

Влияние размерного эффекта на колебательные и электронные свойства нанокompозитов Cu–Pb

© М.Г. Землянов, Г.Х. Панова, Г.Ф. Сырых, А.А. Шиков

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

E-mail: shikov@issph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2005 г.)

Путем закалки из жидкого состояния на наружной поверхности вращающегося медного диска синтезированы образцы композитов из несмешиваемых в твердом состоянии элементов Cu и Pb. Методом рентгеновской дифракции установлено, что полученные композиты Cu–Pb представляют собой вкрапления наночастиц Pb определенного размера в медной матрице. Определен средний размер нанокристаллических блоков Pb вдоль нормалей к отражающим плоскостям (111) и (200) и выявлено их распределение по размерам. Исследованы колебательные, электронные и сверхпроводящие свойства композитов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ с помощью измерений низкотемпературной теплоемкости, магнитной восприимчивости и сопротивления и выделен вклад в теплоемкость наночастиц Pb. Обнаружено увеличение плотности низкочастотных возбуждений в нанокристаллах Pb по сравнению с кристаллическим Pb. Наблюдаемые уменьшения T_c коррелируют с изменением размера наночастиц Pb, что является следствием влияния размерного эффекта на свойства нанокристаллов Pb.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 02-16803-а).

PACS: 61.10.Nz, 65.40.Ba, 73.63.Bd

1. Введение

Обычно принято считать нанокристаллами мелкозернистые материалы, имеющие размер морфологических частиц порядка 100 nm и менее. В этом случае число атомов на поверхности зерна составляет несколько процентов от числа атомов в объеме. Ограниченность дальнего порядка и большая доля свободной поверхности и межзеренных границ нанокристаллов приводят к появлению новых физических свойств (по сравнению с кристаллическими материалами) [1,2]. Поэтому изучение поведения нанокристаллических материалов представляет большой интерес как для современной физики твердого тела, так и с точки зрения возможности их практического применения. В настоящее время весьма актуальным представляется изучение влияния размерных эффектов на колебательные и термодинамические свойства нанокристаллов. Особый интерес представляет исследование двухкомпонентных нанокompозитов, содержащих сверхпроводник и нормальный металл, что дает возможность изучить влияние размерного эффекта на колебательные, электронные свойства и электрон-фононное взаимодействие. Такие исследования были проведены с помощью методов рассеяния нейтронов, изучение низкотемпературной теплоемкости и измерения температуры сверхпроводящего перехода [3] на образцах $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ при переходе от крупнозернистого к нанокристаллическому состоянию.

В настоящей работе были синтезированы композитные системы $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, состоящие из Pb, диспергированного в матрице Cu с помощью метода быстрой закалки из жидкого состояния на холодной поверхности. Выбор Pb в качестве наночастиц связан

с рядом причин. Свинец является классическим материалом для изучения термодинамических, кинетических и сверхпроводящих свойств. Следует отметить, что исследование электронных, колебательных и сверхпроводящих систем в двухкомпонентных соединениях вызывает в настоящее время большой интерес в связи с широким использованием нанотехнологий. Получение такой информации возможно только при проведении комплексных исследований с использованием различных методов: рентгеновской дифракции, рассеяния нейтронов, изучения термодинамических и кинетических свойств.

Целью данной работы было исследование размерных эффектов в нанокompозитных материалах на основе CuPb. С помощью методов рентгеновской дифракции, исследования температурной зависимости теплоемкости и определения температуры сверхпроводящего перехода индуктивным и резистивным методами были изучены структурные, термодинамические и сверхпроводящие свойства композитов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ при переходе от кристаллического к нанокристаллическому состоянию. Эти измерения дают информацию об изменениях, наблюдаемых в низкочастотной части энергетического спектра колебательной системы и плотности электронных состояний на поверхности Ферми.

2. Приготовление образцов и их характеристика

Нанокристаллические образцы $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ были получены путем закалки из жидкого состояния на наружной поверхности вращающегося медного диска

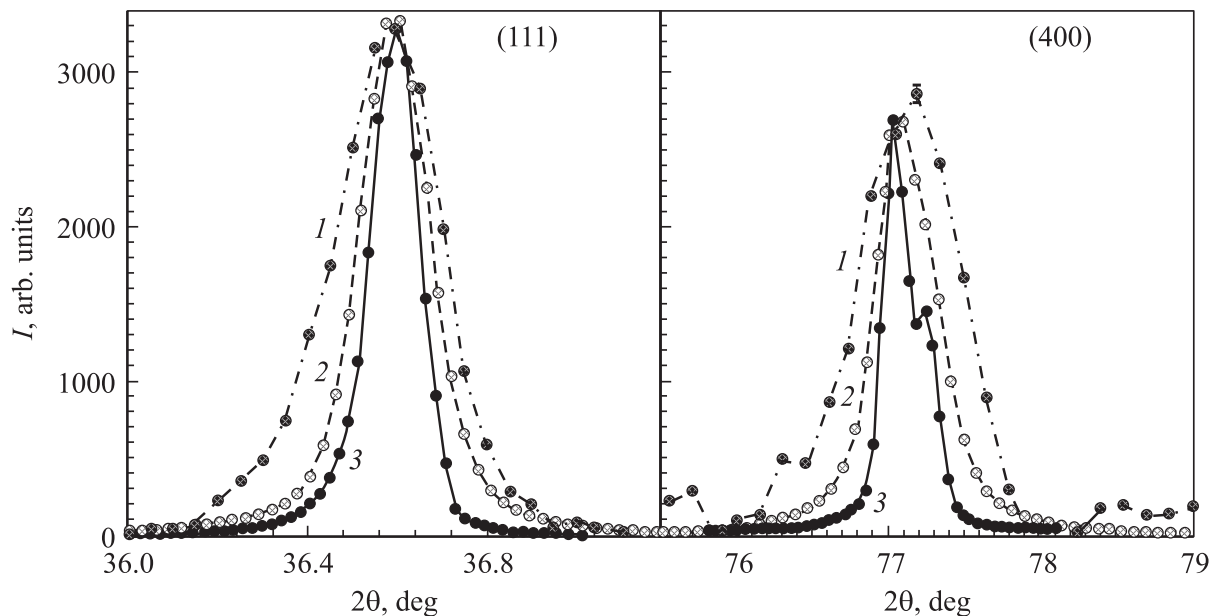


Рис. 1. Профили XRD-отражений (111) и (400) свинца для нанокompозитных образцов $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ (1), $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ (2). Для сравнения приведены профили отражения для эталона — Ge (3).

в атмосфере очищенного аргона. Исходные элементы помещались в ампулу из нитрида бора. Нагрев осуществлялся индукционным методом с помощью высокочастотного генератора ВЧГ60/0.44. Расплав выдавливался избыточным давлением аргона через отверстие диаметром 1 мм на поверхность вращающегося диска, имеющую линейную скорость 40 м/с. Оценочная скорость закалки составляла $\sim 10^6$ К/с.

Структура полученных образцов анализировалась методом рентгеновской дифракции, при этом регистрировались полнопрофильный спектр и профили отдельных отражений для свинца (111), (200), (222) и (400). Съемка проводилась на дифрактометре ДРОН-4 в медном излучении (монохроматизированным отражением от пирографита). В качестве эталона использовался дисперсный (менее $10\ \mu\text{m}$) порошок высокочистого Ge. На рис. 1 показаны профили отражений (111) и (400) свинца для нанокompозитных образцов $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ и $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$, а также эталона Ge. Определение среднего размера нанокристаллических блоков вдоль нормали к отражающей плоскости и распределение этих блоков по размерам проводилось методом Фойгт-аппроксимации [4]. На рис. 2 приводятся нормированные на единицу функции распределения блоков свинца по размерам в направлениях [111] и [100]. Средний размер кристаллитов Pb составил для нанокристаллического образца $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ ~ 26.3 нм, а для образца $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ ~ 45.7 нм. Установлено, что рост концентрации Pb сопровождается увеличением как размера наночастиц, так и ширины их распределения по диаметру.

Теплоемкость образцов измерялась в адиабатическом калориметре с импульсным нагревом [5] в интервале температуры 2–35 К. Экспериментальная ошибка опре-

деления теплоемкости составляла 2% в температурной области 2–4 К, 1% в области 4–10 К и 0.2–0.5% в области 10–35 К. Температура сверхпроводящего перехода определялась калориметрическим, индуктивным и резистивным методами.

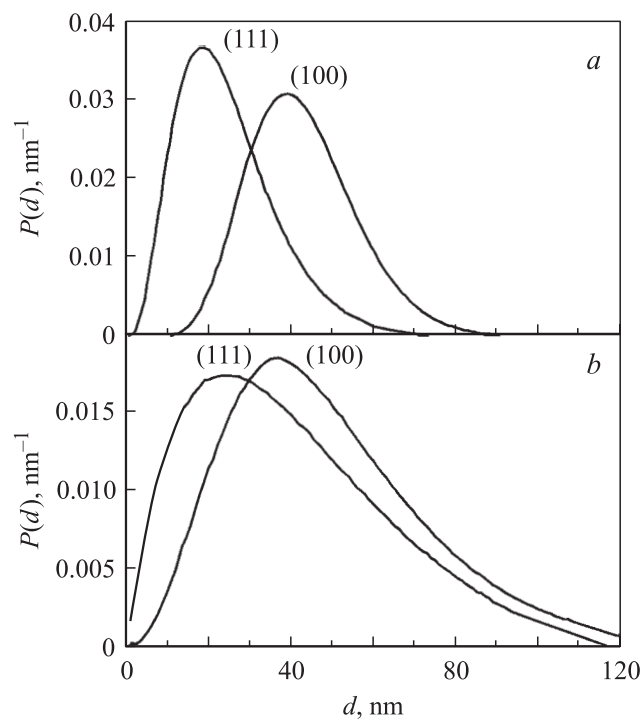


Рис. 2. Функции распределения нанокристаллических блоков свинца по размерам в направлениях [111] и [100] для нанокompозитных образцов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ (a) и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ (b)

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментально изучены температурные зависимости теплоемкости нанокompозитных и кристаллических образцов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ в области 2–35 К и индуктивным и резистивным методами определены их температуры сверхпроводящего перехода.

Результаты измерений теплоемкости нанокompозитных и кристаллических образцов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, а также выделенной из нанокompозитных образцов теплоемкости нанокристаллического Pb в области 2–10 К представлены на рис. 3. Для сравнения на этом же рисунке приведены данные для массивных кристаллических образцов Pb и Cu [6].

Полученные температурные зависимости теплоемкостей позволили определить характеристические дебаевские температуры $\Theta(0)$ и коэффициенты электронной теплоемкости $\gamma(0)$, а также (используя табличные значения $\gamma(0)$ и $\Theta(0)$ для кристаллической Cu) выделить из теплоемкости нанокompозитных образцов вклад в теплоемкость нанокристаллического Pb.

Эти результаты позволили изучить влияние размеров наночастиц Pb на теплоемкость. Обнаружено возрастание теплоемкости при переходе от кристаллического Pb к нанокристаллическому Pb с размером частиц ~ 26.3 и ~ 45.7 nm.

Когда размер частиц становится настолько малым, что отношение площади поверхности к объему уже не является пренебрежимо малым, можно ожидать, что влияние поверхности изменит зависимость термодинамических функций от температуры и приведет к отчетливому эффекту, связанному с размером наночастиц. В этом случае учет влияния границ зерен приводит к появлению

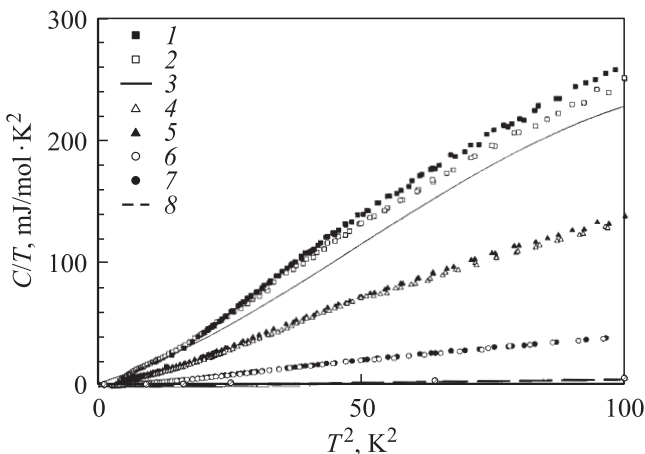


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости. 1 — нанокристаллического Pb, выделенного из нанокompозита $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$; 2 — нанокристаллического Pb, выделенного из нанокompозита $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$; 3 — кристаллического Pb; 4 — кристаллического композита $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$; 5 — нанокompозита $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$; 6 — кристаллического композита $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$; 7 — нанокompозита $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$; 8 — кристаллической Cu.

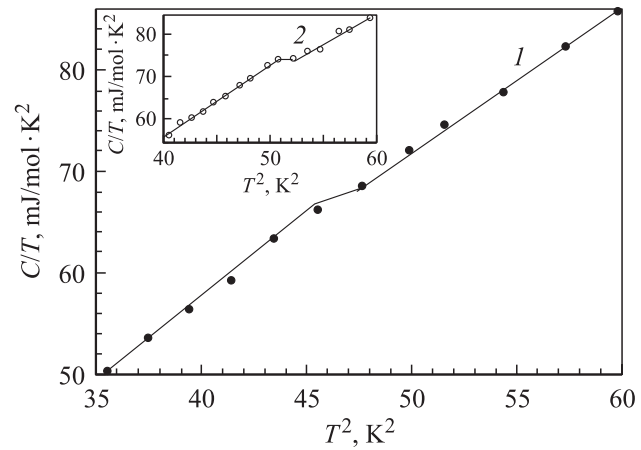


Рис. 4. Низкотемпературная теплоемкость нанокompозитного (1) и кристаллического (2) образцов $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ в области сверхпроводящего перехода.

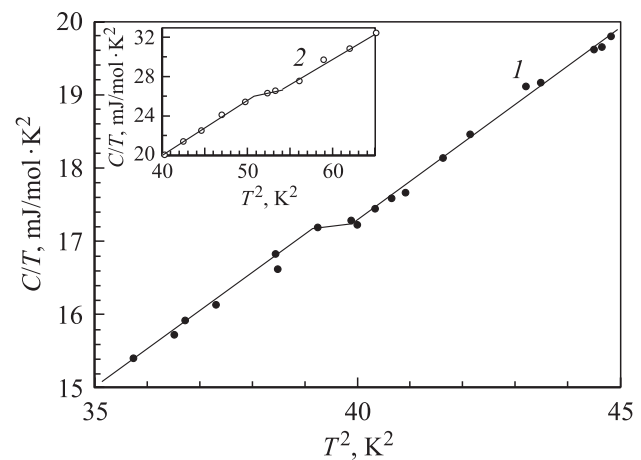


Рис. 5. Низкотемпературная теплоемкость нанокompозитного (1) и кристаллического (2) образцов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ в области сверхпроводящего перехода.

в обычном дебаевском законе T^3 дополнительного члена вида $bT^2N^{-1/3}$ (где N — число атомов на границах зерен), который может вносить заметный вклад в теплоемкость [7].

Результаты, полученные при выделении низкотемпературной теплоемкости нанокристаллического Pb, подтверждают существование дополнительного вклада в теплоемкость кристаллического Pb, связанного с размером наночастиц. С уменьшением размера наночастиц наблюдается рост этого вклада, что проявляется в уменьшении дебаевской температуры $\Theta(0)$ нанокристалла Pb по сравнению с найденной для массивного Pb (см. таблицу). Наличие большой разграничивающей поверхности между нанокристаллическим Pb и медной матрицей приводит к ослаблению межатомных взаимодействий, в первую очередь на границах зерен [8]. Что касается электронной теплоемкости, то она убывает с уменьшением размера наночастиц.

Колебательные и электронные характеристики нанокompозитных и кристаллических образцов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, а также выделенная из нанокompозитных образцов теплоемкость нанокристаллического Pb (для сравнения приведены характеристики массивных кристаллических образцов Pb и Cu)

Образец	T_c^* , К	T_c^{**} , К	T_c^{***} , К	$\gamma(0)$, мJ/mol · K ²	$\theta(0)$, К
$\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ (нанокompозит)	6.2	6.0	6.1	2.2	167
$\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ (кристалл)	7.2	7.1	6.9	1.7	170
$\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ (нанокompозит)	6.8	6.8	6.4	2.1	114
$\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ (кристалл)	7.1	6.9	6.9	4.2	115
нано-Pb в $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$	6.2	—	—	2.5	89
нано-Pb в $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$	6.8	—	—	2.7	91
Pb	7.2	—	—	3.0	95
Cu	—	—	—	0.73	334

* Данные измерения теплоемкости.

** Данные измерения АС-восприимчивости.

*** Данные измерения сопротивления.

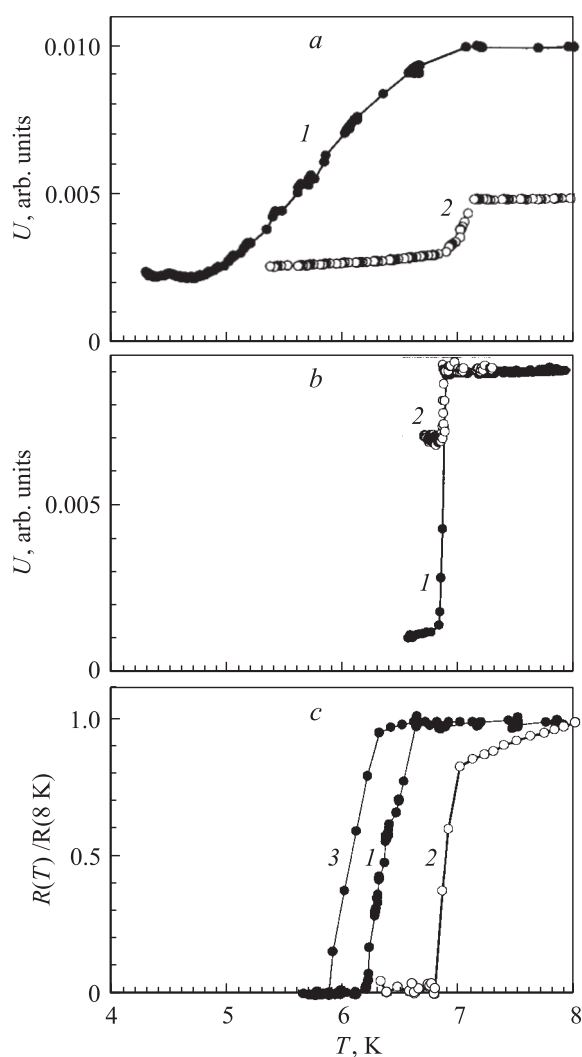


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости U нанокompозитных (1) и кристаллических (2) образцов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ (a) и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ (b) в области сверхпроводящего перехода. c — температурная зависимость сопротивления нанокристаллических образцов $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ (1) и $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ (3) кристаллического образца $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ (2).

На рис. 4 в координатах $C/T - T^2$ показано поведение низкотемпературной теплоемкости композита $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ в нанокompозитном и кристаллическом состоянии в интервале температур 6–8 К. В первом случае обнаружен сверхпроводящий переход при $T_c \sim 6.8$ К. Для кристаллического состояния температура сверхпроводящего перехода составляет $T_c \sim 7.1$ К. Более резкое уменьшение температуры сверхпроводящего перехода наблюдается при измерении теплоемкости нанокompозитного образца $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$, для которого $T_c \sim 6.2$ К; для кристаллического образца $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ $T_c \sim 7.2$ К (рис. 5).

Результаты определения температуры сверхпроводящего перехода исследованных образцов индуктивным методом и по измерению сопротивления представлены на рис. 6. Температура сверхпроводящего перехода, измеренная индуктивным методом для нанокompозитного $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, составляет $T_c \sim 6.8$ К, для кристаллического массивного образца в этом случае $T_c \sim 6.9$ К. Для нанокompозитного образца $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ $T_c \sim 6.0$ К, а для кристаллического $T_c \sim 7.1$ К. Значения T_c , полученные резистивным способом, близки к этим величинам. Полученные данные согласуются также с результатами измерений температуры сверхпроводящих переходов по теплоемкости нанокompозитных и кристаллических образцов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$. Таким образом, наблюдаемые с помощью разных методов изменения T_c коррелируют с размером наночастиц Pb и проявляются вследствие влияния размерного эффекта на сверхпроводящие свойства нанокристаллов Pb.

4. Заключение

В результате проведенных исследований изучены температурные зависимости теплоемкости нанокompозитных и кристаллических образцов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ в области 2–35 К, определены их температуры сверхпроводящего перехода и установлено влияние размерного эффекта на колебательный и электронный спектры и сверхпроводящие свойства нанокристаллов Pb в таких композитных материалах.

Возрастание теплоемкости Рb при переходе от кристаллического к нанокристаллическому состоянию связано с вкладом поверхностных колебательных мод в теплоемкость, которая изменяется обратно пропорционально размеру частиц.

Во всех исследованных нанокompозитных и кристаллических образцах наблюдается переход в сверхпроводящее состояние. Прослеживается корреляция параметров сверхпроводящего перехода с размерами наночастиц Рb: уменьшение размеров наночастиц Рb сопровождается уменьшением T_c . Таким образом, показана возможность прецизионного управления параметрами сверхпроводящего перехода нанокompозита путем целенаправленного изменения размеров наночастиц.

Полученная с помощью измерений рентгеновской дифракции и низкотемпературной теплоемкости информация об изменении структурных, колебательных, электронных и сверхпроводящих свойств нанокompозитов $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ при переходе их от кристаллического к нанокристаллическому состоянию указывает на то, что определяющим фактором являются размерные эффекты, приводящие к ослаблению межатомных взаимодействий на границах зерен. Аналогичное влияние размерных эффектов на колебательные, электронные и сверхпроводящие свойства Nb в матрице Cu наблюдалось для композита $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ [3], что свидетельствует о существовании общих закономерностей в формировании свойств наночастиц, внедренных в металлическую матрицу.

Список литературы

- [1] И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин. УФН **133**, 4, 653 (1981).
- [2] Э.Л. Нагаев. УФН **162**, 9, 49 (1992).
- [3] М.Г. Землянов, Г.Х. Панова, Г.Ф. Сырых, А.А. Шиков. ФТТ **47**, 2, 350 (2005).
- [4] А.Н. Иванов, Е.В. Шелехов, Е.Н. Кузьмина. Завод. лаб. Диагностика материалов **70**, 11, 29 (2004).
- [5] М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков, П.А. Черемных. Препринт ИАЭ № 3549/10. М. (1982).
- [6] Физика низких температур / Под ред. А.И. Шальникова. ИЛ, М. (1959). С. 339.
- [7] А. Марадудин, Э. Монролл, Дж. Вейсс. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. Мир, М. (1965). С. 276.
- [8] P.M. Derlet, R. Meyer, L.J. Lewis, U. Stuhr, H. Van Swygenhoven. Phys. Rev. Lett. **87**, 20, 205 501-1 (2001).