперечными размерами порядка 30 нм. Пористые темплаты были изготовлены травлением ядерных треков. Треки были сформированы на слюдяных подложках (5 мкм толщины) облучением ~ 6 мэВ α -частицами из источника $100 \mu\text{Ci } ^{252}\text{Cf}$ в камере при давлении около 10^{-3} Торр. Ожидается, что интересные свойства проявятся, когда геометрические размеры проволок станут сравнимыми с характерными длинами, такими как ширина доменной стенки или ширина домена. В массивных магнитных системах, длина корреляции ξ возрастает с температурой и отклоняется при температуре перехода массива $T_c(\infty)$. Когда один или несколько размеров в системе малы, рост ξ в конечном счете ограничивается наименьшим размером d , и температура перехода $T_c(d)$ понижается. Для никелевых нанопроволок с диаметрами от 500 до 30 нм измеренные значения $T_c(d)$ подчиняются размерному соотношению

$$\frac{T_c(\infty) - T_c(d)}{T_c(\infty)} = \frac{\varepsilon_0}{d} \lambda, \quad (3.12)$$

где $\lambda = 0,94$ и $\xi_0 = 22 \text{ \AA}$. Измеренная длина корреляции $\xi_0 = 22 \text{ \AA}$ близка к значению 20 \AA , характерному для тонких поликристаллических никелевых пленок. Большие коэрцитивные поля наблюдались для массива цилиндров ферромагнитного никеля с диаметрами от 35 до 250 нм, созданными электроосаждением в нанопористых мембранах. При низких температурах эти коэрцитивные поля могли быть отнесены к вихревой моде перемангничивания, с учетом распределения нитей по диаметрам и ориентациям. Коэрцитивные поля нанопроволок малого диаметра уменьшаются почти линейно от 1500 до 200 Э при 300 К.

Было измерено магнетосопротивление нанопроволок при комнатной температуре. Была изучена полная магниторезистивная петля гистерезиса как функция угла между приложенным полем и направлением проволоки. Анизотропное магнетосопротивление и магнитные свойства массивов, подобных выше приведенным, были изучены также другими авторами. При комнатной температуре наблюдалось гигантское магнетосопротивление около 15% в наноструктурированном материале, состоящем из многослойных магнитных нанопроволок (Co/Cu), сформированных электроосаждением в наноразмерных порах темплатных полимерных мембран.

Классический антиферромагнетик MnO был внедрен в пористое стекло со средним диаметром пор около 7 нм. MnO был синтезирован из соединения нитрата марганца методом химического осаждения. Температурная эволюция кристалла и магнитная структура MnO в пористом стекле изучалась посредством нейтронной дифракции. Было продемонстрировано, что магнитный порядок, подобный тому, что наблюдался в массивном материале, появляется в областях, меньших, чем средний размер наночастиц. Однако магнитный момент $3,84 \mu_B/\text{ион}$ был значительно меньше, чем для массивного материала. Обнаружено, что магнитный фазовый переход является переходом второго рода, в отличие от перехода первого рода в массивном образце, и температура Нееля выше. Экспериментально наблюдаемая температурная зависимость магнитного момента была $m(T) \sim (1 - T/T_N)^\beta$ с $T_N = 122 \text{ К}$ и $\beta = 0,34$. Критический индекс β близок к ожидаемому для фазового перехода в классической 3D модели Гейзенберга.

На рис. 3.3 представлены температурные зависимости среднего размера наночастиц, в которых присутствуют магнитное (D_{mag}) и ядерное (D_{nuc}) (кристаллическое) упорядочение, из которого хорошо видно, что при температуре ниже перехода в антиферромагнитную фазу эти размеры существенно отличаются: 10 нм для магнитного упорядочения и 14 нм для ядерного нанокластера. Таким образом, можно сделать вывод, что на поверхности наночастицы MnO

магнитный порядок нарушен. Именно этот факт и приводит, в основном, к уменьшению наблюдаемого магнитного момента.

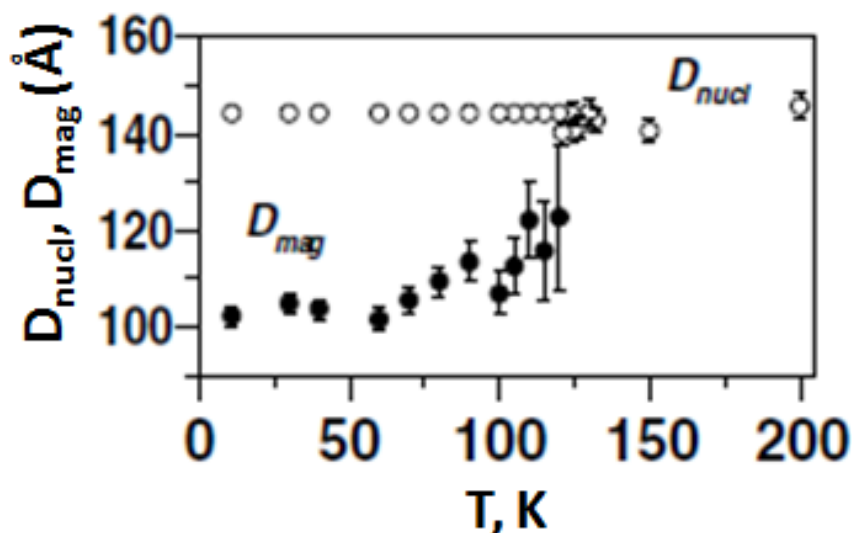


Рис. 3.3. Температурные зависимости среднего размера магнитного (D_{mag}) (светлые окружности) и кристаллического (черные окружности) нанокластеров (D_{nucl})

Для CoO , синтезированного в порах 7 нм стекла, усредненная по объему величина магнитного момента, равная $2,92 (2) \mu_B$, также меньше, чем для массивного материала ($3,80 (1) \mu_B$). Размер наночастиц оксида кобальта, рассчитанный из уширения ядерных отражений, составляет $10 \pm 0,5$ нм, что также больше среднего диаметра пор для этих пористых стекол. Таким образом, наночастицы MnO и CoO , синтезированные в этих пористых стеклах, занимают несколько соседних пор, т. е. имеют сложную дендритную структуру. В то же время эти наночастицы изотропны в пространстве, так как соответствующие дифракционные пики симметричны.

Нейтрон-дифракционные исследования Fe_2O_3 , синтезированного в порах 7 нм стекла, показали, что в условиях ограниченной геометрии происходит синтез $\gamma-Fe_2O_3$ фазы, которая имеет структуру шпинели с незаполненными позициями. Подробно о структурных исследованиях этого материала будет рассказано в разделе 4. Что касается магнитных

свойств, то следует отметить, что и в этом материале магнитные моменты в А ($3,9 \pm 1 \mu_B$) и В ($1,6 \pm 1 \mu_B$) позициях железа существенно меньше, чем для массивного материала, $4,18 \mu_B$ и $4,41 \mu_B$ соответственно. Подробнее вопросы, связанные с особенностями кристаллической и магнитной структуры магнетиков, будут рассмотрены в разделе 4.

3.4. ЗАМЕРЗАНИЕ И ПЛАВЛЕНИЕ В КОНФАЙНМЕНТЕ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Влияние ограниченной геометрии на процессы замерзания и плавления вызвали теоретический и экспериментальный интерес в течение многих лет. Еще в 1888 г. Томсон предположил, что температура замерзания частицы в условиях ограниченной геометрии будет зависеть от свойств поверхности. О первых экспериментах по переходу плавление/затвердевание в условиях искусственно ограниченной геометрии (ОГ) было доложено в начале прошлого века.

Ограничение обычно приводит к падению температуры фазового перехода плавление/затвердевание. Рассматривая разницу в свободной энергии Гельмгольца между жидкостью и твердым телом в поре, получаем

$$G = A[\gamma_{li} - \gamma_{si} + V\Delta G_m], \quad (3.13)$$

где ΔG_m — свободная энергия плавления, γ_{li} — энергия жидкой подложки и γ_{si} — поверхностная энергия раздела фаз твердое тело – подложка, A — полная межфазная поверхность между материалом и подложкой и V — полный объем пористого материала. Энергия любых других границ раздела в системе не принимается во внимание. ΔG_m предоставляется как:

$$\Delta G_m = \frac{(T_m - T)\Delta S_m}{V_m} = \frac{\Delta T \Delta H_f}{V_m T_m}, \quad (3.14)$$

где ΔG_m — энтропия плавления, T — температура плавления материала в условиях ограниченной геометрии, ΔH_f — теплота плавления, и v_m — молярный объем. Различия в молярном объеме и теплоемкости между

твердым телом и жидкостью не учитываются.

Анализируя уравнение (3.13), можно определить две характерные температуры

$$T_1 = T_m - \frac{A V_m T_m [\gamma_{si} - \gamma_{li}]}{V \Delta H_f}, \quad (3.15)$$

где A/V зависит от геометрии и может быть написано как $A/V = \alpha/r$, где $\alpha = 3$ для сферы радиуса r и $\alpha=2$ для цилиндра радиуса r . T_1 соответствует условию равновесия, когда энергия полностью жидкой частицы равна энергии полностью твердой частицы. Так T_1 представляет собой термодинамическую нижнюю границу для температуры плавления. Однако, принимая во внимание кинетические параметры, можно получить вторую характерную температуру, равную в случае цилиндрической поры радиуса r :

$$T_2 = T_m - \frac{3V_m T_m [\gamma_{si} - \gamma_{li}]}{r \Delta H_f}, \quad (3.16)$$

которая соответствует исчезновению потенциального барьера между твердым телом и жидкостью. Это значение представляет собой верхнюю термодинамическую границу для температуры плавления. По всей вероятности, затвердевание будет иметь место около T_2 , и плавление около T_1 .

Следует отметить, что в приведенной выше трактовке полностью пренебрегается влиянием материала поры на внедренное в нее вещество. Ситуация в случае фазового перехода плавление/затвердевание сложнее, чем в случае перехода жидкость–пар. Ожидается, что граничные эффекты на структуру твердого тела имеют далекодействующий характер. Структура твердого тела в условиях ограниченной геометрии может быть отлична от структуры массивного материала.

Первые экспериментальные результаты для перехода плавление/затвердевание в ОГ по большей части относились к исследованиям воды, адсорбированной на различных гидрогелях. Существенное понижение температуры замерзания было найдено для

нескольких различных жидкостей в силикагеле, а в случае воды, адсорбированной на 1,1 нм силикагеле, никакого замораживания не было обнаружено вплоть до 208 К.

Свойства газов и некоторых жидкостей, введенных абсорбцией из паров, сильно зависят от степени заполнения, f . При низком заполнении пор конденсат существует как адсорбат на стенках пор; при большем заполнении центр поры заполнен. Таким образом, должно быть сделано различие между слоями, адсорбированными на стенах пор и жидкими или твердыми веществами, заполняющими собой центральную часть поры.

3.4.1. Инертные газы

Инертные газы (ИГ), кроме гелия — самые простые субстанции, которые изучаются в условиях ограниченной геометрии. Было обнаружено понижение T_m для Ne в стекле ($d = 5,4$ нм) и была оценена поверхностная энергия жидкость – твердое тело $2,6$ мДж·м⁻². Была найдена разница $1,8$ К между $T_m = 22,5$ К и $T_f = 20,7$ К, которая объяснялась эффектами образования ядра. Переходы плавление/затвердевание для неона и аргона (вместе с N_2 и O_2) в стекле и ксерогеле были изучены измерением теплоемкости и ультразвуковым методом. Было подтверждено понижение температуры перехода плавление/затвердевание, и была найдена существенная необратимость процесса замерзания. Было продемонстрировано, что любое твердое тело, которое образуется в очень малых количествах, остается замерзшим пока не будет нагрето до температуры значительно превышающей начало затвердевания. Плавление, однако, завершается при вполне определенной температуре между началом замерзания и T_m для массивного материала. Этот факт использовался в качестве указания на то, что замораживание контролируется геометрией пор, а не кинетикой образования ядра. Ширина области замерзания определяется распределением размеров пор. Валлачер и Кнорр представили результаты измерений теплоемкости и давления насыщенного пара Ag в стекле. Измерения проводились для разных степеней заполнения и

предыстории образцов. Было продемонстрировано, что первый и второй монослои на стенках пор не участвуют в переходе плавление/затвердевание, тогда как для других слоев, в частности для третьего, в случае неполного заполнения наблюдался запаздывающий переход. Методом рентгеновской дифракции изучались структуры замерзших инертных газов в условиях ограниченной геометрии (ОГ). В случае полного заполнения для пор до 6 нм, была выявлена кристаллическая структура. Дифракционные картины для Ar 2,2 нм и 2,5 нм были подобны наблюдаемым для аморфных твердых тел. Для Ar 7,5-нм в случае неполного заполнения дифракционные картины менялись от характерных для аморфных тел при низком заполнении $f \leq 0,4$ до кристаллических при $f > 0,4$. Структура твердой фазы Ar и Kr в стекле была интерпретирована как разупорядоченная гексагональная плотно упакованная с фазовым переходом в гранцентрированную кубическую при $T/T_f \approx 0,5$. Существует работа, в которой структура твердого Ar в ОГ была описана как гранцентрированная кубическая, подобная структуре массивного материала, но с многочисленными дефектами упаковки.

3.4.2. Двухатомные соединения: N₂, O₂, CO

В общем, переход затвердевание – плавление двухатомных газов в ОГ подобен инертным газам (ИГ). Для изучения перехода плавление/затвердевание кислорода O₂ в стекле использовалась пикосекундная оптическая техника. Для низкого заполнения (меньше двух монослоев) никакого замерзания обнаружено не было. Для размеров пор $2,2 \text{ нм} \leq d \leq 5,2 \text{ нм}$, ΔT_f следовал $1/d$ закону. Гистерезис тв/ж был особенно хорошо наблюдаем для пор 2,2 нм и 2,8 нм. Наблюдался твердофазный γ - β фазовый переход, и температура перехода $T_{\gamma\beta}$ также понижалась как $1/d$. Исследование методом нейтронной дифракции показало, что кристаллиты были значительно больше, чем поры (примерно в 10 раз). Ожидаемое понижение температуры плавления также наблюдалось для азота и CO. Кристаллическая структура CO идентична структуре массива с

размерами кристаллита в два раза больше, чем средний диаметр пор. Для N_2 и CO в матрице MCM-41 было показано, что их структура либо аморфная, либо жидкая.

3.4.3. Металлы

Жидкие металлы обычно не смачивают поры, и поэтому нет никаких процессов наслаивания. Для жидкой ртути в пористых стеклах, которая имеет высокое поверхностное натяжение, было показано, что размер твердых кластеров является температурно-независимым и равняется диаметру пор. Методами нейтронной дифракции, ЯМР и акустическими измерениями были выявлены главные особенности переходов плавление/затвердевание в Hg: расширение области обоих переходов и наличие большого температурного гистерезиса. Было показано, что процесс замерзания необратимый, но плавление состояло из обратимого и необратимого температурных диапазонов. Комбинируемое использование продольных и поперечных акустических волн позволило сделать вывод о другом характере поведения при плавлении. Расширение области плавления было объяснено образованием жидкого слоя на ртутной твердой поверхности, тогда как замерзание управляется геометрией пор без видимых эффектов предплавления.

Было опубликовано несколько статей об исследовании жидких металлов Hg и Ga в цеолитах с пустотами около 12 \AA в диаметре и Hg и Bi в мордените с диаметром среднего канала около $6,6 \text{ \AA}$. В 12 \AA цеолите наблюдались четкие скачки на температурных зависимостях электропроводности и пики на температурных зависимостях удельной теплоёмкости, предполагалось, что это является свидетельством фазового перехода плавление/замерзание с сильным понижением точки плавления. Этот результат был достаточно удивителен для таких маленьких кластеров и был интерпретирован, как доказательство сильного подавления флуктуаций вблизи точки плавления, имеющего отношение к возможному взаимодействию между отдельными каплями. В случае каналов в мордените основной результат – демонстрация

возможности создания атомарных металлических цепей в каналах диэлектрической матрицы; в этом случае переход тв/ж обнаружен не был.

Исследования одномерных металлических нитей, образованных введением жидкой ртути в каналы естественного хризотилового асбеста с диаметрами пор 20–100 Å, показали, что по мере уменьшения диаметра нити область фазового перехода смещается в сторону низких температур (значение смещения следует $\sim 1/d$ закону), и переход становится размытым по большой области температур (ширина области перехода следует $\sim 1/d^2$ закону). Гистерезис между плавлением и затвердеванием уменьшается и исчезает при $d \approx 20$ Å. Анализ данных, проведенный в соответствии с теорией Имри – Скалапино (влияние флуктуаций на фазовый переход первого рода), продемонстрировал, что вклад флуктуаций на расширение перехода не превышает 1 К для самых маленьких диаметров.

Измерения теплоемкости In в PG показали различное поведение при плавлении и замерзании (пик теплоемкости намного выше для плавления, чем для охлаждения). Тщательные исследования на дифференциальном сканирующем калориметре (DSC) индия In в пористых стеклах со средними диаметрами пор от 6 до 141 нм показали, что в соответствии с уравнением (3.15) температура плавления уменьшается обратно пропорционально размеру пор. Обнаружено, что скрытая теплота плавления для случая самых маленьких пор (8,2 и 18,2 нм) равна от одной трети до половины значения для массивного материала. In был кристаллизован в тетрагональной фазе, идентичной фазе массивного материала. В отличие от ртути, в случае индия размер кристаллитов в 5,6-нм стекле был около 20 нм, что значительно превышало размер пор.

Жидкий галлий в пористых стеклах и опалах широко исследовался измерением электросопротивления, рентгеновской дифракцией, ЯМР и акустическими методами. В пористом стекле размер кристаллитов галлия в условиях ОГ составлял 22 нм, что значительно превышало

размер пор (≈ 4 нм). В пределах точности эксперимента этот размер был температурно-независимым. Наблюдалась только легкая тенденция к сужению пиков (т. е. увеличение размера) при охлаждении. Так как размер кристаллитов был постоянен во время плавления, расширение не может быть связано с распределением частиц по размерам. Это не может быть объяснено и распределением пор по размерам, так как кристаллиты галлия были намного больше, чем диаметры пор. Как и в случае ртути предположили, что расширение относится к образованию жидкости вокруг частиц. Информация о кристаллической структуре твердого галлия, заключенного в пористые стекла, противоречива. Было найдено несколько модификаций при отвердевании Ga в 4-нм пористом стекле, в то время как была найдена единственная фаза при охлаждении до 20 К, и вторая фаза появлялась только ниже этой температуры. Обе обнаруженные модификации были отличны от известных структур массивного галлия. В случае Ga внутри опала, было обнаружено четыре различные модификации. Две из них были подобны наблюдаемым в пористом стекле и отличны от модификаций массивного галлия, тогда как две другие были идентифицированы как β -Ga и разупорядоченный α -Ga. Был обнаружен интересный эффект для перехода плавления (твердое тело – жидкость) разупорядоченной модификации α -Ga: гистерезис плавление/замерзание зависел от температуры предварительного нагрева.

3.4.4. Вода

Как упомянуто выше, вода была первым материалом, используемым для исследования перехода плавление/затвердевание в условиях ОГ. Для его изучения использовался ряд методов, в том числе метод дифференциальной сканирующей калориметрии DSC, нейтронная дифракция и ЯМР. Исследования замерзания воды в пористых материалах (силикагель, пористые стекла и активированный древесный уголь) показали понижение точки замерзания в двух–трех слоях незамерзшей воды на поверхностях пор. В некоторых случаях замерзание приводит к образованию ограниченных кристаллитов со

структурой, отличной от структуры массивного материала. В частности, было показано, что кубический лед мог сформироваться в порах при 260 К. Эта модификация была известна ранее только в режиме высокого давления. В образцах с 2 нм порами, вода сохраняется в жидком состоянии при охлаждении до 251 К. При уменьшении размера пор от 50 нм до 4 нм, преобладающая модификация льда изменялась от гексагональной к кубической. Низкотемпературная структура воды в МСМ-41 с $d = 3,3$ и $3,5$ нм при охлаждении до 173 К не соответствовала ни кубической, ни гексагональной фазе льда. Исследования методом рентгеновской дифракции, выполненные на воде, заключенной в 2,4 нм и 4,2 нм матрицу МСМ-41, показали, что вода замерзает резко в середине 4,2 нм каналов и более постепенно в 2,4 нм каналах. Как и в пористых стеклах, был обнаружен разупорядоченный жидкообразный слой. В противоположность пористым стеклам, никакого гистерезиса в материалах МСМ-41 найдено не было. Это позволяет предположить, что большой гистерезис при переходе плавление/затвердевание в других матрицах может быть обусловлен эффектом каркаса.

3.4.5. Органические жидкости

Для органических жидкостей, введенных в пористые стекла, обычно наблюдается понижение температуры замерзания. Для циклогексана в кварцевом стекле снижаются температуры переходов как тв/ж, так и из пластичной фазы в хрупкую кристаллическую. Буф и Стрэйндж продемонстрировали, что для пор меньше, чем 5 нм, пластичная кристаллическая фаза заменяется структурно неупорядоченной фазой с высокой скоростью диффузии. В случае 2,4,6-тринитротолуола в 2,5 нм и 5 нм стеклах никакого замораживания не наблюдалось, а в 10 нм и 20 нм стеклах формировалась массивно-подобная орторомбическая структура. Систематические исследования CCl_4 и нитробензола в кварцевых стеклах и силикагеле (4–100 нм) показали хорошую линейную корреляцию между снижением точки плавления и обратным диаметром пор $1/d$, где d — диаметр пор. Наблюдалась такая же линейная зависимость для циклогексана,

бензола, хлорбензола, нафталина в кварцевых стеклах (4–73 нм). Для циклогексана в 4 нм порах никакого замерзания не наблюдалось.

Существенно другое поведение наблюдалось в случае переходов плавление/затвердевание органических жидкостей в материалах МСМ-41. При исследовании циклогексана, бензола, толуола методом дифференциальной сканирующей калориметрии в порах 4 нм МСМ-41 наблюдалось только небольшое уменьшение (не превышающее 6 К) температуры перехода. При наличии нескольких процентов избыточной жидкости кристаллизация в порах чувствительна к присутствию кристалла за пределами пор. Отсутствие переохлаждения вещества в порах было объяснено механизмом замораживания, индуцируемым внешней частью.

3.5. ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВНЕДРЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Локализация оказывает сильное воздействие на динамические свойства внедренных материалов. Особенно широко исследованы вода и водородные соединения. Для многих жидких водородных соединений кристаллизация легко сдерживается в условиях ограниченной геометрии, и эти системы рассматриваются как стеклообразные материалы. Существует несколько механизмов, которые могут повлиять на молекулярную динамику:

- структурные эффекты вследствие (i) геометрических преград в ограниченном объеме и (ii) уменьшенной плотности, проистекающей как результат трудности упаковки молекул. В случае диффузии становится существенным наличие тупиковых пор;
- поверхностные эффекты: в результате взаимодействия жидкостей с поверхностью образуются два (межфазный и массивно-подобный) или даже три (состоящие из молекул, имеющих твердо-подобную, межфазную и массивно подобную динамики, соответственно) слоя;
- эффекты конечных размеров действует благодаря пространственной разнородности материала в ограниченной геометрии, размер ограничения становится меньше, чем характерная длина, относящаяся к

динамике массивного материала.

Динамика материалов в условиях ограниченной геометрии исследуется несколькими методами: диэлектрическая спектроскопия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), оптическая спектроскопия (Рамановское и динамическое рассеяние света) и нейтронная спектроскопия.

3.5.1. Диэлектрические свойства

Диэлектрические свойства систем в условиях ограниченной геометрии важны для многих приложений. Диэлектрическая спектроскопия подходит для исследования полярных материалов и покрывает большой динамический диапазон от постоянного тока до гигагерц. Трудность с интерпретацией состоит в том, что неизвестны ни диэлектрическая проницаемость заполнителя, ϵ_p , ни матрицы, ϵ_m , а только среднее значение для заполненного объема, ϵ_{eff} . Проницаемость ϵ_{eff} может быть представлена, как

$$\epsilon_{eff} = \frac{(1-f)\epsilon_m + f\epsilon_p \frac{\langle E \rangle_p}{\langle E \rangle_m}}{(1-f) + f \frac{\langle E \rangle_p}{\langle E \rangle_m}}, \quad (3.17)$$

где $f = V_p/V_{total}$ — фактор заполнения объема, $\langle E \rangle_p$ — электрическое поле, усредненное по объему наполнителя, и $\langle E \rangle_m$ — электрическое поле, усредненное по объему матрицы. Соотношение $\langle E \rangle_p/\langle E \rangle_m$ и таким образом измеренная эффективная диэлектрическая проницаемость зависят от микроструктуры, то есть, топологии, степени порядка и размерности. Эта проблема подробно обсуждается в работе [11]. В общем можно сформулировать следующие главные результаты:

- **3D системы** (капельки): значения ϵ_{eff} и релаксационной частоты ν_{relax} зависят от точного пространственного распределения частиц. В случае разбавления сильно полярными материалами, сила релаксации $\Delta\epsilon_{eff} \ll \Delta\epsilon_p$ становится независима от $\Delta\epsilon_p$. С увеличением беспорядка или фактора заполнения F , $\Delta\epsilon_{eff}$ возрастает, в то время как частотный

сдвиг ν_{eff} уменьшается. Укрупнение приводит к уширению релаксационного пика. В случае асимметричных релаксаций, описываемых формулой Havriliak – Negami (HN),

$$\varepsilon_{HN} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{\left\{ 1 + \left[i \frac{\nu}{\nu_0} \right]^{1-\alpha} \right\}^{\gamma}} \quad (3.18)$$

с параметрами формы α и γ , смещение релаксационной частоты возрастает с увеличением асимметрии ($\gamma < 1$). Подобно симметричному случаю, смещение уменьшается с увеличением беспорядка или фактора заполнения. Наклоны низко- и высокочастотных сторон $\varepsilon''(\nu)$ не изменяются.

- **2D системы** (каналоподобные поры, пронизывающие весь образец; реальные пористые системы с высоким количеством закрытых концов и/или фрактальной шероховатой поверхностью нужно рассматривать как промежуточный 2D-3D случай): в случае непересекающихся пор, $\nu_{\text{eff}} \approx \nu_p$; $\Delta\varepsilon_{\text{eff}} \propto \varepsilon_p$. Высокочастотная сторона $\varepsilon''(\nu)$ слегка выположена. В случае сети связанных пор форма релаксационного спектра практически не отличается от массивного материала. Для наиболее важного случая реальных пористых систем могут быть сформулированы следующие основные особенности:

- эффективная сила релаксации возрастает линейно с $\Delta\varepsilon_p$ для достаточно больших значений: $\Delta\varepsilon_{\text{eff}} \approx a\Delta\varepsilon_p + b$;

- эффективная релаксационная частота примерно равняется релаксационной частоте заполнителя, $\nu_{\text{eff}}/\nu_p \approx 1$;

- форма релаксационного спектра сохраняется на низкочастотной стороне пика и слабо изменяется на высокочастотной стороне.

- **1D системы** (пленки или многослойные структуры): ситуация зависит от ориентации слоя. В случае слоев? ориентированных параллельно пленке, характеристики напоминают 2D систему, а в перпендикулярном случае 3D локализацию.

Молекулярная динамика жидкостей в условиях ограниченной

геометрии в частотном диапазоне от 10^{-6} до 10^{12} Гц характеризуется суперпозицией различных релаксационных процессов, которые имеют место в локальном масштабе (β -релаксация) и кооперативных колебаний (α -релаксация, динамический стекольный переход). В большинстве случаев появляется дополнительный релаксационный пик, который обычно описывается Максвелл – Вагнер – Силларсовой (МВС) релаксацией, появляющейся, когда слабо проводящая жидкость входит в изолирующий материал. Экспериментальные диэлектрические результаты были получены для нескольких различных систем в условиях искусственно ограниченной геометрии. В нитробензоле в стекле и МСМ-41, уже упомянутом выше, были обнаружены две релаксационные компоненты в жидком состоянии около $5 \cdot 10^{-3}$ с и 10^{-4} с, обе простой Дебаевской релаксационной формы. Медленная была приписана МВС-поляризации, а быстрая — релаксации контактного слоя. Отклик массивной жидкости был вне экспериментальной области. Нитробензол не стеклообразующий материал, и ни одна из компонент не демонстрирует заметной температурной зависимости. Динамическое поведение стеклообразующих материалов существенно отличается. Было исследовано несколько стеклообразующих жидкостей, среди них N-метил- ϵ -капролактан, пропиленгликоль, салол и глицерин. Экспериментальные диэлектрические спектры обычно содержали ВЧ-пик плюс один или два релаксационных пика. Пики уширены по сравнению с простым Дебаевским релаксатором и асимметричны; вид кривой описывается формулой НН (3.18). В случае двух релаксационных пиков медленный процесс был однозначно приписан поверхностной динамике. Этот факт был подтвержден изменением поверхности пористых стекол (покрытием поверхности слоем кремния), что привело к почти полному подавлению медленного пика. Было показано, что жидкости с двумя (PG) или тремя (глицерин) гидроксильными группами демонстрируют только один релаксационный процесс. Это было интерпретировано с точки зрения оболочечной модели массивно подобной фазы и граничного слоя,

включающего молекулярный обмен между двумя подсистемами. Для всех компонент время релаксации зависело от температуры, следуя соотношению Фогеля – Фулчера – Тамманна (VFT):

$$\tau_m = \omega_m^{-1} = A \exp \left[\frac{DT_0}{T - T_0} \right], \quad (3.19)$$

где ω_m — положение максимума пика диэлектрических потерь, A — коэффициент, D — параметр хрупкости (большие значения D соответствуют более сильным стеклообразующим материалам), и T_0 — температура Фогеля. Подгонка диэлектрических данных VFT-уравнением часто используется, чтобы определить температуру перехода в стекло T_g , при $\tau_m(T_g) = 100$ с. В такой формулировке T_g строго динамическая величина, определяемая целым набором VFT переменных. Компоненты релаксации для границ раздела всегда замедленные; это хорошо видно из сравнения коэффициентов: T_g для поверхностного слоя существенно ниже, чем для массивного материала. Однако, нет никакого регулярного изменения температуры Фогеля, даже для слоя на границе раздела. На α -релаксацию жидкостей во внутреннем пространстве пор существенно меньше влияют условия ограниченной геометрии, и результаты различных авторов спорны.

Проводящие жидкости в пористых средах

Во многих естественных неоднородных материалах, как например насыщенных соляных растворах осадочных пород, наблюдались гигантские значения (около 10^6) низкочастотной диэлектрической удельной проводимости («диэлектрическая аномалия горных пород»). Подобный результат был получен для насыщенных соляных растворов пористой алюмооксидной керамики, где $R_{е\epsilon} \approx 2 \cdot 10^5$ был получен для пористости 0,193. Эта аномалия была проанализирована, и было получено наилучшее согласие для модели, рассматривающей систему пор, отделенных тонкими стенками.

При нагревании сегнетоэлектрика NaNO_2 , заключенного в 7 нм пористое стекло, наблюдался гигантский рост ϵ (вплоть до 10^8 при 100

Гц и $T \sim 550\text{K}$). Этот эффект объяснялся существенным расширением перехода в расплавленное состояние. Исследовалась также температурная эволюция структуры в условиях ограниченной геометрии для сегнетоэлектрика NaNbO_3 , внедренного в пористое стекло, и было показано, что этот наноструктурированный материал формирует разновидность взаимосвязанных кластеров, вероятно дендритного типа, с практически температурно-независимым средним размером около 45 нм. Выше T_c формируется состояние объемного “предплавления”, что обнаруживается из резкого роста параметров теплового движения, смягчения решетки, и увеличения объема решетки. В этом случае в качестве причины наблюдаемого гигантского роста диэлектрической удельной проводимости предлагается возможное появление ионного тока благодаря скачкообразной кислородной диффузии. При охлаждении ниже T_c макроскопическая поляризация и потенциальные барьеры подавляют смягчение решетки, и возникает нормальная сегнетоэлектрическая фаза.

Поведения сегнетоэлектрических материалов в условиях ограниченной геометрии до настоящего времени исследовано очень слабо. Также исследовались нитрит натрия и сегнетова соль, внедренные в 7 нм пористые стекла. Был обнаружен только очень небольшой отрицательный сдвиг температуры перехода в отличие от диспергированного BaTiO_3 и PbTiO_3 . Были представлены данные о существенном уширении перехода, и это было интерпретировано как эффект флуктуаций. Исследовался и KDP, внедренный в искусственный опал и пористое стекло. Наблюдался быстрый рост температуры перехода с уменьшением размера пор. Самое приемлемое объяснение — это взаимосвязь внедренных материалов с поверхностью пор.

3.5.2. Диффузия

Затруднённый перенос заряда в условиях ограниченной геометрии представляет собой теоретический и практический интерес из-за его значимости во многих важных процессах как, например, хроматографическое расщепление полимеров, усовершенствованная

регенерация масел, мембранное расщепление и полимеризация при наличии разнородных катализаторов.

В статье по исследованию молекулярной диффузии методом вынужденного Релеевского рассеяния в пористых средах, опубликованной более 15 лет назад, сообщалось, что диффузия молекулы азобензола в стекле по величине на два порядка медленнее, чем в свободном несвязанном растворе. Авторы достигли успеха в разделении химической гетерогенности и геометрического беспорядка и создали детальную фрактальную модель, связывающую распределение размера пор с самодиффузией. В другой статье диффузия полистирола в 74,5 нм пористом кварцевом стекле исследовалась методом динамического рассеяния света. Адсорбция полимера была исключена силиконизацией поверхности. Затухание длинноволновых колебаний регулировалось только «макроскопической» скоростью релаксации. Было обнаружено, что корреляционная длина зависит не только от геометрии пор, но также от гидродинамического радиуса R_H молекулы полистирола. Образцам с усредненным молекулярным весом 35000 и 93000 соответствовали $R_H \approx 4$ нм и $R_H \approx 7,5$ нм, соответственно. Для эффективного макроскопического коэффициента самодиффузии было предложено следующее описание:

$$D_\infty = \chi f \frac{R_N}{R_P} D_0 = \chi D_P, \quad (3.20)$$

где χ — собственная проводимость пористой среды ($T = 1/\chi$ обозначает кривизну), D_0 — коэффициент диффузии массивного материала, R_P — средней радиус пор и D_P — коэффициент диффузии внутри пор для коротких времен или расстояний. Коэффициент трансляционной диффузии на короткое расстояние внутри пор может быть эффективно измерен некогерентным квазиупругим нейтронным рассеянием, хотя неизвестно ни одной статьи, в которой коэффициент f был бы проанализирован сравнением D_∞ с D_P , полученным из нейтронных данных. Диффузия полистирола с молекулярными весами 2500–13000 в 2 нм пористом стекле с пористостью $\varphi \approx 0,28$ исследовалась

динамическим рассеянием света. Была подтверждена сильная зависимость D_∞/D_0 от R_H/R_P , и получено значение χ от 0,3 до 0,7. Полученное значение χ находится в хорошем согласии с расчетами в рамках модели среды, образованной из случайных структурных элементов (пор), хаотично соединенных друг с другом:

$$\chi = 1 - \frac{2}{3}(1 + \varphi)(1 - \varphi)^{3/2}. \quad (3.21)$$

Это дает $\chi = 0,48$ для $\varphi = 0,28$.

Рассмотрим предельный случай диффузии в очень узких порах. Диффузия тетрафторметана (диаметр молекул 0,47 нм) в $AlPO_4-5$ цеолите (диаметр каналов приблизительно 0,73 нм) исследовалась импульсным градиентным полем ЯМР. Цеолит $AlPO_4-5$ представляет собой массив, пересеченный узкими параллельными каналами. Было показано, что в данном случае средний квадрат смещения $\langle \zeta^2 \rangle$ растет пропорционально квадратному корню из времени наблюдения, в отличие от обычной диффузии, где $\langle \zeta^2 \rangle \propto t$. Этот случай соответствует режиму “single file” диффузии, когда молекулы не способны пересекаться друг с другом. Измерения позволили определить коэффициент диффузии $D \sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, что примерно на 2 порядка величины больше, чем в других цеолитах. Наблюдаемый эффект был объяснен эффектом увеличения молекулярного прохождения в одномерных каналах по сравнению с системами пор более высоких размерностей.

Исследовались также свойства самодиффузии циклогексана в пористых стеклах и в МСМ-41. В жидкостях выше точки замерзания коэффициент диффузии существенно ниже, чем в массивной жидкости, подобно другим веществам в условиях ограниченной геометрии, рассмотренным выше. Однако, при замерзании, коэффициент диффузии в массивном материале снижается примерно на 4 порядка, в то время как в материале в условиях ограниченной геометрии образуются две фазы, а именно, пластичная в центре поры и подобная жидкости компонента с D примерно на 3 порядка выше, чем в массивном

материале.

3.5.3. Динамика атомов свинца, внедренного в пористые стекла

Интерес к исследованию свойств нанометровых частиц металлов обусловлен, с одной стороны, стремлением понять физическую природу различия свойств металлов в макро- и наноструктурированном состоянии, а с другой стороны перспективами их возможных практических применений. Различают два типа наноструктурированных материалов: ультрадисперсные порошки или мелкозернистые сплавы, в которых наночастицы разделены границами из атомов того же материала, и нанокомпозиты, в которых наночастицы находятся в виде выделенных, изолированных фаз в матрице другого материала, либо синтезированы в нанопорах специальных матриц-носителей.

К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных теоретическому и экспериментальному изучению атомной динамики наноматериалов: в частности методами неупругого рассеяния нейтронов и синхротронного излучения исследованы спектры тепловых колебаний наночастиц металлов и сплавов в нанометровых порошковых образцах. Во всех работах отмечается, что общими особенностями спектра тепловых колебаний наночастиц является возрастание спектральной плотности в области малых энергий и появление затянутого "хвоста" при энергиях больших, чем граничная энергия спектра массивного материала. Кроме того, в теоретических работах предсказывается наличие при малых энергиях щели в спектре колебаний, поскольку длина волны фононов не может превышать размеров наночастиц. Прогресс на пути понимания особенностей атомной динамики металлов в условиях "ограниченной геометрии" в значительной мере сдерживается почти полным отсутствием сведений о фононных спектрах наночастиц металлов, введенных в пористые стекла. Детальная информация об этих спектрах и их сравнение с соответствующими данными для массивных образцов необходимы для адекватного описания межатомного силового взаимодействия и термодинамических свойств нанокомпозитов.

Наиболее привлекательными объектами для исследований атомной динамики нанокompозитов являются одноатомные металлы и полуметаллы с невысокой температурой Дебая, в частности, свинец: одноатомный металл с простой кристаллической структурой и низкой температурой плавления. Его физические свойства в макроскопических образцах хорошо изучены. Имеются данные о структурных особенностях свинца, внедренного в нанометровые поры. Химически чистый свинец вводился в пористое стекло со средним размером пор около 7 нм из расплава под давлением 10 Кбар. При понижении температуры происходила кристаллизация свинца в порах. Обычно при средней статистической точности в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов используются образцы массой 6–10 г, однородные по своему составу и свойствам. Поэтому была отработана методика, позволяющая за одну загрузку получать однородные по составу образцы массой около 10 грамм. Образцы представляли собой пористый аморфный кварц SiO_2 , в котором система взаимосвязанных пор занимает ~ 25% объема, и около 95% этих пор заполнены свинцом. Поры в стекле образуют многосвязную трехмерную дендритную систему каналов, следовательно, модель полного порошкового усреднения для наноструктурированного свинца достаточно справедлива. Методом рентгеновской дифракции установлено, что содержание посторонних фаз (кроме кристаллического свинца и аморфного стекла) не превышает 3% (предел чувствительности использованного метода). Поскольку исходным материалом для пористого стекла является боросиликатное стекло, в образцах всегда присутствует некоторое количество бора, ядра которого сильно поглощают нейтроны. Для оценки реального поглощения нейтронов и концентрации бора были проведены измерения пропускания нейтронов образцами "пустого" пористого стекла. Установлено, что в исследованных образцах концентрация B_2O_3 составляет 2–3 молекулы на 100 молекул SiO_2 . Такое количество примеси B_2O_3 в стекле хотя и увеличивает поглощение, но не настолько, чтобы существенно

затруднить измерение спектрального распределения рассеянных образцами нейтронов. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов были проведены на времяпролетном спектрометре IN6 в институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция). Так как основные изменения в спектре тепловых колебаний наночастиц свинца ожидалось в области малых энергий ($E \leq 4$ мэВ) и именно в этой области требовалось максимальное разрешение по энергии, то длина волны падающих нейтронов была выбрана 0,512 нм, что соответствует энергии нейтронов $E_0 = 3,1$ мэВ. При этой энергии удается реализовать разумный компромисс между разрешением по энергии, 70 мкэВ при энергии E_0 , и интенсивностью нейтронного пучка.

В диапазоне углов рассеяния $10^\circ - 115^\circ$ при комнатной температуре были измерены спектры рассеянных нейтронов для следующих образцов:

- пористое стекло с наноструктурированным свинцом;
- пористое стекло без свинца;
- массивный свинец;
- пустой контейнер образца из алюминия;
- стандартный образец ванадия для калибровки спектров.

В случае вещества с большой амплитудой когерентного рассеяния нейтронов (каким является свинец) энергетическую зависимость плотности тепловых колебаний кристаллической решетки $g(E)$ на поликристаллическом образце при использовании метода неупругого рассеяния нейтронов можно получить только при усреднении данных по большому объему фазового пространства, т. е. в так называемом "некогерентном приближении". Считается, что чем больше фазовый объем V , охватываемый в эксперименте, по сравнению с объемом зоны Бриллюэна (ЗБ), тем лучше усреднение, и спектр, восстановленный из данных измерений, $G(E)$ ближе к реальному фононному спектру $g(E)$. Для ГЦК решетки свинца объем зоны Бриллюэна $V_{ЗБ} = 8,13 \text{ \AA}^{-3}$. Объем фазового пространства, по которому проводилось усреднение в наших экспериментах, составлял $V_1 = 45,18 \text{ \AA}^{-3}$ (4 ЗБ) для нейтронов с энергией

4 мэВ после рассеяния на образце и $V_2 = 131 \text{ \AA}^{-3}$ (16 ЗБ) для нейтронов с энергией 13 мэВ (в области границы спектра колебаний свинца). Отсюда следует, что точность восстановления фононного спектра свинца при использовании некогерентного приближения возрастает по мере увеличения энергии. В случае массивного свинца, после введения поправок, связанных с учетом поглощения и рассеяния нейтронов в образце и зависимости эффективности нейтронных детекторов от энергии, обработка результатов проводилась в некогерентном приближении путем суммирования спектров неупруго-рассеянных нейтронов, измеренных под различными углами, с весовым множителем, равным синусу угла рассеяния. Так как при обработке экспериментальных данных при самых низких энергиях, возникает проблема, связанная с корректным учетом вклада упруго рассеянных нейтронов, то спектры тепловых колебаний свинца были восстановлены в диапазоне энергий $E \geq 1,2$ мэВ.

Учет вклада 2-х и 3-х фононных процессов рассеяния нейтронов и теплового фактора Дебая – Уоллера, проводился в рамках самосогласованной итерационной процедуры. На первой итерации предполагалось, что измеренный спектр содержит только однофононное рассеяние. Рассчитанный по этому спектру вклад многофононного рассеяния вычитался из экспериментальных данных, таким образом получалось второе приближение однофононного спектра, далее процесс повторялся. В расчете ограничивались тремя итерациями, поскольку различие однофонных спектров, полученных на третьей и четвертой итерациях, не превышало статистической погрешности измерений.

Спектр тепловых колебаний атомов свинца, внедренного в нанометровые поры стекла, восстанавливался из экспериментальных данных в два этапа. На первом этапе спектры по времени пролета нейтронов, рассеянных наноструктурированным свинцом, получались как разности соответствующих спектров, измеренных для образцов стекла с внедренным свинцом и для стекла с пустыми порами. При этом, поскольку граничная энергия фононного спектра массивного

свинца $E_{гр} \sim 10$ мэВ, взаимная нормировка двух спектров (рис. 3.4) осуществлялась по части спектрального распределения вблизи этой энергии в диапазоне 13–17 мэВ (интервал временных каналов 190–220).

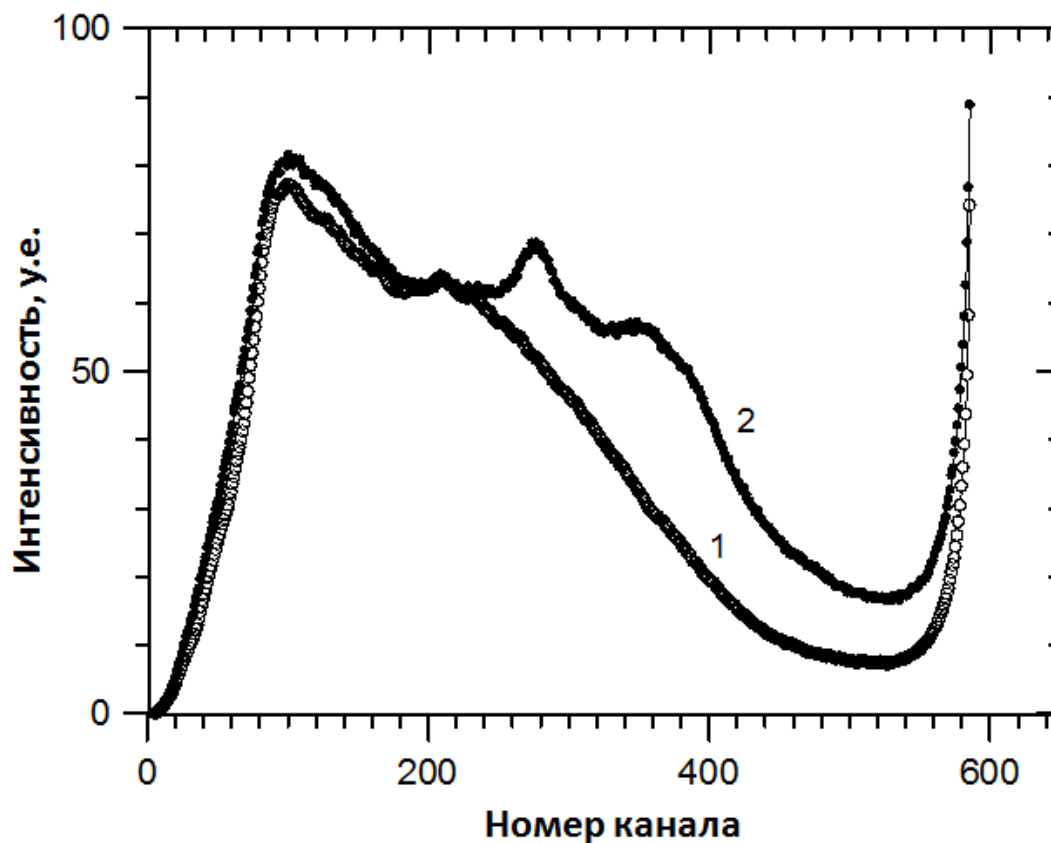


Рис. 3.4. Спектры по времени пролета нейтронов, рассеянных образцами: 1 – стекла с пустыми порами, 2 – стекла с порами, заполненными свинцом

Таким образом, предполагалось, что вклад в спектральное распределение неупруго рассеянных нейтронов в области энергий несколько больших, чем верхняя граница спектра тепловых колебаний свинца, обусловлен только рассеянием нейтронов на тепловых возбуждениях стеклянной матрицы. Разность спектров в диапазоне каналов 220–560 принималась за спектр по времени пролета нейтронов, рассеянных свинцом, внедренным в нанопоры стекла. На втором этапе, спектры от наночастиц свинца, обрабатывались точно так же, как и спектры массивного свинца, по описанной выше процедуре. Полученные спектры тепловых колебаний массивного свинца $g_{m-Pb}(E)$ и

свинца в условиях “ограниченной геометрии” $g_{n-Pb}(E)$ представлены на рис. 3.5, 3.6. Оба спектра нормированы так, что площадь под ними равна единице.

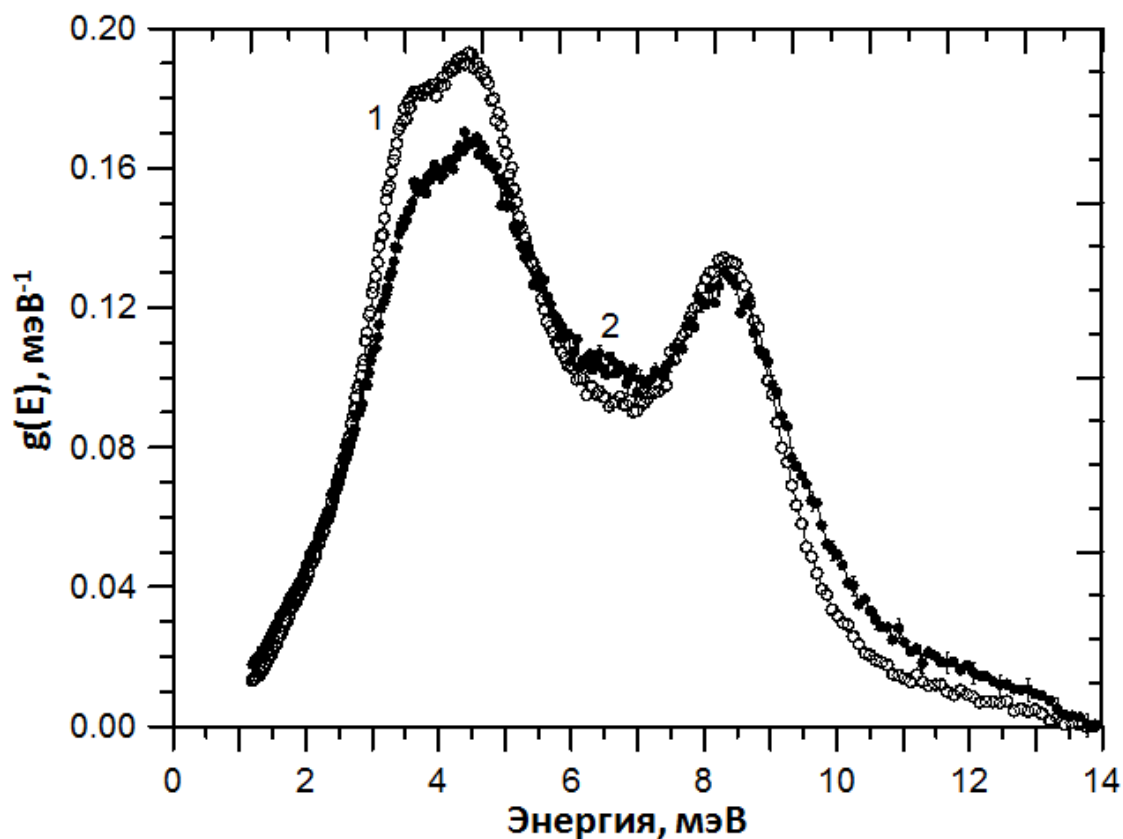


Рис. 3.5. Спектры тепловых колебаний: 1 – массивного свинца ($g_{m-Pb}(E)$), 2 – свинца, внедренного в нанометровые поры стекла ($g_{n-Pb}(E)$)

Следует подчеркнуть, что точность восстановления низкоэнергетической части спектра из данных по неупругому рассеянию нейтронов на образцах с преимущественно когерентно рассеивающими атомами, существенно ограничена. Это связано с малой величиной объема фазового пространства, по которому проводится усреднение, в процессе реализации некогерентного приближения. Кроме того при малых передачах энергии ($E < 1$ мЭВ) возникают проблемы с корректным учетом вкладов упругого и квазиупругого рассеяний нейтронов в экспериментально измеряемые спектры. Оценки показывают, что в этих условиях надежное восстановление спектра

тепловых колебаний при энергии $E < 1$ мэВ практически невозможно.

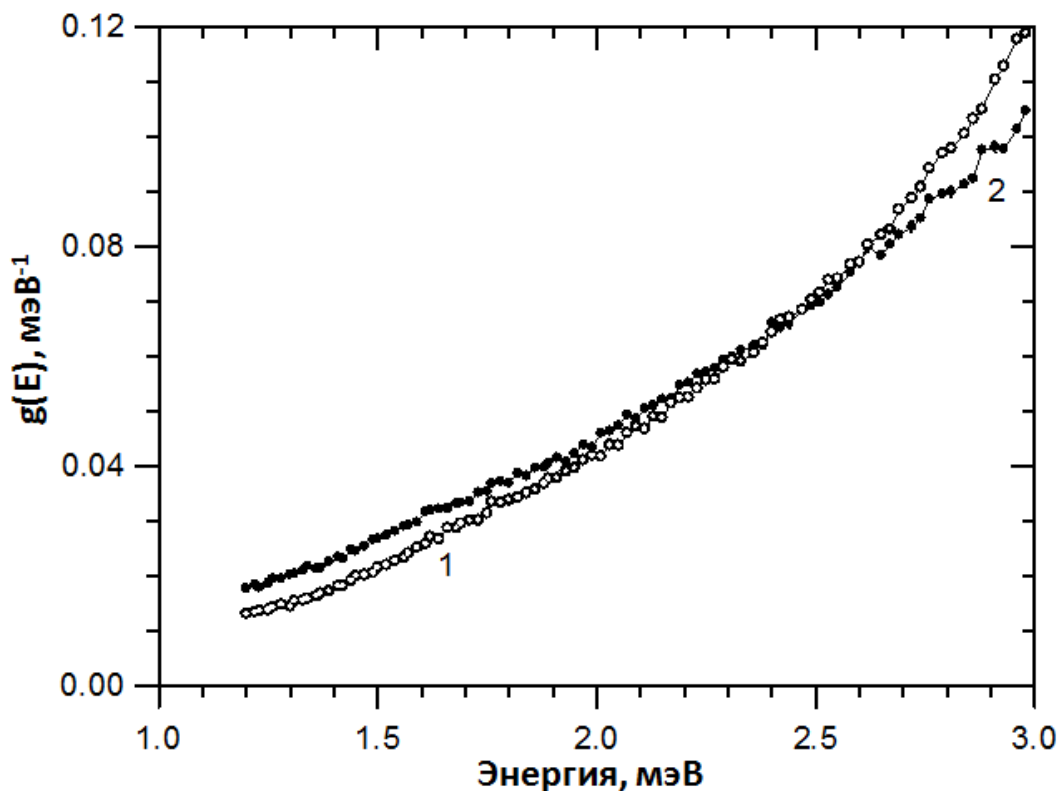


Рис. 3.6. Низкоэнергетическая часть спектров тепловых колебаний: 1 – массивного свинца ($g_{m-Pb}(E)$), 2 – свинца, внедренного в нанометровые поры стекла ($g_{n-Pb}(E)$)

Фононный спектр массивного свинца, полученный при 300 К, по положению особенностей, их взаимной интенсивности и по величине граничной энергии согласуется с литературными данными, если учесть, что в этой работе представлен спектр тепловых колебаний свинца, рассчитанный на основе нейтронных данных о дисперсии фононов при 80 К. На рис. 3.6 можно видеть, что в области энергий $E < 2.5$ мэВ плотность тепловых колебаний наночастиц свинца, внедренного в поры стекла, заметно превышает соответствующую плотность в спектре массивного свинца – происходит "смягчение" спектра колебаний. Это наблюдение согласуется с результатами низкотемпературных термодинамических исследований, проведенных на тех же самых образцах стекла с порами, заполненными свинцом. В частности, из литературных данных известно, что температура Дебая для

наноструктурированного свинца Θ_D^{nPb} меньше температуры Дебая для массивного свинца Θ_D^{mPb} , и, следовательно, в области низких энергий фоннный спектр свинца, внедренного в поры стекла заметно мягче, чем спектр массивного свинца. Более отчетливо различие спектров тепловых колебаний массивного и нанометрового свинца проявляется в приведенных спектрах: $g(E)/E^2$ (рис. 3.7).

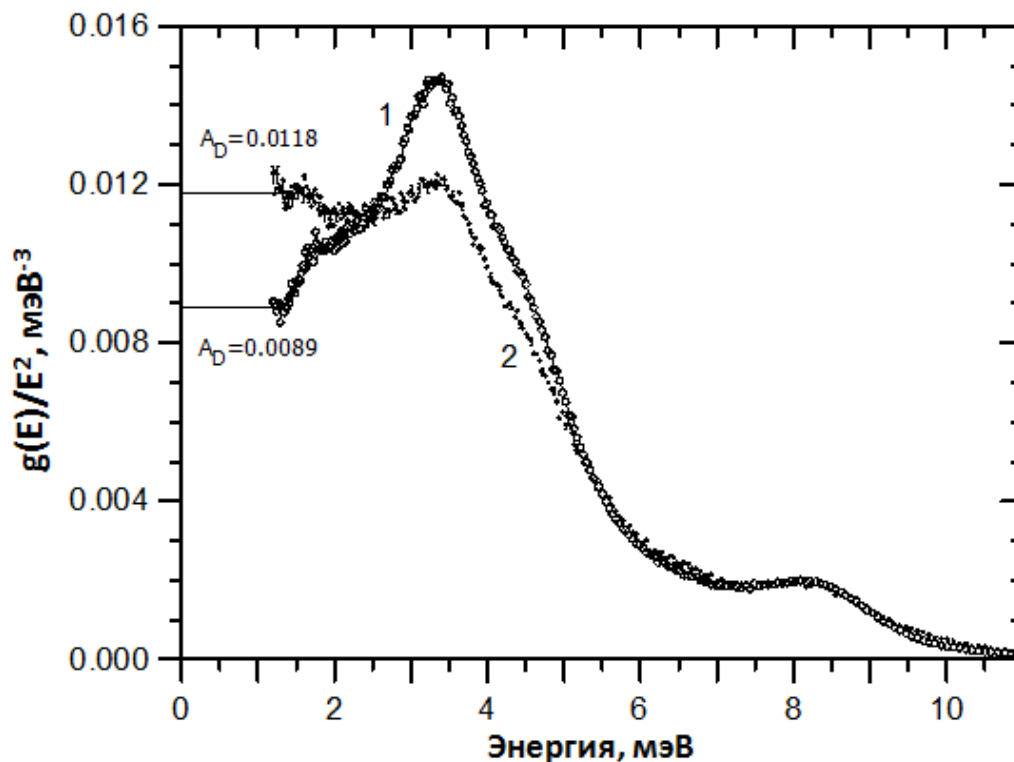


Рис. 3.7. Приведенные спектры тепловых колебаний $g(E)/E^2$: 1 – массивного свинца, 2 – свинца, внедренного в нанометровые поры стекла

В случае дебаевского спектра, когда $g(E) \sim E^2$, точки на этом графике ложились бы на прямую линию, параллельную оси энергий. Можно показать, что, если спектр тепловых колебаний нормирован на единицу, то ордината этой прямой $g(E)/E^2 = A_D$ связана с энергией Дебая простым соотношением:

$$E_D = \sqrt[3]{\frac{3}{A_D}}. \quad (3.22)$$

Как правило, в спектрах реальных кристаллов, дебаевское поведение наблюдается только при самых низких энергиях. Для оценки

величины энергии Дебая начальные участки приведенных спектров аппроксимировались прямыми линиями, проведенными через экспериментальные точки параллельно оси энергий. В результате получено, что для массивного свинца $A_D=(0,89\pm 0,02)\cdot 10^{-2}$ мЭВ⁻³ и $E_D=(6,97\pm 0,04)$ мЭВ, а для свинца, внедренного в нанопоры стекла соответственно $A_D=(1,18\pm 0,02)\cdot 10^{-2}$ мЭВ⁻³ и $E_D=(6,33\pm 0,03)$ мЭВ. Представляет интерес сравнить полученное значение энергии Дебая E_D для массивного свинца с расчетом по известному соотношению, справедливому для кубических кристаллов:

$$E_D^3 = 18\pi^2 \hbar^3 n \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right)^{-1}, \quad (3.23)$$

где n — число атомов в единице объема, а v_L и v_T — скорости продольного и поперечного звука, соответственно. При комнатной температуре для свинца $v_L = 2160$ м/с и $v_T = 700$ м/с. В этих условиях, расчет по формуле (3.23) дает значение $E_D = 6,55$ мЭВ, которое меньше величины, полученной нами для массивного свинца, но больше полученной для нанометровых частиц свинца. На основании сравнения расчетных и полученных из экспериментальных данных значений E_D для массивного свинца можно сделать вывод, что принятая процедура восстановления фононных спектров свинца дает в области малых энергий погрешность не более 10%, и эта величина уменьшается по мере увеличения энергии. В области энергий $E > 9$ мЭВ спектр тепловых колебаний массивного свинца лежит заметно ниже, чем спектр свинца, внедренного в нанометровые поры стекла (рис. 3.7). Можно констатировать, что уменьшение размеров частиц свинца приводит к общему уширению фононного спектра как со стороны низких, так и высоких энергий. Кроме того, заметно размываются особенности спектра, отвечающие поперечным и продольным акустическим колебаниям вблизи границы ЗБ. Из спектров, представленных на рис. 3.5, вычислены средние термодинамические параметры, характеризующие атомную динамику массивного свинца и свинца, внедренного в нанопоры стекла (табл. 3.2). Из данных табл. 3.2 следует,

что, хотя среднеквадратичные тепловые смещения атомов при комнатной температуре почти не отличаются (в пределах погрешности), в среднем спектр тепловых колебаний атомов свинца в наночастицах несколько более жесткий по сравнению со спектром массивного свинца.

Т а б л и ц а 3.2

Средние термодинамические параметры свинца при T=300К, вычисленные по измеренным спектрам тепловых колебаний

Образец	$\langle u^2 \rangle, 10^{-2} \text{ \AA}^2$	$\langle E_{sp} \rangle, \text{ мЭВ}$	$\langle B \rangle, \text{ Н/м}$
Массивный свинец	2,740±0,003	5,82±0,03	31,5±0,2
Нанометровый свинец	2,76±0,01	6,1±0,1	35,1±0,8

$\langle u^2 \rangle$ — среднеквадратичные тепловые смещения атомов, $\langle E_{sp} \rangle$ — средняя по спектру энергия колебаний, $\langle B \rangle = M \langle E^2 \rangle / \hbar^2$ — средняя константа силовой связи.

Из работ, посвященных теоретическому рассмотрению атомной динамики нанометровых частиц металлов в ультрадисперсных порошках и сплавах, следует, что указанные материалы можно рассматривать как состоящие из трех подсистем, с различными структурами ближнего атомного порядка, а именно:

- система внутренних атомов кристаллического зерна, в расположении которых симметрия исходного кристалла сохраняется, по крайней мере, до 4-ой координационной сферы;

- атомы на поверхности кристаллического зерна, для которых симметрия исходного кристалла сохраняется не далее 3-ей координационной сферы;

- атомы межзеренных границ, расположение которых характеризуется симметрией, отличной от симметрии исходного кристалла, и другим координационным числом.

В работе [12] на основе расчетов атомной динамики нанокристаллических меди и никеля показано, что спектр тепловых колебаний атомов первой группы практически не отличается от соответствующего фононного спектра в массивном кристалле. Спектр тепловых колебаний атомов второй группы зависит от пористости

материала, но во всех случаях мягче спектра массивного кристалла. Для атомов межзеренных границ характерно широкое спектральное распределение колебаний, дающее заметный вклад в суммарный спектр как в области низких, так и высоких энергий. Здесь следует упомянуть два важных обстоятельства. Во-первых, в этом подходе рассматриваются атомы одного и того же химического элемента, в какой бы из этих трех групп они ни находились. Во-вторых, в экспериментальных работах приводятся суммарные спектры тепловых колебаний наночастиц, без выделения вкладов различных групп атомов, и, следовательно, возможно только качественное сравнение полученных спектров с данными теоретических расчетов. Атомы наночастиц свинца, внедренного в поры стекла можно условно разбить на три группы: внутренние атомы, атомы в поверхностном слое наночастиц и атомы в интерфейсном слое, взаимодействующие с молекулами стекла и стенками поры. Что касается спектра тепловых колебаний атомов внутреннего ядра наночастицы, то основное его отличие от спектра массивного образца связано с размерным эффектом: в наночастице не могут существовать атомные колебания с длиной волны большей, чем размер этой частицы. Зная скорости продольного и поперечного звука легко оценить энергию обрезания фононного спектра со стороны малых энергий, для частицы с размером 100 \AA . Эта величина составляет $0,9 \text{ мэВ}$ для ветви продольных колебаний и $0,3 \text{ мэВ}$ для поперечных колебаний. Надежное измерение фононного спектра в области таких энергий выходит за рамки возможностей проведенных экспериментов, поэтому можно считать, что спектр тепловых колебаний атомов свинца внутри наночастицы не отличается от спектра массивного свинца.

Будем полагать, что атомы наноструктурированного свинца с измененным, по сравнению с массивным металлом, окружением сосредоточены в поверхностном слое наночастиц, толщина которого равна радиусу третьей координационной сферы ($0,7 \text{ нм}$ для ГЦК решетки свинца). Тогда, для сферической частицы диаметром 10 нм , доля таких атомов составит 36% от общего числа атомов в частице

(предполагается, что атомная плотность есть величина постоянная). Поскольку наночастицы свинца, внедренного в поры стекла, имеют вытянутую форму, то наша оценка, по-видимому, несколько завышена. Для частицы цилиндрической формы при диаметре 10 нм и длине 15 нм (эти размеры для данных образцов известны из результатов исследования дифракции нейтронов), доля атомов в поверхностном слое составит уже 33%. Пусть в нашем случае 70% атомов свинца в наночастице образуют ГЦК структуру, полностью совпадающую с атомной структурой массивного металла, а симметрия и состав окружения оставшихся 30% атомов — заметно от нее отличаются. Это означает, что спектр тепловых колебаний атомов свинца можно представить в виде суммы двух вкладов: от внутренних атомов, совпадающий с фононным спектром массивного металла и спектра колебаний атомов, расположенных в измененном локальном окружении: на поверхности частиц и в интерфейсном слое. Измерения фононных спектров массивного и наноструктурированного свинца выполнены в одних и тех же условиях, с одинаковым разрешением по энергии, а обработка спектров проведена по одному и тому же алгоритму. Следовательно, возникает возможность выделить парциальный спектр колебаний атомов свинца с измененным локальным окружением:

$$g_{is}(E) = g_{n-Pb}(E) - 0,7g_{m-Pb}(E). \quad (3.24)$$

В полученном таким образом спектре (рис. 3.7) выделяются две области, разделенные минимумом на энергии $E=3.5$ мэВ. Можно предположить, что плотность состояний при $E<3.5$ мэВ в основном связана с колебаниями атомов свинца на поверхности наночастиц, для которых характерно ослабление силовых связей и, как следствие, смягчение спектра колебаний. Атомы свинца, оказавшиеся в интерфейсном слое, взаимодействуют уже не только между собой, но и со стенками поры и молекулами SiO_2 , и это накладывает свой отпечаток на спектр тепловых колебаний. Здесь следует заметить, что, согласно структурным исследованиям, при повышении температуры амплитуда

атомных колебаний свинца вдоль оси нанопор растет, тогда как в перпендикулярном направлении атомное движение остается ограниченным стенками поры. Фононный спектр аморфного стекла в целом заметно жестче спектра свинца, достаточно сказать, что энергия колебаний атомов кислорода достигает величины 60 мэВ, в то же время плотность колебаний при малых энергиях невелика. Следовательно, эффект от взаимодействия атомов свинца со стеклом незначителен в низкоэнергетической части спектра (относительно легкие атомы кремния и кислорода почти не колеблются на малых энергиях), но возрастает по мере увеличения энергии. Взаимодействие с жесткими молекулами SiO_2 на стенках пор приводит к заметному возрастанию плотности колебательных состояний атомов свинца при энергиях $E > 3.5$ мэВ и к появлению в спектре (рис. 3.8) затянутого хвоста при $E > 10$ мэВ.

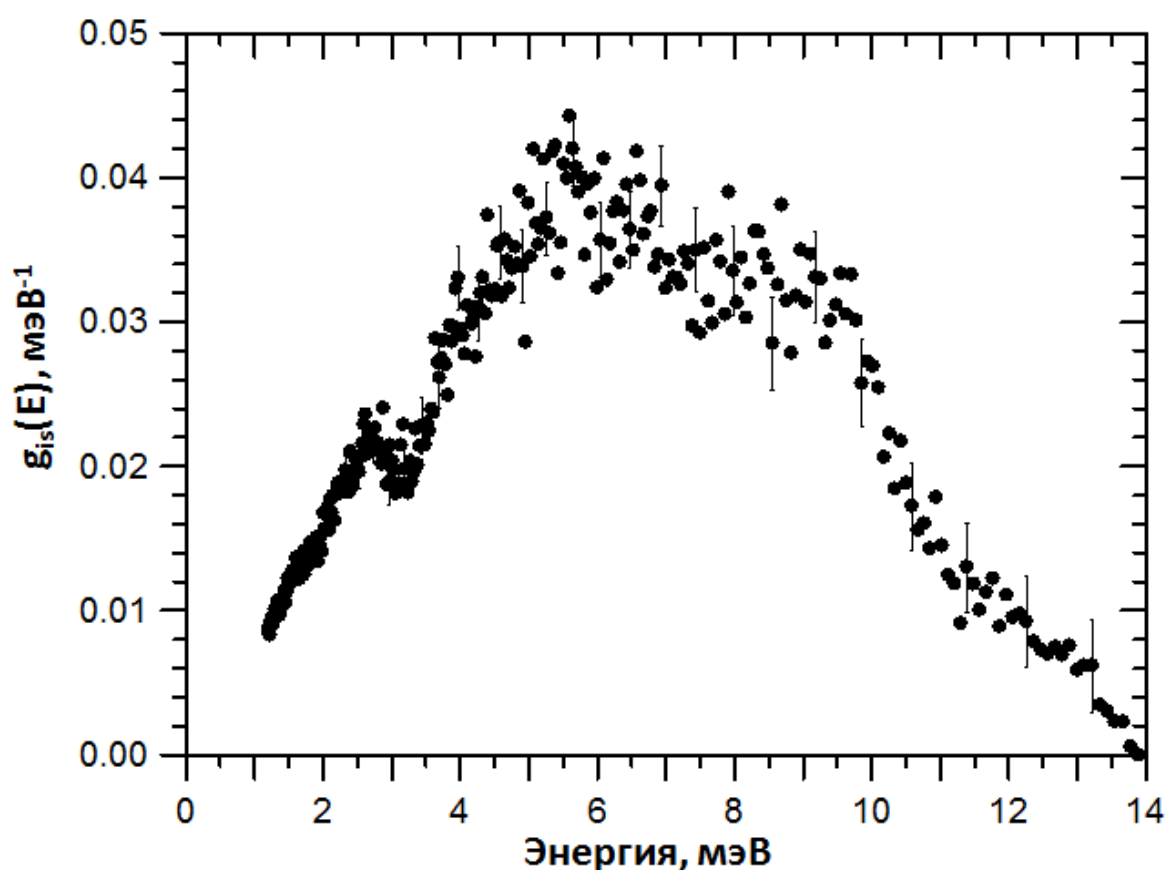


Рис. 3.8. Спектр тепловых колебаний атомов свинца, попавших на поверхность наночастицы и в интерфейсный слой ($g_{is}(E)$)

Таким образом, экспериментально показано, что уменьшение размеров наночастиц свинца приводит к общему уширению фононного спектра как со стороны низких, так и высоких энергий. Можно утверждать, что низкоэнергетическая часть этого спектра при $E < 3.5$ мэВ связана с колебаниями атомов в поверхностном слое наночастиц, а спектральная плотность колебаний атомов свинца из интерфейсного слоя распространяется на область энергий вплоть до 14 мэВ. Взаимодействие с "жесткими" молекулами SiO_2 приводит к возрастанию плотности колебательных состояний атомов свинца из интерфейсного слоя при энергиях $E > 3.5$ мэВ и к появлению в спектре затянутого хвоста при $E > 10$ мэВ.

3.5.4. Динамика воды

Как уже говорилось ранее фазовые переходы в наноструктурированной воде представляют несомненный интерес, поскольку именно они оказывают влияние на большинство процессов, происходящих в природе, на особенности метаболизма (обмена веществ) в организмах, на старение и разрушение горных пород и на прочность возводимых конструкций, так как связанная вода входит в состав бетона и строительных растворов. Естественно в этом случае невозможно обойти вниманием и динамику наноструктурированной воды, так как именно они во многом и определяют макроскопические свойства такой воды. В качестве модельных сред для наноструктурирования воды использовались пористые стекла, цеолиты, асбесты, мезопористые матрицы, молекулярные сита, пористый оксид алюминия и другие материалы.

Исследования динамики воды, введенной в МСМ матрицы, методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ядерного магнитного резонанса и нейтронного рассеяния показали, что существует 2 типа воды в порах:

- «незамерзающая» вода, которая образует 1 или 2 слоя в пограничной (контактной) с матрицей области и которая не

демонстрирует каких-либо следов замерзания при понижении температуры, но показывает замедление динамики;

- «свободная» вода, которая является капиллярной водой в порах.

Большинство исследований фокусировалось на изучении свойств «свободной» воды, которая замерзает при температуре 220–240 К (в зависимости от диаметра пор), так как представляют интерес параметры ФП «плавление-замерзание» в условиях ограниченной геометрии. Кроме того «свободная» вода, остающаяся жидкостью существенно ниже 273 К, является аналогом переохлажденной воды. К тому же «незамерзающую» фазу гораздо труднее исследовать, так как ее объем в образце значительно меньше, чем объем «свободной» воды.

Среди полученных результатов следует отметить исследование динамики воды, введенной в хризотилевые асбесты, так как каналы в этом материале образуют систему длинных (до 20 мм) и узких (6Å) каналов, т.е. из-за очень высокого аспектного соотношения практически квазиодномерные нити. Это дает возможность исследовать влияние анизотропии на динамику внедренного материала, в данном случае воды, методом квазиупругого рассеяния нейтронов (QENS). Преимуществом этого метода является тот факт, что длина волны холодных нейтронов сравнима с типичными расстояниями прыжковой диффузии. Кроме того, из-за исключительно большого некогерентного сечения рассеяния водорода этот метод очень информативен. Использование асбеста в качестве матрицы позволило провести измерения в двух геометриях: при направлении вектора переданного импульса Q параллельно оси каналов в асбестах (“ Q parallel” – светлые точки на рисунках) и при Q перпендикулярно оси каналов (“ Q perpendicular” – темные точки на рисунках). Интенсивности упругого рассеяния для различных температур (при охлаждении от комнатной температуры) показаны на рис. 3.9. Из данных была определена температура замерзания воды в асбестах (~237 К). Как видно, величина этой температуры не зависит от направления переданного импульса. На рис. 3.10 приведены зависимости интенсивности рассеяния нейтронов

от переданной энергии для трех температур.

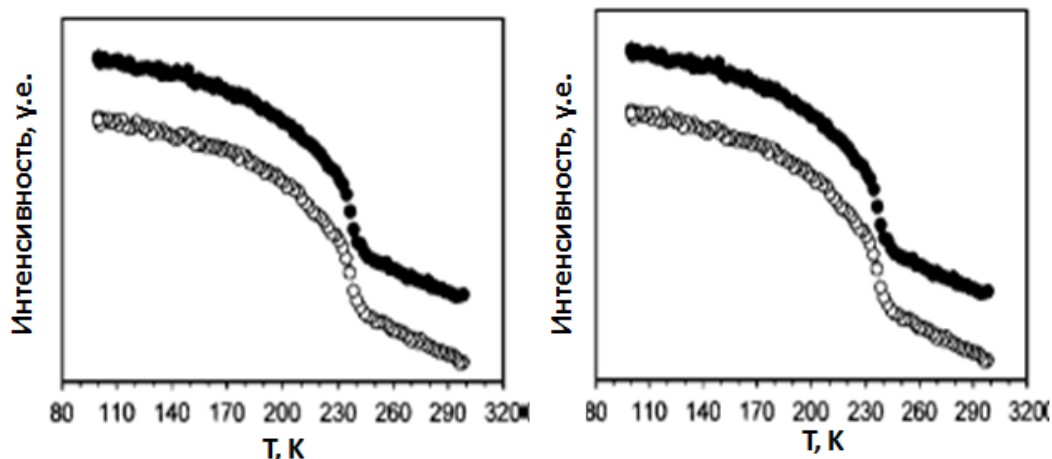


Рис. 3.9. Интенсивность упругого рассеяния для обеих геометрий эксперимента как функция температуры

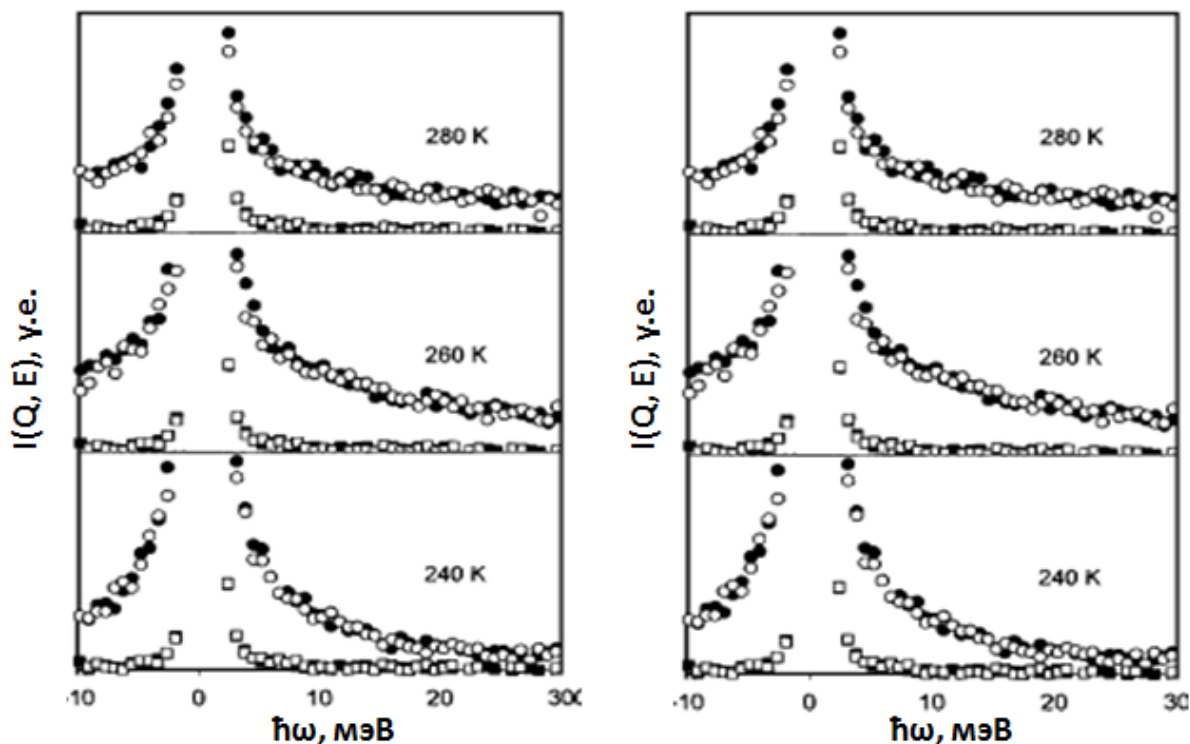


Рис. 3.10. Зависимости измеренных интенсивностей рассеяния нейтронов от переданной энергии. Упругие пики при нулевой энергии обрезаны сверху для лучшей демонстрации квазиупругого сигнала. Данные при 100 К использовались как функция разрешения прибора и указаны на рисунке белыми квадратами

Здесь важно отметить, что на рис. 3.10 не наблюдается какой-либо

выраженной разницы для двух экспериментальных геометрий: если бы была разница в трансляционных модах колебаний введенной в каналы асбеста воды вдоль и поперек каналов, то наблюдалась бы существенная разница между спектрами на этом рисунке для этих двух ориентаций в области ненулевых энергий. Из обработки были получены значения времен релаксации между прыжками для обеих геометрий эксперимента. Эти результаты сведены в табл. 3.3.

Т а б л и ц а 3.3

Время между прыжками (в пикосекундах) для трансляционных мод, полученное из обработки экспериментальных данных

Т, К	Q-перпендик.	Q-параллел.	Усредненное по обеим ориентациям
280	124.0 (9.8)	125.6 (15.0)	124.8 (12.4)
260	101.7 (7.2)	100.5 (7.1)	101.1 (7.2)
240	239.6 (7.9)	219.7 (8.2)	229.7 (8.1)

Для сравнения такие же значения для времени релаксации трансляционной компоненты диффузии для массивной воды составляют 1,25 пс при 293 К, 2,33 пс при 278 К и 7,63 пс при 261 К. Таким образом из таблицы видно, что наблюдается значительное замедление трансляционных мод по сравнению с массивной водой, но эффектов, связанных с анизотропией не наблюдалось.

3.6. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Жидкие кристаллы (ЖК) часто рассматриваются как идеальные объекты для исследования эффектов ОГ (ограниченной геометрии). Были сформулированы основные преимущества ЖК, как модельных систем для таких исследований: (i) ЖК демонстрируют разнообразие фаз с различными степенями ориентационного или трансляционного порядка; (ii) существуют различные виды переходов между этими фазами; (iii) ЖК — типичные представители мягких материалов (их отклик на возмущения, вызываемые ограничивающей матрицей, известен и далекодействующий); (iv) ЖК и подложки не

взаимодействуют химически; и (v) ЖК и матрицы в большинстве случаев прозрачны, и поэтому образцы могут исследоваться оптическими методами. Ключ к пониманию большей части эффектов, вызванных ограничениями ЖК, — взаимодействие ЖК с поверхностями. Свойства поверхности оказывают сильное влияние как на статические, так и на динамические характеристики ЖК.

Влияние внедрения ЖК в пористые среды связано с вкладом поверхности ЖК/матрица в свободную энергию. Этот эффект обычно описывается в рамках теории Ландау – де Геннеса, с внешней поверхностной составляющей в виде

$$F_s = \int (f_n - f_s) d^2 \mathbf{r} \quad (3.25)$$

с нематическим вкладом f_n

$$f_n = -W_1 S \left(\frac{3(\vec{n}\vec{e}^2 - 1)}{2} \right) + W_2 S^2, \quad (3.26)$$

где W_1 и W_2 — положительные поверхностные связующие константы, \vec{n} обозначает нематическое направляющее поле, S — нематический ориентационный параметр порядка и \vec{e} — направление лёгкого намагничивания. Линейный член описывается прямым взаимодействием поверхности с молекулами ЖК, а член S^2 здесь благодаря тому, что молекулы ЖК имеют меньше соседей у поверхности. Смектические f_c вклады представляются как

$$f_s = -W_p \eta \cos(\Phi - \Phi_s), \quad (3.27)$$

где W_p — положительная константа.

При описании возможной структуры ЖК мы будем следовать простейшей модели цилиндрических каналов радиуса R и длины L_d или каналов, которые могут быть представлены как пространство между двумя концентрическими цилиндрами радиусов R_0 и $R_0 + 2R$, соответственно. Рассмотрим два предельных случая: гомеотропное закрепление (молекулы ЖК стремятся выровняться вдоль нормали к поверхности) и планарное закрепление (молекулы вынуждены лежать в ограничивающей плоскости, где все направления эквивалентны).

Случай планарного закрепления соответствует гомогенной структуре (рис. 3.11, I) или гомогенной структуре с точечными дефектами (рис. 3.11, II). В случае гомеотропного процесса упорядочения ожидается образование радиальной утечки (рис. 3.11, III) или радиальной утечки со структурами точечных дефектов (рис. 3.11, IV). В предельном случае сильного гомеотропного закрепления структуры (III) и (IV) преобразуются в плоскую радиальную структуру (рис. 3.11, V). В данном случае нематическая деформация изгиба, характерная для структур (V) и (IV), отсутствует, и направляющее поле радиально направлено из центра цилиндра с линейным дефектом вдоль оси цилиндра.

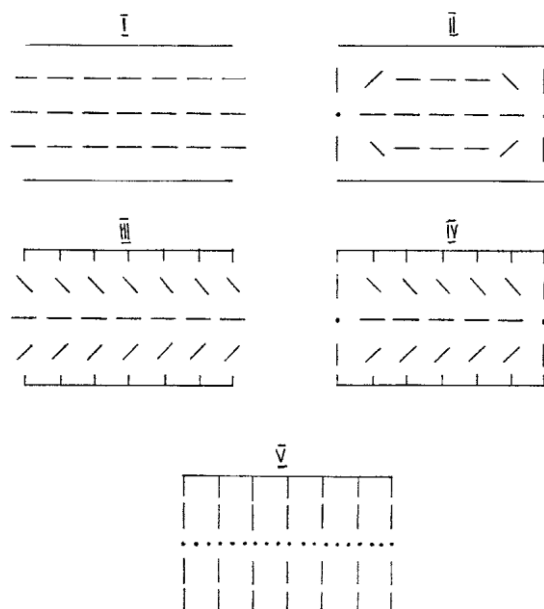


Рис. 3.11. Модель структуры. (I) Гомогенный. (II) Гомогенный с точечными дефектами. (III) Радиальная утечка. (IV) Радиальная утечка с точечными дефектами. (V) Плоская радиальная структура. Для впадины типа (V) направляющее поле распространяется или радиально, или перпендикуляр к \vec{R}

Важный эффект связан с закалённым беспорядком в ЖК-матричных нанокомпозитах. Матрица в данном случае не только геометрически ограничивает ЖК, но и вводит случайное ориентированное поле, которое фиксирует направление параметра

порядка вблизи поверхности матрицы. Случайность определяется геометрией ограничивающей пористой матрицы. Маритан и другие были первыми, кто связал эффекты пористых сред и случайное поле. Их теоретические работы поддержали полученные ранее экспериментальные результаты по рассеянию света и калориметрии ЖК в условиях ограниченной геометрии. Было продемонстрировано, что фазовый переход первого рода, наблюдаемый в массивном ЖК, заменяется плавной эволюцией в стекольное состояние с длиной корреляции, не превышающей характерный размер пор.

Более детально разработанное теоретическое рассмотрение проблемы нематиков в условиях ограниченной геометрии было недавно сделано Фельдманом. Он показал, что в случае слабого беспорядка может быть сформировано состояние с квазидальнодействующим порядком. Однако в случае сильного беспорядка, топологические дефекты приводят систему в стекольное состояние, в котором ориентация направления определяется только локальным случайным потенциалом. Влияние неупорядоченности на большой протяженности регулируется соотношением между средним радиусом пор R и нематической длиной корреляции ξ_n . Были проведены оценки и показано, что эффекты неупорядоченности становятся существенными для $R < \xi_n$, где некоррелированные искажения цилиндрических пустот — главная причина неупорядоченности.

Свойства ЖК в условиях ограниченной геометрии широко исследовались различными экспериментальными методами как, например ЯМР, рассеяние света, диэлектрическая спектроскопия, рентгеновская дифракция и др.

В частности было показано, что в малых порах, как уже упомянуто, изотропно–нематический (И-Н) фазовый переход заменяется постепенной эволюцией нематического порядка. Однако, в случае достаточно больших пор ($R \geq 25$ нм для пентилцианобифенила в пористом стекле) И-Н фазовый переход прерывистый. В этом случае переход происходит при меньшей или большей температуре $T_{И-Н}$ в

зависимости от размера канала и от свойств поверхности канала. Необходимо отметить, что во многих случаях поверхностно введенный паранематический порядок наблюдается в изотропной фазе.

На динамику ЖК оказывает сильное влияние условия ограниченной геометрии. Широкополосная диэлектрическая спектроскопия в пористых стеклах (10–100 нм) выявила ряд отличий между поведением массивных материалов и находящихся в условиях ОГ. Подобно примеру жидкостей, находящихся в ОГ, все наблюдаемые релаксационные процессы являются не-Дебаевского типа, но хорошо описываются уравнением Havriliak – Negami (3.18). Релаксационные процессы в ЖК в условиях ограниченной геометрии не “замерзают”, даже при температурах на 20° ниже температуры кристаллизации массивного материала. Внедрение в пористую матрицу приводило к появлению двух новых релаксационных процессов, не наблюдаемых в массивных ЖК. Один из процессов связан с существованием поверхностного слоя; происхождение другого еще не ясно. Динамика фазового перехода нематик – изотропик исследовалась методом оптического эффекта Керра. В предпереходном температурном интервале наблюдались неэкспоненциальное затухание и резкое уменьшение времени релаксации флуктуаций параметра порядка. Этот результат отличается от данных Wu и др., которые наблюдали ниже T_{IN} массивного материала медленное уменьшение критических флуктуаций, описываемых законом Vogel - Fulcher.

3.7. ГЕЛИЙ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ

Проблема квантовых жидкостей (He и водород) слишком обширная, чтобы быть представленной как часть общего обзора, поэтому мы укажем только некоторые из главных вопросов, имеющих отношение к этой проблеме. Еще в 1956 г. были сообщены первые исследования пористых стекол как сверхтекучих. Позже отвердевание, переход в сверхтекучее состояние, динамика и другие свойства исследовались очень детально. Статья Адамса и др. [13] содержит самое тщательное исследование P-T фазовой диаграммы ^4He , ограниченного в

пористом стекле для $0,8 \text{ К} < T < 2,5 \text{ К}$ и $P \leq 60 \text{ бар}$. До $P < 36,3 \text{ бар}$ никакого отвердевания обнаружено не было и было показано, что при $T = 0,8 \text{ К}$ твердая и жидкая фазы могут сосуществовать в интервале $36,3 \text{ бар} < P < 38,0 \text{ бар}$. Линия λ сверхтекучего фазового перехода смещается в область низких температур примерно до $0,2 \text{ К}$, но остается параллельной наблюдаемой для массивного жидкого He. Исследовалась температурная зависимость сверхтекучей плотности ρ_s в критической области для ^4He в пористом стекле. Было показано, что плотность в сверхтекучем состоянии при уменьшении температуры описывается степенным законом, $\rho_s \propto \tau^\zeta$, с показателем $\zeta \approx 0,67$, в хорошем согласии со значением для массивного материала. Позже $\rho_s(\tau)$ зависимость была проверена для He в стекле (полностью заполненном и пленках), ксерогеле (заполненном и пленках) и аэрогеле, и были получены значения ζ от $0,63$ до $0,91$. Различные критические показатели соответствуют различным классам универсальности. Кроме того, Mulders и др., анализируя ранее опубликованные данные по ρ_s и теплоемкости, продемонстрировали очевидное нарушение соотношения $3\zeta = 2 - \alpha$. Никакого достаточно надежного объяснения этим фактам пока нет. Недавно было опубликовано несколько работ, в которых авторы пытались понять свойства гелия, находящегося в ОГ, с помощью микроскопических измерений. Получены результаты по исследованию методом неупругого рассеяния нейтронов ротонных возбуждений в двух различных пористых аэрогелях. Кроссовер в температурной зависимости ротонной энергетической щели наблюдался при $T \approx 1,9 \text{ К}$, что было объяснено размерами пор и средней длиной свободного пробега ротона. Это свидетельствовало, что средняя длина свободного пробега ротона определяет пространственный масштаб выше температуры перехода, в то время как ниже нее температурная зависимость ротонной энергии подавлена.

4. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ

4.1. МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1.1. Структура и стехиометрия магнитных материалов в условиях ограниченной геометрии

В наноструктурированных оксидах MnO и CoO, которые в массивном состоянии являются достаточно стабильными соединениями, кристаллическая структура типа NaCl (как и тип структурных искажений, связанный с явлением магнитострикции) сохраняется, а стехиометрия не отличается от стехиометрии массивных образцов более чем на один процент. С другой стороны оксиды железа гораздо более активны в процессе синтеза, поэтому стехиометрия наночастиц с оксидами железа заметно отличается от массивных материалов. Так, в частности, профильный анализ гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в пористом стекле со средним диаметром пор 7 нм показал, что 4,9 % кристаллографических позиций железа незаполнены, т. е. такой наноструктурированный гематит является нестехиометричным. Более сложная ситуация с подобными наночастицами магемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [14]. Исследования показали, что этот оксид имеет структуру шпинели, а параметр, определяющий положение ионов кислорода и степень искаженности октаэдров равен 0,258(1) и точно соответствует инверсной шпинельной структуре с незаполненными позициями. В структуре шпинели (рис. 4.1) есть два типа пустот: тетраэдрические (8-кратная А-позиция) и октаэдрические (16-кратная В-позиция). Известны два основных типа оксидов железа со структурой кубической шпинели: магемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетит (Fe_3O_4). Принято, что магемит имеет структурную формулу $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}_{5/6} \square_{1/6}]_2\{\text{O}^{2-}\}_4$. В этой форме записи круглые скобки относятся к тетраэдрическим пустотам, а квадратные – к октаэдрическим. Символ \square соответствует вакансиям. Надо отметить, что октаэдрические

вакансии в магемите могут упорядочиваться, и тогда структура из кубической становится тетрагональной. Магнетит Fe_3O_4 имеет структурную формулу $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}]\{\text{O}^{2-}\}_4$, где, в отличие от магемита, присутствует двухвалентное железо. Эти оксиды могут превращаться друг в друга: при медленном окислении магнетит переходит в магемит, который может быть снова превращен в магемит при нагреве в вакууме.

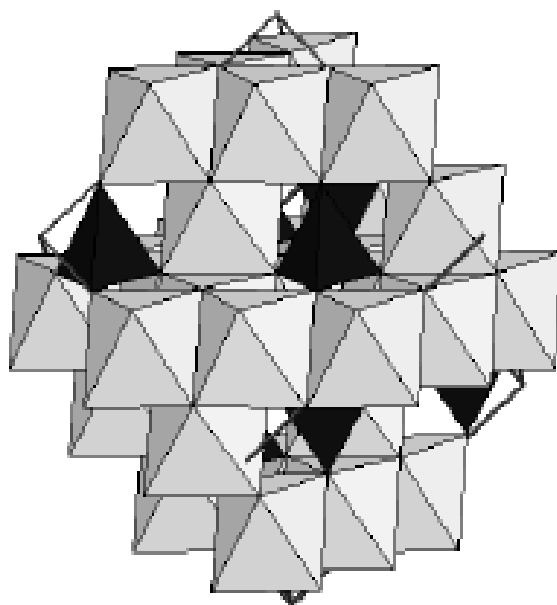


Рис. 4.1. Кристаллическая структура шпинели с двумя типами кислородного окружения магнитного иона: октаэдрические и тетрагональные позиции

Известно, что при магемит нестабилен даже при комнатной температуре, но повторные исследования наноструктурированного магемита показали его удивительную стабильность, несмотря на большую развитую поверхность наночастиц. Измерения также показали, что вакансии остаются неупорядоченными при всех температурах. Профильный анализ показал, что такой магемит имеет структурную формулу $(\text{Fe}^{3+}_{0,81} \square_{0,19})[\text{Fe}^{3+}_{0,91} \square_{0,09}]_2\{\text{O}^{2-}_{0,97} \square_{0,03}\}_4$. Точность определения заселенности позиций составляла примерно 1%. Таким образом, видно, что наноструктурированный магемит (в отличие от

массивного материала) имеет вакансии и в тетраэдрических позициях. Параметр решетки для этого наноструктурированного материала (8,380 (1) Å) заметно отличается от параметра решетки для массивного магемита — 8,339 (1) Å. Наблюдаемое различие, по-видимому, связано с различием в стехиометрии обычного и наноструктурированного магемита.

4.1.2. Ближний порядок в наночастицах MnO, синтезированных в матрице МСМ-48 с гироидальной системой каналов

В предыдущей части было показано, что наночастицы в различных пористых матрицах обладают дальним атомным порядком, т. е. в дифракционных экспериментах наблюдаются брэгговские (упругие) отражения, которые хорошо описываются при использовании теории дифракции. В то же время было обнаружено, что для наночастиц MnO в каналах матрицы МСМ-48 с гироидальной системой каналов регулярность атомной решетки нарушена. На рис. 4.2 показаны рентгенограммы для MnO, синтезированного в матрицах МСМ-41 и МСМ-48 с одним и тем же диаметром каналов ~33–35 Å. Наблюдаемые брэгговские рефлексии соответствуют кристаллической структуре MnO, диффузный фон обусловлен матрицей из аморфного кварца и некоторым количеством аморфного MnO. На этих дифрактограммах наблюдается как общие черты, так и ряд различий. Во-первых, видна большая разница в диффузном фоне, которая объясняется разным отношением объема пустот к полному объему аморфного материала матриц и разным количеством аморфного оксида марганца. Во-вторых, наблюдаемая асимметричная («пилообразная») форма дифракционной линии отражает двумерный характер рассеивающих объектов (в данном случае наночастиц MnO), т. е. эти объекты имеют форму «нанолент». Однако есть и существенное отличие. Так в матрице МСМ-41 с системой параллельных каналов, асимметрия у разных отражений различная, что означает присутствие сильной анизотропии формы наночастиц.

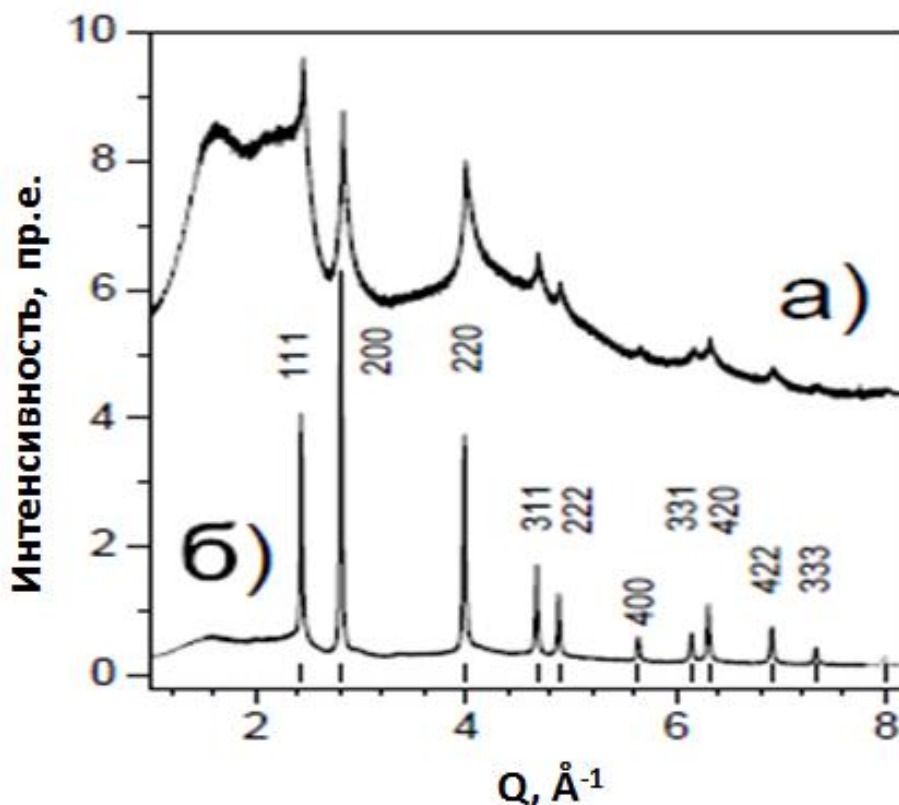


Рис. 4.2. Рентгенограммы MnO: а) в матрице МСМ-41, б) в матрице МСМ-48. Диаметры каналов одинаковы, штрихи внизу рисунка отмечают положения упругих отражений, соответствующие индексы Миллера также указаны на рисунке

Оценка размера наночастиц, полученная из уширения пика (200), дает величину 260(4) Å. Для наночастиц MnO в матрице МСМ-48 наблюдается совершенно другая (с резким максимумом) форма пика (200). Оценка размера наночастиц дает величину 53(3) Å, которая близка к расстоянию между ближайшими точками ветвления в матрице МСМ-48. Это расстояние для данной матрицы составляло примерно 56 Å, т. е. кристаллизация MnO заканчивается в окрестности этих точек. Таким образом, в отличие от матриц с другой топологией пор, в гироидальной системе есть естественное ограничение длины наночастицы. Действительно, так как инструментальная ширина линии (разрешение) в экспериментах с синхротронным излучением очень мала, то наличие острого максимума означает очень малый разброс в

размерах наночастиц, синтезированных в МСМ-48. Из результатов подгонки и анализа экспериментальных результатов и моделирования подобных двумерных «нанолент» в МСМ-48 было сделано два важных вывода: во-первых, синтезированные в виде «нанолент» частицы настолько малы, что регулярной решетки уже нет; во-вторых, фононный механизм не является доминирующим фактором при разрушении корреляций для малых частиц в условиях ограниченной геометрии. По-видимому, ближний атомный порядок является фундаментальной особенностью малых наночастиц, во всяком случае, в работе [15] показано, что в сверхмалых наночастицах золота с размером 3 нм такое наличие структурных искажений подтверждено дифракцией рентгеновских лучей и компьютерным моделированием.

4.1.3. Фазовые переходы в магнетиках, находящихся в условиях ограниченной геометрии

В массивном MnO магнитный фазовый переход является переходом первого рода и количественно объясняется в рамках модели билинейного обмена¹⁶ как следствие различия обменных интегралов между ближайшими ферромагнитными спинами в слое и антиферромагнитными спинами из разных слоев. Рассмотрение этого вопроса в рамках феноменологического теоретико-группового подхода показало, что для MnO фазовый переход должен быть переходом первого рода, а в CoO переход должен быть переходом второго рода, что и наблюдалось в эксперименте. Исследования показали, что для наночастиц MnO, синтезированных в пористом стекле со средним диаметром пор 7 нм, характер фазового перехода изменяется: он из разрывного становится непрерывным. На рис. 4.3 показана температурная зависимость магнитного момента, измеренного для массивного и наноструктурированного оксида марганца. Подгонка наблюдаемой в эксперименте зависимости магнитного момента $m(T)$ степенным законом

$$m(T) \sim (1 - T/T_N)^\beta \quad (4.1)$$

при $T/T_N > 0,7$ (T_N — температура Нееля — температура антиферромагнитного фазового перехода) дает значение $T_N = 122,0$ (2) и значение критической экспоненты $\beta = 0,34(2)$, которые следует рассматривать как нижний предел.

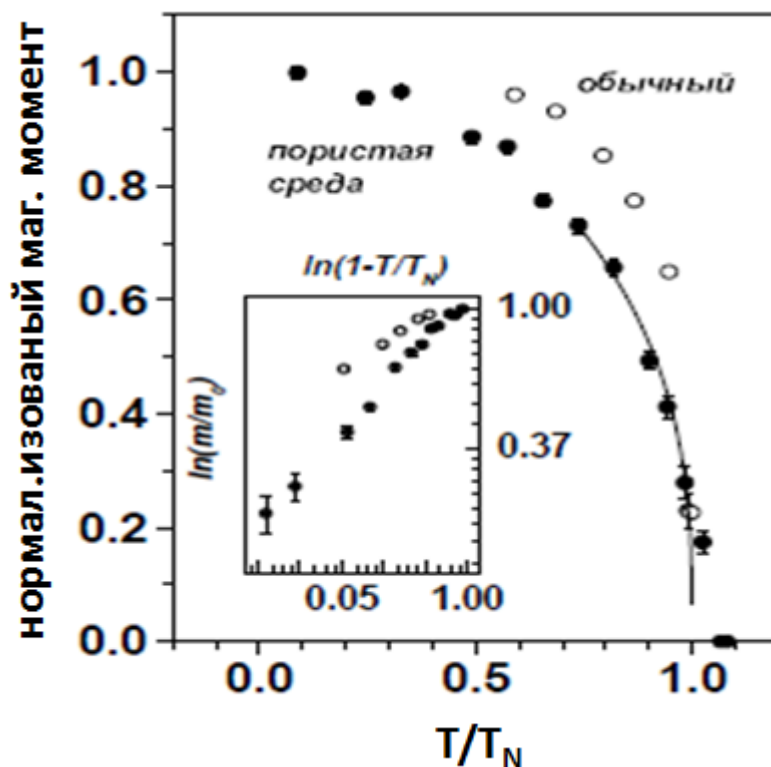


Рис. 4.3. Температурная зависимость магнитного момента для наночастиц MnO в пористом стекле со средним диаметром пор 7 нм (черные точки) и для массивного образца (белые точки). Линия соответствует подгонке степенным законом. Зависимость магнитного момента показана на вставке в логарифмическом масштабе

Значение критической экспоненты близко к величинам $0,362(4)$ и $0,326(4)$, полученным компьютерным моделированием для конечного размера в 3-мерных моделях Изинга и Гайзенберга, соответственно. В случае MnO в пористом стекле из-за удлиненной формы пор анизотропное взаимодействие со стенками в принципе может вызывать появление внутренних напряжений и уменьшить размерность спинового параметра порядка, что, в конечном счете, и приводило бы к

непрерывности фазового перехода. Однако оксид марганца синтезировался непосредственно в порах, и трудно ожидать сильных напряжений. Действительно, профильный анализ экспериментальных результатов не показал каких-либо заметных внутренних напряжений, поэтому наблюдаемое изменение характера перехода имеет фундаментальный характер и связано с конечным размером системы.

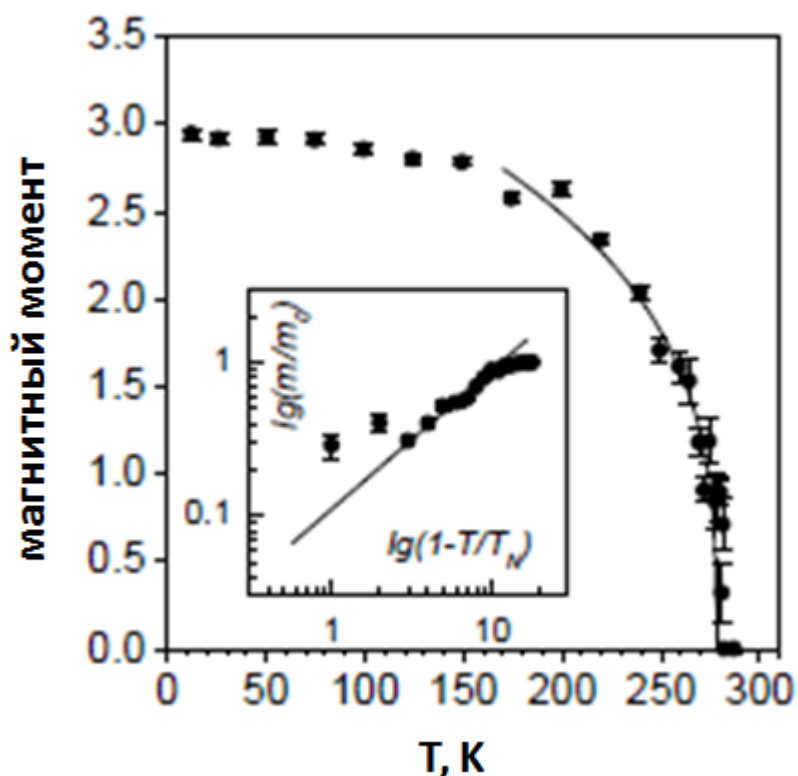


Рис. 4.4. Температурная зависимость магнитного момента в CoO в 7 нм пористом стекле и ее аппроксимация степенной функцией. На вставке в дважды логарифмическом масштабе показана зависимость отнормированного магнитного момента от приведенной температуры

В CoO, синтезированном в пористых стеклах со средним диаметром пор 7 нм, наблюдается непрерывный фазовый переход (рис. 4.4), а аппроксимация температурной зависимости магнитного момента дает величину критической экспоненты $\beta=0,31(2)$, которая превышает значение $\beta=0,25(2)$, полученное для массивного материала. Наблюдаемое увеличение значения критической экспоненты для

наноструктурированного материала неудивительно и является хорошо известным размерным эффектом «размытия» фазового перехода. Строго говоря, сингулярность (разрыв) при фазовых переходах возможна только в термодинамическом пределе, когда система бесконечна в пространстве. Если система конечна по всем направлениям, то сингулярное поведение невозможно, что подтверждается и компьютерным моделированием фазовых переходов в подобных системах. Существует обширная библиография публикаций, в которых показано, что непрерывность и «размытие» (rounding) фазового перехода в ограниченной геометрии – общее явление, следующее из ограничения длины взаимодействий размерами наночастиц.

4.1.4. Эволюция магнитного фазового перехода в MnO, синтезированном в каналах матриц типа МСМ

MnO, синтезированный в канальных матрицах типа МСМ, обладает магнитной структурой, соответствующей антиферромагнитному порядку типа II в ГЦК решетке. Величина магнитного момента (3,98(5) μ_B /ион) близка к величине (3,84(4) μ_B /ион), полученной для оксида марганца в пористом стекле. Как и во всех вышеописанных случаях имеет место уменьшение магнитного момента из-за разупорядоченности спинов на поверхности наночастицы. Температурные зависимости магнитного момента для MnO, синтезированного в канальных матрицах с различными диаметрами каналов, приведены на рис. 4.5.

Магнитный переход становится непрерывным с температурой Нееля T_N большей, чем у массивного образца ($T_N = 117$ К). С уменьшением диаметра канала характер фазового перехода изменяется. На рис. 4.6, а и 4.6, б приведены зависимости β и T_N , рассчитанные в приближении степенного закона $m \sim (1 - T/T_N)^\beta$, от диаметра канала. Хорошо известно, что магнитострикционное взаимодействие может влиять на характер магнитного перехода. Так в массивном образце при приближении к переходу по температуре сверху экспериментально наблюдалось уменьшение модуля упругости c_{44} . Однако непрерывный

характер магнитного перехода доказывает, что флуктуационный сценарий доминирует в случае ограниченной геометрии, так как в этих условиях, благодаря «расщеплению» многокомпонентного параметра порядка на параметры более низкой размерности, нет теоретического ограничения для изменения характера перехода.

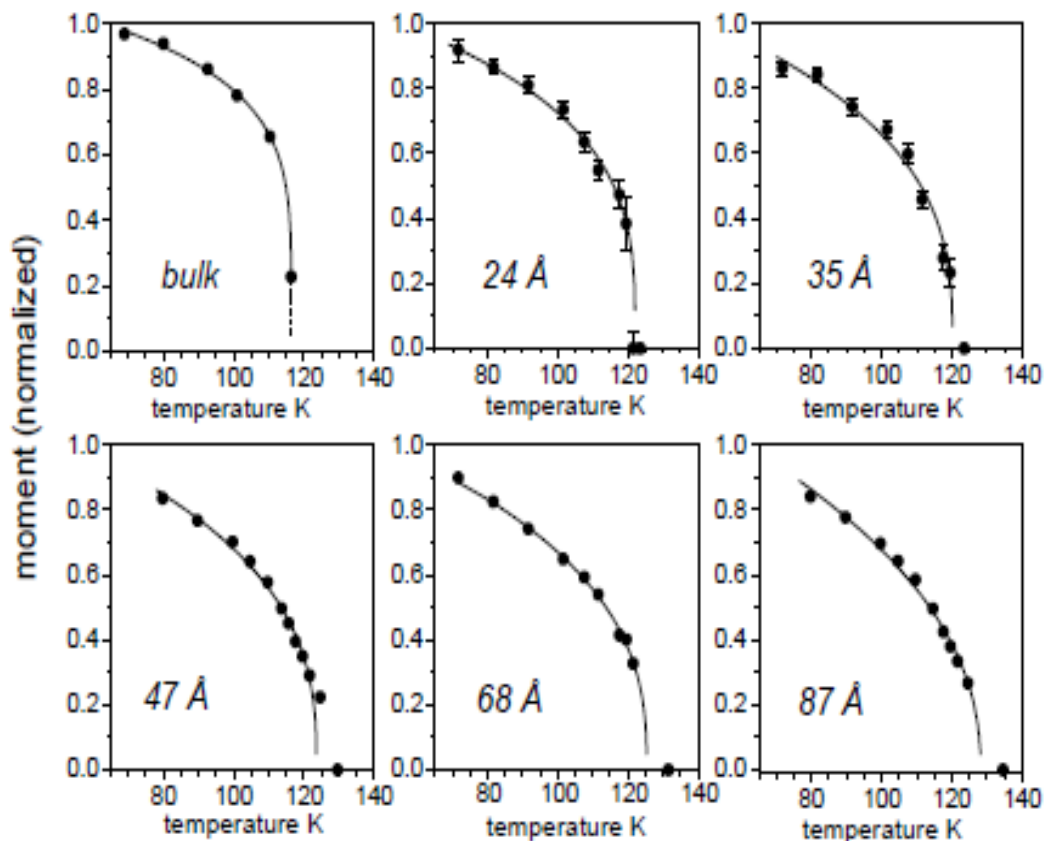


Рис. 4.5. Температурная зависимость нормированного магнитного момента для MnO в матрицах МСМ-41 с разными (указанными на рисунке) диаметрами каналов. Линия — аппроксимация степенным законом

В наноструктурированном MnO, как и в обычном образце, магнитный переход сопровождается ромбоэдрическим искажением, которое снимает фрустрации (неопределенность ориентации спинов) в первой координатной сфере и стабилизирует антиферромагнитную структуру. Однако профильный анализ показывает одинаковость искажений кристаллической структуры ниже температуры Нееля для всех исследованных образцов, поэтому искажение не может быть

ответственным за наблюдаемую эволюцию фазового перехода. Поскольку длины магнитных доменов (рис. 4.7) практически одинаковы, то остается принять, что причина наблюдаемой трансформации фазового перехода — это уменьшение диаметра канала, которое приводит к возрастанию анизотропии и понижению размерности магнитной системы до квазиодномерной.

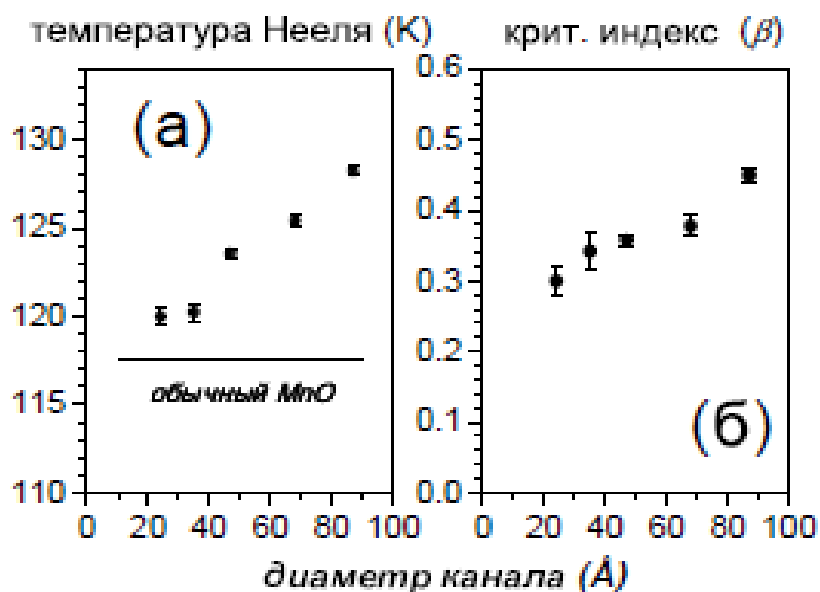


Рис. 4.6. Зависимость температуры Нееля (а) T_N и критической экспоненты β (б) от диаметра канала

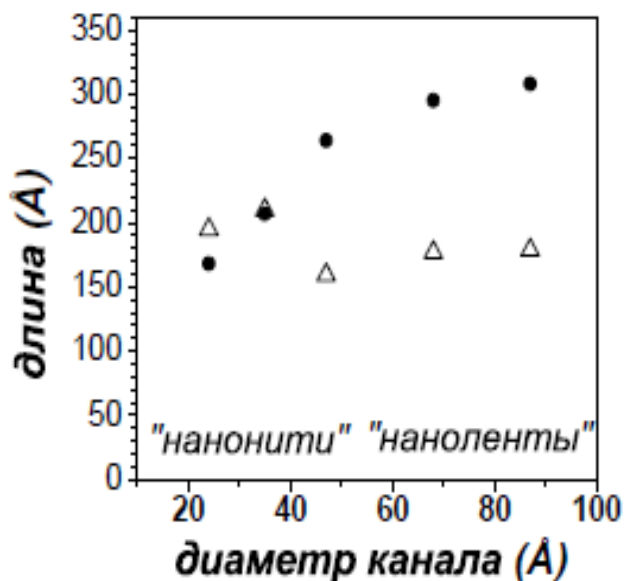


Рис. 4.7. Длины магнитных доменов (треугольники) MnO и длины наночастиц (черные точки) в каналах разного диаметра

Наблюдается еще один неожиданный эффект: величина критической (рис. 4.6, б) экспоненты для MnO в разных каналах показывает, что наночастицы внутри каналов с большими диаметрами являются связанными трехмерными системами, а с уменьшением диаметра канала происходит эволюция к квазиодномерной системе. В таком случае с уменьшением диаметра магнитные флуктуации должны сильнее разрушать дальний магнитный порядок, и T_N должна стремиться к нулю. Однако, как видно из рис. 4.6, а, температура Нееля стремится к конечной величине. Следует обратить внимание на удивительный факт: величина β убывает линейно с уменьшением диаметра каналов, т. е. практически пропорционально отношению объем/поверхность. Так как на поверхности магнитные связи сильно нарушены, то это отношение должно быть пропорциональным числу магнитных связей в магнитоупорядоченном ядре. Поэтому рост критической экспоненты до величины 0,5 (предел теории среднего поля) с увеличением диаметра канала (рис. 4.6, б) отражает простой факт, что с увеличением объема наночастицы возрастает общее число взаимодействий.

4.1.5. Температура Нееля и ферромагнитный момент

Экспериментально показано, что для MnO, синтезированного в канальных матрицах или в пористых стеклах, температура Нееля зависит от размера пустот, но всегда остается выше температуры перехода в массивном образце. В то же время для наночастиц CoO, синтезированного в 7 нм пористом стекле, T_N (278,0(5) К) оказывается меньше, чем для массивного образца (278,0(5) К). Общий эффект при понижении размерности системы — это уменьшение температуры перехода, так как при приближении к магнитному переходу сверху по температуре длина магнитных корреляций ограничена размерами самой частицы. Действительно, корреляционная длина при приближении к переходу сверху может быть записана в следующем виде:

$$\xi(T) = \xi(0) [1 - T/T_C(\text{bulk})]^\nu . \quad (4.2)$$

В случае конечной системы рост $\xi(T)$ при $T \rightarrow T_C$ ограничен

характерным размером системы L

$$\xi(T) = L = \xi(0) [1 - T/T_c(\text{bulk})]^\nu, \quad (4.3)$$

откуда следует:

$$T_c = T_c(\text{bulk}) [1 - \xi(0) / L]^{1/\nu}. \quad (4.4)$$

Следует ожидать, что вблизи поверхности наночастицы абсолютные величины обменных констант уменьшаются из-за неупорядоченности. Спиновый беспорядок сопровождается уменьшением среднего момента и температуры фазового перехода на поверхности, что ведет к уменьшению температуры перехода в целом. Поэтому граничные эффекты уменьшают температуру фазового перехода. В феноменологической теории конечных кристаллов этот эффект описывается положительной поверхностной энергией в термодинамическом потенциале [17].

В настоящее время известен единственный случай, когда температура перехода в ограниченной геометрии выше, чем в массивном образце — это переход, наблюдаемый в свободных ферромагнитных наночастицах MnFe_2O_4 с размерами 7,5 – 24,4 нм [18]. В этом случае при увеличении размера наночастиц температура перехода уменьшается, приближаясь сверху к температуре ФП массивного материала. Известно, что повышение температуры может быть вызвано внутренними напряжениями из-за дефектности структуры, однако для наночастиц CoO и MnO каких-либо внутренних напряжений обнаружено не было.

Локальные нарушения симметрии в наночастицах в принципе также могут вызвать повышение температуры. Действительно, понижение симметрии на поверхности может привести к появлению нового не критического магнитного параметра порядка, который в массивном образце запрещен симметрией. Таким параметром может быть слабый ферромагнитный момент, возникающий из-за нарушения локальной магнитной симметрии. Было показано, что тройное взаимодействие не критического параметра с критическими структурными и магнитными параметрами порядка может привести к

увеличению температуры перехода.

Существует ряд конкурирующих факторов, которые влияют на температуру ФП. Спиновый беспорядок на поверхности и ограничение длины магнитного взаимодействия размером наночастицы приводят к уменьшению T_N , в то время как изложенный выше механизм тройных взаимодействий приводит к увеличению T_N . Экспериментально наблюдаемое увеличение температуры ФП при уменьшении диаметра канала указывает на то, что тройное взаимодействие доминирует. Понятно, что с дальнейшим увеличением диаметра канала температура ФП должна уменьшаться из-за увеличения длины корреляции, приближаясь к температуре, наблюдаемой для массивного образца, как это происходит для наночастиц в пористом стекле (рис. 4.8).

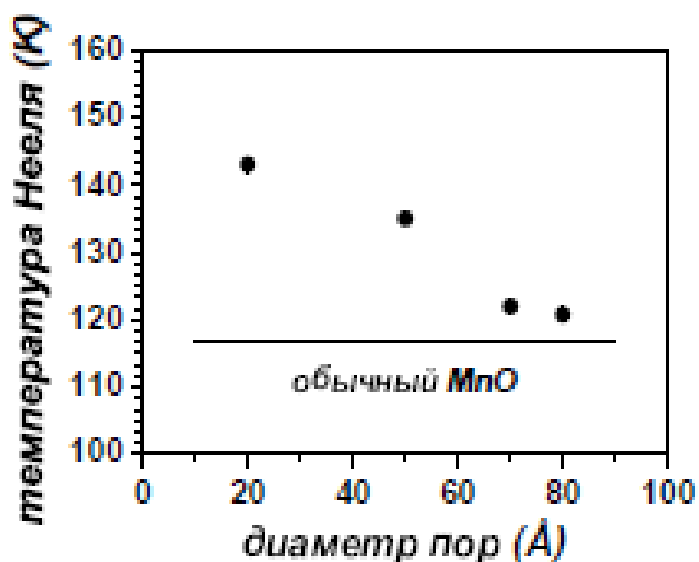


Рис. 4.8. Зависимость температуры Нееля T_N от диаметра пор

Таким образом, можно заключить, что для наноструктурированных оксидов MnO и CoO фазовые переходы становятся непрерывными и это является фундаментальным размерным эффектом. В матрицах канального типа с уменьшением диаметра канала форма наночастиц становится более анизотропной, что приводит к понижению размерности магнитного момента и трансформации магнитного перехода. При этом величина критической экспоненты в

температурной зависимости магнитного момента уменьшается, а сама температура ФП растет при уменьшении диаметра канала.

Более высокое значение (по сравнению с массивным материалом) температуры Нееля для наноструктурированного MnO наблюдалось во всех случаях независимо от топологии пористой среды. Это достаточно необычно, так как в рамках обычных теоретических подходов температура перехода должна быть меньше, что и наблюдалось в наноструктурированном CoO. Показано, что спиновый беспорядок и нарушение трансляционной симметрии в ограниченной геометрии может привести к появлению ферромагнитного момента и, как следствие, к взаимодействию этого не критического параметра с критическим антиферромагнитным и связанным с ним структурным параметрами порядка. Это взаимодействие может объяснить увеличение температуры Нееля.

4.2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

4.2.1. Нитрит натрия NaNO_2

Как уже было сказано ранее, физические свойства ультрадиспергированных материалов и параметры фазовых переходов (ФП), происходящих в них, существенно отличаются от наблюдаемых в массивных материалах. Так, в частности показано, что размерный эффект может приводить к изменению рода фазового перехода (ФП), значительному росту диэлектрической проницаемости, смещению температуры ФП и его размытию и т.п. Размерные эффекты в сегнетоэлектриках известны с начала 50-х годов и к настоящему времени достаточно хорошо изучены для тонких пленок: определены зависимости температуры Кюри T_C , поляризации и скорости ее переключения, величины коэрцитивного поля от толщины пленки (или размера зерна сегнетокерамики). На основе теории Ландау были получены теоретические зависимости T_C от характерного размера объекта D для фазовых переходов 1-ого и 2-ого рода и получено

критическое значение размера кластера D_c , соответствующее исчезновению сегнетоэлектрических свойств. Материалы на основе сегнетоэлектрических пленок находят в настоящее время широкое применение.

Ранее проведенные диэлектрические исследования некоторых сегнетоэлектрических (NaNNO_2 , KH_2PO_4 , сегнетова соль) и диэлектрических (NaNNO_3 , AgI) НКМ показали, что для всех исследованных материалов, внедренных в различные матрицы (искусственные опалы и пористые стекла), наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости выше температуры Кюри T_c и/или при приближении к температуре плавления [19,20]. Для нитрита натрия в опале величина диэлектрической проницаемости ϵ достигала 10^8 при частоте 100 Гц. При этом ФП оставался переходом первого рода, о чем свидетельствовал температурный гистерезис, величина которого составляла примерно 12 К. Авторы работы [20] предположили, что такой гигантский рост ϵ связан со значительным уширением области плавления нитрита натрия в условиях искусственно ограниченной геометрии, однако экспериментального подтверждения этого предположения приведено не было. Поэтому для выяснения микроскопической природы описанных аномалий было проведено комплексное изучение температурной эволюции структуры нанокompозитного NaNNO_2 , полученного на основе пористых стекол с различным средним диаметром пор и хризотилового асбеста, обладающего системой параллельных наноканалов, с использованием дифракции нейтронов для данного НКМ в интервале температур от 293 К до 540 К, т. е. в сегнето- и параэлектрической фазах.

Были использованы 4 типа пористых матриц: пористые стекла со средним диаметром пор $3 \pm 0,5$ нм, 7 ± 1 нм, $20 \pm 2,5$ нм и 320 ± 10 нм, природный хризотилловый асбест со средним диаметром наноканалов $6 \pm 1,5$ нм и искусственные опалы.

Нитрит натрия является классическим сегнетоэлектриком типа порядок-беспорядок. В параэлектрической фазе он имеет

орторомбическую структуру (пространственная группа $Immm$), а группы NO_2 равновероятно заселяют обе кристаллографически эквивалентные позиции. Температура плавления NaNO_2 — 554,1 К. При ≈ 438 К массивный NaNO_2 претерпевает ФП второго рода в несоразмерную синусоидально модулированную фазу, а при $T_c \approx 437$ К происходит фазовый переход первого рода в сегнетоэлектрическую фазу с пространственной группой симметрии $Im2m$. При комнатной температуре параметры элементарной ячейки составляют $a = 3,57 \text{ \AA}$, $b = 5,58 \text{ \AA}$ и $c = 5,39 \text{ \AA}$. Поляризация направлена вдоль оси b и в основном связана с упорядочением групп NO_2 (рис. 4.9). Параметр порядка $\eta = f_1 - f_2$, где f_1 и f_2 — заселенности кристаллографически эквивалентных позиций для групп NO_2 .

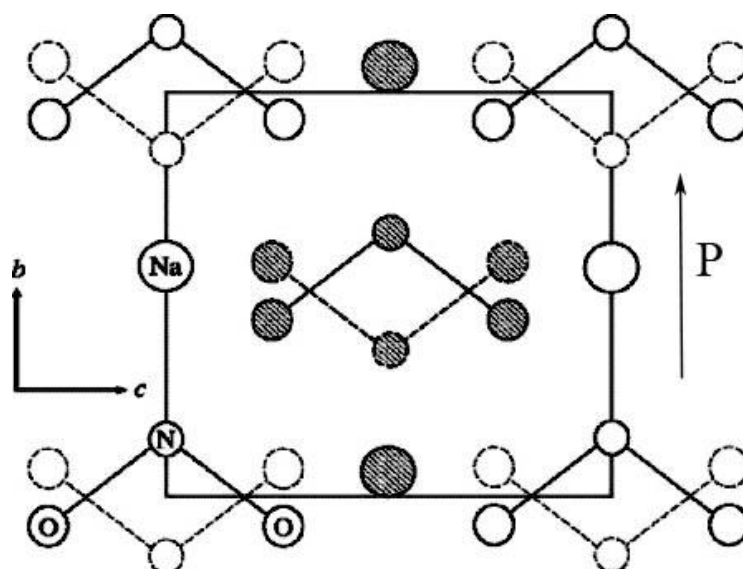


Рис. 4.9. Структура нитрита натрия. При комнатной температуре в основном заселены положения ионов, выделенные сплошными линиями. При высокой температуре обе позиции (как выделенные сплошными, так и пунктирными линиями) заселены равновероятно.

Стрелка на рисунке указывает направление поляризации в сегнетофазе.

На рис. 4.10, а приведена типичная дифрактограмма для рассеяния нейтронов на наноструктурированном нитрите натрия, а на рис 4.10, б –

дифрактограмма для массивного материала при 300 К. Хорошо видно, что для НКМ дифрактограмма состоит из широкого диффузного фона, который вызван рассеянием на аморфном SiO_2 , и резких Брэгговских пиков, положение и интенсивность которых соответствуют орторомбической структуре массивного материала при этой температуре. Анализ диффузного рассеяния позволил оценить расстояния между ближайшими атомами кислорода (O-O) и кремния (Si-O), которые хорошо соответствуют межатомным расстояниям, ожидаемым для аморфного стекла, и практически не зависят от температуры.

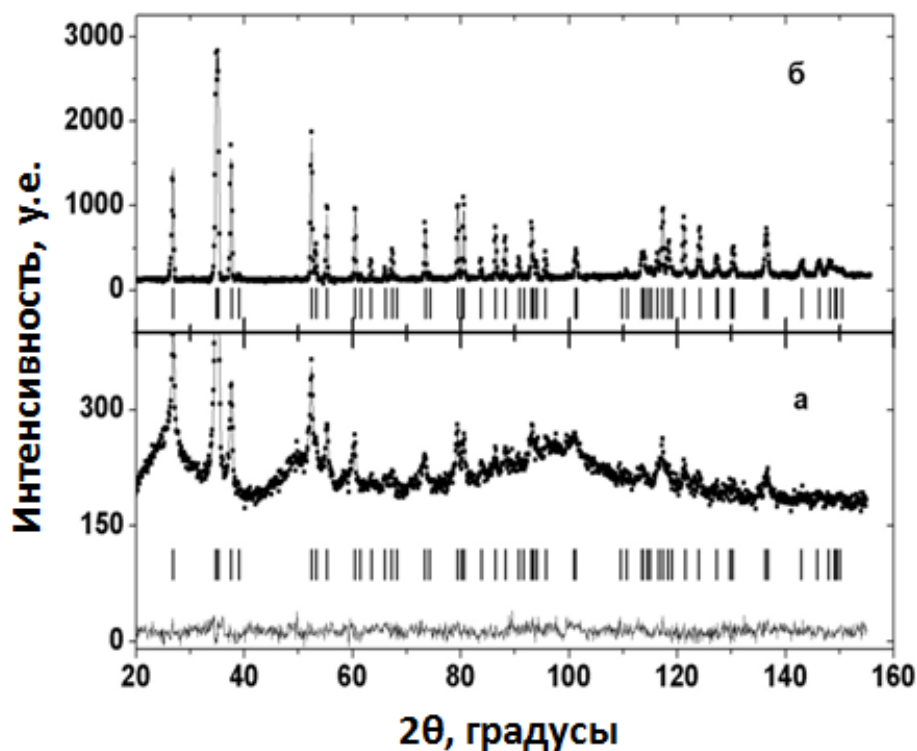


Рис. 4.10. Дифрактограммы, полученные при рассеянии нейтронов с $\lambda = 1.796 \text{ \AA}$ на наноструктурированном (а) и массивном (б) нитрите натрия при комнатной температуре. Вертикальные штрихи внизу обозначают положение дифракционных пиков для массивного материала

Таким образом, можно было сделать вывод о том, что в пористом стекле средний диаметр каналов с ростом температуры не изменяется. Ширина упругих пиков существенно меньше ожидаемой в случае

рассеяния на изолированных 7 нм кластерах, но больше, чем для массивного материала. Причиной уширения пиков могут быть или размерный эффект, или наличие упругих напряжений, которые также могут присутствовать в НКМ. Однако известно, что упомянутые источники уширения дают различную зависимость от угла рассеяния Θ : для явлений, связанных с размерным эффектом, ширина $\sim 1/\cos(\Theta)$, в то время как для упругих микронапряжений ширина $\sim \text{tg}(\Theta)$, поэтому их достаточно надежно можно разделить. Существенного вклада напряжений в ширину Брэгговских пиков обнаружено не было. На рис. 4.11 приведены температурные зависимости размеров когерентного нанокластера для 3 типов пористых стекол с разным средним диаметром пор (3 нм, 7 нм и 20 нм), полученные из обработки дифракционных данных. Для всех трех образцов размер кластера значительно превышает средний диаметр пор и вплоть до 490 К практически не зависит от температуры. Хорошо видно, что при изменении диаметра пор от 3 до 20 нм (т.е. в ~ 7 раз) размер наночастиц увеличивается от 18 до 50 нм (т.е. всего в 3 раза), таким образом, наночастицы NaNO_2 в пористых стеклах с увеличением диаметра пор становятся более компактными. Выше этой температуры интенсивность большинства упругих пиков существенно уменьшается, и надежно определить размер кластера не удастся.

Интенсивность упругих Брэгговских пиков пропорциональна квадрату структурного фактора, для которого в случае нитрита натрия можно написать следующее выражение:

$$F^2 = F_{\text{real}}^2 + \eta^2 F_{\text{im}}^2, \quad (4.5)$$

где F_{real} и F_{im} — действительная и мнимая части структурного фактора, а η — параметр порядка, который в случае нитрита натрия представляет собой разность заселенностей двух кристаллографически эквивалентных позиций для анионных групп NO_2^- .

Среди всех упругих пиков в NaNO_2 можно выделить две группы с существенно различными величинами F_{real} и F_{im} . Значения F_{real}^2 и F_{im}^2 для нескольких упругих пиков приведены в табл. 4.1, из которой

хорошо видно, что для отражений типа (011), (110), (101), (020) $F_{real}^2 \gg F_{im}^2$, и, согласно формуле (4.5), интенсивности этих пиков не зависят от параметра порядка.

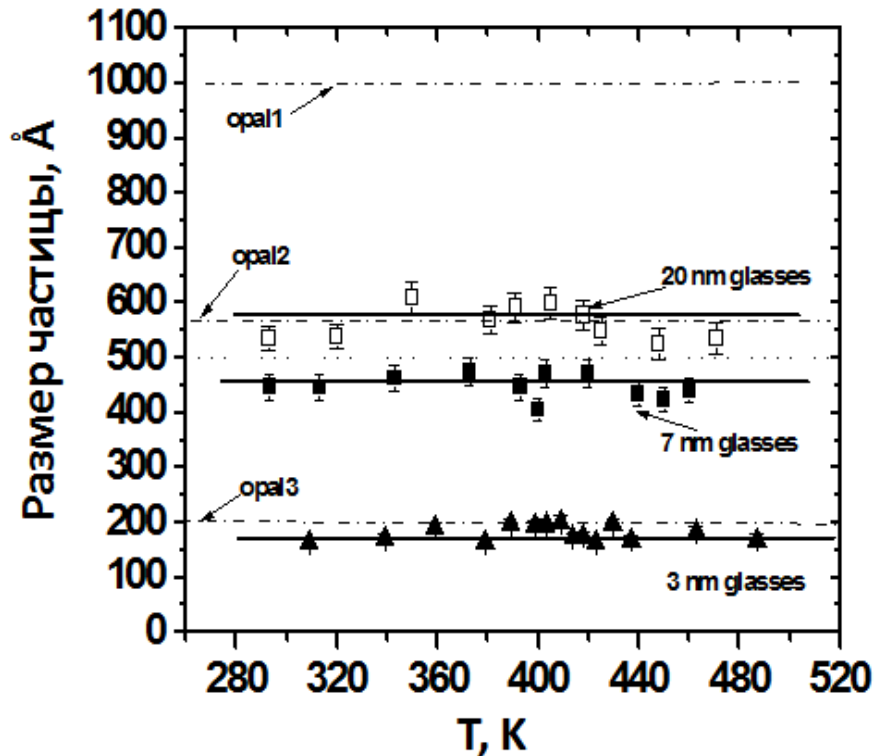


Рис. 4.11. Температурные зависимости размера когерентного нанокластера нитрита натрия в 3 нм (черные треугольники), 7 нм (черные квадраты) и 20 нм (белые квадраты) пористых стеклах. Штрихпунктирные линии Opal1, Opal2 и Opal3 означают величины характерных размеров нанопустот в искусственных опалах. Пунктирная линия на уровне 500 Å – граничный размер нанокластера: при меньших размерах наблюдается смена типа перехода от первого ко второму роду фазового перехода

Т а б л и ц а 4.1

Действительная F_{real} и мнимая F_{im} части структурных факторов для нитрита натрия при комнатной температуре

h k l	<u>011</u>	<u>110</u>	<u>101</u>	<u>020</u>	<u>200</u>	<u>220</u>	<u>004</u>	022	132	123
F_{real}	1.676	2.62	2.87	3.31	2.86	1.94	1.75	0.46	-0.307	0.57
F_{im}	0.18	-0.23	0	0.006	0	0.28	0	2.04	1.72	1.73

Для второго семейства (типа (022), (132), (123) — их положения указаны на рис. 4.11 стрелками) $F_{real}^2 \ll F_{im}^2$, и интенсивности этих пиков пропорциональны η^2 . Таким образом, непосредственно из дифракционных данных можно получить информацию о температурной зависимости η . На рис. 4.12 приведены эти зависимости для всех трех типов стекол и нитрита натрия в хризотилевоом асбесте.

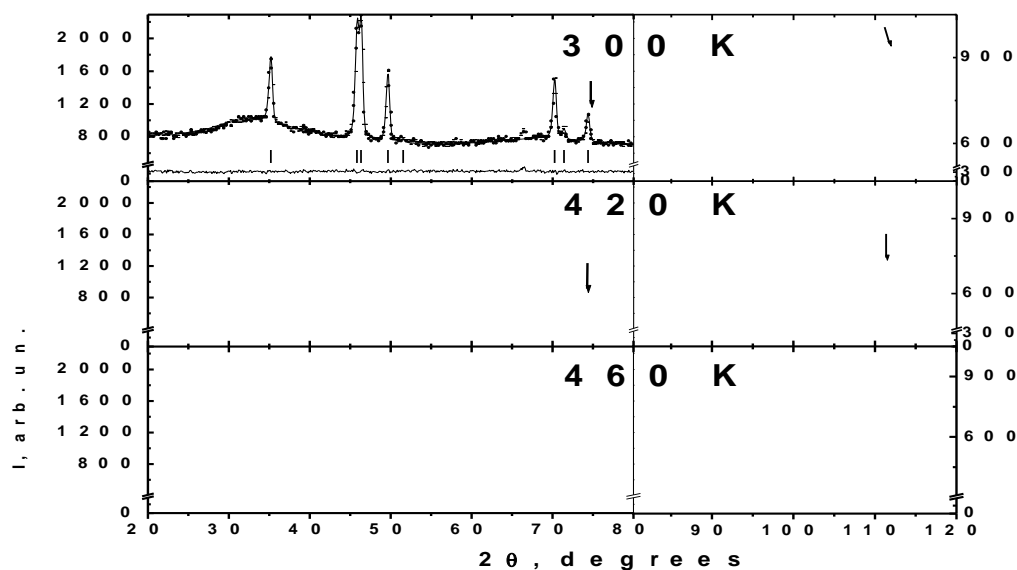


Рис. 4.12. Дифрактограммы упругого рассеяния нейтронов при различных температурах. Стрелками указано положение пиков (022) и (132), интенсивность которых зависит от параметра порядка. Правые части дифрактограмм представлены в увеличенном масштабе для наглядности

Для 3 и 7 нм пористых стекол и асбеста эта зависимость хорошо описывается степенной зависимостью

$$\eta \sim (1 - T / T_C)^\beta, \quad (4.6)$$

характерной для ФП второго рода. Параметры T_C и β приведены в табл. 4.2. Величина параметра β достаточно хорошо совпадает с данными, ожидаемыми для 3D модели Изинга ($0,325 \pm 0,001$), полученными методом компьютерного моделирования. Таким образом,

при уменьшении размера наночастиц температура фазового перехода понижается, а сам переход становится переходом второго рода при размере наночастиц менее 7 нм. Вывод о том, что в 7 нм пористом стекле фазовый переход становится ФП второго рода подтверждается и результатами исследования температурной зависимости теплоемкости для нитрита натрия, которые показали, что для NaNO_2 , введенного в пористое стекло со средним диаметром пор 7 нм, отсутствует скрытая теплота плавления при фазовом переходе. В то же время для стекла с 20 нм диаметром пор, в котором размер кластера около 55 нм, эта зависимость вблизи T_c близка к наблюдаемой для массивного материала и приведенной выше степенной зависимостью с разумными значениями параметров не описывается. Таким образом можно заключить, что при размере когерентного нанокластера с размером менее 55 нм наблюдается изменение рода фазового перехода в наноструктурированном NaNO_2 .

Т а б л и ц а 4.2

Параметры фазового перехода T_c и β

Материал матрицы	β	T_c
Пористое стекло. Средний диаметр пор 3 нм	0.31(4)	418.5(3.5)
Пористое стекло. Средний диаметр пор 7 нм	0.31(4)	423.6(2.1)
Асбест	0.34(6)	413.5(2.5)

Совершенно иная ситуация наблюдается для нитрита натрия в порах искусственного опала. Экспериментальная зависимость параметра порядка $\eta(T)$, полученная при нагреве и охлаждении приведена на рис. 4.13. Легко видеть, что эта зависимость значительно отличается как от ожидаемой для массивного NaNO_2 (в котором наблюдается ФП 1-го рода), так и от ранее наблюдававшихся для нитрита натрия в пористых стеклах с большим диаметром пор (рис. 4.13). Также следует отметить, что присутствует и явно выраженный гистерезис между зависимостями $\eta(T)$ при нагреве и охлаждении, который

составляет 8 ± 2 К. Эта величина хорошо совпадает со значением температурного гистерезиса, полученным при исследовании диэлектрического отклика НКМ на основе опалов [20].

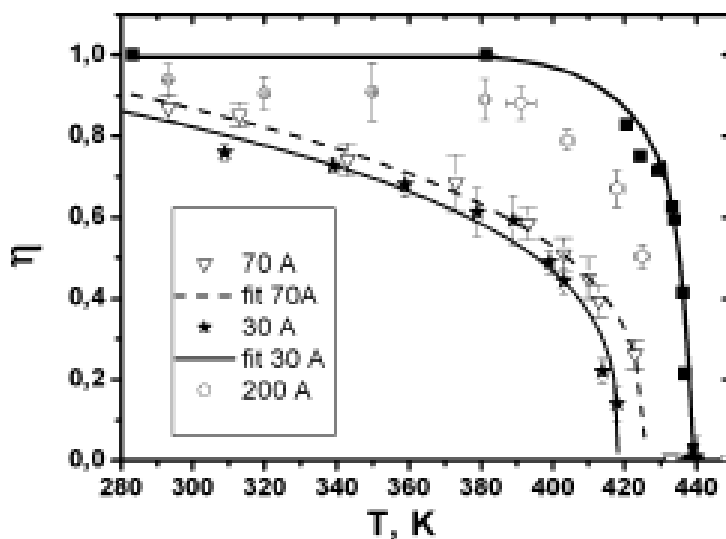


Рис. 4.13. Температурные зависимости параметра порядка для массивного нитрита натрия (черные квадраты) и нитрита натрия, введенного в пористые стекла со средним диаметром пор 30 (звездочки), 70 (белые треугольники) и 200 (белые точки) Å. Линии — результат подгонки степенным законом по формуле (4.6)

Поскольку и пористое стекло и опал состоят из аморфного SiO_2 , то влияние материала матрицы можно исключить. Остаются две другие возможные причины такого необычного поведения параметра порядка: 1 — разная топология пор (регулярная 3D структура пор в опалах и случайная дендритная 3D структура пор в стеклах), — присутствие различных характерных размеров нанополостей в искусственных опалах с принципиально разным поведением параметра порядка.

Если предположить, что при заполнении опалов нитритом натрия все имеющиеся полости заполняются в одинаковой степени, и размер получающихся наночастиц соответствует характерным размерам этих полостей, то, как видно из рис. 4.11, в опале образуются 3 типа частиц внедренного материала: два, соответствующие порам *opal1* и *opal2* с поведением параметра порядка, характерным для ФП первого рода, и

один (*opal3*) — с поведением параметра порядка, характерным для ФП второго рода. Из геометрической структуры опала размер получающихся наночастиц соответствует характерным размерам этих полостей, то, как видно из рис. 4.11, в опале образуются 3 типа частиц внедренного материала: два, соответствующие порам *opal1* и *opal2* с поведением параметра порядка, характерным для ФП первого рода, и один (*opal3*) — с поведением параметра порядка, характерным для ФП второго рода. Из геометрической структуры опала следует, что объем пор типа *opal1* составляет $P_1 = 21,4 \%$ от общего объема образца, типа *opal2* — $P_2 = 4,6 \%$, а типа *opal3* — $P_3 \sim 19 \%$ с учетом того факта, что малые поры исчезают при спекании. Поскольку интенсивность наблюдаемых пиков $I \sim V$, где V — объем внедренного материала, то для общей интенсивности пиков верно следующее соотношение

$$I \sim I_1 \cdot P_1 \cdot V + I_2 \cdot P_2 \cdot V + I_3 \cdot P_3 \cdot V, \quad (4.7)$$

где V — общий объем образца; P_1, P_2, P_3 — доля соответствующего типа пор в общем объеме; I_1, I_2, I_3 — интенсивности рассеяния от соответствующих типов наночастиц.

С другой стороны, для пиков типа (022), (123) и (132) $I \sim V \cdot \eta_{\text{aver}}^2$, где η_{aver} — наблюдаемый в эксперименте средний по всем типам наночастиц параметр порядка.

Принимая во внимание, что для каждого типа наночастиц $I \sim \eta^2(T)$, легко можем получить следующее выражение для η_{aver}^2

$$\eta_{\text{aver}}^2 = \eta_1^2(T) \cdot P_1 + \eta_2^2(T) \cdot P_2 + \eta_3^2(T) \cdot P_3. \quad (4.8)$$

Далее воспользуемся тем фактом, что размеры *opal2* и *opal3* (рис. 4.11) близки к размерам наночастиц, полученным для пористых стекол с диаметром пор 3 и 20 нм, и подставим в (4.8) соответствующие температурные зависимости параметра порядка, а для $\eta_1(T)$ возьмем зависимость $\eta(T)$ для пористых стекол с диаметром 320 нм с соответствующей коррекцией, связанной с отсутствием вклада от поверхностного слоя [21]. Полученная в результате зависимость $\eta(T)$ для опала при нагреве представлена на рис. 4.14 пунктирной кривой, которая хорошо описывает полученные экспериментальные результаты.

Надо обратить внимание на то, что данная модель не содержит подгоночных параметров. Итак, можно утверждать, что для пористых матриц на основе аморфного оксида кремния топология наноканалов не влияет на температурные зависимости параметра порядка, решающее влияние оказывает только характерный размер образующихся наночастиц внедренного материала.

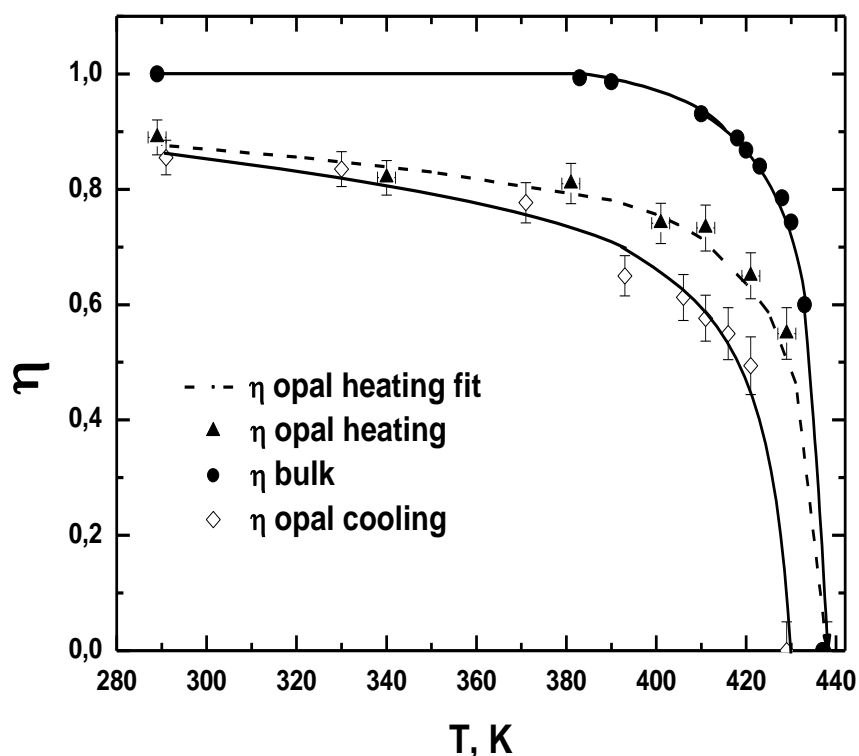


Рис. 4.14. Температурные зависимости параметра порядка для массивного нитрита натрия (черные окружности) и для NaNO_2 в опалах: черные треугольники — нагрев, белые ромбы — охлаждение.

Пунктирная кривая — подгонка в рамках модели, описанной в тексте.

Остальные кривые — результат процедуры сглаживания

Таким образом, показано, что зависимость $\eta(T)$ для опала с нитритом натрия, наблюдаемая при нагреве, хорошо описывается как суперпозиция трех зависимостей, первые две из которых относятся к частицам с размером более критического (в них наблюдается ФП первого рода), а последняя — к кластерам с размером меньше критического (в них ФП второго рода). Тогда наличие температурного

гистерезиса получает вполне логическое объяснение. Что касается присутствия излома в зависимости $\epsilon(T)$ при 520 К, то здесь следует отметить, что для малых наночастиц в стеклах со средним диаметром пор 3 и 7 нм дифракционные пики исчезают выше этой температуры, т. е. нитрит натрия в этих матрицах выше 520 К переходит в жидкую фазу. Итак, выше 520 К в опалах с NaNO_2 мы имеем сосуществование жидкой (в малых нанополостях) и твердой (в больших полостях) фаз. Действительно в НКМ на основе опалов упругие Брэгговские пики наблюдаются и при температурах выше 520 К. Рост диэлектрической проницаемости ϵ в парафазе вызван высокой подвижностью ионов, о механизмах появления которой будет сказано далее. Более резкий рост $\epsilon(T)$ выше 520 К (и вплоть до плавления) вызван появлением жидкой фазы, причем размер соответствующих жидких кластеров благодаря слиянию увеличивается, формируя все более развитую сеть слабых связей, и, в конечном счете, этот процесс приводит к появлению сквозной проводимости.

4.2.2. Высокодейтерированный дигидрофосфат калия KD_2PO_4

Для проверки универсальности наблюдаемых эффектов для сегнетоэлектриков с переходом типа «порядок-беспорядок» в ограниченной геометрии были проведены исследования высокодейтерированного дигидрофосфата калия KD_2PO_4 (DKDP), внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор $7 \pm 0,3$ нм. Исследования проводились в температурном интервале 90 К–308 К, т. е. выше и ниже температуры ФП T_C для массивного материала (223 К). Высокодейтерированный DKDP использовался для того, чтобы избежать большого некогерентного фона от рассеяния на изотопе H^1 при проведении нейтрон-дифракционных исследований. При измерении диэлектрической проницаемости в этом образце наблюдался широкий размытый максимум в окрестности фазового перехода из орторомбической сегнетоэлектрической фазы в тетрагональную параэлектрическую, который наблюдается в массивном высокодейтерированном DKDP. На полученных дифрактограммах

(рис. 4.15) упругие пики сильно уширены из-за размерного эффекта, приводящего к сильному перекрытию наблюдаемых пиков. При этом положения пиков (вертикальные линии на рис. 4.15) не соответствуют ожидаемым положениям для орторомбической ($Fdd2$) и тетрагональной ($I\bar{4}2d$) пространственным группам симметрии, которые характеризуют массивный материал в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах. Наилучшее описание полученных дифрактограмм удалось получить только при предположении, что наноструктурированный DKDP имеет моноклинную структуру с пространственной группой $P2_1$. Из имеющихся дифрактограмм невозможно получить точные позиционные параметры, но можно определить размер наночастиц DKDP в порах, параметры ячейки и угол моноклинности β . Температурные зависимости этих параметров приведены на рис. 4.16.

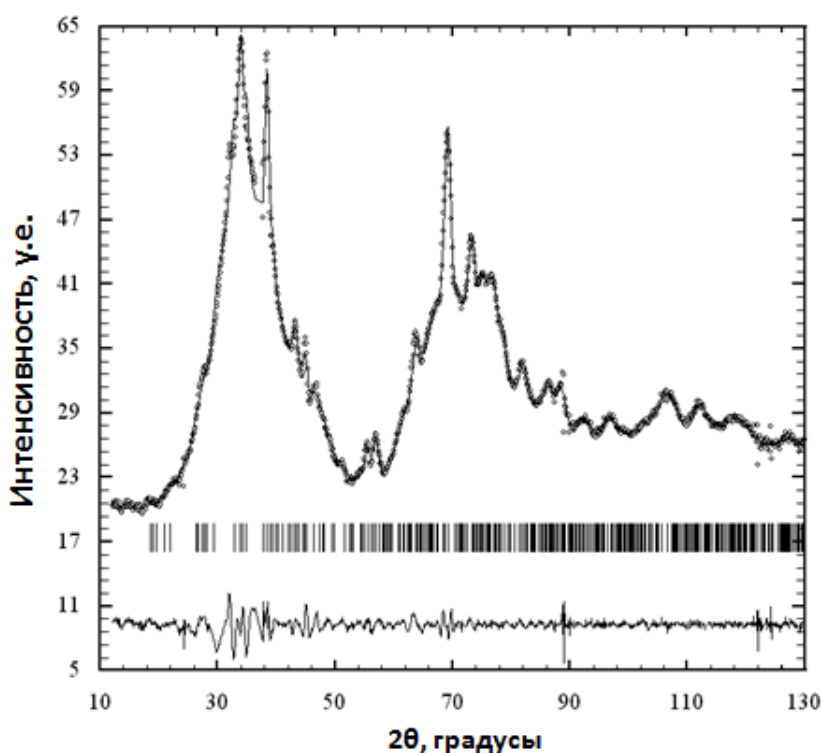


Рис. 4.15. Экспериментальные результаты (белые точки), вычисленный из подгонки данных профиль (черная линия) и невязка (черная линия внизу рисунка) при 300 К. Вертикальные линии указывают положения упругих пиков для пространственной группы $P2_1$

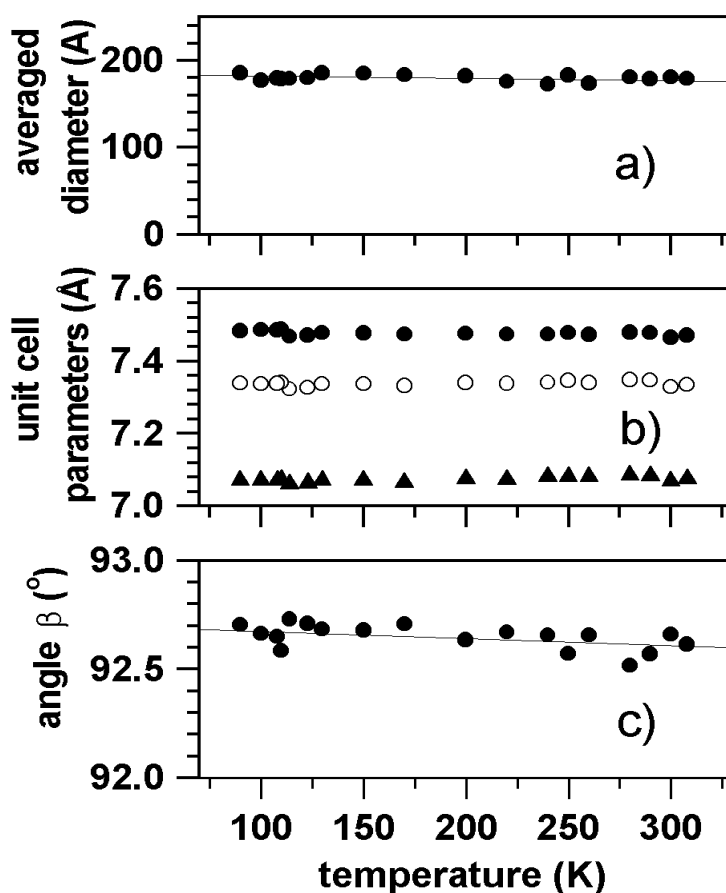


Рис. 4.16. Температурные зависимости (a) среднего размера наночастиц; (b) параметров элементарной ячейки: а (черные точки), b (белые точки) and c (треугольники); (c) угла моноклинности β

Известно, что моноклинная фаза может существовать для высодейтерированного DKDP при комнатной температуре и кристаллизуется только из высодейтерированного ($\approx 98\%$ дейтерия) водного раствора. Данный НКМ был также получен при кристаллизации из водного раствора. При нормальных условиях моноклинная фаза переходит в тетрагональную в течение нескольких дней, в то время как эти образцы были приготовлены задолго до проведения эксперимента и хранились при нормальных условиях, поэтому такая стабильность метастабильной фазы является неожиданной. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и среднего размера наночастиц (рис. 4.16) не демонстрируют

каких-либо аномалий во всем интервале температур, в котором проводились измерения, т. е. в эксперименте не наблюдалось никаких следов сегнетоэлектрического фазового перехода. Появление максимума в зависимости $\varepsilon(T)$ может быть объяснено небольшой примесью «обычной» фазы DKDP (вероятно на поверхности образца). К сожалению, этот малый вклад невозможно выделить при использовании метода порошковой дифракции. Тем не менее, можно сделать определенные выводы:

- DKDP в порах данного стекла образует кластеры дендритного типа с характерным размером 18(0,5) нм, который значительно превышает средний диаметр пор (7 нм) и который не зависит от температуры.

- условия ограниченной геометрии стабилизируют существование фазы, которая метастабильна при нормальных условиях (при атмосферном давлении и на воздухе)

4.2.3. Другие сегнетоэлектрические и диэлектрические наноконпозитные материалы

Нитрат калия KNO_3

В массивном нитрате калия (KNO_3) сегнетоэлектрический фазовый переход при нормальных условиях наблюдается только при охлаждении в узком интервале температур 383–398 К, однако было обнаружено [22], что в тонких пленках сегнетоэлектричество существует даже при комнатной температуре. В работе [23] KNO_3 был введен в пористые стекла со средним диаметром пор 46 (PG46) и 320 (PG320) нм из водного раствора и из расплава. На рис. 4.17 приведены температурные зависимости относительной тепловой деформации для обоих типов стекол. Хорошо видно, что наноструктурирование приводит к небольшому понижению (до 391 К) температуры перехода из высокотемпературной параэлектрической фазы I в сегнетоэлектрическую фазу III, причем такое же смещение наблюдалось и для нитрата калия, введенного из расплава, а величина сдвига (~ 6 К) в сторону более низких температур не зависит от диаметра пор. Что

касается низкотемпературного перехода из сегнетоэлектрической фазы III в низкотемпературную параэлектрическую фазу II, то при уменьшении размера пор наблюдается явная зависимость от среднего диаметра пор: если для PG320 температура этого перехода понижается до ~ 377 К (т. е. по протяженности температурный диапазон существования сегнетофазы для НКМ практически совпадает с характерным для массивного материала), то для PG46 не только понижается температура перехода до ~ 363 К, но и значительно увеличивается температурный диапазон существования сегнетофазы.

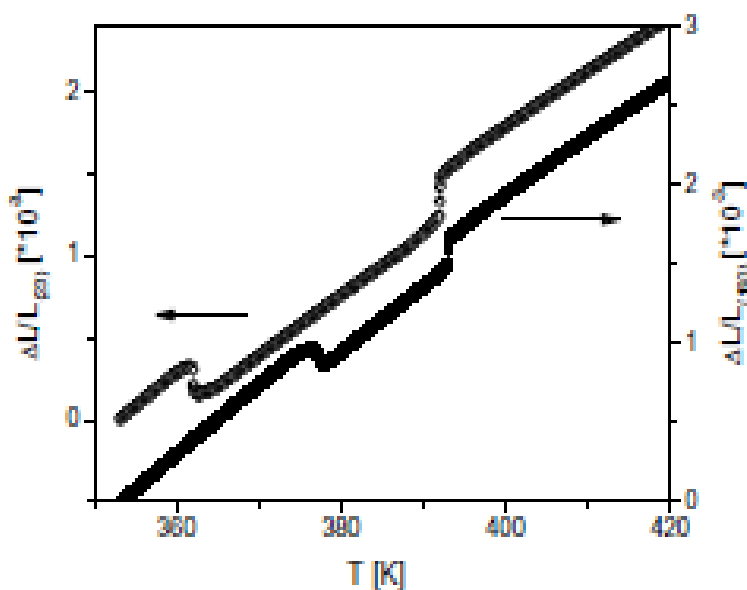


Рис. 4.17. Температурные зависимости относительной тепловой деформации PG46 и PG320 с нитратом калия, введенным из расплава

На рис. 4.18 приведена фазовая диаграмма состояния нитрата калия от обратного диаметра пор. Легко видеть, что температура перехода из фазы I в фазу III практически не зависит от размеров пор, а наблюдаемое понижение можно объяснить влиянием дефектов на интерфейсе «поверхность матрицы – внедренный материал». Что касается второго перехода (фаза III в фазу II), то здесь влияние размерного эффекта очевидно.

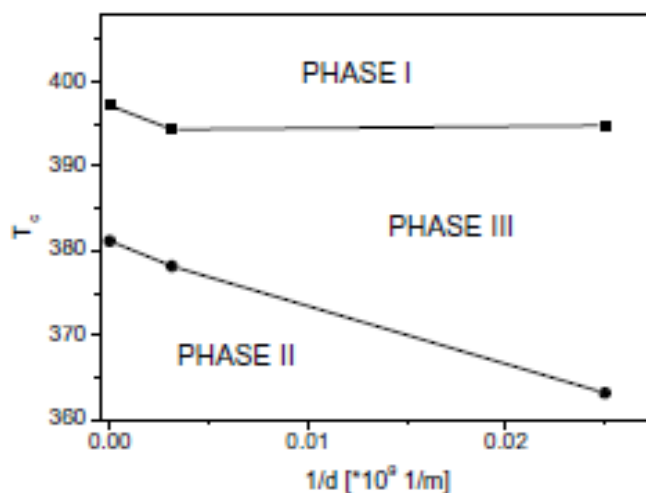


Рис. 4.18. Фазовая диаграмма состояния НКМ с нитратом калия в зависимости от обратного диаметра пор

Проведенные предварительные дифракционные исследования показали, что свойства нитрата калия, внедренного в 7 нм поры, зависят от способа приготовления образцов: так в образцах, приготовленных из расплава, структура нитрата калия соответствует сегнетоэлектрической фазе III при комнатной температуре, в то время как структура образцов, приготовленных из раствора, соответствует низкотемпературной параэлектрической фазе I.

Влияние примесей на фазовые переходы в KNO_3 .

Допирование диэлектриком $NaNO_3$

$NaNO_3$ при комнатной температуре кристаллизуется в ромбоэдрической упорядоченной структуре кальцита и при нагреве переходит в разупорядоченную структуру кальцита. Обычно полагается, что нитрат калия и нитрат натрия образуют непрерывный ряд твердых растворов. Влияние допирования на ФП исследовалось для твердых растворов $K_{1-x}Na_xNO_3$ при $x=0; 0,05$ и $0,1$ в работе [24]. В качестве матриц использовались молекулярные сита МСМ-41 с диаметром каналов 37 и 26 Å. Твердые растворы вводились из водных растворов. Было показано (рис. 4.19), что уменьшение диаметра канала приводит к росту температуры перехода фаза II – фаза I.

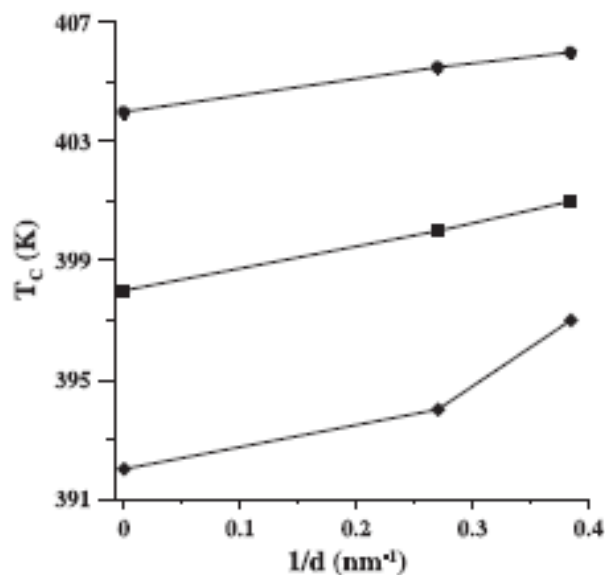


Рис. 4.19. Зависимость температуры T_c фазового перехода фаза I – фаза II от обратного размера пор для твердых растворов $K_{1-x}Na_xNO_3$ при $x=0$ (черные точки), 0.05 (черные квадраты) и 0.1 (черные треугольники)

Увеличение концентрации $NaNO_3$ приводит к понижению T_c как для массивного материала, так и для НКМ. Что касается температурного интервала существования сегнетофазы, то здесь результаты более любопытны: для составов с $x=0$ и 0,05 уменьшение диаметра пор приводит к уширению области существования сегнетофазы, а для состава с $x=0,1$ ситуация полностью противоположная — с уменьшением диаметра пор эта область сужается.

Влияние примесей на фазовые переходы в KNO_3 .

Допирование суперионом $AgNO_3$

Нитрат серебра при комнатной температуре имеет упорядоченную centrosymmetric ромбическую структуру, при 433 К происходит структурный переход в тригональную фазу. Твердые растворы $K_{1-x}Ag_xNO_3$ формируются только при $x>0,65$ в области температур выше структурных фазовых переходов, поэтому при проведении исследований использовались бинарные смеси [25]. В качестве матриц использовались матрицы МСМ-41 с размерами каналов 37 и 26 Å.

Изготавливались объемные кристаллические порошки $K_{1-x}Ag_xNO_3$ с $x=0,05$ и $0,1$, для этого исходные вещества в нужных пропорциях растворялись в воде с последующим тщательным перемешиванием, а далее полученная смесь выпаривалась при температуре 423 К. Введение в матрицы проводилось из раствора.

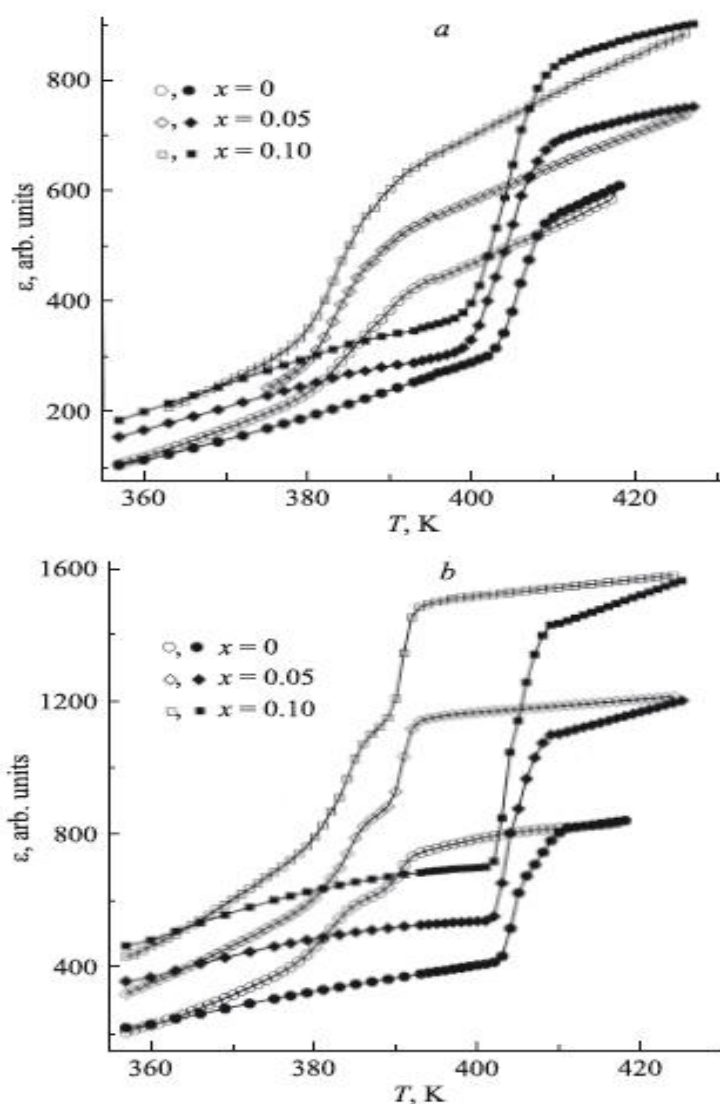


Рис. 4.20. Температурные зависимости ϵ нанокompозитов $K_{1-x}Ag_xNO_3$ в порах МСМ-41 с диаметром пор 37 (а) и 26 (б) на частоте 1 МГц.

Черные символы — нагрев, светлые — охлаждение

На рис. 4.20 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости данных бинарных НКМ при нагреве и охлаждении. Петли гистерезиса для солей в МСМ-41 с диаметром пор

37 Å значительно уширены относительно петель гистерезиса в объемном нитрате калия за счет понижения температуры ФП при охлаждении (рис. 4.20, а). В случае пор диаметром 26 Å фазовые переходы существенно размываются в области низких температур (рис. 4.20, б). Проводимость данных НКМ почти на три порядка превышает проводимость объемной бинарной смеси $K_{1-x}Ag_xNO_3$.

Нитрат натрия $NaNO_3$

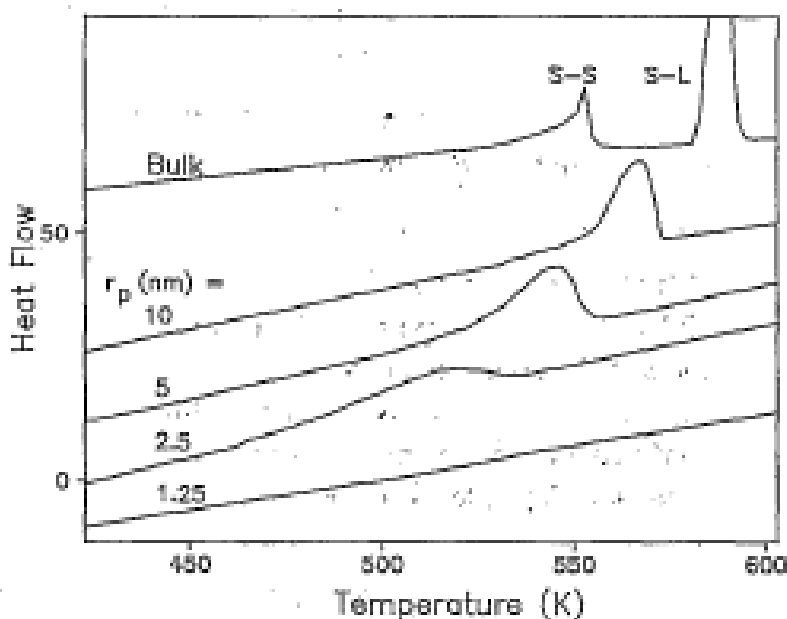


Рис. 4.21. Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии для массивного и наноструктурированного нитрата натрия при нагреве.

Размеры пор приведены на рисунке. Символы S-S и S-L обозначают фазовые переходы «твердое тело — твердое тело» и «твердое тело — жидкость» для массивного материала

Фазовые переходы в массивном и наноструктурированном нитрате натрия исследовались в работе [26] методами дифференциальной сканирующей калориметрии и Рамановского рассеяния. В качестве матриц пористые стекла со средним диаметром пор 2,5, 5,0, 10 и 20 нм. Заполнение матриц проводилось из водного раствора. На рис. 4.21 приведены экспериментальные данные для массивного и

наноструктурированного нитрата натрия. Для массивного материала наблюдается два пика (при 553 К и 580 К), которые соответствуют ориентационному переходу порядок — беспорядок и плавлению, соответственно. При уменьшении размера пор температура плавления резко уменьшается, а особенность, связанная с ориентационным фазовым переходом, в этих НКМ не наблюдается ни при нагреве, ни при охлаждении. Кроме того, для самых малых пор не наблюдается и особенности, связанной с плавлением. Из полученных результатов авторы сделали вывод о том, нитрат натрия в ультрамалых порах образует разупорядоченные агрегаты, что является принципиально интересным и новым результатом.

5. ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ

Тепловое движение атомов — одно из фундаментальных свойств твердого тела, но в настоящее время очень мало информации об атомных колебаниях в системах, в которых физический размер системы сравним с длиной корреляции межатомных взаимодействий. Влияние ограниченной геометрии на атомные колебания может проявляться самым разным способом. Например, из измерений температурной зависимости параметров решетки было установлено, что для внедренных металлов коэффициент теплового расширения (ТЕС) значительно отличается от ТЕС для массивных материалов. Так для Fe и Ni, внедренных в пористые стекла, полученные значения ТЕС ($1(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $8(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) существенно отличаются от значений для массивных материалов $11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В ряде случаев обнаружены эффекты, связанные с взаимодействием со стенками матрицы.

5.1. МАГНЕТИКИ

В ряде случаев обнаружены эффекты, связанные со взаимодействием наночастиц со стенками матрицы. Исследования магемита в пористом стекле показали [14], что с понижением температуры внутренние напряжения, вычисленные из ширины дифракционной линии, уменьшаются (рис. 5.1, б). Матрица из аморфного кварца имеет очень малый ТЕС (порядка $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) уже при комнатной температуре, тогда как для наноструктурированного магемита ТЕС $\sim 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при этой же температуре. Поскольку оксид сжимается быстрее, то с понижением температуры внутренние напряжения из-за взаимодействия со стенками исчезают. С этим связано необычное поведение фактора Дебая–Уоллера, который пропорционален среднему квадрату амплитуды тепловых колебаний (рис. 5.1, в): вместо ожидаемого «замерзания» тепловых колебаний при

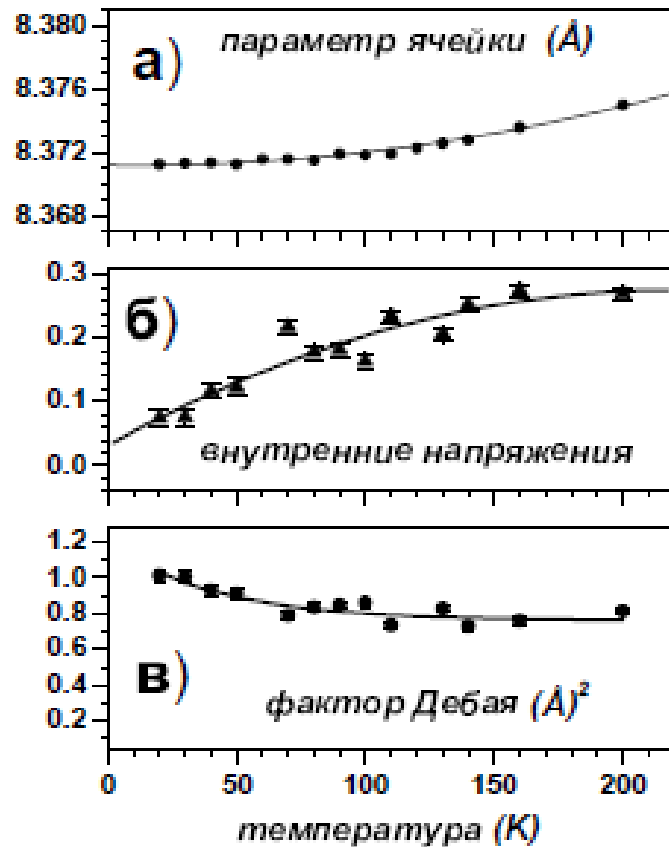


Рис. 5.1. (а) — Температурная зависимость параметра ячейки для магемита в ограниченной геометрии; (б) — температурная зависимость внутренних напряжений; (в) — температурная зависимость параметра Дебая–Уоллера

понижении температуры их амплитуда увеличивается. Следует отметить, что общее увеличение фактора Дебая–Уоллера в «ограниченной геометрии» наблюдалось для оксидов MnO и CoO, синтезированных в пористом стекле (рис. 5.2). Такое сильное увеличение этого фактора отражает, прежде всего, присутствие большого числа дефектов, что характерно для наноструктурированных соединений, и что, в свою очередь, приводит к большой статической составляющей фактора Дебая–Уоллера.

Нужно отметить несомненную связь внутренних напряжений с появлением нового структурного фазового перехода в MnO внутри каналов матрицы МСМ-41.

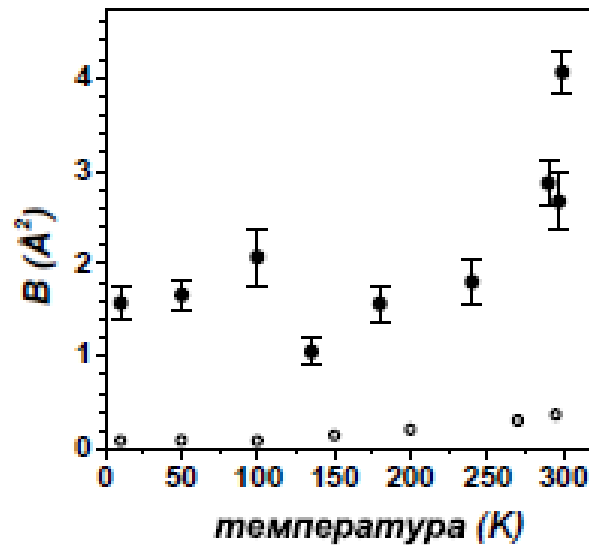


Рис. 5.2. Температурная зависимость параметров Дебая–Уоллера для CoO в 7 нм пористом стекле (черные точки) и в массивном материале (белые точки)

5.2. СВИНЕЦ В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

В дифракции интенсивность Брэгговских рефлексов с увеличением переданного импульса уменьшается вследствие тепловых колебаний атомов, что описывается температурным фактором $T_k(\mathbf{Q})$, который в приближении независимых нормальных мод записывается в виде:

$$T_k(\mathbf{Q}) = \exp(-\frac{1}{2}((\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_k)^2)), \quad (5.1)$$

где \mathbf{Q} — вектор рассеяния, а \mathbf{u}_k — смещение k -го атома.

Общепринято описывать атомные смещения в терминах анизотропных температурных параметров β_{ij} , которые являются варьируемыми параметрами и связаны со среднеквадратичной амплитудой соответствующим унитарным преобразованием. Структурные исследования показали, что наночастицы свинца в пористом 7 нм стекле имеют анизотропную вытянутую форму вдоль оси [111] с размерами $96(3)\text{Å}$ поперек пор и $142(3)\text{Å}$ вдоль пор, поэтому естественно искать соответствующую анизотропию среднеквадратичного отклонения, учитывая недиагональные члены: β_{12}

$= \beta_{13} = \beta_{23}$ в дополнение к диагональным членам ($\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}$) в тензоре тепловых факторов. Условия равенства недиагональных элементов соответствует ромбической симметрии с осью анизотропии вдоль направления $[111]$. Среднеквадратичные отклонения вдоль и перпендикулярно направлению $[111]$, рассчитанные из величин элементов тензора, определенных из профильного анализа дифрактограмм, приведены на рис. 5.3, а. Видно, что атомные колебания, перпендикулярные к осям пор, слабо изменяются при высоких температурах в отличие от колебаний вдоль осей пор. Такое поведение можно объяснить тем, что стенки пор ограничивают (модифицируют) атомное движение, тогда как вдоль оси пор атомы колеблются более свободно.

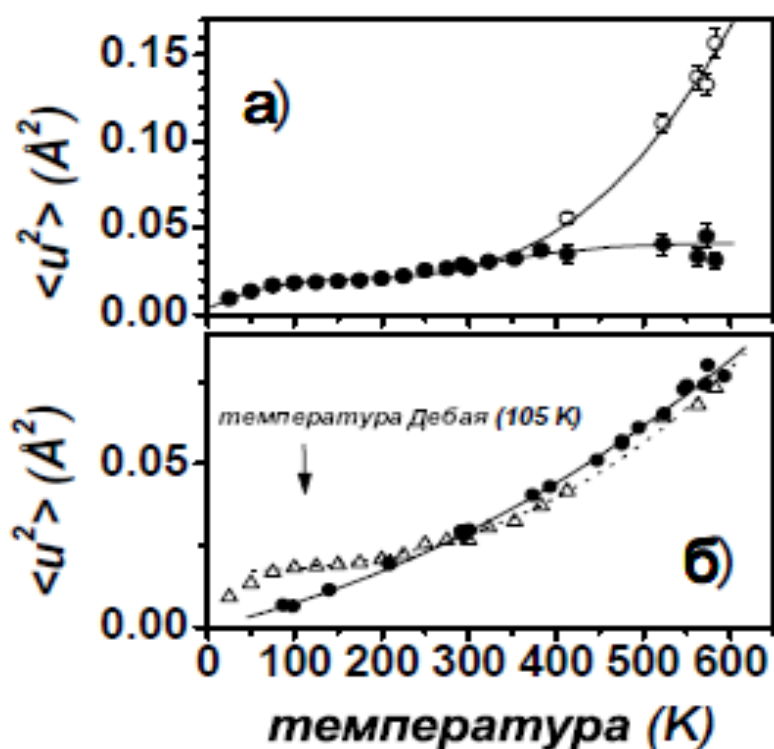


Рис. 5.3. (а) — анизотропные среднеквадратичные отклонения как функции температуры вдоль (белые точки) и перпендикулярно (черные точки) направлению $[111]$; (б) — изотропные среднеквадратичные отклонения для НКМ со свинцом (белые треугольники) и массивного свинца (черные точки)

На рис. 5.3б показаны изотропное среднеквадратичное отклонение для свинца в ограниченной геометрии и в массивном образце свинца. Ясно видно anomальное поведение среднеквадратичного отклонения в наноструктурированном образце около температуры Дебая ~ 105 К. Подобная аномалия также наблюдается в температурной зависимости параметра кристаллической решетки (рис. 5.4).

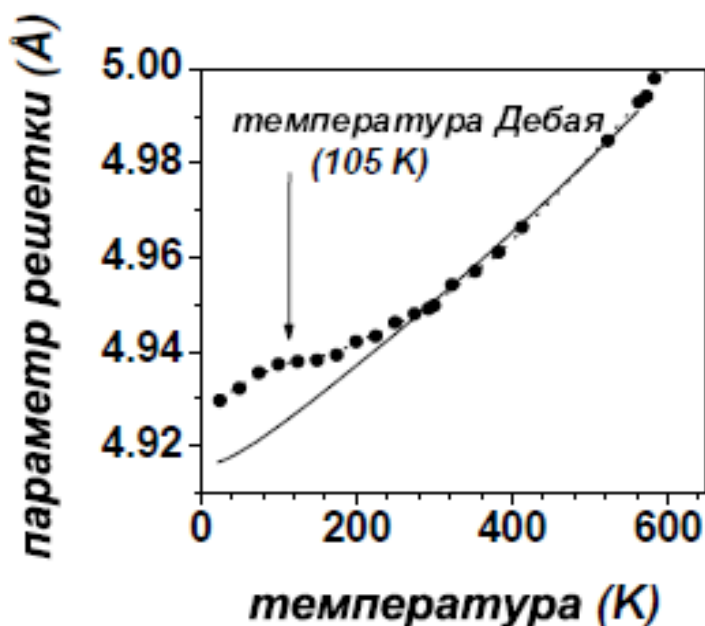


Рис. 5.4. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки наноструктурированного (черные точки) и массивного свинца (сплошная линия)

Распределение межатомного потенциала в наноструктурированных объектах и в массивных образцах резко отличаются, что приводит к различиям в атомном движении, поэтому ни модель одночастичного потенциала [27], ни численные расчеты на основе потенциала Ленарда-Джонса [28] не применимы в случае ограниченной геометрии. Чтобы описать среднеквадратичное отклонение $\langle u^2 \rangle$ использовалось простое степенное разложение. Среднеквадратичное отклонение для кубических кристаллов можно записать следующим образом [29]:

$$\langle u^2 \rangle_{\text{bulk}} = A \cdot T + \alpha_2 \cdot T^2 + \alpha_3 \cdot T^3, \quad (5.2)$$

где A — константа, равная $3 \cdot \hbar / (m \cdot k_B \cdot \Theta_D)$, α_2 и α_3 — изотропные ангармонические вклады из-за кубических и биквадратных членов в межатомном потенциале, m — масса атома, k_B — постоянная Больцмана, Θ_D — температура Дебая.

Полученная подгонка представлена на рис. 5.4 штрихованной линией, причем линейный по температуре член оказался близким к нулю. Линейный член в уравнении (5.2) соответствует хорошо известному эффекту «смягчения» частот нормальных колебаний из-за теплового расширения — эффект Грюнайзена. При тепловом расширении среднее расстояние между атомами увеличивается, при этом силы межатомного взаимодействия уменьшаются, что и ведет к «смягчению» частот нормальных мод. Чтобы выделить этот эффект, среднеквадратичное смещение в квазигармоническом приближении можно записать

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_0 \cdot (1 + T \cdot (2 \cdot \gamma_G \cdot \chi - \alpha(T))), \quad (5.3)$$

где $\langle u^2 \rangle_0$ — изотропное среднеквадратичное смещение атомов, χ — объемный коэффициент расширения, γ_G — константа Грюнайзена и $\alpha(T)$ — истинный ангармонический член. Так как линейный член отсутствует, то константа Грюнайзена γ_G должна быть пренебрежимо малой. Это означает, что «смягчение» колебаний из-за теплового расширения в ограниченной геометрии незначительно, в отличие от массивного свинца. Более того, малость γ_G означает, что в спектре должны присутствовать, в основном, высокочастотные колебания, что в целом согласуется с данными по динамике решетки наноструктурированного свинца, изложенными в разделе 3.

5.3. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ СЕЛЕН

Были проведены нейтрон-дифракционные исследования селена, введенного в поры 7 нм стекла [30]. Типичная дифрактограмма селена, введенного в пористое стекло со средним диаметром пор 7 нм, приведена на рис. 5.5. Внутренние напряжения в данном НКМ были обнаружены только ниже 100 К. Выше этой температуры уширение

дифракционных пиков обусловлено только размерным эффектом. Из этого уширения был определен средний размер частиц — 183(6) Å. Начиная с $T \sim 400$ К, размер частиц резко увеличивался, демонстрируя начало процесса плавления. Параметры гексагональной элементарной ячейки наноструктурированного селена при комнатной температуре ($a=4,3729(3)$ Å и $c=4,9557(4)$ Å) немного отличаются от параметров массивного материала ($a=4,3662$ Å и $c=4,9536$ Å). Из-за сильно анизотропной формы самой элементарной ячейки можно ожидать и анизотропную форму наночастиц. Известно, что в случае наноструктурированного Se, полученного при кристаллизации аморфного селена, частицы имеют анизотропную форму [31].

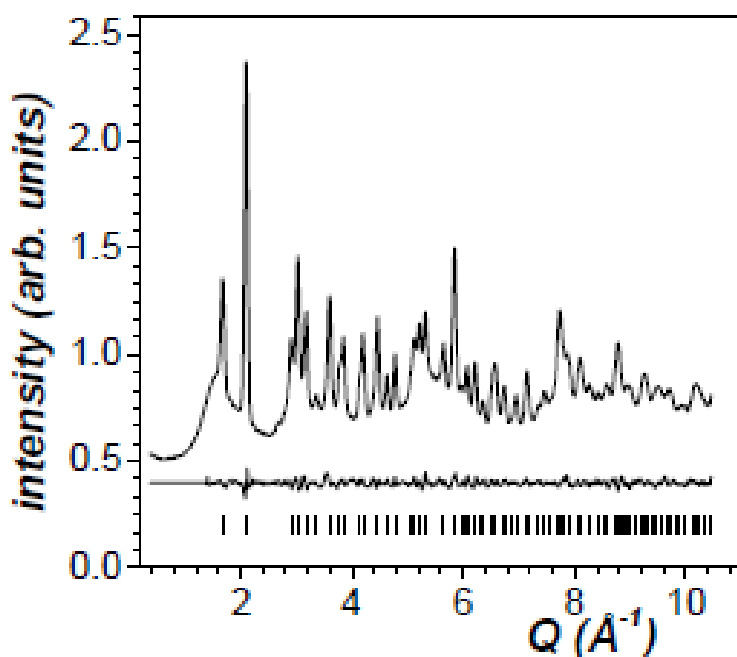


Рис. 5.5. Нейтронограмма Se в пористом стекле при 300 К. Внизу — невязка «эксперимент-расчет». Вертикальные штрихи соответствуют положению упругих рефлексов

Из температурной зависимости интенсивности упругих пиков были определены анизотропные тепловые параметры β_{ij} и соответствующие величины квадратного корня из среднеквадратичного отклонения (root mean square — RMS), которые характеризуют усредненную амплитуду атомных колебаний. На рис. 5.6 показаны

температурные зависимости изотропной и анизотропной частей RMS для массивного и наноструктурированного селена. Наблюдаемая температурная зависимость изотропной части усредненной амплитуды для массивного образца указывает на большой статический вклад при $T=0$.

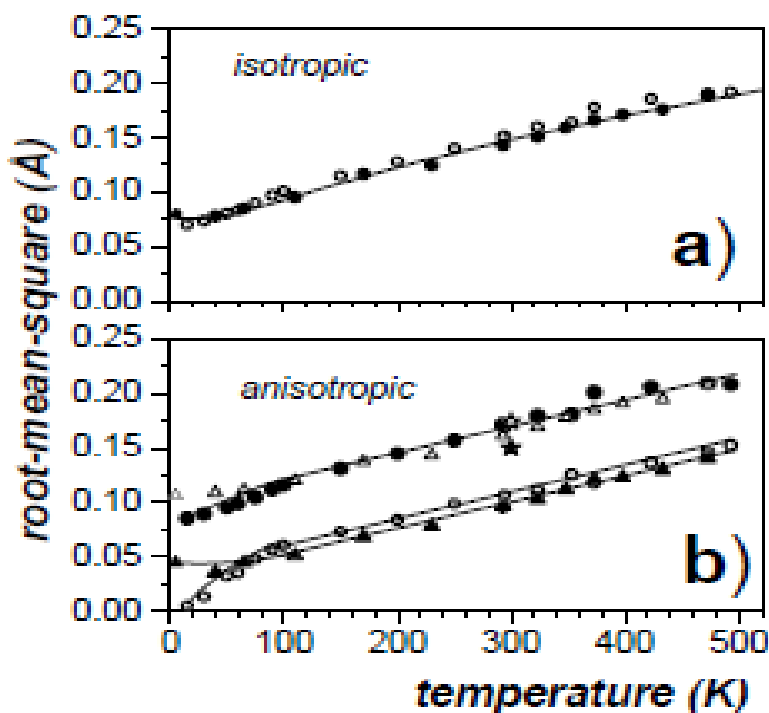


Рис. 5.6. Температурные зависимости: (а) изотропная усредненная амплитуда RMS для наноструктурированного (светлые точки) и массивного (черные точки) селена; (б) анизотропные RMS: в базисной плоскости для наноструктурированного селена (черные точки) и массивного образца (светлые треугольники); вдоль оси с для наноструктурированного Se (светлые точки) и массивного образца (черные треугольники). Светлыми и темными звездами показаны RMS для монокристаллического селена

Обычно такой вклад объясняется «пиннингом» (закреплением) кристаллических дефектов. Из рис. 5.6, а видно, что статический вклад для массивного и наноструктурированного образцов близки. Так как наночастицы несомненно являются более дефектным объектом, чем массив, то большой статический вклад следует считать внутренним

свойством селена.

Анизотропия атомного движения — явление присущее самому селену, которое отражает высокую анизотропию кристаллической структуры тригонального селена, состоящего из слабо связанных, жестких спиральных цепочек вдоль оси c (рис. 5.7).

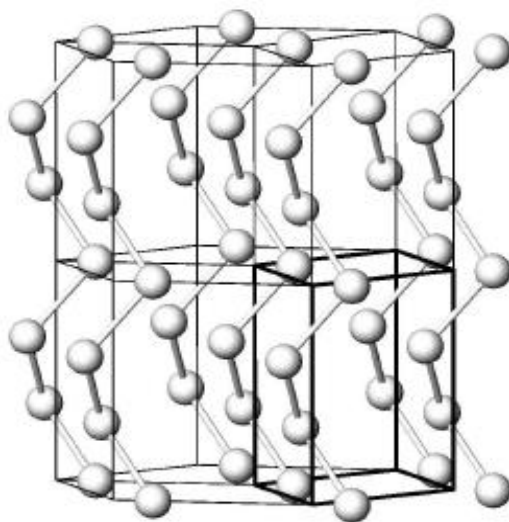


Рис. 5.7. Гексагональная кристаллическая структура Se.

Элементарная ячейка выделена жирной линией. Гексагональная ось (ось c) направлена вертикально

Взаимодействие между атомами селена в спиральной цепочке вдоль гексагональной оси намного сильнее, чем взаимодействие между цепочками, поэтому усредненная амплитуда в базисной плоскости, соответствующая взаимодействию между цепочками больше, чем в перпендикулярном направлении. Из рис. 5.6 видно, что при температуре выше 100 К амплитуды колебаний атомов селена в ограниченной геометрии систематически несколько больше, чем в обычном образце, но при низких температурах наблюдаются существенные отличия в движении атомов. В условиях ограниченной геометрии наблюдается неожиданно резкое уменьшение амплитуды колебаний — «замораживание» атомного движения вдоль цепочек, в то время как в перпендикулярной плоскости (движение цепочек) атомное движение сохраняется (рис. 5.6, b).

Кроме того, оказалось, что резкое уменьшение амплитуды колебаний сопровождается появлением внутренних напряжений и увеличением среднего размера кристаллизованных частиц (рис. 5.8).

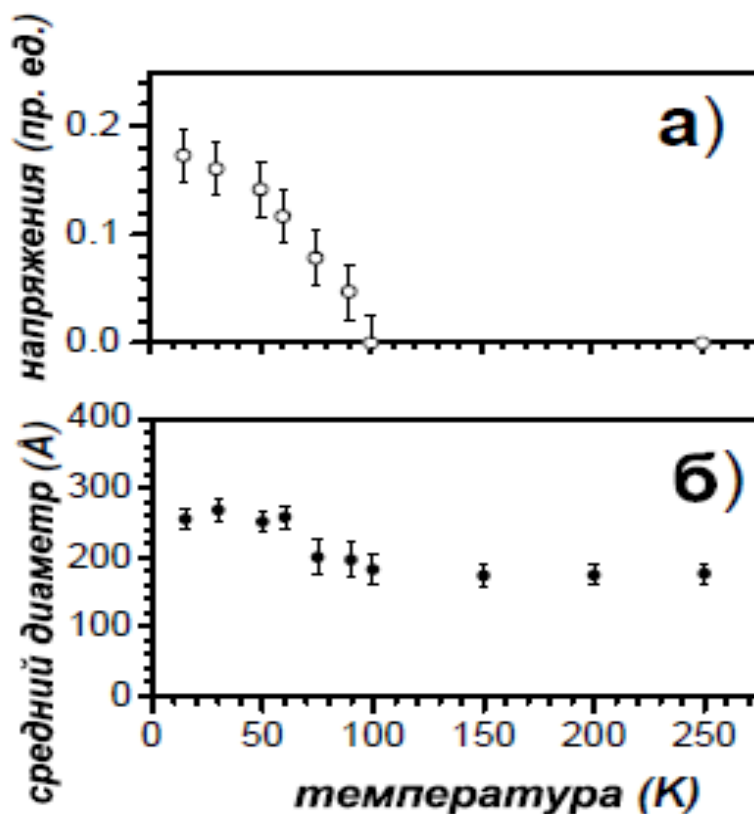


Рис. 5.8. Температурные зависимости: (а) — внутренних напряжений в НКМ с селеном; (б) — среднего размера наночастиц

Известно, что тепловое расширение матрицы из пористого стекла незначительно по сравнению с тепловым расширением внедренного селена. Кроме того, Se в пористом стекле кристаллизуется в смежных порах в форме агломератов, занимающих несколько соседних пор. Поэтому при деформации наночастиц, «запертых» в порах матрицы, возникают внутренние напряжения. Очевидно, что из-за «блокирования» внедренного селена самой матрицей, взаимодействие с поверхностью стенки ведет к значительному изменению атомного движения. Таким образом, наблюдаемое «замораживание» тепловых колебаний в ограниченной геометрии следует приписать этому специфическому эффекту. Имеющаяся в данном случае «блокировка»

наночастиц в порах из-за существенной разницы в тепловом расширении, по-видимому, является общим явлением в условиях ограниченной геометрии, которое приводит к значительной модификации атомных колебаний.

5.4. АТОМНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ НИТРИТЕ НАТРИЯ

В работах [32,33] были проведены нейтрон-дифракционные исследования температурной эволюции структуры сегнетоэлектрика NaNO_2 , введенного в пористые матрицы со средним диаметром пор 3, 7 и 20 нм. Из результатов профильного анализа были определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки (рис. 5.9) и амплитуд тепловых колебаний ионов наноструктурированного нитрита натрия.

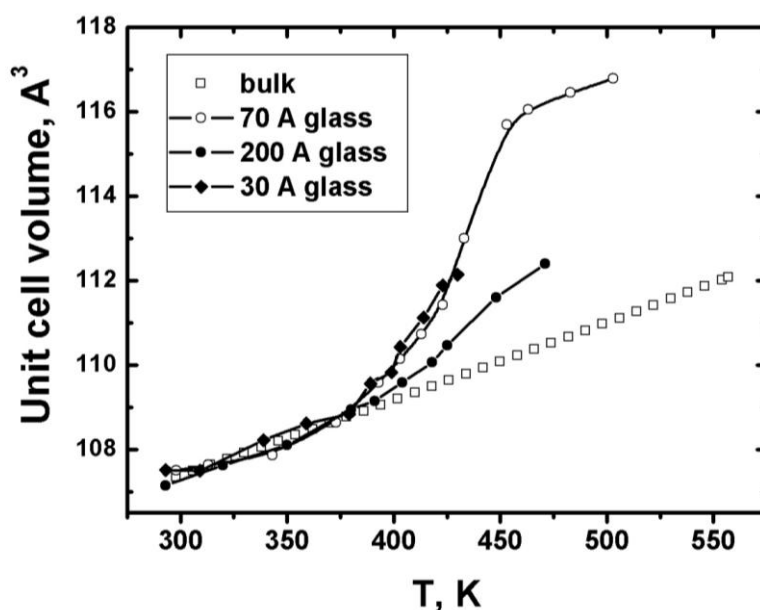


Рис. 5.9. Температурные зависимости объема элементарной ячейки для нитрита натрия, введенного в пористые стекла с диаметром пор 3, 7 и 20 нм

Из рис. 5.9 хорошо видно, что объем элементарной ячейки при температуре ~380 К (температура ФП в массивном материале 437 К) начинает резко возрастать и при высоких температурах более, чем на 6 % превышает соответствующие величины для массивного материала. С

увеличением диаметра пор (и размера наночастиц, соответственно) увеличение объема ячейки становится меньше. Здесь следует отметить, что этот рост сопровождается и резким возрастанием амплитуд тепловых колебаний ионов в наноструктурированном нитрите натрия (рис. 5.10). При этом амплитуда колебаний становится сравнимой с соответствующими межзатомными расстояниями.

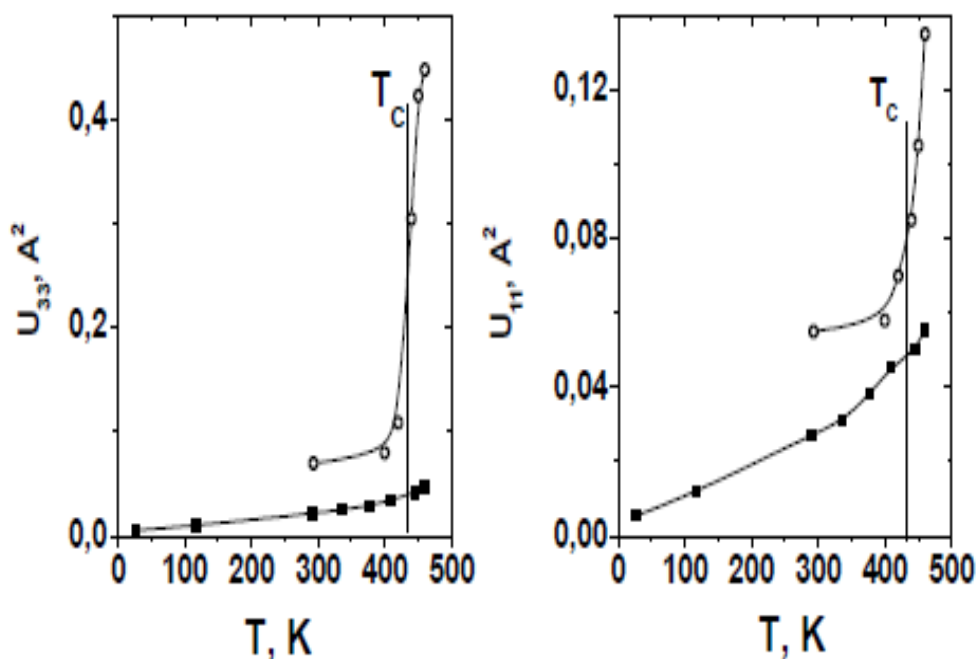


Рис. 5.10. Температурные зависимости квадратов смещений ионов натрия для наноструктурированного (светлые точки) и массивного (темные точки) нитрита натрия вдоль оси с (слева) и вдоль оси а (справа)

Так, для ионов кислорода среднеквадратичные амплитуды тепловых (RMS) колебаний вдоль осей а и b порядка 1 \AA , т. е. примерно 25 % от соответствующего расстояния между соседними ионами кислорода из соседних групп NO_2 ($3,68 \text{ \AA}$ и $3,34 \text{ \AA}$, соответственно). Легко видеть, что эти величины значительно превосходят критерий Линдемманна для плавления. Согласно этому эмпирическому критерию плавление начинается, когда амплитуды тепловых колебаний становятся порядка 10% межзатомных расстояний. Температуры, при которых наблюдается резкий рост RMS, соответствуют температурам

сегнетоэлектрического ФП в наноструктурированном нитрите натрия, т. е. ниже температуры ФП для массивного материала. Из результатов профильного анализа были построены эллипсоиды тепловых колебаний всех ионов для массивного и наноструктурированного нитрита натрия, приведенные на рис. 5.11 (в сегнетофазе) и на рис. 5.12 (в параэлектрической фазе выше T_C); температуры указаны на рисунках. В сегнетоэлектрической фазе в массивном материале (рис. 5.11, слева) форма этих эллипсоидов близка к сфере, т. е. колебания практически изотропны. Для НКМ (рис. 5.11, справа) наблюдается небольшая анизотропия, но в целом форма эллипсоидов и величина тепловых смещений для НКМ, по сравнению с массивным материалом, изменяется слабо. Ситуация резко изменяется для наноструктурированного материала выше T_C (рис. 5.12, справа). Натрий образует практически плоские диски, перпендикулярные оси b , смещения кислорода сильно вытянуты в направлении осей a и c , а смещения азота формируют вытянутые эллипсоиды с наибольшей осью вдоль направления c . Надо отметить, что на рисунке для НКМ выше T_C главные оси эллипсоидов 50% вероятности искусственно уменьшены примерно в 2,5 раза, поскольку амплитуды колебаний становятся большими, и возникает значительное перекрытие соседних эллипсоидов, особенно для NO_2 -групп. Таким образом, можно говорить о существенном смягчении решетки выше T_C и о формировании в этой области специфического объемного (а не поверхностного) состояния предплавления [35], поскольку, несмотря на такое очевидное смягчение решетки, в этой температурной области и вплоть до 520 К наблюдается достаточно отчетливая дифракционная картина, соответствующая рассеянию от плоскостей с большим межплоскостным расстоянием (малые $h k l$), в то время как дифракционные пики, соответствующие рассеянию от плоскостей с малым межплоскостным расстоянием (большие $h k l$) непропорционально резко уменьшаются при нагреве от 420 до 523 К. Выше 523 К упругие пики, соответствующие рассеянию на нитрите натрия, исчезают.

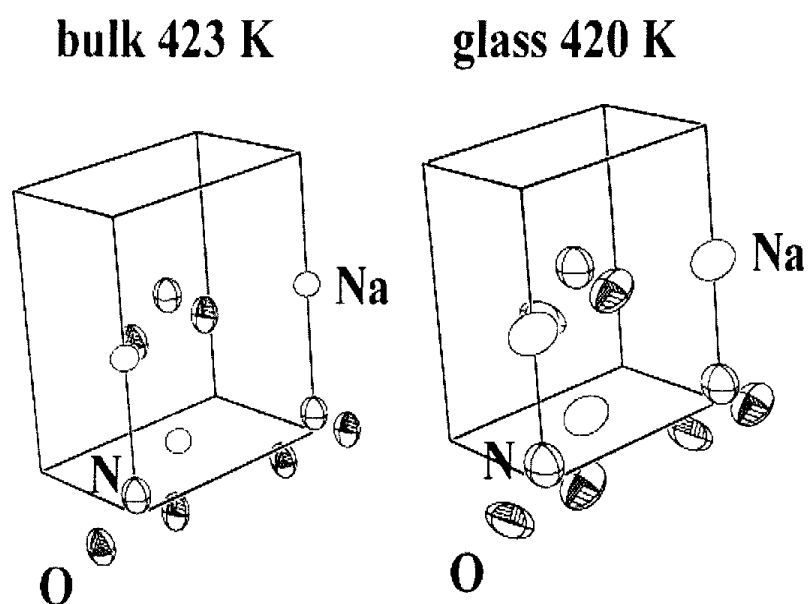


Рис. 5.11. Эллипсоиды тепловых колебаний для массивного (слева) и наноструктурированного (справа) нитрита натрия ниже T_C в сегнетоэлектрической фазе

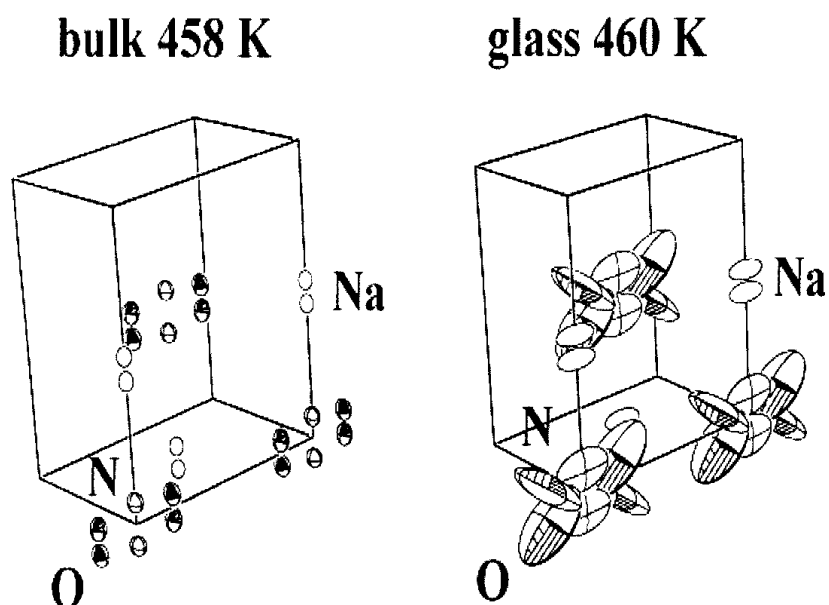


Рис. 5.12. Эллипсоиды тепловых колебаний для массивного (слева) и наноструктурированного (справа) нитрита натрия выше T_C в параэлектрической фазе

Обнаруженное в дифракционных исследованиях смягчение решетки подтверждается и результатами изучения температурной

зависимости времени спин-решеточной релаксации натрия, проведенными методом ЯМР на ядре ^{23}Na в диапазоне температур от 300 до 480 К [34], причем при 480 К время спин-решеточной релаксации становится практически равным времени спин-спиновой релаксации.

Таким образом, видно, что параэлектрическая фаза характеризуется значительным увеличением подвижности ионов нитрита натрия. Согласно современным представлениям о происхождении и механизмах возникновения суперионной проводимости необходимо выполнение следующих условий [35]:

- ковалентные связи в кристалле должны быть слабыми,
- число энергетически эквивалентных кристаллографических положений должно быть больше числа ионов,
- энергетические барьеры между соседними положениями должны быть малы (по сравнению с kT),
- необходимо наличие когерентной сети каналов для движения ионов.

Легко видеть, что эти условия могут выполняться для ионов натрия в наноструктурированном NaNO_2 , и можно ожидать появления значительной ионной проводимости в данном НКМ. Результаты измерения проводимости в подобном образце на постоянном токе показывают, что даже при комнатной температуре проводимость НКМ значительно выше, чем в массивном материале. Начиная с 380 К, где начинается рост объема элементарной ячейки, проводимость возрастает почти на порядок, достаточно хорошо следуя линейной зависимости, типичной в данных координатах для термоактивационного процесса. Результаты температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации для ^{23}Na [34] позволяют связать этот рост с увеличением подвижности ионов натрия. Выше 520 К, где дифракционная картина исчезает, и вплоть до температуры плавления массивного материала наблюдается дальнейший рост проводимости, который, по-видимому, соответствует формированию единого кластера из расплавленного нитрита натрия в пористом стекле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии рассмотрены свойства, методы получения и исследования, области возможного применения, особенности кристаллической структуры, фазовых переходов и атомных колебаний, наблюдаемых в нанокompозитных материалах на основе искусственных и природных пористых матриц с различными диаметрами и топологией нанопор. Подробно проанализированы физические механизмы, определяющие основные макроскопические и микроскопические характеристики подобных материалов. Рассмотрены основные причины, стимулирующие интерес к созданию и исследованию нанокompозитов на основе пористых матриц, проведено сравнение такого рода нанокompозитов с другими наноструктурированными системами и выявлены преимущества и недостатки данного рода материалов.

В пособии анализируются основные характеристики пористых матриц, вводится понятие пористости. Большое внимание уделяется рассмотрению современных методов исследования пористых сред, в том числе методам неразрушающего исследования таким, как малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и тепловых нейтронов, упругое и неупругое рассеяние нейтронов, рентгеновского и синхротронного излучения. Рассматривается фрактальный подход к описанию пористых сред. Показано, что все пористые матрицы могут быть разделены на матрицы со случайной и регулярной системами пор. К первой группе относятся пористые стекла различных типов, аэрогели, ксерогели. Цеолиты, каналные мезопористые матрицы, искусственные опалы и хризотилловые асбесты являются представителями регулярных систем. Приводятся основные параметры практически применяемых пористых матриц.

В учебном пособии подробно описаны основные методы введения материалов в поры, рассматривается проблема смачивания, анализируется величина механической энергии, расходуемой при введении несмачивающих жидкостей в поры. Показаны возможности

применения химических и электрохимических методов введения вещества в пористые матрицы. Приведены примеры нанокompозитных материалов различного типа.

Основное внимание в методическом пособии уделено описанию свойств различных нанокompозитных материалов и влиянию диспергирования и условий ограниченной геометрии на процессы, происходящие во введенных в поры материалах (размерный эффект). Рассматривается плавление и затвердевание материалов в порах, зависимость температуры плавления от размера пор и материала матрицы (угла смачивания). Подробно анализируются оптические свойства и рассматриваются такие эффекты, как квантовый конфайнмент, сдвиг спектров поглощения и испускания, люминесценция, фосфоресценция, спектральная кинетика. Описываются нелинейные оптические эффекты в условиях ограниченной геометрии, фотонные и фононные кристаллы, запрещенная зона в оптических спектрах.

Большое внимание в пособии уделено поведению электронной подсистемы в нанокompозитных материалах. Подробно анализируется влияние диспергирования в условиях ограниченной геометрии на температуру перехода в сверхпроводящее состояние, на критические поля. Рассмотрена проблема слабой локализации в нанопроволоках, диэлектризация металлического и сверхпроводящего состояний. Отдельно рассмотрено поведение системы Джозефсоновских контактов, показана возможность создания трехмерных решеток таких контактов. Описана возможность создания управляемых напряжением СВЧ-генераторов. Проанализирована возможность формирования Латтинжеровой жидкости в полупроводниковых нанокompозитах. Описаны свойства магнетиков в пористых средах, рассмотрен размерный скейлинг в ферромагнетиках, суперпарамагнитный предел, разрушение дальнего порядка.

Рассмотрены динамические процессы и диэлектрические свойства нанокompозитных материалов, проанализирована роль размерных

эффектов. Уделено внимание таким важным явлениям для практических применений, как диффузия в порах и термоэлектричество в нанопроволоках. Рассмотрено поведение жидких кристаллов в условиях ограниченной геометрии.

На ряде конкретных примеров подробно рассмотрены эволюция кристаллической структуры для магнитных и сегнетоэлектрических НКМ при уменьшении диаметра пор и, соответственно, размера частиц внедренных материалов. Для этих же материалов показано влияние размерного эффекта на наблюдаемые магнитные и сегнетоэлектрические свойства.

Отдельный раздел посвящен особенностям тепловых колебаний атомов в условиях ограниченной геометрии и показана связь наблюдаемых особенностей с появлением уникальных макроскопических физических свойств в подобных нанокompозитных материалах.

Учебное пособие завершается библиографией по всем вопросам, связанным с поведением вещества в пористых матрицах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Mandelbrot B. B.* The Fractal Geometry of Nature / B. B. Mandelbrot. — San Francisco : Freeman, 1982. — 600 p.
2. *Meier W. M.* Atlas of Zeolite Structure Types / W. M. Meier and D. H. Olson. — 2nd rev. ed. — London : Butterworths, 1988. — P. 875.
3. *Kresge C. T.* Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism / C. T. Kresge [et al.] // Nature. — 1992. — Vol. 359. — P. 710.
4. *Zhao D. J.* Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores / D. J. Zhao [et al.] // Science. — 1997. — Vol. 279. — P. 548.
5. *Schmitt-Rink S.* Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites / S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller and D. S. Chemla // Phys. Rev. B. — 1987. — Vol. 35. — P. 8113.
6. *McMillan W. L.* Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors / W. L. McMillan // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 167. — P. 331.
7. *Гинзбург В.Л.* О сверхпроводимости электронов, находящихся на поверхностных уровнях / В.Л. Гинзбург Д.А. Киржниц // ЖЭТФ. — 1964. — Том 46. — С.367.
8. *Aslamazov L. G.* Effect of Fluctuations on the Properties of a Superconductor Above the Critical Temperature / L. G. Aslamazov and A. I. Larkin // Sov. Phys. Solid State. — 1968. — Vol. 10. — P. 875.
9. *Hohenberg P. C.* Existence of Long-Range Order in One and Two Dimensions / P. C. Hohenberg // Phys. Rev. — 1967. — Vol. 158. — P.383.
10. *Heremans J.* First-shell bond lengths in $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ crystalline alloys / J. Heremans and C. M. Trush // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — P. 12579.
11. *Pelster R.* Dielectric spectroscopy of confinement effects in polar materials / R. Pelster // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — P. 9214.
12. *Derlet P.M.* Low-Frequency Vibrational Properties of Nanocrystalline Materials / P.M. Derlet [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 87. — P. 205501.
13. *Adams, E. D.* Solidification and Superfluidity of ^4He in Confined Geometries / E. D. Adams [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 52. —

P. 2249.

14. *Голосовский И.В.* Дифракционные исследования кристаллической и магнитной структуры оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, наноструктурированного в пористом стекле / И.В. Голосовский [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2006. — Т. 83. — С. 356.

15. *Petkov V.* Structure of gold nanoparticles suspended in water studied by X-ray diffraction and computer simulation. / V. Petkov [et al.] // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 195402.

16. *Lines M. E.* Antiferromagnetism in the Face-Centered Cubic Lattice. II. Magnetic Properties of MnO. / M. E. Lines and E. D. Jones // Phys. Rev. — 1965. — № 4A, vol. 139. — P. A1313.

17. *Kaganov M. I.* Phenomenological theory of phase transition in a thin ferromagnetic plate / M. I. Kaganov and A. N. Omel'yanchuk. // Sov. Phys. JETP. — 1972. — Vol. 34. — P. 895.

18. *Tang Z. X.* Size-dependent Curie temperature in nanoscale MnFe_2O_4 particles / Z. X. Tang, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde // Phys. Rev. Lett. — 1991. — Vol. 67. — P. 3602.

19. *Golosovsky I. V.* Evolution of the magnetic phase transition in MnO confined to channel type matrices. Neutron diffraction study / I. V. Golosovsky [et al.] // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 144409.

20. *Pan'kova S. V.* The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles / S. V. Pan'kova, V. V. Poborchii, and V. G. Solovev // J. Phys.: Condens. Matter. — 1996. — Vol. 8. — P. 203.

21. *Бескровный А.И.* Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы / А.И. Бескровный [и др.] // ФТТ. — 2010. — Том 52. — Вып. 5. — С. 1021

22. *Scott F.* Properties of ceramic KNO_3 thin-film memories / F. Scott [et al.] // Physica B. — 1988. — Vol. 150. — P. 160.

23. *Poprawski R.* Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses / R. Poprawski // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2007. — Vol. 353. — P. 4457–4461.

24. *Baryshnikov S. V.* Phase transitions in $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NO}_3$ embedded into molecular sieves / S. V. Baryshnikov [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — Vol. 21. — P. 325902.

25. Барышников С.В. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей $\text{KNO}_3\text{--AgNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников // Физика Твёрдого Тела. — 2010. — Том 52. — Вып. 2. — С. 365.

26. Mu R. The possible crossover effects of NaNO_3 confined in porous media: From bulk to clusters / R. Mu [et al.] // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 100. — P. 7749.

27. Merisalo M. Temperature dependence of thermal vibration in lead as determined from short-wavelength neutron diffraction data / M. Merisalo, M. Lehmann and F. Larsen // Acta Cryst. — 1984. — A40. — P. 127–133.

28. Heiser G. A. Average square atomic displacement: a comparison of the lattice-dynamics, molecular-dynamics and Monte Carlo results / G. A. Heiser, R. C. Shukla and E. R. Cowly // Phys. Rev. B. — 1986. — Vol. 33. — P. 2158–2162.

29. Day J. T. Anharmonic contribution to the Debye-Waller factor for copper, silver and lead / J. T. Day, J. G. Mullen and R. C. Shukla // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 52. — P. 168–176.

30. Golosovsky I. V. Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix / I. V. Golosovsky [et al.] // Eur. Phys. J. B. — 2006. — Vol. 54. — P. 211.

31. Zhang H. Y. Transformation from the amorphous to the nanocrystalline state in pure selenium / H. Y. Zhang, Z. Q. Hu and K. Lu // NanoStructured Materials. — 1995. — Vol. 5. — P. 41–52.

32. Naberezhnov A. Structure and properties of confined sodium nitrite / A. Naberezhnov [et al.] // Eur. Phys. J. E. — 2003. — Vol. 12. — S. 21.

33. Fokin A. Ferroelectric phase transitions in sodium nitrite nanocomposites / A. Fokin [et al.] // Journal of electroceramic. — 2009. — Vol. 22. — P. 270–275.

34. Vakhrushev S.B. ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry / S.B. Vakhrushev [et al.] // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 70. — P. 132102.

35. Fast ion transport in solids / W. van Gool; ed. W. van Gool. — Amsterdam : Elsevier, 1973. — P. 201–259.

**С. Б. Вахрушев, А. В. Филимонов, Е. Ю. Королева,
А. А. Набережнов, Ю. А. Кумзеров**

ФИЗИКА НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 – учебная литература

Подписано в печать 20.05.2010. Формат 60×84/16 Печать цифровая
Усл. печ. л. 11,0. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 130. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором
в цифровом типографском центре Издательства Политехнического
университета:

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Тел. (812) 540-40-14

Тел./факс: (812) 927-57