

УДК 537.311.1:541.182.023.4

*Ю. А. Захаров, Ю. Ю. Сидорин, Ю. Р. Морейнс, В. Г. Додонов***ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ**

Впервые синтезированы стабильные наночастицы никеля со средним размером 10 нм. Электрофизические измерения выявили особенности в электропроводности таких частиц, одна из которых – независимость от величины проводимости электронов от температуры в широком диапазоне 100-340 К.

Известно, что уменьшение размеров частиц металлов до нанометровой области приводит к резким изменениям их физико-химических свойств (см. [1]). Значительное повышение при этом реакционной способности частиц, приводит к протеканию химических превращений (окисление, перелигандирование), которые полностью или частично не позволяют выявлять новые свойства. Особенно остро проблемы стабильности и сохранности частиц стоят

при исследовании металлов, полученных химическими методами (восстановление, термическое или радиационное разложение солей металлов и др.). При синтезе наноразмерных частиц химическими методами из растворов или суспензий их стабилизация осуществляется органическими соединениями (лигандами), чаще всего входящими в реакционную среду. Но и при этом происходят взаимодействия частиц металла со стабилизаторами, что в дальнейшем также определяет некоторые физико-химические свойства частиц. Указанные факторы в нашем случае играли основную роль для корректного выявления свойств частиц металлов, полученных химическим путем.

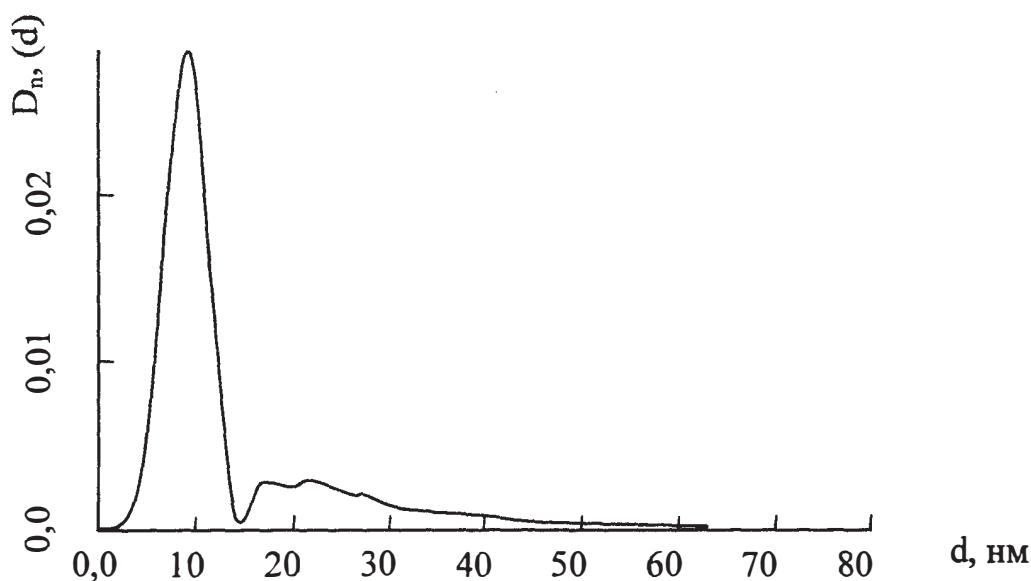


Рис. 1. Распределение частиц никеля по размерам

В нашем случае методом восстановления из растворов солей никеля были синтезированы частицы никеля, которые анализировались способом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Интенсивность рассеяния регистрировалась на дифрактометре КРМ-1, на медном излучении, с подсчетом импульсов в точках. Кривая интенсивности малоуглового рассеяния имеет выраженные дифракционные максимумы при $S=0.13, 0.26, 0.39$, что уже позволяет предполагать наличие в исследуемом объекте периодической структуры. Сопоставление корреляционной функции, полученной путем Фурье – преобразования (когерентной составляющей экспериментальной функции рассеяния) с аналогичными функциями для компьютерных моделей, позволяет предложить (как наиболее вероятную) модель

слоистой структуры (рис. 2). Средний размер областей когерентного рассеяния для фазы никеля, определенный рентгенографически по методу Шеррера (2-2.5 нм), полуколичественно соответствует толщине более толстых участков ламеллярной структуры. Функция распределения частиц по размерам, рассчитанная по начальному участку кривой малоуглового рассеяния (рис. 1), имеет максимумы в областях 10 и 25 нм, что, по-видимому, соответствует характерным размерам фрагментов ламеллярной структуры.

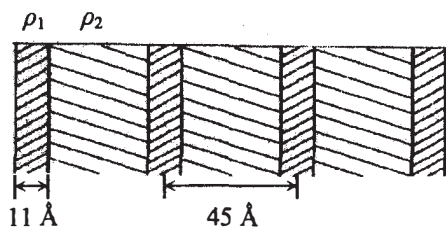


Рис. 2. Модельная структура наночастицы никеля

Измерения гальваномагнитных характеристик и электросопротивления проводились стандартным методом [2], при напряженности магнитного поля 0.7 Тл. Образцы наночастиц никеля наносились на подложку из спиртовых суспензий и помещались в вакуумный криостат. В исследованном диапазоне температур измеряемый сигнал ЭДС Холла был меньше чувствительности установки, равной 1 мВ, что соответствует подвижности носителей менее 1,5 см²/в сек. Магниторезистивный эффект также не обнаружен.

Показано (рис. 3), что электросопротивление наночастиц никеля практически не зависит от температуры. На рисунке для наглядности приведена температурная зависимость удельного сопротивления массивного никеля ($\alpha = 6.1 \cdot 10^{-3}$ Ом / град.), отнесенная к сопротивлению наночастиц никеля при комнатной температуре (кривая 2, рис. 3). С целью определения влияния плотности образцов было проведено измерение сопротивления наночастиц никеля, спрессованных в виде таблеток при давлении прессования от 0.12 до 1 ГПа. За 100 % принималась плотность массивного никеля, равная 8.91 г/см³. Результаты представлены на рис. 4.

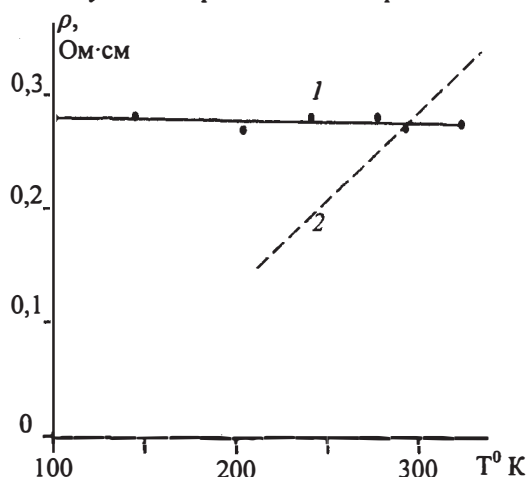


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления наночастиц никеля от температуры:
1-эксперимент, 2- расчет

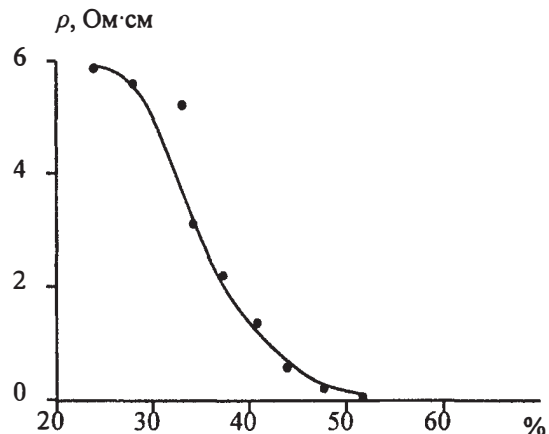


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления наночастиц никеля при комнатной температуре от компактности образцов

Для объяснения приведенных на рис. 3 и 4 результатов необходимо рассмотреть основные механизмы, определяющие удельное сопротивление металлов. Удельное сопротивление металлов и сплавов связано с рассеянием электронов и может быть охарактеризовано двумя параметрами: средней длиной свободного пробега и концентрацией электронов. Поскольку концентрация электронов слабо зависит от температуры, температурная зависимость удельного сопротивления в основном определяется изменением длины свободного пробега. Основными механизмами рассеяния, определяющими длину свободного пробега в компактных металлах, тонких пленках и металлических стеклах, являются [3]:

- а) рассеяние электронов проводимости на фоновых;
- б) рассеяние электронов на примесях, дислокациях;
- в) рассеяние электронов на электронах;
- г) рассеяние электронов на границах кристаллов.

Преобладание одного из вкладов зависит от температуры, состава и способа получения материала. Судя по полученным результатам, в случае порошка наночастиц никеля доминирующим механизмом рассеяния является, видимо, рассеяние на границах наночастиц, размер которых, по данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, составляет ~10 нм. При таком механизме рассеяния длина свободного пробега, а следовательно, и удельное сопротивление, не должны зависеть от температуры в широком температурном диапазоне. Значение удельного сопротивления для монолитного материала, образованного наночастицами никеля, можно оценить по формуле (1), которая для длины свободного пробега 10 нм дает значение 20 мком см.:

$$\rho = P_F / ne^2 L,$$

где P_F — граничный Ферми — импульс,
 L — длина свободного пробега электрона.

Наблюдаемое различие оцененного и экспериментально определенных значений удельного сопротивления, а также уменьшение удельного сопротивления с увеличением плотности образцов может быть объяснено малым числом контактов между наночастицами и существованием на их поверхности изолирующего слоя лигандов.

Значение ЭДС Холла, измеренное на образцах, приготовленных без прессования, является эффективным значением и сложным образом учитывает геометрическую структуру путей протекания тока через образец, количество и взаимное расположение контактных областей, приходящихся на одну частицу.

Таким образом, мы впервые получили стабильные наночастицы никеля, характеристики элек-

тронного переноса в которых не зависят от температуры, что позволяет далее рассматривать использование их в современной электронике в качестве проводников с новыми свойствами.

Литература

1. Абрикосов, А. А. Основы теории металлов / А. А. Абрикосов. – М.: Наука, 1987. – С. 519.
2. Губин, С. П. Химия кластеров – достижения и перспективы / С. П. Губин // Журнал Всес. хим. об-ва Менделеева. – 1987. – Т. 32, № 1. – С. 3-11.
3. Кучис, Е. В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования / Е. В. Кучис. – М: Радио и связь. – 1990. – С. 264. Реферат к статье.