

УДК 538.975

А.А. Набережнов, П.П. Паршин, А.Е. Совестнов**СТРУКТУРА, ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ
В ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ**

В работе рассматривается влияние условий ограниченной геометрии на кристаллическую структуру, спектр тепловых колебаний атомов и изменение состояния электронных оболочек для нанокompозитных материалов на основе нанопористых матриц, содержащих внедренные в поры частицы металлов.

Ключевые слова: ограниченная геометрия, пористые матрицы, наночастицы металлов, динамика решетки, кристаллическая структура, электронные состояния.

**STRUCTURE, LATTICE DYNAMICS AND ELECTRONIC PROPERTIES OF METALS
IN A RESTRICTED GEOMETRY**

This contribution is devoted to studies of effect of restricted geometry on crystal structure, atomic thermal vibrations and properties of electronic shells of nanoporous matrices with metals embedded into the pores.

Key words: restricted geometry, porous matrices, metal nanoparticles, lattice dynamics, crystal structure, electronic states.

Работы выполнены в рамках гос. задания Министерства образования и науки РФ (проект 3.1150.2017/4.6).

Введение

За последние годы получены многочисленные экспериментальные и теоретические подтверждения, что при переходе от макроскопического к наноскопическому масштабу следует ожидать значительного изменения наблюдаемых физических свойств материалов. Так, например, ранее было показано, что условия ограниченной геометрии могут приводить к образованию новых, ранее неизвестных кристаллических фаз галлия [1]. Для наночастиц ниобия был обнаружен переход из ОЦК в ГЦК-структуру при достижении размера наночастиц ~ 5 нм [2]. Также установлено [3], что для наночастиц индия при кристаллизации из газовой фазы наблюдается размерно-индуцированный переход: частицы с размером менее 7 нм имеют кубическую решетку, а с большим размером – тетрагональную. В то же время данные о динамике решетки и о состоянии электронной подсистемы практически отсутствуют. В этой работе рассматриваются структура и свойства наночастиц ряда легкоплавких металлов (Hg, In, Sn, Pb), а также Pd, полученных при введении металлов в пористые боросиликатные стекла.

Результаты

Исследования проводились методами упругого и неупругого рассеяния нейтронов, дифракции синхротронного и рентгеновского излучения, а также неупругого ядерного поглощения синхротронного излучения. В качестве пористых матриц использовались пористые боросиликатные стекла со

средним диаметром пор 7 ± 1 нм (PG7). Анализ дифракционных спектров показал, что для Hg, Sn, Pd и Pb в PG7 кристаллическая структура соответствует массивным материалам. Характерный размер наночастиц Hg составлял 7 ± 0.5 нм, для Sn 11.2 ± 1.7 нм, а свинец формирует анизотропные наночастицы $15(1)$ нм вдоль $[111]$ и $11(0.5)$ для остальных направлений. Более интересная ситуация наблюдалась для наночастиц индия в PG7 (рис. 1). Детальный анализ формы линии упругих отражений показал, что в этом случае мы имеем сосуществование двух кристаллических структур: тетрагональной, характерной для массивного In, и кубической, наблюдаемой только для ультрамалых наночастиц, полученных при кристаллизации из газовой фазы [3]. Размеры наночастиц индия в PG7 составляют ~ 15 нм вдоль направления $[111]$ и ~ 11 нм в других направлениях. Для размера нанокристаллитов Pd была получена оценка ~ 10 нм.

Исследование спектров неупругого рассеяния на наночастицах Pb и Sn PG7 показало, что эти спектры уширены в сторону как низких, так и высоких энергий. Увеличение плотности фонных состояний в области низких энергий для наночастиц свинца и олова связано с поверхностными атомами, для которых координационное число значительно отличается от внутренних атомов наночастиц, а в области высоких энергий обусловлено взаимодействием с самой матрицей. На границе наночастица – матрица для атомов олова (или свинца) образуются силовые связи с атомами кремния и кислорода. Это приводит к тому, что тяжелым атомам металлов «навязываются» не характерные для них более высокие частоты колебаний. Также возможен и второй вклад в эту область энергий, связанный с появлением пространственно-ограниченных мод колебаний, возникающих в пределах самих границ соседствующих наночастиц. Разработана качественная модель строения данных [4, 5] НКМ, оценен вклад в спектр возбуждений от атомов на поверхности и в интерфейсном слое, и показано, что для олова в интерфейсном слое наблюдается сильное подавление вклада оптических фононов (рис. 2). Полученные спектры плотности фонных состояний хорошо соответствуют результатам численного моделирования для аналогичных систем и экспериментальным результатам, полученным для наночастиц других металлов [6-9].

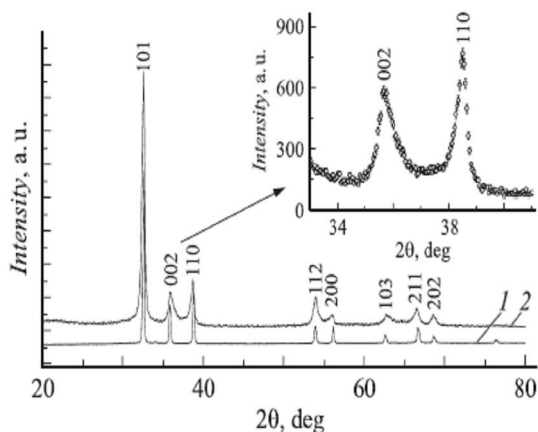


Рис. 1. Дифракционные спектры для массивного (1) и наночастиц (2) индия. На вставке – область отражений (002) и (110) в увеличенном масштабе.

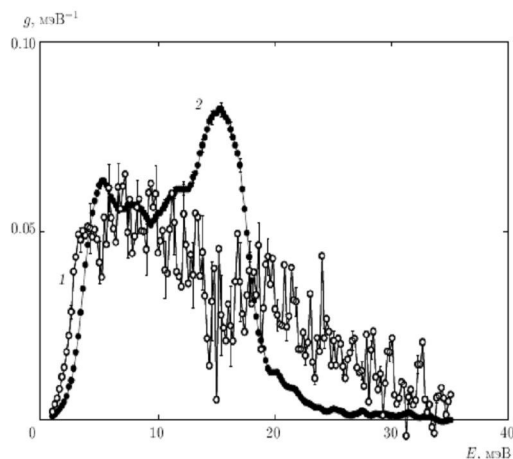


Рис. 2. Спектры тепловых колебаний атомов Sn в поверхностном и интерфейсном слоях (1 – белые точки) и внутренних атомов ядра наночастицы (2 – черные точки).

Для наночастиц Pd и In в PG7 получены величины сдвигов рентгеновских $K_{\alpha 1}$ линий $\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$ мэВ и 11 ± 2 мэВ соответственно. Для наночастиц Pb статистически обеспеченного сдвига не обнаружено.

Заключение

Показано, что наночастицы металлов в PG7, за исключением Hg (которая не смачивает стекло), образуют дендритные структуры с дифракционным размером несколько больше, чем средний диаметр пор. Обнаружено сильное подавление оптических мод для Sn+PG7 в интерфейсном слое. Показано, что плотность фоновых состояний наночастиц свинца и олова увеличивается как в области как низких, так и высоких энергий. Эти эффекты связаны с нарушением симметрии на поверхности и со взаимодействием с самой матрицей. Определены величины сдвигов рентгеновских $K_{\alpha 1}$ линий для наночастиц In и Pd.

1. Lee, M.K., Tien, C., Charnaya, E.V., Sheu, H.-S., Kumzerov, Y.A. Structural variations in nanosized confined gallium // Phys. Lett. A. – 2010. – V. 374. – P. 1570-1573.
2. Chattopadhyay, P.P., Nambissan, P.M.G., Pabi, S.K., Manna, I. Polymorphic bcc to fcc transformation of nanocrystalline niobium studied by positron annihilation // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 63. – P. 054107 (7p.).
3. Balamurugan, B., Kruijs, F.E., Shivaprasad, S.M., Dmitrieva, O., Záhres, H. Size-induced stability and structural transition in monodispersed indium nanoparticles // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86. – P. 083102 (3p).
4. Паршин, П.П., Землянов, М.Г., Панова, Г.Х., Шиков, А.А., Набережнов, А.А., Кумзеров, Ю.А., Голосовский, И.В., Иванов, А.С. Особенности атомной динамики свинца, внедренного в нанометровые поры стекла // ЖЭТФ. – 2010. – Т. 138, № 6. – С. 1127-1134.
5. Паршин, П.П., Землянов, М.Г., Панова, Г.Х., Шиков, А.А., Кумзеров, Ю.А., Набережнов, А.А., Сергеев, И., Srichthon, W., Чумаков, А.И., Ruffer, R. Атомная динамика нанометровых частиц олова, внедренного в пористое стекло // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 141, № 3. – С. 502-514.
6. Derlet, P.M., Meyer, R., Lewis, L.J., Stuhr, U., Van Swygenhoven, H. Low-frequency vibrational properties of nanocrystalline materials // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87, № 20. – P. 205501-205501 (4p.).
7. Kara, A., Rahman, T.S. Vibrational Properties of metallic nanocrystals // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 81, № 7. – P. 1453-1456.
8. Meyer, R., Prakash, S., P. Entel P. Capillary pressure and phonons in Ag, Au, Cu and Ni nanoparticles // Phase Trans. – 2002. – V. 75, № 1-2. – P. 51-58.
9. Derlet, P.M., Van Swygenhoven, H. High-frequency vibrational properties of metallic nanocrystalline grain boundaries // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 92, № 3. – P. 035505 (4p.).

УДК 621.3383.52 / 621.327.2

Н.Г. Галкин

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ И РАЗВИТИЯ КРЕМНИЕВОЙ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ФОТОНИКИ С ОПТИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ НА 1.5 МКМ

Рассмотрены основные подходы к реализации гибридных (ГЭФ ИС) и монокристаллических (МЭФ ИС) электрон-фотонных интегральных микросхем с оптической связью на основе кремниевых подложек и показаны основные достижения в этих направлениях. Развита основа кремний-силицидного подхода для создания кремниевых МЭФ ИС с оптической связью на длине волны 1.5 мкм. Показано, что возможно использовать одну и ту же p-i-n диодную структуру с активным слоем из встроенных нанокристаллов (НК) $\beta\text{-FeSi}_2$ с минимальной толщиной кремниевых прослоек в i-слое в качестве светодиода (СД), фотодиода (ФД) и оптического модулятора при их работе при разных значениях прямого и обратных смещений.

Ключевые слова: микросхемы, оптическая связь, кремний, дисилицид железа, нанокристаллы, гетерозпитаксия, фотодиоды, светодиоды.