

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»**

В.И. Лейман, М.Н.Полянский

ФИЗИКА

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

**Учебно-методическое пособие
к лабораторным работам № 1-И, 2-И**

Санкт-Петербург

2014

УДК 537(072)

ББК 22.3

Л 442

Физика. Оптика и спектроскопия: учебно-методическое пособие к лабораторным работам № 1-И и 2-И /сост.: В.И. Лейман, М.Н. Полянский; под ред. проф. П.М. Валова; СПбГТУРП. СПб., 2014, -20 с.

Учебно-методическое пособие содержит описания лабораторных работ по оптике и спектроскопии с кратким изложением теории. Рассматриваются современные нанотехнологии при создании специальных стекол. Используются компьютерные программы для постановки экспериментов и обработки полученных результатов.

Предназначено для индивидуального студенческого практикума.

Рецензент: доцент кафедры физики СПбГТУРП, канд. физ.-мат. наук А.А. Абрамович.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой физики Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол № 6 от 29.04.2014 г.).

Утверждено к изданию методической комиссией факультета промышленной энергетики СПбГТУРП (протокол № 7 от 29.05.2014 г.).

©Санкт-Петербургский государственный
технологический университет
растительных полимеров. 2014

Редактор и корректор В.А. Басова
техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2014 г., поз. 42

подп. к печати 18.06.14. Формат 60х 84/16. Бумага тип. № 1. Печать офсетная.
уч.-изд. л.1,25. усл.-печ. л. 1,25. Тираж 100 экз. Изд. № 42. Цена «С»
Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров. 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

ВВЕДЕНИЕ

к лабораторным работам по созданию нанокристаллов и определению их параметров

Понятие о наночастицах

Как следует из названия предлагаемых лабораторных работ, предметом изучения в них являются наночастицы. К ним относятся объекты величиной приблизительно от 1 до 100 нм. Верхний предел указанного интервала размеров чисто условен, а нижний определяется размерами атомов и молекул.

Интерес к нанообъектам непрерывно растет и обусловлен следующими причинами. В традиционных областях физики: механике, электромагнетизме, оптике, имеющих дело с макромасштабами - изучаются образцы размером от миллиметров до метров и более. Свойства таких материалов – это усредненные по объему образца характеристики: плотность в механике, электросопротивление и намагниченность в электромагнетизме, диэлектрическая проницаемость в оптике.

Когда же мы имеем дело с объектами в нанометровом диапазоне, многие свойства материала, например, механические, электрические, ферромагнитные, радикально изменяются. Поэтому наноструктурированные материалы могут получать новые свойства и необычайные характеристики.

В настоящее время уже точно установлено, что многие фундаментальные свойства веществ (температура плавления, остаточный магнетизм, ширина запрещенной зоны в кристалле) в значительной мере определяются размерами кристаллов в нанометровом интервале. Например, для наночастиц многих металлов и полупроводников наблюдается сильное понижение температуры плавления. Известно также, что прочность нитевидных кристаллов и волокон нанометровой толщины в несколько раз больше прочности макроскопических тел. Частицы наноразмеров обладают повышенной химической активностью, проявляющейся в увеличении скорости химических реакций с их участием.

Вопросы создания и использования материалов, устройств и систем, структура которых реализуется в нанометровом масштабе, относятся к сфере *нанотехнологии*. Нанотехнология подразумевает умение работать с такими объектами и создавать из них более крупные структуры, обладающие принципиально новой надмолекулярной организацией. Они являются искусственными образованиями и характеризуются новыми физическими, химическими и биологическими свойствами.

Что касается *нанонауки*, то она занимается фундаментальными исследованиями образования и свойств наноматериалов, а также явлений в нанометровом масштабе.

Введение в зонную теорию и спектроскопию кристаллов

Предлагаемые лабораторные работы посвящены изучению спектральных методов исследования кристаллов нанокристаллов.

Спектроскопия кристаллов (СК) исследует структуру спектральных полос и линий поглощения, их сдвиг и уширение, поляризацию, временные и другие спектральные характеристики кристаллов и влияние на них внешних воздействий.

СК позволяет получить информацию о системе энергетических уровней кристалла, о механизмах взаимодействия света с веществом, о фотохимических реакциях и фотопроводимости. С помощью СК можно также получить данные о структуре кристаллической решетки, о характере дефектов решетки, в том числе - примесных центров и проч. В случае изучения наночастиц в прозрачных средах СК позволяет определить концентрацию частиц, их радиус, энергетические уровни и температуры плавления и кристаллизации.

Для понимания связи между свойствами кристалла и его спектральными характеристиками рассмотрим кратко зонную схему кристалла.

В соответствии с теорией строения атома, свободный атом может иметь значения энергии, образующие дискретный набор, или, другими словами, атом

может обладать только дискретным набором энергетических состояний, т.е. энергия атома может изменяться только скачкообразно.

Поскольку энергия атома – это энергия системы «ядро – электроны», то всякому энергетическому состоянию с энергией E_n (где n – номер состояния) будет соответствовать определенное число электронов. Согласно принципу Паули число электронов в данном энергетическом состоянии не может превышать $2n^2$. Это число называется кратностью вырождения энергетического уровня. Так, на первом энергетическом уровне может находиться не более двух электронов, на втором – не более восьми, на третьем – не более восемнадцати.

В многоэлектронном атоме нижние энергетические уровни полностью заполнены электронами. Верхние, не полностью заполненные, уровни называются *валентными*, так же называют и электроны, находящиеся на этих уровнях. *Валентные электроны* под действием внешних воздействий могут переходить на более высокие уровни и затем возвращаться обратно.

Все сказанное относится к свободным атомам, не связанным друг с другом. При сближении свободных атомов происходит образование кристалла или молекулярного комплекса. Пока атомы изолированы друг от друга, они имеют полностью совпадающие схемы энергетических уровней. Заполнение уровней электронами осуществляется в каждом атоме независимо от заполнения соответствующих уровней в других атомах. По мере сближения атомов между ними возникает все усиливающееся взаимодействие, которое приводит к изменению положения уровней (т.е. изменению значений разрешенных энергий). Вместо одного, одинакового для всех атомов, уровня возникает N близких, но не совпадающих уровней. Таким образом, в кристалле возникает N , густо расположенных уровней, образующих *зону разрешенных энергий*.

Ширина энергетической зоны определяется природой атомов и строением кристалла. Число уровней в энергетической зоне кристалла определяется

произведением числа атомов в кристалле на кратность вырождения данного энергетического уровня.

На рис. 1 схематически показано образование энергетических зон на примере сближения атомов лития Li.

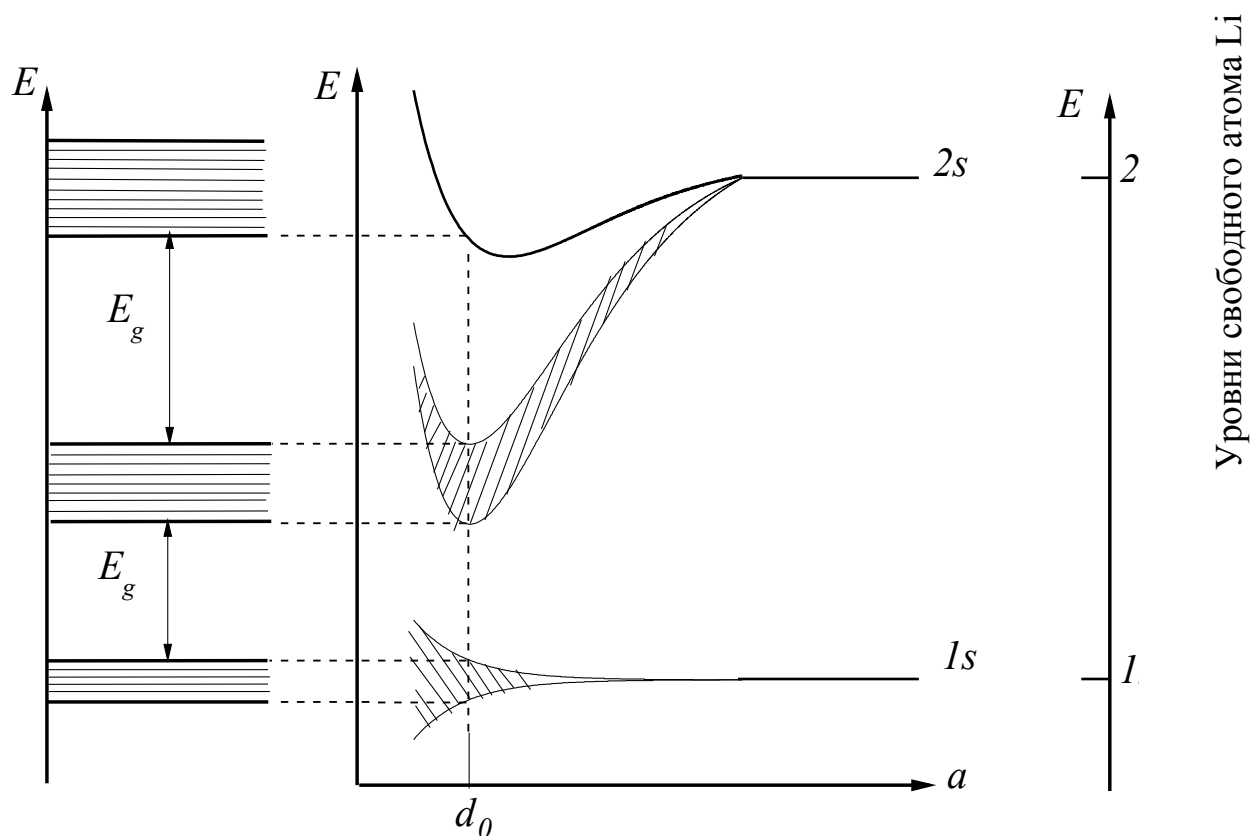


Рис. 1

При сближении атомов Li до равновесного расстояния d_0 спектр возможных значений энергии E валентных электронов в кристалле распадается на ряд *разрешенных* (заштрихованные области) и *запрещенных зон* (шириной E_g). Ширина разрешенных зон имеет величину порядка нескольких электрон-вольт. Разрешенную зону, возникшую из валентного уровня атома, называют *валентной зоной* (зона V), верхнюю пустую зону – *зоной проводимости* (зона C). В зависимости от ширины запрещенной зоны кристалл будет относиться

либо к *металлам* ($E_g = 0$), либо к *полупроводникам* ($E_g \approx kT$, kT – энергия теплового кванта), либо к *изоляторам* ($E_g > kT$) (Рис. 2).

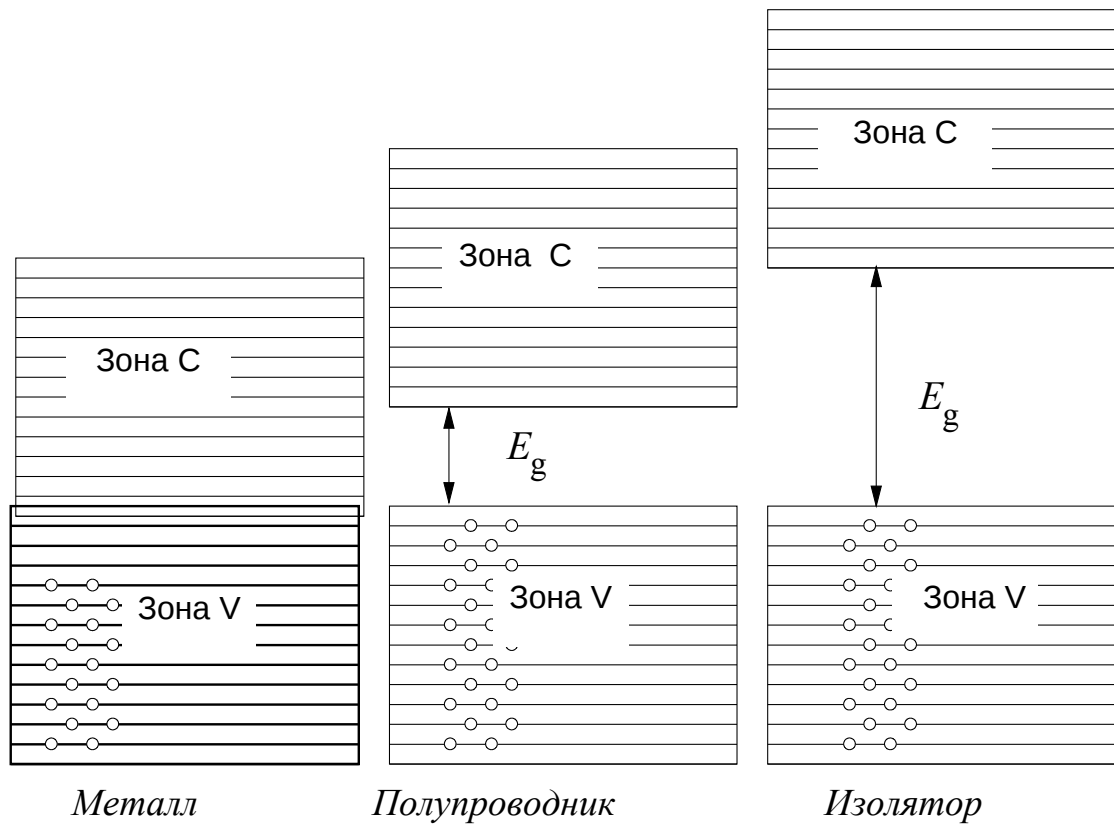


Рис. 2

Все сказанное выше относится к идеальному кристаллу. Если же кристаллическая решетка имеет дефекты, то энергетическая структура такого кристалла существенно изменяется.

Энергетические уровни в запрещенной зоне кристалла могут возникать тогда, когда в них имеются чужеродные атомы (примеси). Уровни, возникшие в запрещенной зоне ближе к проводимости, называются *донорными*, Соответственно, уровни называются *акцепторными*, если они возникли ближе к валентной зоне кристалла.

Важнейшим инструментом исследования энергетической структуры кристалла являются спектры излучения и поглощения электромагнитного

излучения. Спектры излучения и поглощения кристаллов обусловлены квантовыми переходами между энергетическими уровнями, принадлежащими как основному веществу, так и примесям кристалла. Спектры кристаллов могут содержать широкие спектральные полосы и участки непрерывного спектра. Вид спектра зависит от типа кристалла, химического состава и наличия дефектов.

Можно выделить следующие электронные переходы в кристалле и соответствующие им спектры:

1. При переходах между зонами (переходы зона-зона) возникают широкие спектральные полосы межзонного, или *фундаментального, поглощения*. При межзонном поглощении света *электроны* из валентной зоны переходят в зону проводимости, в валентной зоне при этом образуется *дырка*, которая ведет себя как квазичастица с положительным зарядом.

2. Кроме процессов рождения не связанных между собой электронов и дырок возможны переходы, при которых рождаются связанные кулоновскими силами электрон и дырка. Эта квазичастица получила название *экситон*, который можно рассматривать как водородоподобную частицу. Экситонные полосы поглощения лежат с длинноволновой стороны края фундаментального поглощения.

3. Если в кристалле имеются примеси других атомов, то возможны оптические переходы между энергетическими уровнями примеси.

На рис. 3 приведены схемы возможных электронных переходов в кристаллах.

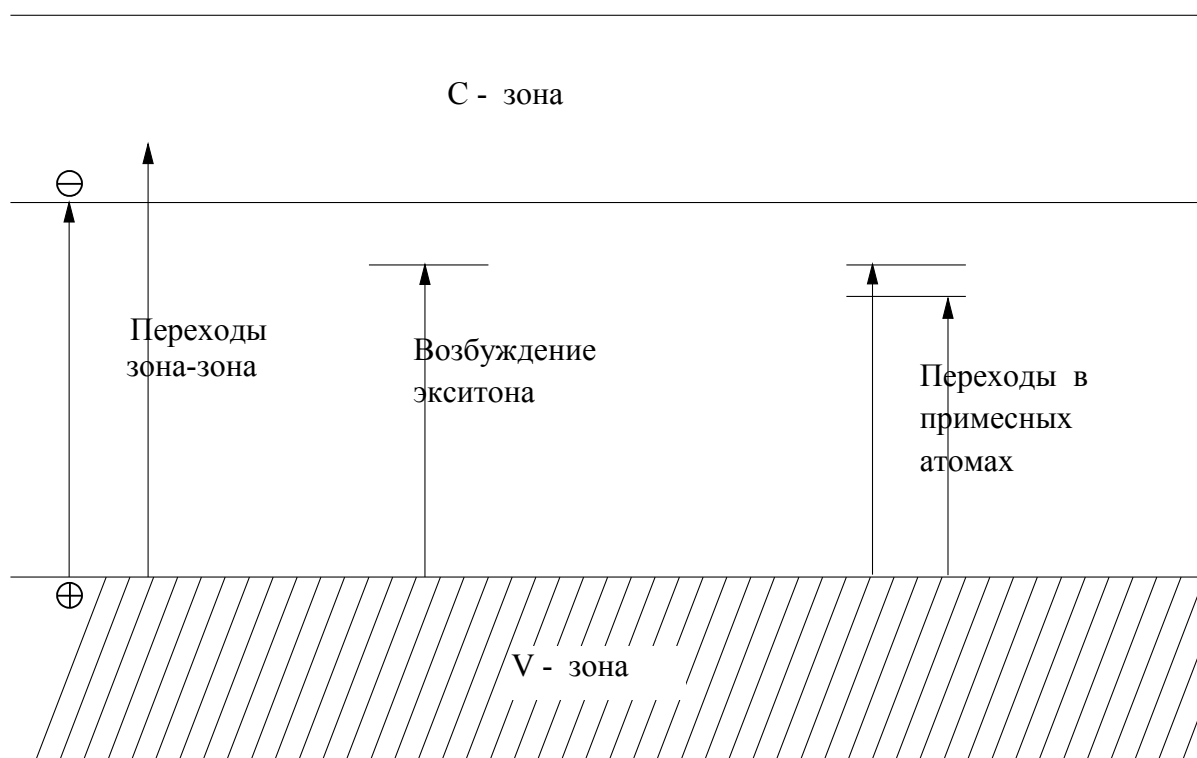


Рис. 3

На рис. 4 представлены возможные типы спектров поглощения в кристаллах. По оси $D = \lg(I_0/I)$ называется экстинкцией (I_0 – интенсивность падающего пучка света, I – интенсивность прошедшего пучка света). По оси абсцисс показана энергия падающих на кристалл фотонов.

На рис. 4 кривая I представляет типичный спектр фундаментального поглощения наночастиц CuCl в стекле, состоящий из полосы поглощения экситонов с максимумом при энергии 3.3 эВ и зона-зонных переходов (область поглощения – справа от полосы экситонного поглощения). В примесных кристаллах можно наблюдать спектр поглощения, состоящий из полос А, В и С, обусловленных электронными переходами в примесных атомах.

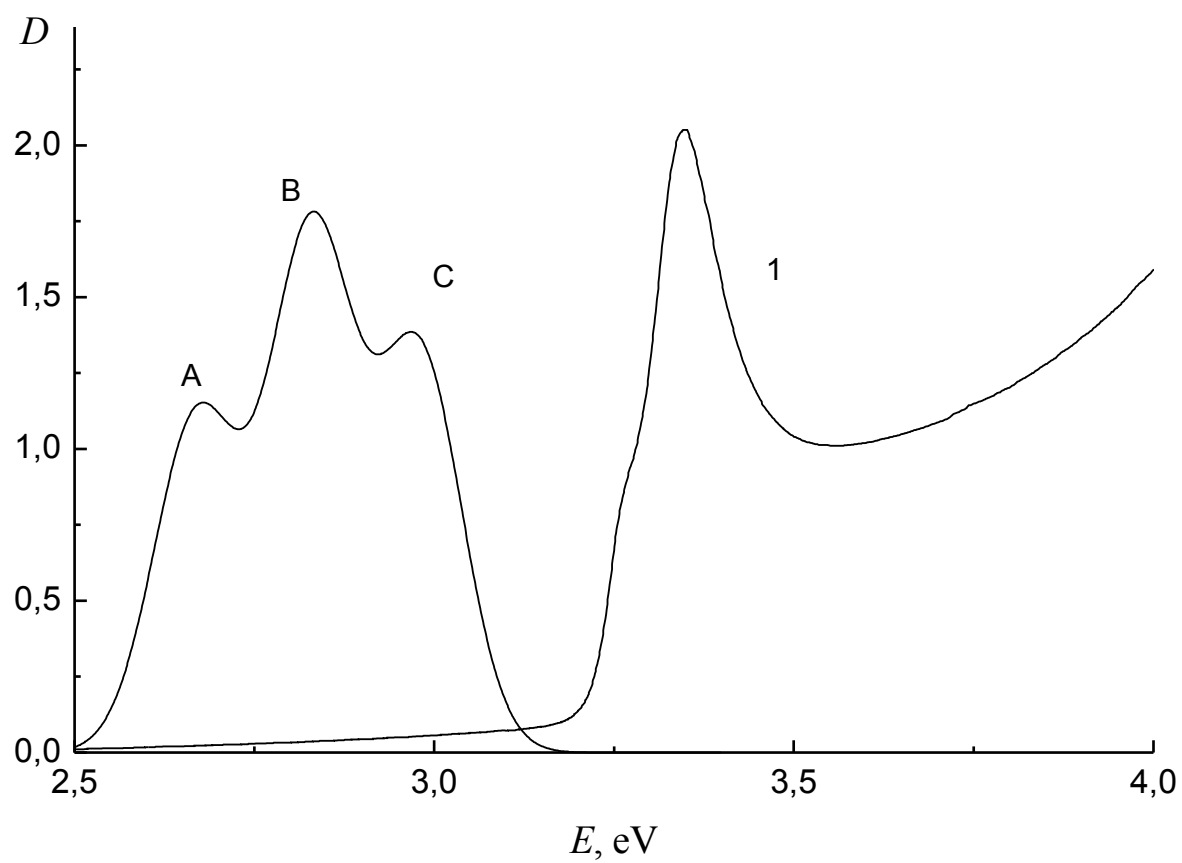


Рис. 4

Лабораторная работа № 1

Исследование температур плавления и кристаллизации нанокристаллов (НК) CuCl в стеклянной матрице

Цель работы

Целью является ознакомление с методикой получения наночастиц CuCl в стекле и изучение действия лабораторной установки по определению размера наночастиц методом плавления и кристаллизации.

Получение нанокристаллов CuCl в стекле

В стекле (состав $56.7\text{SiO}_2 - 23.3\text{B}_2\text{O}_3 - 2.8\text{Al}_2\text{O}_3 - 8.8\text{Na}_2\text{O}$ с добавками NaCl - 1.5, CuO - 0.7 вес. % и др.) при нагреве образуется новая двухкомпонентная фаза CuCl, которая образуется в результате диффузии компонентов (ионов меди и хлора). Частицы нанорасплава CuCl образуются в стекле при нагреве стекла до 500°C и выше. При охлаждении образца прекращается рост частиц нанорасплава фазы CuCl и происходит их кристаллизация. После этого при комнатной температуре можно наблюдать нанокристаллы (НК) CuCl. В зависимости от температуры и времени отжига образца можно вырастить НК CuCl разного размера (1-30 нм) с разной концентрацией.

Стекло прозрачно в области оптического поглощения частиц CuCl, что позволяет обнаруживать НК CuCl малых размеров и в очень малых количествах.

Метод экситонно-термического анализа фазовых переходов в нанокристаллах

На рис. 1 представлены спектры НК CuCl (средний радиус - 10 нм), измеренные при разных температурах от комнатной (кривая 1) до 360°C - температуры плавления НК (кривая 15). Из рис. 1 видно, как по мере роста температуры

происходит уширение основной полосы поглощения, уменьшение максимума полосы и сдвиг всего спектра в коротковолновую сторону.

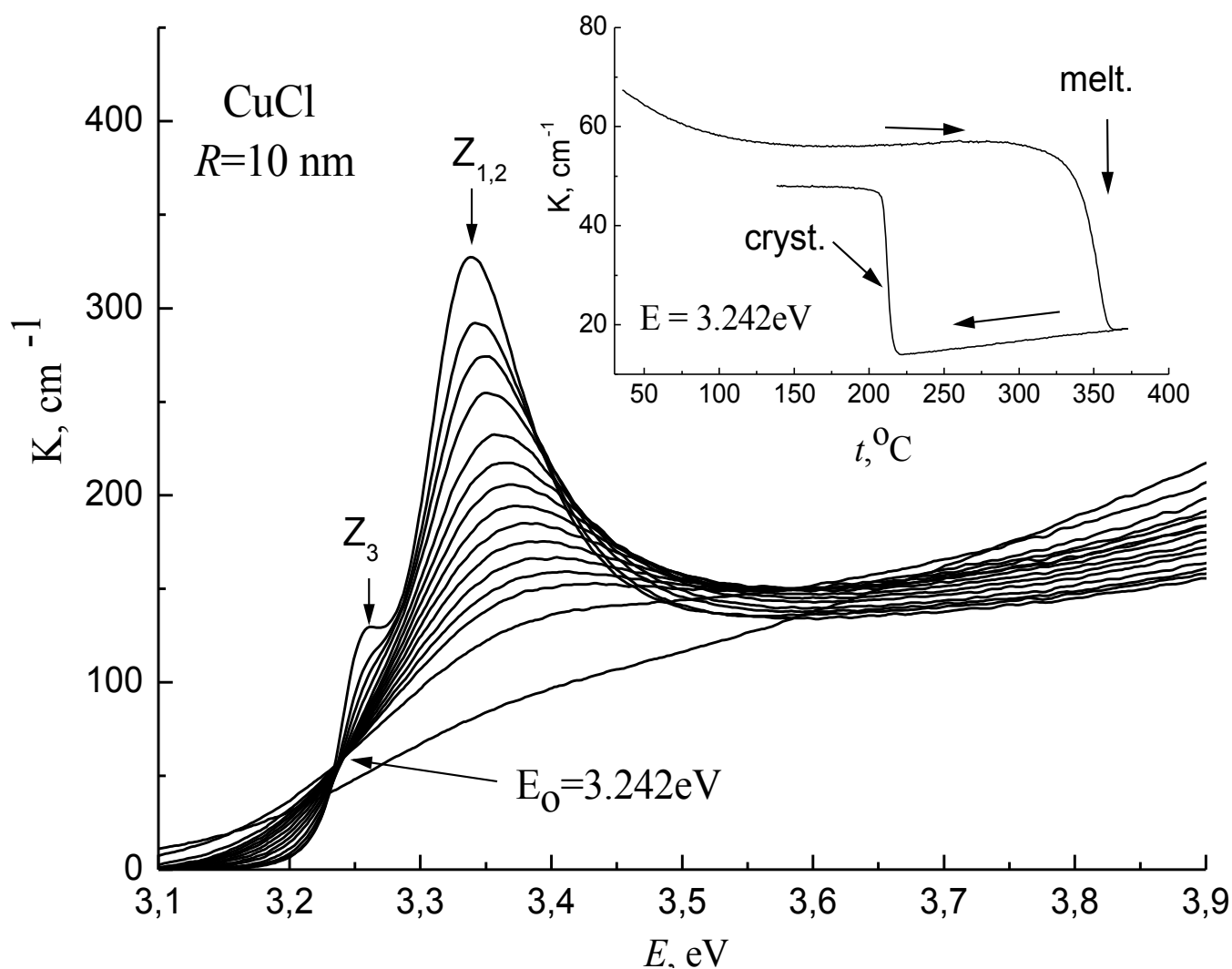


Рис. 1

В области энергии 3.242 эВ наблюдается «узловая точка», где все спектры пересекаются. Поглощение зондирующего луча света при этой энергии не изменяется с ростом температуры вплоть до начала плавления НК (кривая 13).

Этот эффект представлен на вставке (рис. 1), где показан ход изменения коэффициента поглощения $K(E_0, T)$ в узловой точке (при энергии фотонов $E_0 = 3.242 \text{ эВ}$) с ростом температуры образца. На участке нагрева (показано

стрелкой) в области температур от 150°C до 300°C (начало плавления) наблюдается участок независимости от температуры поглощения НК CuCl. Температура образца стекла изменялась от 20 до 360 °C с шагом около 24 °C. Толщина образца стекла 0.1 мм.

При плавлении НК CuCl поглощение уменьшается, так как поглощение нанорасплава частицы CuCl меньше. Этот эффект позволяет методом оптического зондирования поглощения НК CuCl при линейном нагреве подробно изучать процесс их плавления. А так как частицы имеют некоторое распределение по размерам, анализируя процесс их плавления можно определить средний радиус НК CuCl, распределенных в образце стекла.

Размерные эффекты в плавлении и кристаллизации нанокристаллов

При уменьшении радиуса частицы CuCl ниже 10 нм уменьшается температура плавления по сравнению с объемным кристаллом. Ниже приводится соотношение, описывающее уменьшение температуры плавления наночастицы CuCl в стекле при изменении ее радиуса r

$$T(r) = T_{\infty} \left(1 - \frac{B}{r} \right), \quad (1)$$

где $T_{\infty} = 657$ К и $B = 0.47$ – температура плавления объемного кристалла CuCl и параметр, полученный из экспериментальных данных. Если из кривой плавления $K(E_0, T)$ получить производную - $dK(E_0, T)/dT$, то можно определить температуру максимума T_m интенсивности плавления НК, и тогда по соотношению (1) можно определить средний радиус НК CuCl в стекле.

Общая схема лабораторной установки

На рис. 2 показана принципиальная схема лабораторной установки. Свет от источника 1 освещает узкую щель 2. Затем свет проходит через светофильтр 3, выделяющий нужную область длин волн из общего спектра.

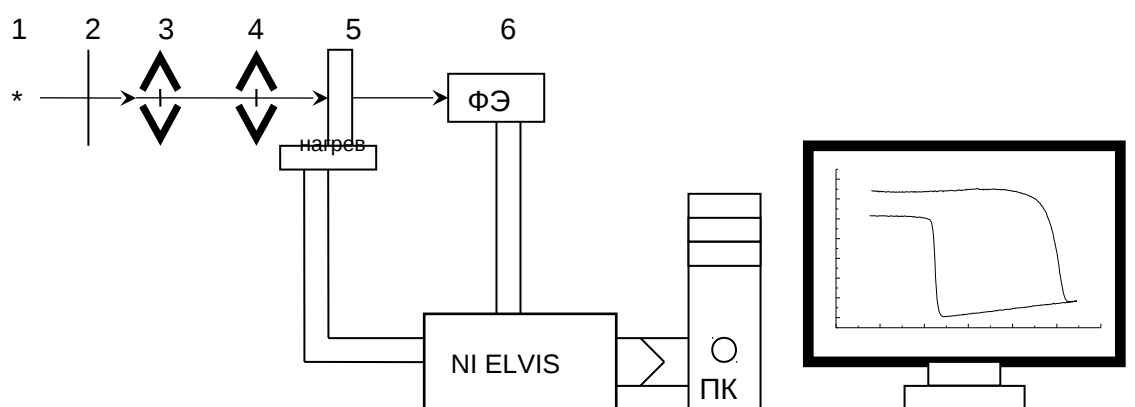


Рис. 2

В качестве светофильтра используется монохроматор VLН-23. Далее свет фокусируется линзой 4 на исследуемый образец стекла 5, содержащий НК CuCl. Пройденный через образец свет регистрируется фотоприемником 6.

Нагрев и охлаждение образца осуществляется автоматически с помощью интерфейса NI DAQ , подключенного к ПК. Весь процесс нагрева и охлаждения образца, а также регистрация интенсивности прошедшего через образец света, управляется специальной программой.

Порядок выполнения лабораторной работы

а. Студенту необходимо получить от преподавателя описание режима термообработки образца стекла для создания в нем НК CuCl.

- b. Ознакомиться с работой терморегулятора на основе Поликон 813.
- c. Получить от преподавателя образец стекла и провести термообработку образца в специальной печи по согласованному режиму для создания НК CuCl в стекле.
- d. Вставить образец в измерительную ячейку.
- e. Выставить на монохроматоре примерную длину волны зондирующего света.
- f. Ознакомиться с работой специальной программой управления измерениями кривых плавления НК.
- g. Провести измерения кривой плавления НК CuCl назначив предварительно имя файла с данными.

Определение температуры плавления и кристаллизации НК CuCl, содержащихся в образце стекла

- a. При руководстве преподавателя ознакомиться с работой программы Oringin 8.0.
- b. В программе Oringin 8.0 ввести в таблицу данные из файла, полученного при измерении плавлении НК CuCl в образце стекла. Вывести график данных по изменению поглощения образца в процессе его нагрева и охлаждения, полученных в ходе выполнения лабораторной работы.
- c. С помощью программы Oringin 8.0 определить первую производную от кривой плавления и кристаллизации наночастиц и температуру максимума плавления НК CuCl в образце.
- d. Используя соотношение (1), определить средний радиус НК CuCl.

Отчет о лабораторной работе

Отчет должен содержать основные сведения о получении НК CuCl в образце стекла, краткое описание лабораторной установки и программы выполнения лабораторной работы. Представить график плавления наночастиц CuCl в

образце стекла и график производной от кривой плавления. Представить формулу и расчет среднего радиуса части CuCl в образце стекла.

Лабораторная работа № 2-И

Определение оптическим методом среднего радиуса наночастиц CuCl в стеклянной матрице

Цель работы

Целью лабораторной работы является:

- 1) ознакомление с методикой получения наночастиц CuCl в стекле;
- 2) ознакомление со стандартным спектрофотометром SpecordM40 и его применение в лабораторной работе по исследованию спектров наночастиц в прозрачной среде (стекле).

Получение нанокристаллов CuCl в стекле

В стекле (состав $56.7\text{SiO}_2 - 23.3\text{B}_2\text{O}_3 - 2.8\text{Al}_2\text{O}_3 - 8.8\text{Na}_2\text{O}$ с добавками NaCl - 1.5, CuO - 0.7 вес. % и др.). Частицы нанорасплава CuCl образуются в стекле при нагреве стекла до 500°C и выше. При охлаждении образца прекращается рост частиц нанорасплава CuCl и происходит их кристаллизация с образованием нанокристаллов (НК) CuCl. При комнатной температуре можно исследовать спектры полученных в образце НК CuCl. В зависимости от температуры и времени отжига образца можно вырастить НК CuCl разного размера с разной концентрацией.

Метод оптического определения размеров нанокристаллов

На рис. 1 представлен типичный спектр НК CuCl, полученных после выдержки образца стекла при температуре 650°C , в течение 40 мин.

В результате размерного квантования энергетическое положение максимума полосы поглощения E_m зависит от радиуса частицы R и описывается известным соотношением

$$E_m = E_\infty + 0.67 \frac{h^2}{8mR^2}, \quad (1)$$

где E_{∞} - положение максимума полосы поглощения объемного кристалла CuCl, h – постоянная Планка, m – масса электрона. Коэффициент 0.67 введен в результате учета дисперсии по размерам частиц, распределенных в стеклянной матрице.

Исходя из соотношения (1) было получено достаточно простое соотношение для определения среднего радиуса R частиц CuCl в стекле по спектрам поглощения, снятым при комнатной температуре

$$R^2 = \frac{0.24}{(E - E_{\infty})}, \quad (2)$$

где E_m и $E_{\infty}=3.33$ эВ, соответственно, энергетическое положение максимума основной полосы в спектре поглощения НК CuCl в образце и объемного кристалла.

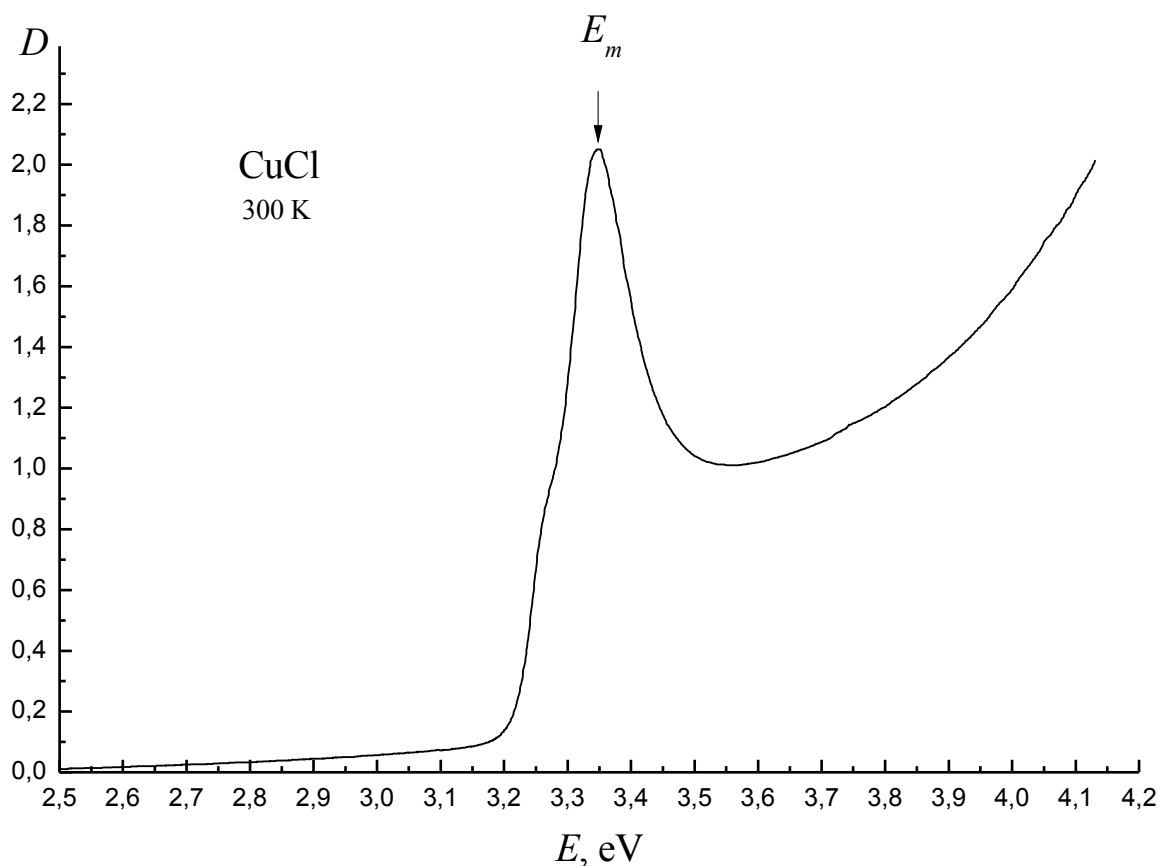


Рис. 1 Спектр фундаментального поглощения нанокристалла CuCl при среднем радиусе частиц около 10 нм. Толщина образца стекла 0.1 мм.

При достаточно больших наночастицах CuCl - более 3 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) необходимость разложения спектра на составляющие отпадает, так как положение максимума четко определяется из кривой поглощения на рис. 1. Если максимум основной полосы поглощения определен в длинах волн λ_m (нм), тогда перевод в (эВ) производится по следующей формуле:
 $E_m(\text{эВ}) = 1239.84 / \lambda_m(\text{нм})$.

Оптическая схема спектрофотометра Specord M40, соединенного с ПК

На рис. 2 показана принципиальная оптическая схема спектрофотометра Specord M40 и схема его подключения к персональному компьютеру (ПК).

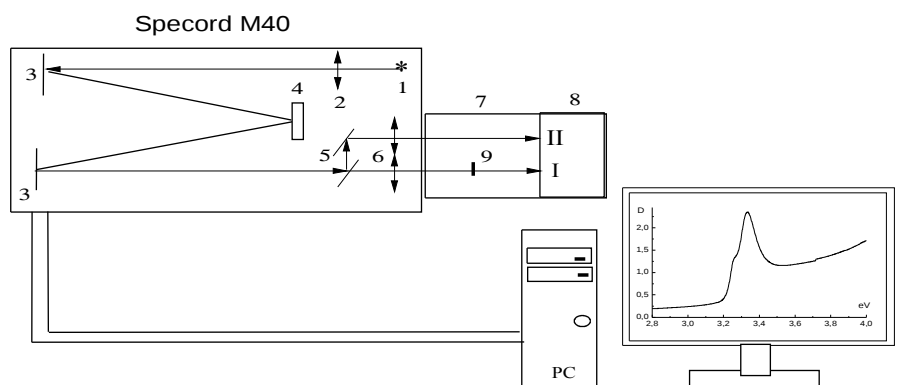


Рис. 2.

Свет от источника 1 фокусируется через конденсор 2 на сферическое зеркало 3. Затем параллельный пучок света направляется на дифракционную решетку 4, которая направляет выделенную область спектра излучения источника на второе сферическое зеркало. Выделенная область излучения направляется на систему разделения пучка света 5 и через фокусирующие линзы 6 направляется в кюветное отделение 7 в измерительный канал - I и канал сравнения - II. Исследуемый образец 9 помещается на специальном держателе в канал - I. Затем оба луча попадают в отсек регистрации 8.

Автоматика спектрофотометра Specord M40 производит сравнение сигналов от образца – I_s и канала сравнения – I_0 , вычисляет величину поглощения образца $D = \lg(I_0/I_s)$ и посылает данные на ПК.

Специальная программа на компьютере отображает ход изменения поглощения в процессе измерения спектра поглощения образца. Затем после окончания измерения полученный спектр можно записать в файл с соответствующим именем.

Порядок выполнения лабораторной работы

- a. Студенту необходимо ознакомиться с кратким описанием управления работой спектрофотометра Specord M40, предоставляемым преподавателем.
- b. Необходимо ознакомиться с кратким описанием работы программы регистрации спектров на ПК (там же).
- c. Набрать алгоритмы операций работы спектрофотометра Specord M40 и программы регистрации на ПК.
- d. Получить от преподавателя образец стекла с НК CuCl и вставить образец в измерительную ячейку.
- e. Запустить программу проведения измерений и сохранить файл с данными измерения.

Определение среднего радиуса частиц CuCl, содержащихся в образце стекла

- a. Под руководством преподавателя ознакомиться с работой программы для графической обработки данных - Oringin 8.0.
- b. Ввести в программу Oringin 8.0 файл данных спектра поглощения образца и сформировать в программе график спектра поглощения в шкале ЭВ по оси абсцисс.
- c. Определить положение максимума полосы поглощения экспериментального спектра.

d. Используя размерную зависимость (2) определить средний радиус НК CuCl в образце.

Содержание отчета о лабораторной работе

a. Описание краткого алгоритма запуска спектрофотометра, программы измерения спектра поглощения образца с НК CuCl и записи файла данных на ПК.

b. Отчет о характеристике образца стекла с нанокристаллами CuCl, об алгоритме измерения спектра, распечатанный график спектра поглощения и расчеты среднего радиуса наночастиц CuCl в образце стекла.

Библиографический список

1. Лейман В.И. Образование нанофазы и размерные эффекты в свойствах наночастиц в стекле: автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук. – СПб.: СПГУ, 2007. - 32 с.
2. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.3. - М.: Наука, 1987 - 350 с.
3. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. М.: Наука, 1965. - 425 с.
4. Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А. Физика твердого тела. - М.: Высшая школа, 1971. - 380 с.
5. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии. -М.: Бином, 2008. - 400 с.
6. Физический энциклопедический словарь. -М.: Советская энциклопедия, 1983. - 860 с.