

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ РЕГУЛЯРНЫХ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ

Исследованы квантовые и классические размерные эффекты в наноконпозиционных материалах, полученных введением металлов, полупроводников или диэлектриков в матрицы цеолитов и опалов.

Особые физические свойства малых частиц, являющиеся промежуточными между свойствами отдельных изолированных атомов и «массивного» конденсированного вещества, представляют значительный научный и прикладной интерес, позволяя проводить экспериментальные и теоретические исследования как классических, так и квантовых размерных эффектов в наноструктурах [1–5].

Среди разнообразных методов получения наноструктур (таких, как синтез коллоидных частиц в растворах или стеклообразных матрицах и др.) уникальными возможностями обладает предложенный В. Н. Богомоловым метод диспергирования веществ в системе полостей и каналов регулярных пористых диэлектрических матриц цеолитов и опалов [6, 7]. Именно этот метод даёт возможность изучать ансамбли идентичных, упорядоченно расположенных наночастиц с высокой концентрацией (до $5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и ультрамалыми размерами (до 1 нм).

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование ряда классических и квантовых размерных эффектов в системах наночастиц, полученных диспергированием полупроводников (CdS, InSb), металлов и полуметаллов (Pb, Bi), а также ионных соединений (NaNO_2 , NaNO_3 , AgI) в полостях регулярных пористых диэлектрических матриц цеолитов и опалов. Результаты, полученные при изучении оптических, фотоэлектрических, термоэлектрических и диэлектрических свойств этих наноконпозиционных материалов, сопоставлены с существующими модельными представлениями.

Методика приготовления образцов и проведения электрофизических измерений подробно описана в работах [8–11]. Для изучения фотоэлектрических свойств отдельных микроскопических монокристаллов цеолитов с размерами до 30 мкм использовалась специально сконструированная измерительная ячейка с прижимными металлическими контактами, укрепленными на кварцевой или ситалловой подложке с помощью тонких полосок индия. Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости опалов, заполненных ионными соединениями в ультрадисперсном состоянии, определялись цифровыми RLC-измерителями или при помощи моста полных проводимостей в диапазоне частот от 0,1 до 300 кГц. ТермоЭДС микрообразцов по отношению к золоту измерялась импульсным методом. Контроль заполнения пористых матриц опалов ультрадисперсным веществом осуществлялся с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Для обозначения в тексте соответствующего наноконпозиционного материала мы будем указывать сначала тип «матрицы-хозяина», а затем (через дефис) — «вещества-гостя» (например, X-CdS — для цеолита типа X с наночастицами сульфида кадмия, или o-Pb — для опала, заполненного свинцом).

1. Структура регулярных пористых матриц цеолитов и опалов

Цеолиты представляют собой водные алюмосиликаты каркасной структуры, обладающие системой регулярно расположенных полостей и каналов молекулярных размеров. Каркас цеолитов построен из чередующихся тетраэдров SiO_4 и AlO_4 ; избыточный заряд последних компенсируется катионами металлов, занимающими определённые кристаллографические позиции. Каркасы исследованных в настоящей работе цеолитов А и Х построены таким образом, что в случае цеолита А образуются полости диаметром 1,1 нм, разделённые окнами диаметром 0,4 нм, а в случае цеолита Х — 1,3 нм и 0,7 нм соответственно. Кроме упомянутых больших полостей в обоих цеолитах имеются малые β -полости диаметром 0,66 нм — так называемые «содалитовые ячейки», имеющие форму усечённых октаэдров (полуправильных выпуклых 14-гранников), которые в цеолите типа А упакованы в кубическую решётку, а в цеолите типа Х — в решётку алмазного типа.

Более крупные наночастицы были получены в искусственных опалах — в регулярных пористых диэлектрических матрицах другого типа, образованных шариками кремнезёма диаметром $D \sim 200$ нм. Система взаимосвязанных полостей в гранцентрированной плотноупакованной (ГПУ) структуре опала занимает 26% его объёма (без учёта вторичной пористости) и включает в себя два вида пустот: тетраэдрические диаметром $d_T = 0,23 D$ и октаэдрические диаметром $d_O = 0,41 D$. На рис. 1 представлен пример электронной микрофотографии одного из исследованных в настоящей работе наноконпозиционных материалов — о-Рб, иллюстрирующей заполнение полостей опала ультрадисперсным металлом (свинцом).

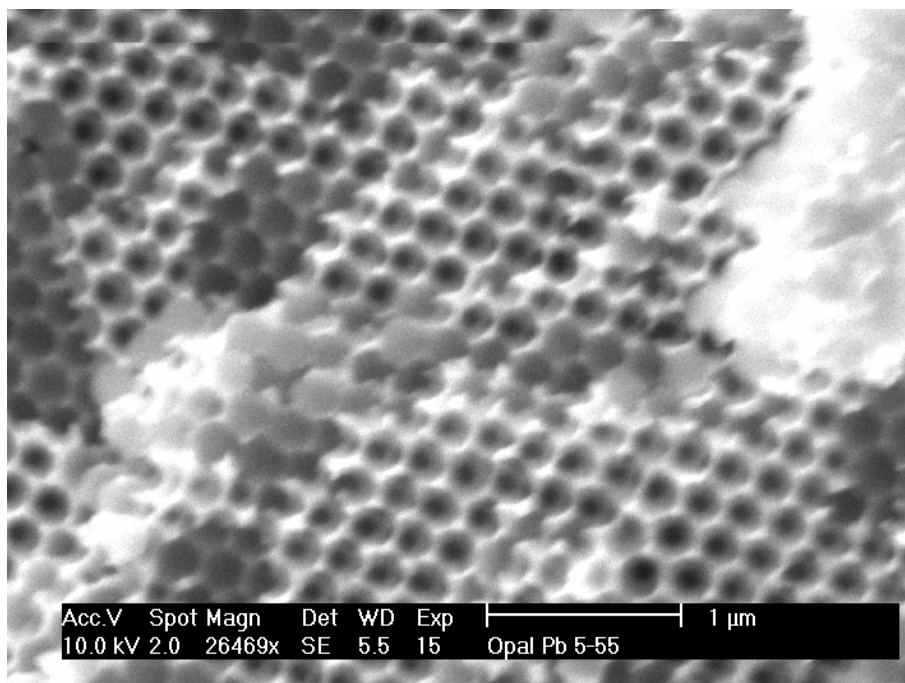


Рис. 1. Электронная микрофотография наноконпозиционного материала о-Рб (опала, заполненного ультрадисперсным свинцом)

2. Размерное квантование электронных состояний наночастиц сульфида кадмия в цеолитах и фотоэлектрические свойства системы X-CdS

Оптические и фотоэлектрические свойства цеолитов, содержащих наночастицы (кластеры) сульфида кадмия, описаны в работах [12, 13], в которых впервые обнаружена и исследована фотопроводимость ансамблей взаимодействующих кластеров сульфида кадмия, полученных в полостях микроскопических монокристаллов цеолитов типов X и A. При этом сами цеолитные матрицы, будучи широкозонными диэлектриками, в спектральной области от 2 до 5 эВ прозрачны и не обладают фотопроводимостью.

Спектры фотопроводимости и оптического поглощения монокристалла X-CdS, представленные на рис. 2, хорошо коррелируют между собой, демонстрируя максимумы при $\sim 3,7$ эВ, сдвинутые вследствие квантового размерного эффекта на $\sim 1,3$ эВ относительно края поглощения «массивного» сульфида кадмия [14]. Аналогичная полоса при $\sim 3,5$ эВ наблюдалась и в спектрах поглощения, рассчитанных на основе спектров диффузного отражения кристаллических порошков цеолита типа Y, подобного цеолиту X и содержащего в содалитовых ячейках кластеры $(\text{CdS})_4$, имеющие форму слегка искажённых кубов [15]. С другой стороны, согласно экспериментальным данным [16–18], размерное квантование электронных состояний столь малых (~ 1 нм) наночастиц сульфида кадмия (полученных при других способах диспергирования CdS) должно приводить к более значительному «синему сдвигу» соответствующих спектров (до ~ 4 эВ). В связи с этим представляется вполне обоснованным предположение авторов [15] о существовании сильного взаимодействия между наночастицами сульфида кадмия, расположенными в соседних полостях матрицы цеолита. В пользу такого взаимодействия говорит и само существование фотопроводимости в кристаллах X-CdS, которая может осуществляться по минизонам из размерноквантованных электронных состояний кластеров.

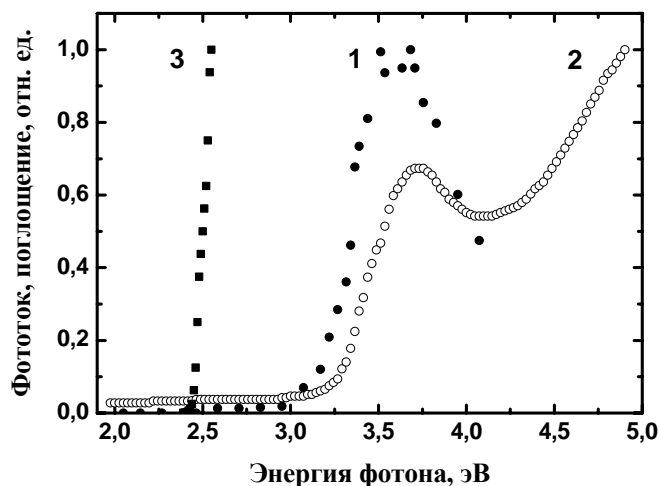


Рис. 2. Спектры: 1 — фотопроводимости, 2 — поглощения микроскопического монокристалла X-CdS, 3 — поглощения «массивного» кристалла сульфида кадмия по данным работы [14]. Фотопроводимость монокристалла измерена в симметричных золотых контактах при $T = 300$ К

Сопоставление измеренных экспериментально величин «синего» сдвига оптических спектров с модельными предсказаниями, учитывающими проявления квантового размерного эффекта в малых частицах полупроводников, проводилось неоднократно в ряде работ. При этом в большинстве из этих теоретических подходов использовалось приближение эффективной массы. Так, при рассмотрении межзонного поглощения света в полупроводниковом шаре, радиус R которого меньше радиуса экситона в исследуемом материале (такая ситуация реализуется в наночастицах CdS с радиусом $R < 3$ нм), авторы [16, 19, 20] получили, пренебрегая кулоновским взаимодействием электронов и дырок, следующую зависимость положения линий оптических переходов на уровни размерного квантования электронов в зоне проводимости от размера микрокристаллов:

$$\hbar\omega_{l,n} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_n^*R^2} \varphi_{l,n}^2. \quad (1)$$

При этом эффективная масса электрона m_n^* предполагается существенно меньшей, чем эффективная масса дырки (как это и имеет место для «массивного» CdS), а корни функции Бесселя $\varphi_{l,n}$ для четырех нижних уровней размерного квантования имеют следующие числовые значения:

$$\varphi_{0,1} \approx 3,14; \quad \varphi_{1,1} \approx 4,49; \quad \varphi_{2,1} \approx 5,76; \quad \varphi_{0,2} \approx 6,28.$$

Из формулы (1) следует, что размерное квантование энергетического спектра электронов в зоне проводимости вызывает значительный коротковолновый сдвиг края и появление осцилляций в спектре межзонного поглощения. Учёт кулоновского взаимодействия электрона и дырки приводит к необходимости введения в формулу (1) поправки, которая при $l = 0$ и $n = 1$ может быть приближённо представлена в виде

$$\Delta\hbar\omega_{0,1} \approx -1,78 \frac{e^2}{\varepsilon R}, \quad (2)$$

где ε — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Аналогичное выражение для энергии наинизшего возбуждённого состояния электрона в малой частице полупроводника получил и автор [21, 22]:

$$E = E_g + \frac{\pi^2\hbar^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right] - 1,8 \frac{e^2}{\varepsilon R}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) видно, что существуют два основных физических эффекта, влияющих на энергию наинизшего возбуждённого электронного состояния E . Первый из них — это пространственная локализация электрона и дырки (соответствующее слагаемое меняется как R^{-2}). Второй эффект заключается в зависящем от размера наночастицы кулоновском взаимодействии электрона и дырки; соответствующая поправка отрицательна и меняется как R^{-1} . В рассматриваемой области размеров слагаемое, отвечающее локализации, доминирует, что и приводит к сдвигу E в область больших значений, чем ширина запрещённой зоны «массивного» вещества E_g .

Однако, как отмечают сами авторы упоминавшихся выше теоретических подходов, полученные соотношения расходятся с данными эксперимента для очень малых наночастиц. Одна из причин этого расхождения, очевидно, за-

ключается в том, что для полупроводниковых частиц ультрамалых размеров использование приближения эффективной массы оказывается уже некорректным. В связи с этим, на наш взгляд, представляет интерес теоретическая работа [23], где расчет ширины запрещенной зоны для микрокристаллитов сульфидов кадмия и цинка проводился на основе приближения сильной связи, использование которого для частиц с размерами порядка 1 нм, по-видимому, является более оправданным. По мнению авторов данной работы, расчеты, основанные на приближении эффективной массы, сильно завышают ширину запрещенной зоны для полупроводниковых частиц с очень малыми размерами, тогда как для более крупных частиц оба теоретических подхода приводят к почти одинаковым результатам. В этой связи можно полагать, что отмеченные выше расхождения в величинах «синего сдвига» оптических спектров связаны именно с образованием достаточно крупных «суперкластеров» в системе X-CdS в результате взаимодействия соседних ультрамалых частиц (CdS)₄ в полостях цеолита [15].

В несимметричных контактах (Cu-In, Au-In и др.) микроскопические монокристаллы X-CdS проявляют фотоЭДС ~ 0,3 В со спектральной чувствительностью, существенно не зависящей от рода металлов, используемых для изготовления контактов. Этот фотовольтаический эффект возникает, по-видимому, за счет создания электронно-дырочных пар при поглощении квантов света кластерами сульфида кадмия в цеолите и последующего разделения зарядов вследствие существования контактного электрического поля на границе «металл-полупроводник». При этом полярность и величина фотоЭДС хорошо согласуются с известными литературными данными для «массивного» кристаллического сульфида кадмия [24], а соответствующие спектры демонстрируют аналогичный «синий» сдвиг (рис. 3), подтверждая, что эффекты, связанные с размерным квантованием электронных состояний в малых частицах CdS, проявляются и в этом случае.

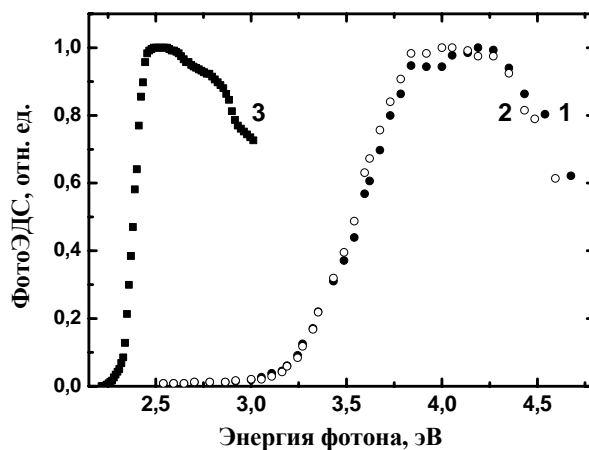


Рис. 3. Спектральная чувствительность фотоЭДС:
 1 — монокристалла X-CdS с контактами «медь-индий»,
 2 — то же с контактами «золото-индий»
 и 3 — ячейки «медь-массивный кристалл сульфида кадмия-индий» по данным [24]

3. Фазовые превращения в ансамблях наночастиц ионных соединений, диспергированных в полостях пористых матриц опалов

Наряду с квантовыми размерными эффектами, в физике малых частиц необходимо принимать во внимание и классические размерные зависимости термодинамических параметров, описывающих фазовые превращения в ансамблях наночастиц с развитой поверхностью. Усиление роли поверхности в термодинамических процессах, протекающих в ультрадисперсных системах, приводит, в частности, и к размерной зависимости температуры плавления наночастиц, которая в первом приближении может быть описана следующим выражением, подобным классической формуле Томсона [4]:

$$T_m(R) = T_m \left[1 - \frac{\alpha}{R} \right], \quad (4)$$

где T_m — температура плавления «массивного» вещества, $T_m(R)$ — малой частицы радиусом R , α — эмпирическая константа, зависящая от плотности, удельной теплоты плавления и поверхностной энергии вещества. Предсказываемое формулой (4) универсальное понижение температуры плавления с уменьшением размеров наночастиц наблюдалось на опыте для многих простых веществ. В работе [10] этот размерный эффект был впервые исследован при изучении температурной зависимости диэлектрической проницаемости нанокпозиционного материала α - NaNO_2 , полученного диспергированием ионного соединения — нитрита натрия — в матрице опала. Плавление наночастиц нитрита натрия обнаруживается в этом случае по гигантскому росту (до 10^8) действительной части ϵ' диэлектрической проницаемости наноккомпозита. Проведенные в дальнейшем эксперименты по дифракции нейтронов [25] позволили связать это аномальное поведение ϵ' с «предплавлением» малых частиц, проявляющимся в резком возрастании амплитуд тепловых колебаний ионов и в «размягчении» кристаллической решетки.

Как видно из экспериментальных данных, приведенных на рис. 4, понижение температуры плавления по сравнению с «массивным» веществом наблюдается и для наночастиц других твердых электролитов (нитрата натрия, йодида серебра) в матрице опала. Наблюдаемое при этом во всех исследованных случаях значительное уширение (до ~ 100 К) области фазового перехода «плавление-отвердевание» можно объяснить существованием разных по величине малых частиц ультрадисперсного вещества в пустотах опала.

Отметим также, что система малых частиц нитрита натрия в опале демонстрирует и другой размерный эффект в виде низкотемпературного сдвига точки Кюри на величину ~ 10 К по сравнению с «массивным» сегнетоэлектриком [10]. Аналогичный эффект наблюдался и авторами [26] для опалов, заполненных полимерами, обладающими сегнетоэлектрическими свойствами. Теоретическое объяснение понижения температуры фазового сегнетоэлектрического перехода второго рода в малых сферических частицах на основе феноменологической теории Ландау было предложено в работе [27]. Записывая полную свободную энергию гетерогенного сегнетоэлектрика конечного размера при фазовом переходе второго рода в виде

$$F = \int \left[\frac{1}{2} A(T - T_{C\infty})P^2 + \frac{1}{4} BP^4 + \frac{1}{2} D(\nabla P)^2 \right] dV + \frac{1}{2} \int D\delta^{-1} P^2 dS, \quad (5)$$

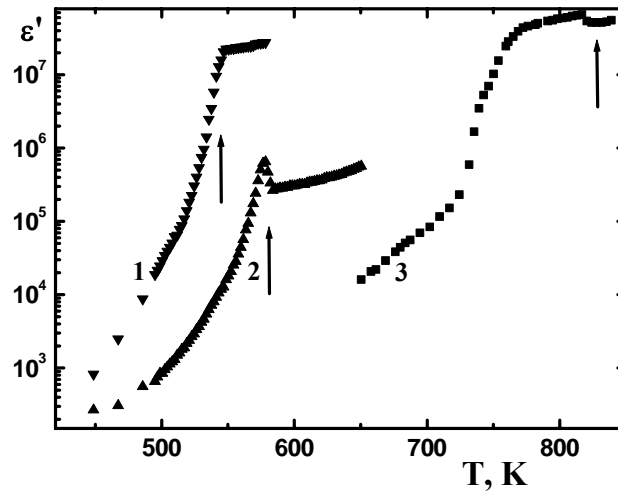


Рис. 4. Температурные зависимости $\varepsilon'(T)$ действительной части диэлектрической проницаемости нанокomпозиционных материалов: 1 — o-NaNO₂, 2 — o-NaNO₃ и 3 — o-AgI, измеренные на частоте $f = 1$ кГц при нагревании со скоростью ~ 1 К/мин. Температуры плавления T_m соответствующих «массивных» ионных соединений указаны стрелками

где P — поляризация, $T_{C\infty}$ — температура Кюри массива, а δ — длина экстраполяции, описывающая различие между поверхностью и объемом вещества, можно получить приближенную формулу, определяющую наблюдаемый экспериментально низкотемпературный сдвиг точки Кюри с уменьшением радиуса наночастицы R :

$$T_C(R) = T_{C\infty} - \frac{3D}{\delta AR}. \quad (6)$$

4. Влияние размеров наночастиц на термоэлектрические свойства опалов, заполненных ультрадисперсными полупроводниками и металлами

Согласно «критерию Иоффе», эффективность работы термоэлемента может быть охарактеризована безразмерным параметром

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}, \quad (7)$$

где S — удельная термоЭДС (коэффициент Зеебека), σ — удельная проводимость, k — коэффициент теплопроводности, T — абсолютная температура. Ряд теоретических и экспериментальных работ [28–32] посвящен актуальной проблеме увеличения параметра ZT в квантово-ограниченных структурах.

Все исследованные нами образцы нанокomпозиционных материалов на основе опалов (o-Pb, o-Bi, o-InSb) демонстрировали знак термоЭДС, характерный для соответствующего металла, полуметалла или полупроводника, и слабую температурную зависимость $S(T)$ в интервале от 290 до 360 К. С другой стороны, абсолютные значения коэффициентов Зеебека нанокomпозитов o-Pb и o-Bi примерно вдвое превышают соответствующие значения для «массива»:

$S_{\text{o-Pb}} \approx 2.3 S_{\text{Pb}}$, $S_{\text{o-Bi}} \approx 1.5 S_{\text{Bi}}$ (в предположении, что по отношению к золоту $S_{\text{Pb}} \approx -2.9$ мкВ/К, $S_{\text{Bi}} \approx -70$ мкВ/К). Аналогичное «удвоение» коэффициента Зеебека наблюдалось и для системы о-InSb.

В соответствии с теоретическими подходами, развитыми в работе [28], коэффициенты Зеебека для одномерного (S_{1D}), двумерного (S_{2D}) и трехмерного (S_{3D}) проводников могут быть описаны соответственно следующими выражениями:

$$S_{1D} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{3F_{1/2}}{F_{-1/2}} - \eta^* \right); \quad S_{2D} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{2F_1}{F_0} - \eta^* \right); \quad S_{3D} = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{5F_{3/2}}{3F_{1/2}} - \eta^* \right), \quad (8)$$

где η^* — приведенный химический потенциал, а функция Ферми—Дирака $F_i(\eta^*)$ задается следующей формулой:

$$F_i(\eta^*) = \int_0^\infty \frac{x^i dx}{e^{(x-\eta^*)} + 1}. \quad (9)$$

Из уравнений (8) — (9) следует, что $S_{1D} > S_{2D} > S_{3D}$, причем подстановка в эти соотношения физических параметров «вещества-гостя» (InSb) и структурных характеристик «матрицы-хозяина» (опала) позволяет получить оценки, находящиеся в разумном согласии с результатами эксперимента для наноконпозиционного материала о-InSb.

* * *

На основе проведенных экспериментальных исследований в работе показано, что системы наночастиц, полученные диспергированием полупроводников, металлов и полуметаллов, а также ионных соединений в полостях регулярных пористых диэлектрических матриц цеолитов и опалов, проявляют как классические, так и квантовые размерные эффекты, которые могут быть интерпретированы с точки зрения современных модельных представлений.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Н. Богомолу, Ю. А. Кумзеру, В. П. Петрановскому, В. В. Поборчому, С. Г. Романову за предоставление образцов для исследований, полезные обсуждения и большую помощь в работе; С. Н. Анисимовой, В. Л. Вейсману, С. Е. Ганго, Е. Н. Ивановой, М. С. Ивановой, В. Н. Маркову, С. В. Паньковой — за участие в подготовке и проведении экспериментов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Нетийко С. А.* Физические свойства малых металлических частиц. Киев, 1985.
2. *Петров Ю. И.* Физика малых частиц. М., 1982.
3. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. М., 1986.
4. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. М., 2001.
5. *Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V.* Nanocomposite Science and Technology. Wiley, 2003.
6. *Богомолу В. Н.* Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // УФН. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
7. *Astratov V. N., Bogomolov V. N., Kaplyanskii A. A., Prokofiev A. V., Samoilovich L. A., Samoilovich S. M., Vlasov Yu. A.* Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects // Il Nuovo Cimento. 1995. V. 17D. № 11–12. P. 1349–1354.

8. Марков В. Н., Соловьев В. Г. Ячейка для измерения электропроводности игольчатых микрокристаллов // ПТЭ. 1988. № 5. С. 205–206; Ячейка для измерения электропроводности микрокристаллов цеолитов // ПТЭ. 1990. № 5. С. 232–234.
9. Барнаков Ю. А., Иванова М. С., Звинчук Р. А., Обрядина А. А., Петрановский В. П., Поборчий В. В., Смирнов Ю. Е., Шукарев А. В., Улашкевич Ю. В. Синтез и оптические свойства кластеров CdS в цеолите типа X // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 815–818.
10. Pan'kova S. V., Poborchii V. V., Solov'ev V. G. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrite nanoparticles // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. № 12. L203–L206.
11. Ганго С. Е., Марков В. Н., Соловьев В. Г. Ячейка для измерения термо-э.д.с. микрообразцов импульсным методом // ПТЭ. 1998. № 6. С. 123–124.
12. Богомолов В. Н., Иванова М. С., Петрановский В. П., Поборчий В. В., Соловьев В. Г., Шагин С. И. Синтез, оптические и фотоэлектрические свойства сверхрешеток кластеров CdS в цеолитах типов А и X // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 11. С. 37–41.
13. Barnakov Yu. A., Ivanova M. S., Petranovskii V. P., Poborchii V. V., Soloviev V. G. Optical, electric and photoelectric properties of pure and CdS or CuCl cluster doped zeolite single crystals // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 829–836.
14. Dutton D. Fundamental absorption edge in cadmium sulfide // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 3. P. 785–792.
15. Herron N., Wang Y., Eddy M., Stucky G., Cox D., Moller K., Bein T. Structure and optical properties of CdS superclusters in zeolite hosts // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 2. P. 530–540.
16. Екимов А. И., Эфрос Ал. Л. Спектроскопические исследования квантового размерного эффекта в полупроводниковых микрокристаллах // Неравновесные процессы в полупроводниках: Тематич. сборник по материалам 12-й Зимней школы ФТИ. 1985, 27 февр. — 6 марта. Л., 1986. С. 65–106.
17. Henglein A. Fluorescence, photochemistry and size quantization effects of colloidal semiconductor particles // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1987. V. 84. № 9. P. 1043–1047.
18. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles // Chem. Rev. 1989. V. 89. № 8. P. 1861–1873.
19. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // ФТП. 1982. Т. 16. № 7. С. 1209–1214.
20. Екимов А. И., Эфрос Ал. Л., Onushchenko A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals // Solid State Commun. 1985. V. 56. № 11. P. 921–924.
21. Brus L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites. The size dependence of the lowest excited electronic state // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 9. P. 4403–4409.
22. Brus L. E. On the development of bulk optical properties in small semiconductor crystallites // J. Luminescence. 1984. V. 31–32. Pt. 1. P. 381–384.
23. Lippens P. E., Lanoo M. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 15. P. 10935–10942.
24. Williams R., Bube R. H. Photoemission in the photovoltaic effect in cadmium sulfide crystals // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 6. P. 968–978.
25. Fokin A. V., Kumzerov Yu. A., Okuneva N. M., Naberezhnov A. A., Vakhrushev S. B., Golosovsky I. V., Kurbakov A. I. Temperature evolution of sodium nitrite structure in a restricted geometry // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. № 17. P. 175503/1–175503/4.
26. Xu T.-B., Cheng Z.-Y., Zhang Q. M., Baughman R. H., Cui C., Zakhidov A. A., Su J. Fabrication and characterization of three-dimensional periodic ferroelectric polymer-silica opal composites and inverse opals // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. № 1. P. 405–409.
27. Zhong W. L., Wang Y. G., Zhang P. L., Qu B. D. Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 2. P. 698–703.
28. Hicks L. D., Dresselhaus M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 19. P. 12727–12731; Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor // Phys. Rev. B. — 1993. V. 47. № 24. P. 16631–16634.
29. Hicks L. D., Harman T. C., Sun X., Dresselhaus M. S. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 16. P. R10493–R10496.

30. Sun X., Zhang Z., Dresselhaus M. S. Theoretical modeling of thermoelectricity in Bi nanowires // Appl. Phys. Lett. 1999. V.74. № 26. P. 4005–4007.

31. Lin Yu-M., Sun X., Dresselhaus M. S. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 7. P. 4610–4623.

32. Rabin O., Lin Yu-M., Dresselhaus M. S. Anomalously high thermoelectric figure of merit in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanowires by carrier pocket alignment // Appl. Phys. Lett. 2001. V.79. № 1. P. 81–83.

V. Soloviov, S. Khanin

**SIZE EFFECTS IN NANO-STRUCTURES
ON THE BASIS OF REGULAR MATRIX**

Quantum and classical size effects in zeolite-based and opal-based nanocomposite materials with the metal, semiconductor or dielectric guest substances have been studied.