

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
“КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ”
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
“ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Б.П. КОНСТАНТИНОВА”

На правах рукописи

Кибалин Юрий Андреевич

ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНЫХ КОЛЕБАНИЙ
В ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛАХ, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ВНУТРИ ПОРИСТЫХ СРЕД

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Голосовский И.В.

Санкт-Петербург 2015

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Атомные колебания в твердом теле	10
1.1. Экспериментальные методы исследования тепловых колебаний	10
1.2. Анализ атомных колебаний дифракционным методом с помощью теплового фактора (фактор Дебая-Валлера)	12
1.3. Теоретические модели среднеквадратичного отклонения атомов в твердых телах	15
1.4. Тепловое расширение твердых тел – эффекты ангармонизма	19
Глава 2. Объекты исследования и эксперимент	22
2.1 Наночастицы металлов, синтезированные в пористой среде (нанокompозитные материалы)	22
2.1.1. Легкоплавкие металлы	22
2.1.2. Пористые матрицы-носители	29
2.2. Характеризация образцов, оценка размера наночастиц и внутренних напряжений дифракционным методом	31
2.3. Эксперимент	37
Глава 3. Влияние размера наночастиц на кристаллическую структуру. 42	42
3.1. Полиморфизм и кристаллическая структура наночастиц	42
3.2. Влияние взаимодействия наночастиц с матрицей на параметры элементарной ячейки	45
Глава 4. Текстура наночастиц галлия, синтезированных в пористом стекле	51
4.1. Текстура в дифракционном эксперименте	51

4.2. Экспериментальное наблюдение текстуры в наночастицах галлия	52
4.3. Взаимодействие наночастиц галлия с пористым стеклом	55
4.4. Физические свойства и текстура	57
Глава 5. Атомные колебания в наноструктурированных легкоплавких металлах	59
5.1. Атомные колебания в наноструктурированном висмуте с характерным размером 14 нм	59
5.2. Атомные колебания и эффекты ангармонизма в наноструктурированном галлии с характерным размером 13 нм	61
5.3. Атомные колебания и тепловое расширение в наноструктурированном селене с характерным размером 18 нм	65
Глава 6. Оптимизация параметров порошкового дифрактометра для исследования наноструктурированных соединений	68
6.1. Аналитический расчет светосилы и разрешения дифрактометра.....	68
6.2. Оптимизация нейтронно-оптической схемы 48-счетчикового дифрактометра ПИЯФ	72
6.3. Моделирование работы фокусирующего монохроматора при помощи программы VITESS	75
Заключение.....	81
Благодарности.....	82
Список литературы.	83

Введение

Актуальность темы. Исследование атомных колебаний является одной из фундаментальных задач физики твердого тела, поскольку тепловое движение атомов определяет такие макроскопические свойства вещества как теплопроводность, тепловое расширение, влияет практически на все физические свойства. В последнее время появился большой интерес к атомным колебаниям в наноструктурированных объектах, что связано как с потенциальными практическими приложениями, так и важностью для фундаментальной науки.

Среди многообразия наноструктурированных объектов очень интересны наночастицы, внедренные в пористые матрицы, которые находятся в так называемых условиях “ограниченной геометрии”. Такие нанокомпозиты демонстрируют необычные физические свойства, что вызвано рядом фундаментальных причин:

- количество атомов на поверхности наночастицы, которые находятся в условиях локального нарушения симметрии, сравнимо с общим числом атомов;
- размер наночастиц сопоставим с длиной межатомных взаимодействий;
- в наночастицах не существует атомных колебаний, длина волны которых превышает характерный размер частиц;
- свойства композитных материалов во многом определяются взаимодействием матрицы-носителя и внедренной наночастицы.

Нанокомпозиты широко используются для химического катализа углеводородного сырья. В этом случае внедряемые соединения, “прикрепленные” к внутренним стенкам пор, являются катализаторами или обладают специфической активностью. Нанокомпозиты применяют в качестве сенсоров, световых

фильтров и в других приложениях. Во всех этих системах атомное тепловое движение играет очень важную роль.

Обычно атомные колебания представляют в форме разложения по элементарным (нормальным) колебаниям – фононам. Для их исследования наиболее подходит неупругое рассеяние тепловых нейтронов. Однако наноструктурированных систем в виде монокристаллов не существуют. Поэтому в наносистемах можно измерить только плотность фононных состояний как функцию переданной энергии, поскольку из-за порошкового усреднения информация о направлении импульса теряется. Следует заметить, что первые работы по исследованию колебательных состояний методом неупругого рассеяния нейтронов были выполнены в Физико-техническом институте на базе реактора в Гатчине еще в начале 70-х годов [1]. Однако для нанокompозитов этот метод использовать сложно из-за матрицы, вклад которой в измеряемый спектр не всегда удается адекватно учесть.

В отличие от неупругого рассеяния, с помощью упругого рассеяния, посредством измерения теплового фактора, можно измерить только интегральную характеристику – среднеквадратичное отклонение атома. Однако, дифракция дает информацию о структуре и морфологии частиц, что является составной частью любых систематических исследований.

В случае наноструктурированных систем эти данные особенно важны. Дело в том, что кристаллическая структура наночастиц часто отличается от структуры обычного образца. В зависимости от топологии пористой среды и физико-химических свойств внедряемого материала наночастицы могут кристаллизоваться в различной форме. Более того, кристаллизация внедренных соединений внутри нанопор не всегда завершается, и часть материала присутствует в аморфном состоянии.

Следует отметить, что работ по исследованию атомного движения в наночастицах с помощью нейтронографии мало. Такое состояние дифракционных исследований обусловлено трудностью синтеза наночастиц в объеме, достаточном для нейтронографического эксперимента. Поскольку количество материала, как правило, незначительно и дифракционные рефлексии из-за размерного эффекта сильно размыты, то регистрируемый сигнал, особенно в случае дифракции нейтронов, очень слабый. Однако нейтронное рассеяние имеет ряд преимуществ по сравнению с рентгеновским рассеянием. В частности, отсутствует атомный форм-фактор, который сильно уменьшает интенсивность на больших переданных импульсах в рентгеновских дифрактограммах.

Цель диссертационной работы – изучение атомных колебаний легкоплавких металлов: селена, галлия, висмута и олова, внедренных в пористую среду методом упругого рассеяния нейтронов. В работе решаются следующие задачи:

1. Влияние размерного эффекта на морфологию и кристаллическую структуру наночастиц легкоплавких металлов: селена, галлия, висмута и олова, синтезированных в пористом стекле.
2. Исследование атомных колебаний методом нейтронографии посредством измерения фактора Дебая-Валлера в наночастицах селена, галлия и висмута.
3. Исследование эффектов текстуры в наноструктурированном галлии.
4. Оптимизация нейтронного дифрактометра Петербургского института ядерной физики путем численного моделирования нейтронно-оптической схемы с помощью программы *VITESS*.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые получены следующие результаты:

1. Обнаружена преимущественная ориентация (текстура) наночастиц галлия, внедренных в пористое стекло, которая меняется с температурой.
2. Показана связь текстуры и внутренних напряжений.
3. Обнаружено влияние размерного эффекта на ангармонизм тепловых колебаний в соединениях, синтезированных в пористом стекле. В частности, константа Грюнайзена, связывающая ангармонизм колебаний с тепловым расширением твердого тела, в наночастицах галлия оказалась иной, чем в объемном образце. Дифракционные исследования наноструктурированного селена не выявили изменений в тепловом расширении по сравнению с массивным селеном. Коэффициент теплового расширения наночастиц висмута превышает соответствующий коэффициент в массиве.
4. Обнаружено влияние матрицы пористого стекла на параметры элементарной ячейки внедренных наночастиц селена и олова. Тогда как взаимодействие наночастиц галлия и висмута с матрицей не играет решающей роли в формировании структуры.
5. Проведена оптимизация нейтронно-оптической схемы порошкового дифрактометра, установленного на реакторе ВВР-М Петербургского института ядерной физики, что позволило увеличить светосилу прибора.

Обнаруженные новые эффекты, связанные со спецификой атомных тепловых колебаний в наноструктурированных соединениях, могут стать стартовой точкой для практических приложений.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Текстура, обнаруженная в наночастицах галлия, внедренных в пористое стекло, сопровождается появлением внутренних напряжений и изменением структуры.
2. В нанокompозитах легкоплавких металлов взаимодействие пористого стекла с внедренными наночастицами приводит к изменению параметров элементарной ячейки.
3. Эффекты ангармонизма тепловых колебаний в наноструктурированном галлии приводят к снижению коэффициента Грюнайзена, по сравнению с объемным образцом.
4. Плотность фононных состояний в области малых частот в наноструктурированном галлии и висмуте, в сравнении с соответствующими объемными металлами остается практически неизменной.
5. Оптимизирована оптическая схема порошкового дифрактометра реактора ВВР-М Петербургского института ядерной физики.

Апробация работы. Материалы диссертации опубликованы в пяти печатных работах в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК [2-6] и докладывались на следующих конференциях:

1. XX Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС–2008 (Россия, Гатчина, 13—19 октября 2008 г.).
2. XXI Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС–2010 (Россия, Москва, 16—19 ноября 2010 г.).

3. V Европейская конференция по нейтронному рассеянию (Чехия, Прага, 17—22 июля 2011 г.).
4. IX Курчатовская молодежная научная школа (Россия, Москва, 22—25 ноября 2011 г.).
5. XXII Международное совещание и международная молодежная конференция “Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния” РНИКС–2012 (Россия, Санкт-Петербург, 15—19 октября 2012 г.).
6. I Конференция молодых ученых и специалистов ПИЯФ КМУС-2014 (Россия, Гатчина, 13-14 ноября 2014 года).

Вклад автора в разработку проблемы. Автор принимал непосредственное участие во всех нейтронографических экспериментах, результаты которых представлены в диссертационной работе. Вклад автора в обработку экспериментальных данных и их физическую интерпретацию является определяющим. Диссертант активно участвовал в обсуждении и подготовке публикаций.

Структура диссертации и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации: 99 страниц, 18 рисунков, 3 таблицы. Список литературы содержит 154 наименования.

Глава 1. Атомные колебания в твердом теле

1.1. Экспериментальные методы исследования тепловых колебаний

Наиболее эффективным методом исследования атомных колебаний, без сомнения, является неупругое рассеяние тепловых нейтронов. Метод позволяет измерить энергию фонона и его импульс. Однако в случае наноструктурированных систем, из-за усреднения по всему телесному углу, информация о направлении импульса теряется, и тогда можно измерить только плотность фононных состояний как функцию переданной энергии.

С помощью упругого рассеяния нейтронов также можно получить данные об атомных колебаниях. Однако, в силу ограничений порошковой методики, эта информация не является полной, как для монокристаллов, однако, последних в наноструктурированном состоянии вообще не существует.

Отклонение исследуемого объекта от идеального приводит к появлению так называемого диффузного рассеяния, значительный вклад в который дает тепловое движение атомов, дефекты упаковки и т.п. Анализ диффузного рассеяния на порошках является мощным инструментом для определения ближнего атомного порядка, в некоторых случаях можно восстановить дисперсионную зависимость атомных колебаний. В последнее время получили развитие экспериментальные методики исследования диффузного рассеяния, использующие как упругое [7,8], так и неупругое рассеяние [9] нейтронов для исследования атомных колебаний. Лучше всего дисперсионные зависимости восстанавливаются в простых кубических решетках [10]. С высокой точностью воспроизводятся дисперсионные зависимости низкочастотных колеба-

ний, в то время как для высокочастотных мод погрешность значительно возрастает. Это обусловлено тем, что вклад оптических колебаний вклад в диффузное рассеяние, соответственно, мал.

Среди других методов исследования тепловых колебаний следует отметить мессбауэровскую спектроскопию, которая сегодня получила большое развитие на синхротронах [11,12]. Мессбауэровская спектроскопия чувствительна к изменению электронных уровней атома, связанных с его локальным окружением. Анализ данных позволяет получить информацию о среднеквадратичном отклонении атома от своего положения равновесия.

Информацию о локальной структуре и динамических свойствах атома можно также получить с помощью рентгеновской спектроскопии, поскольку регистрируемый спектр чувствителен к типу атомов и расстоянию между ними. Богатую информацию об атомных колебаниях можно получить методами рассеяния в оптическом и инфракрасном диапазоне. Рамановское рассеяние, является эффективным методом изучения состава и строения вещества. С его помощью может быть получена информация о ближнем порядке. Однако использование этой методики для изучения металлов затруднено из-за большого поглощения.

Следует отметить, что в случае нанокompозитов, которые состоят из матрицы-носителя и внедренной в нее наночастицы, анализ экспериментальных данных затруднен ввиду необходимости разделения сигнала от внедренной наночастицы и от матрицы-носителя. Если матрица-носитель изготовлена из аморфного материала, то наиболее просто эта проблема решается при исследовании атомных колебаний методом упругого рассеяния. Обработка экспериментальных данных для нанокompозитов другими методами достаточно сложная. Поэтому в диссертационной работе для изучения влияния условий

"ограниченной геометрии" на атомные колебания использовался метод упругого нейтронного рассеяния.

1.2. Анализ атомных колебаний дифракционным методом с помощью теплового фактора (фактор Дебая-Валлера)

Тепловое движение приводит к тому, что большую часть времени атом находится в некоторой области вблизи положения равновесия. Таким образом, рассеяние нейтронов происходит не на точечном ядре, а в ограниченной области. Следовательно, при упругом рассеянии нейтронов на кристалле появляется форм-фактор, известный как тепловой фактор или фактор Дебая-Валлера, который приводит к уменьшению интенсивности дифракционных рефлексов с переданным импульсом. То есть анализ фактора Дебая-Валлера позволяет получить информацию о тепловых колебаниях в кристалле.

Математически, связь между интенсивностью дифракционных рефлексов $I(Q)$ и фактором Дебая-Валлера $T_k(Q)$ может быть записана как [13]:

$$I(Q) \sim \left| \sum_{k=1}^n f_k T_k(Q) \exp[iQr_k] \right|^2, \quad (1.1)$$

здесь суммирование ведется по всем атомам элементарной ячейки, f_k – рассеивающая способность (длина рассеяния) k -ого атома, которая в случае рассеяния рентгеновского излучения включает атомный форм-фактор, вектор r_k соответствует равновесному положению атома в элементарной ячейке.

Фактор Дебая-Валлера $T_k(Q)$ связан через Фурье преобразование с плотностью вероятности нахождения некоторого атома k на расстоянии u от своего равновесного положения:

$$T_k(Q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \rho_k(u) \exp[iQu] d^3u, \quad (1.2)$$

здесь $\rho_k(u)$ – плотность вероятности, Q – переданный импульс, равный разности волновых векторов рассеянного и падающего излучения.

Фактор Дебая-Валлера определяется двумя вкладками. Во-первых – вклад динамических отклонений от равновесного положения, которые связаны с колебательными свойствами кристалла и зависят от температуры. Во-вторых – вклад статических отклонений, например, из-за точечных дефектов вокруг положения равновесия.

Фактор Дебая-Валлера, связанный с динамическими отклонениями атомов от положения равновесия, еще называют тепловым фактором. Если предположить, что амплитуда колебаний по сравнению с расстоянием между соседними атомами мала, то плотность вероятности в этом случае можно описать трехмерной функцией Гаусса:

$$\rho_k(u) = \sqrt{\frac{\det B^{-1}}{8\pi^3}} \exp\left[-\frac{1}{2}u^T B^{-1}u\right], \quad (1.3)$$

где $B = \langle uu^T \rangle$ – тензор третьего порядка, который определяет среднеквадратичное отклонение атомов от равновесного положения. Это приближение, которое называется гармоническим, позволяет установить однозначную связь между матрицей среднеквадратичных отклонений B и тепловым фактором $T_k(Q)$:

$$T_k(Q) = \exp\left[-\frac{1}{2}Q^T B Q\right]. \quad (1.4)$$

Если допустить, что все колебания в кристалле изотропны (изотропное гармоническое приближение), то B сводится к диагональной матрице, элементы которой равны среднеквадратичному отклонению атома от своего рав-

новесного положения $\langle u^2 \rangle$. В большинстве случаев гармоническое приближение дает адекватное описание зависимости теплового фактора от переданного импульса.

Однако при описании атомных колебаний, например, в области высоких температур, когда амплитуда колебаний сопоставима с расстоянием между соседними атомами, гармоническое приближение некорректно. В этом случае необходимо учитывать ангармонические поправки.

Известно множество подходов к описанию влияния ангармонического вклада на тепловые колебания. В методе одноатомного приближения, предполагается, что взаимодействие k -го атома с другими атомами можно описать с помощью некоторого потенциала межатомного взаимодействия $V_k(u)$. В соответствии с распределением Больцмана плотность вероятности задается:

$$\rho_k(u) = \frac{\exp\left[-\frac{V_k(u)}{k_b T}\right]}{\int \exp\left[-\frac{V_k(u)}{k_b T}\right] d^3u}. \quad (1.5)$$

Для вычисления потенциала межатомного взаимодействия его обычно разлагают в ряд Тейлора и оставляют только несколько первых слагаемых. Коэффициенты разложения в этом случае являются варьируемыми параметрами при описании функциональной зависимости теплового фактора от переданного импульса.

Кроме метода одноатомного приближения для вычисления теплового фактора часто используют приближение Грам-Чарлье [14]. В этом случае плотность вероятности нахождения атома на расстоянии u $\rho_k(u)$ раскладывается в ряд по полиномам Эрмита. Когда поправки на ангармонизм незначительны, более удобно проводить разложение не по полиномам Эрмита, а по

сферическим функциям, поскольку такой ряд обладает наибольшей скоростью сходимости.

Как уже упоминалось, кроме теплового вклада в фактор Дебая-Валлера входит статическая составляющая, величина которой в первую очередь зависит от концентрации дефектов в образце. Отметим, что в наноструктурированных системах, в которых количество дефектов значительно, вклад статического фактора может быть определяющим. Однако статический вклад, в отличие от динамического меньше зависит от температуры. Поэтому проведение температурных измерений обычно позволяет разделить статический и динамический вклады.

1.3. Теоретические модели среднеквадратичного отклонения атомов в твердых телах

Поскольку тепловой фактор прямо связан со среднеквадратичным отклонением атома от положения равновесия, рассмотрим теоретические модели, описывающие его зависимость от температуры.

Температурное поведение среднеквадратичного отклонения $\langle u^2 \rangle$ можно вывести из соотношения между среднеквадратичным отклонением и функцией плотности фононных состояний $g(\omega)$, которая определяет допустимых колебательных уровней приходящихся на интервал $d\omega$ на единицу объема:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar}{mN} \int_0^{\omega_m} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1} \right) \frac{g(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (1.6)$$

где \hbar – постоянная Планка; m – масса атома; k_B – постоянная Больцмана; T – температура кристалла; N – количество атомов в единице объема.

Одно из первых описаний теплового поведения амплитуды атомных колебаний было предложено Эйнштейном [13]. В этой модели предполагается,

что все атомы колеблются с одной и той же частотой ω_E . То есть плотность фононных состояний выражается как

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E), \quad (1.7)$$

где $\delta(\omega - \omega_E)$ дельта-функция.

Подставляя $g(\omega)$ в уравнение (1.6) получаем выражение, описывающее тепловое поведение среднеквадратичного отклонения:

$$\langle u^2 \rangle_E = \frac{3\hbar^2}{mk_B\Theta_E} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left[\frac{\Theta_E}{T}\right] - 1} \right). \quad (1.8)$$

Здесь параметр Θ_E равен $\hbar\omega_E/k_B$ и называется температурой Эйнштейна.

В модели Эйнштейна предполагается, что атомы колеблются с одной и той же частотой, то есть колебания оптические. Следует заметить, что это допущение выполняется только в соединениях, состоящих из слабо связанных атомов. Поэтому модель Эйнштейна дает корректное описание тепловых колебаний только для ограниченного числа объектов, в частности, для молекулярных кристаллов.

Более широкое распространение получила модель Дебая [15], в которой рассматривается движение атомов как упругая изотропная среда. Тогда, по аналогии с распространением акустических волн в воздухе, функция плотности фононных состояний записывается в виде:

$$g(\omega) = 9N\omega^2/\omega_D^3. \quad (1.9)$$

Здесь ω_D параметр, который соответствует максимальной частоте на границе зоны Бриллюэна. Тогда подставляя в уравнение (1.6) получаем выражение температурной зависимости среднеквадратичного отклонения:

$$\langle u^2 \rangle_D = \frac{3\hbar^2}{mk_B\Theta_D} \left(\frac{3}{4} + 3 \frac{T^2}{\Theta_D^2} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x}{\exp[x] - 1} dx \right). \quad (1.10)$$

Здесь параметр Θ_D равен $\hbar\omega_D/k_B$ и называется температурой Дебая.

Несмотря на то, что модель Дебая, строго говоря, применима только к простым кубическим одноатомным кристаллам, она удивительно хорошо описывает температурное поведение среднеквадратичного отклонения по многих сложных кристаллах. Это обстоятельство способствовало широкому применению модели Дебая, а температура Дебая стала использоваться как одна из характеристик материала.

Температура Дебая зависит от энергии связи между атомами и является важной термодинамической характеристикой. Эту величину можно оценить, измеряя теплоемкость, энтропию, скорость распространения звуковых колебаний в теле и другое. Однако оценку температуры Дебая, полученную по измерениям одной физической величины, не всегда можно использовать для описания других физических величин [16]. Основной физически значимой величиной является функция плотности фононных состояний. В зависимости от модели температура Дебая определяется по-разному.

В модели Дебая твердое тело рассматривается как упругая среда, в которой распространяются акустические фононы. Отсюда следует, что дисперсионная зависимость колебаний описывается прямой линией, наклон которой задается упругими константами. Вместо полного тензора упругих постоянных обычно используется модуль упругости и модуль сдвига, так называемое квазиизотропное приближение. Конечно, в реальном случае, далеко не всегда можно представить исследуемый объект как упругую среду и применить модель Дебая.

Для описания движения атомов в “реальных” кристаллах, в которых имеются как оптические, так и акустические ветви, можно использовать обоб-

ценную модель Дебая-Эйнштейна. В ней акустические колебания аппроксимируются моделью Дебая, а оптические – моделью Эйнштейна. Легко показать, что функция плотности фоновых состояний в этом случае равна:

$$g(\omega) = \frac{1}{p} \cdot \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} + \frac{p-1}{p} \cdot 3N\delta(\omega - \omega_E), \quad (1.11)$$

где p – количество атомов в элементарной ячейке. Тогда температурная зависимость среднеквадратичного отклонения атома в модели Дебая-Эйнштейна рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} \langle u^2 \rangle_{DE} = & \frac{1}{p} \frac{3\hbar^2}{mk_B\Theta_D} \left(\frac{3}{4} + 3 \frac{T^2}{\Theta_D^2} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x}{\exp[x] - 1} dx \right) \\ & + \frac{p-1}{p} \frac{3\hbar^2}{mk_B\Theta_E} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left[\frac{\Theta_E}{T}\right] - 1} \right). \end{aligned} \quad (1.12)$$

Из-за учета вклада акустических и оптических колебаний в среднеквадратичное отклонение параметры обобщенной модели Θ_D и Θ_E являются более реалистичными. Однако, в целом, описание тепловых колебаний остается довольно грубым и с практической точки зрения существенных улучшений по сравнению с моделью Дебая обычно не дает.

В вышеизложенных моделях предполагалось, что частота атомных колебаний не зависит от температуры, что соответствует так называемому гармоническому приближению. Поправки к среднеквадратичному отклонению, вызванные ангармонизмом тепловых колебаний, можно учесть в рамках квази-гармонического приближения, в котором [13]:

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_{harm} \cdot (1 + 2\gamma\alpha T), \quad (1.13)$$

где $\langle u^2 \rangle_{harm}$ вычисляется в рамках гармонического приближения, а константа Грюнайзена γ и объемный коэффициент теплового расширения α характеризуют ангармонизм тепловых колебаний.

Показано, что это уравнение адекватно описывает влияние ангармонизма тепловых колебаний на среднеквадратичное отклонение вплоть до комнатных температур [17]. При более высоких температурах наблюдается различие между расчётным и измеренным значением $\langle u^2 \rangle$. Также следует отметить, что в области низких температур ангармонический вклад в $\langle u^2 \rangle$ незначителен.

Для исследуемых в диссертационной работе объектов величина ангармонического вклада во всем измеряемом диапазоне температур оказалась сопоставимой с экспериментальной ошибкой. Поэтому анализ температурной зависимости среднеквадратичного отклонения проводился в рамках гармонического приближения. Для исследования ангармонизма использовались данные, полученные из температурной зависимости параметра элементарной ячейки, т.е. из теплового расширения.

1.4. Тепловое расширение твердых тел – эффекты ангармонизма

Взаимодействие между атомами твердого тела складывается из сил электростатического притяжения и отталкивания, которые зависят от расстояния между взаимодействующими частицами. Тепловое расширение кристалла обусловлено несимметричностью результирующего потенциала взаимодействия в кристаллической решетке. Ангармонизм или отклонение от гармонического закона потенциала определяется взаимодействием фононов. Изме-

ния объема характеризуется объемным коэффициентом теплового расширения, который равен относительному изменению объема тела при его нагревании на один градус.

Возможны два подхода при теоретическом рассмотрении теплового расширения твердого тела: микроскопический и термодинамический [18,19]. При микроскопическом подходе теоретические построения базируются на анализе потенциала межатомного взаимодействия. В термодинамическом подходе тепловое расширение выводится из соотношений, связывающих основные термодинамические величины: объем, давление и температура.

Наиболее распространенным уравнением, описывающим температурное поведение объема, является уравнение Сузуки [20]:

$$V = V_0 + V_0 \frac{1 + (B'_0 - 1) \left[1 - \frac{2\gamma E_{th}(B'_0 - 1)}{B_0 V_0} \right]}{\alpha_V (B'_0 - 1)}, \quad (1.14)$$

здесь V_0 – объем твердого тела при абсолютном нуле температуры, $E_{th}(T)$ – энергия тепловых колебаний, B_0 и B'_0 – изотермический модуль упругости и его первая производная по объему при нулевой температуре, коэффициент α_V равен отношению объемов при температурах 300 К и 0 К, γ – параметр Грюнайзена. Уравнение (1.14) выведено из уравнения термодинамического состояния Ми-Грюнайзен.

Параметр Грюнайзена является мерой ангармоничности колебаний. Если его значение равно нулю, то колебания в теле можно считать гармоническими, а тепловое расширение у такого тела отсутствует.

Пренебрегая зависимостью модуля изотермического сжатия от объема, получаем хорошо известное уравнение для вычисления объемного коэффициента теплового расширения [21]:

$$\alpha = \frac{\gamma}{VB_0} \frac{\partial E_{th}(T)}{\partial T} \quad (1.15)$$

Таким образом, анализ температурного поведения объема элементарной ячейки позволяет охарактеризовать степень ангармонизма тепловых колебаний.

Выводы. Для изучения тепловых колебаний в диссертационной работе использован метод упругого рассеяния тепловых нейтронов. Анализ интенсивности дифракционных рефлексов позволяет измерить среднеквадратичное отклонение атомов. Его температурная зависимость описывается в рамках моделей Дебая, Эйнштейна или обобщенной модели Дебая-Эйнштейна. Ангармонический вклад в тепловые колебания исследовался на основании данных о тепловом расширении твердого тела.

Глава 2. Объекты исследования и эксперимент

2.1 Наночастицы металлов, синтезированные в пористой среде (нанокомпозитные материалы)

В качестве объектов исследований влияния условий “ограниченной геометрии” на тепловые колебания наночастиц были выбраны композиты, в которых наночастицы синтезируются внутри пористой матрицы. В этих объектах следует ожидать изменение тепловых колебаний в наночастицах не только ввиду размерного эффекта, но также ввиду появления взаимодействия между наночастицами и матрицей-носителем. Далее представлено обоснование выбора пористой матрицы и внедряемого в нее материала для проведения дифракционных исследований атомных колебаний в материалах, находящихся в условиях “ограниченной геометрии”.

2.1.1. Легкоплавкие металлы

Очевидно, что наиболее ярко изменения тепловых колебаний в наночастицах по сравнению с массивными образцами будут наблюдаться в материалах, для которых характерны большие амплитуды атомных колебаний. Согласно принципу Линдемана среднеквадратичное отклонение атома от своего положения равновесия обратно пропорционально температуре плавления. Таким образом, для исследования условий “ограниченной геометрии” на тепловые колебания наиболее подходят наночастицы легкоплавких металлов.

Среди легкоплавких металлов значительный интерес вызывают олово, селен, висмут и галлий. Так, например, для олова характерен сильный ангармонизм тепловых колебаний. Параметр Грюнайзена олова в несколько раз превышает соответствующий параметр большинства металлов [22]. Сильно ани-

зотропная кристаллическая структура селена и висмута приводит к анизотропии теплового расширения и, как следствие, к анизотропии тепловых колебаний [23]. Массивный галлий кристаллизуется в нескольких различных модификациях, из которых при нормальных условиях стабильна только орторомбическая модификация, которая также известна как α -фаза. Наноструктурированный галлий также имеет несколько модификаций, при этом кристаллическая структура некоторых из них до сих пор еще не известна. Отметим, что интерес именно к этим металлам также обусловлен имеющейся в литературе информацией о необычных физических свойствах, которые они демонстрируют, находясь в условиях “ограниченной геометрии”.

Известно, что в олове происходит аллотропный переход при 13.2°C между двумя модификациями: объемно-центрированной тетрагональной β -фазой, которая стабильна выше перехода, и низко температурной α -фазой со структурой алмаза. Существует большое количество работ по исследованию этого перехода в массивном олове. В частности, известно, что переход происходит в два этапа: образование центров кристаллизации α -фазы и ее рост. Центры кристаллизации располагаются в так называемых “предпочтительных местах”, которыми могут быть примеси и/или дислокации. Например, известно, что примеси Zn и Al увеличивают скорость перехода, а примеси As , Bi и Pb наоборот приводят к ее снижению. Для массивного олова также характерен фазовый переход в γ -фазу при температурах $434\text{-}505\text{ K}$ [24,25]. Мало что известно о влиянии размерного эффекта на эти фазовые переходы. При этом нами не обнаружено ни одной работы по исследованию этого перехода в наноструктурированном олове. Следует заметить, что характер

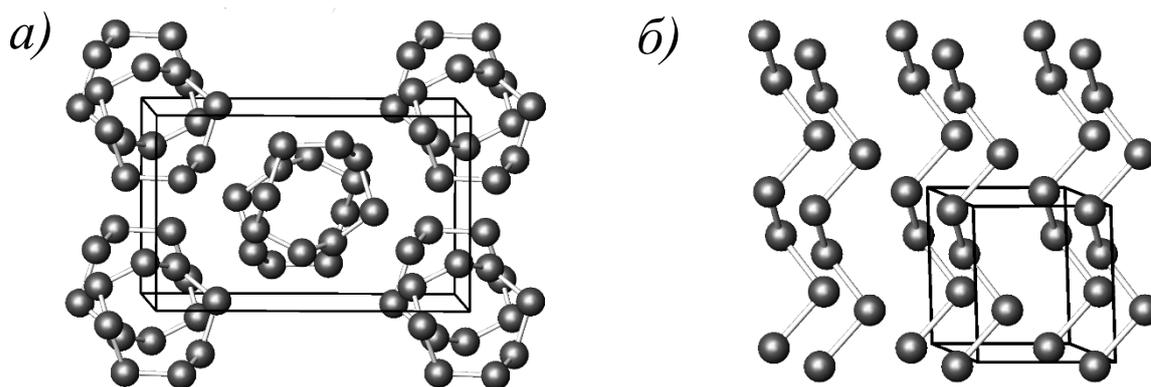


Рис. 2.1. Кристаллическая структура двух фаз селена: β -*Se* (а) и *t*-*Se* (б).

Элементарная ячейка выделена жирной линией.

переходов может измениться из-за высокой концентрации дефектов в наночастицах олова. Недавние исследования наноструктурированного олова обнаружили смягчение низкочастотных колебаний и ужесточение высокочастотных [26], что вызывает большой интерес к дальнейшему изучению атомных колебаний в нем.

Селен может находиться в нескольких модификациях, кристаллическая структура тесно связана со структурными особенностями. Атомы селена формируют либо спиральные цепочки, тогда реализуется гексагональная структура *t*-*Se*, либо восемь атомов замыкаются в кольцо и образуют моноклинные модификации, отличающиеся упаковкой колец: α -*Se*, β -*Se*, γ -*Se*. Две кристаллические модификации: β -*Se* и *t*-*Se*, одна из которых составлена из восьми атомных колец, а другая из спиральных цепочек, показаны на рисунке (2.1). Небольшая энергетическая разница между упаковкой атомов в спиральные цепочки или кольца приводит к тому, что селен может кристаллизоваться в нескольких модификациях [27]. Однако при нормальных условиях модификации селена, состоящие из восьми атомных колец, неустойчивы и спонтанно

трансформируется в гексагональную фазу [28,29]. Скорость этого перехода зависит от температуры и увеличивается при нагреве.

Из-за слабой связи между структурными блоками селен легко аморфизуется. Известно много работ, посвященных исследованиям равновесного сосуществования в аморфной фазе разных структурных блоков – фрагментов восьми-атомных колец и спиральных цепочек [30-34].

При синтезе селена в различных матрицах-носителях, наночастицы селена кристаллизуются в различных модификациях [35-40]. Так, например, при синтезе в цеолитах, таких как, например, морденит, атомы селена формируют преимущественно спиральные цепочки [35-39], с другой стороны в цеолитах типа А формируются восьми атомные кольца [35,37,40]. Заполнение матрицы внедряемым металлом и топология матрицы оказывает доминирующее влияние на кристаллическую структуру внедряемых в нее наночастиц селена.

Висмут по своим термоэлектрическим свойствам является уникальным материалом. В первую очередь это связано с анизотропией поверхности Ферми, малой эффективной массой носителей заряда и большой длиной свободного пробега. В этой связи исследования наноструктурированного висмута представляют большой интерес.

Свойства наноструктурированного висмута сильно отличаются от свойств массивного вещества. Из квантовой механики известно, что уменьшение размера частиц до величин меньших, чем длина волны де-Бройля носителей заряда, должно приводить к появлению квантовых эффектов. Было установлено, что тонкие пленки на основе висмута идеально подходят для исследования квантово-размерных эффектов [41]. Поскольку электронная

структура на поверхности висмута значительно отличается от электронной структуры в объеме, увеличение доли поверхности при уменьшении размера частиц вызывает изменение физических свойств.

В последнее время много внимания было уделено изучению электронной структуры и транспортных свойств в нанопроволоках висмута [42]. Висмут является перспективным материалом для такого рода исследований. Это связано с практической возможностью применения нанопроволок в термоэлектрических устройствах. В частности, нанопроволоки висмута обладают на порядок более высоким значением термоэлектрической эффективности в отличие от объемного висмута [43].

Помимо исследований направленных на повышение термоэлектрической эффективности, можно выделить еще два больших направления в исследовании свойств висмута: сверхпроводящий переход и переход “плавление-затвердевание” [44-47].

В тригональной фазе массивного висмута переход в состояние сверхпроводимости не наблюдается до температур порядка 50 мК [48]. Однако в наночастицах температура сверхпроводящего перехода в зависимости от размера частиц достигает несколько градусов [49]. Этот эффект связывают с явлением поверхностной сверхпроводимости.

При изучении перехода “плавление-затвердевание” в висмуте большое внимание уделяется влиянию размерного эффекта. Обнаружено, что с уменьшением размера частиц разница в температурах плавления и затвердевания уменьшается и при размере частиц 3.8 нм становится равной нулю [44]. Полагают, что это связано со сложной структурой наночастиц, состоящей из кристаллического ядра, покрытого разупорядоченным слоем толщиной порядка 1.9 нм

Калориметрические измерения показали, что плавление наночастиц происходит при более низких температурах в сравнении с объемным висмутом [45]. Снижение температуры плавления в наноструктурированных соединениях является общим явлением и в большинстве случаев хорошо описывается в модели однородного плавления. Однако проведенные по этой модели оценки температуры плавления дают заниженные значения для наночастиц висмута. Различие ожидаемой и экспериментальной температур плавления объясняется несколькими обстоятельствами: изменением структуры висмута ввиду размерного эффекта и/или метастабильным состоянием наночастиц висмута. Следует заметить, что метастабильное состояние при плавлении характерно также для объемного висмута [50-52]. Однако температурная область метастабильного состояния для наночастиц висмута много больше.

Отметим также, что в наночастицах висмута зафиксировано увеличение амплитуды тепловых колебаний в сравнении с массивным образцом, которые, как показано, являются анизотропными [46].

Изучение особенностей атомных колебаний в наночастицах висмута в связи с необычными физическими свойствами определило выбор висмута в качестве подходящего материала для наших исследований.

Галлий, по сравнению с другими веществами, является сильно полиморфным материалом. К настоящему времени известно по меньшей мере пятнадцать его различных кристаллических модификаций [53-64]. При атмосферном давлении и комнатной температуре существует пять фаз, из которых только одна модификация, известная как α -фаза стабильна, а остальные фазы

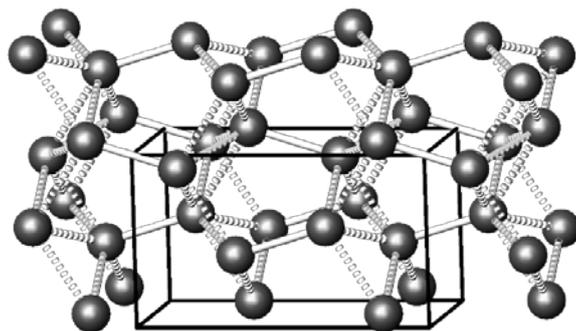


Рис. 2.2. Кристаллическая структура α -фазы галлия *Стса*. Ковалентная связь между ближайшими атомами изображена непрерывной линией. Элементарная ячейка выделена жирной линией.

метастабильны. Кристаллическая структура стабильной α -фазы галлия изображена на рисунке (2.2). Каждый атом связан сильной ковалентной связью с ближайшим соседом. Отметим, что взаимодействие между парами сильно связанных атомов невелико [65]. Относительно слабая связь между парами допускает большое число возможных модификаций.

В композитах взаимодействие частиц галлия с матрицей-носителем может привести к появлению новых модификаций или стабилизировать фазы, которые в массивном галлии являются метастабильными. Так, например, синтезированный в углеродных нанотрубках, галлий может кристаллизоваться в β - и γ -фазах [66]. Известно, что галлий, внедренный в пористое стекло с размером пор 3.5 нм и 7 нм, может кристаллизоваться в модификациях, которые не наблюдаются у массивного галлия [64,67]. Заметим, что расширение наночастиц галлия при кристаллизации внутри пор может привести к дополнительному взаимодействию, и изменить его физические свойства.

В работе обнаружено влияние размера частиц на кристаллическую структуру свободных частиц галлия [68]. Если размер частиц превышает 0.8 мк, то структура соответствует стабильной фазе массивного галлия. При размере

частицы 0.6 мк, 0.3 мк и ниже наблюдается переход в β -, γ - и δ -фазу, соответственно.

Стоит добавить, что при компьютерном моделировании структуры массивного галлия было сделано предположение о наличии фазового перехода при нулевой температуре и давлении 1.3 ГПа из α -фазы в модификацию с симметрией пространственной группы *Стст*, которая метастабильна при нормальных условиях [69].

Также следует отметить, что большое число работ посвящено исследованию сверхпроводящего перехода в наноструктурированном галлии [64,70-73]. Хорошо известно, что температура сверхпроводящего фазового перехода α -фазы массивного галлия равна 1.08 К [74], что значительно меньше температур в наноструктурированном галлии в различных матрицах-носителях. В большинстве случаев увеличение температуры сверхпроводящего перехода связывают с полиморфизмом галлия [64]. Также отметим, что сверхпроводящий переход в наноструктурированном галлии показывает сильную зависимость от матрицы-носителя.

2.1.2. Пористые матрицы-носители

Известно большое число пористых матриц-носителей, которые можно разделить на матрицы со случайной системой связанных пор, например, пористые стекла, аэрогели и матрицы с регулярной системой пор (или каналов), в частности, цеолиты, мезопористые матрицы типа *MCM*.

В диссертационной работе в качестве матрицы носителя было выбрано пористое стекло типа *vycorTM* с системой связанных, случайно расположенных, пор. Разброс по размерам пор в таком стекле составляет несколько процентов, что позволяет получать частицы близких размеров. Стекло является

аморфным кварцем SiO_2 (силика), который в дифракционных измерениях не дает Брэгговских рефлексов. Поэтому дифракционные пики от внедренных наночастиц легко видны на фоне диффузного рассеяния на пористом стекле. Вместе с тем стекло инертно по отношению к внедряемому материалу и имеет высокую температуру плавления, что позволяет синтезировать наночастицы легкоплавких металлов и полуметаллов, погружая их в расплав под давлением. После снятия давления и снижения температуры “вдавленный” металл кристаллизуется в порах. Обычно до 90% объема пор занято внедренным металлом. Макроскопические размеры пористого стекла позволяют механически удалить остатки металла с поверхности.

Для образования нанопор боросиликатное стекло подвергают термической обработке и при температурах порядка 500-580°C происходит его расщепление на две фазы. Одна из фаз, обогащенная бором, может быть полностью вытравлена обработкой щелочью. Таким образом, в оставшейся фазе, состоящей из аморфного кварца, образуется связанная сеть случайно расположенных, удлиненных пор с узким распределением размеров пор. Микрофотография сечения такого стекла после цифровой обработки показана на рисунке 2.3.

Изменяя условия термической обработки, можно получать стекла с разным диаметром каналов внутренних пор [75,76]. Размеры пор обычно контролируются методами ртутной порометрии, а также сорбцией/десорбцией азота. Общий объем пор зависит от их диаметра и составляет 20-40% от объема матрицы. Наши исследования выполнены с матрицами со средним диаметром каналов пор 70(5) Å и общим объемом пустот порядка 30% от объема матрицы [77].

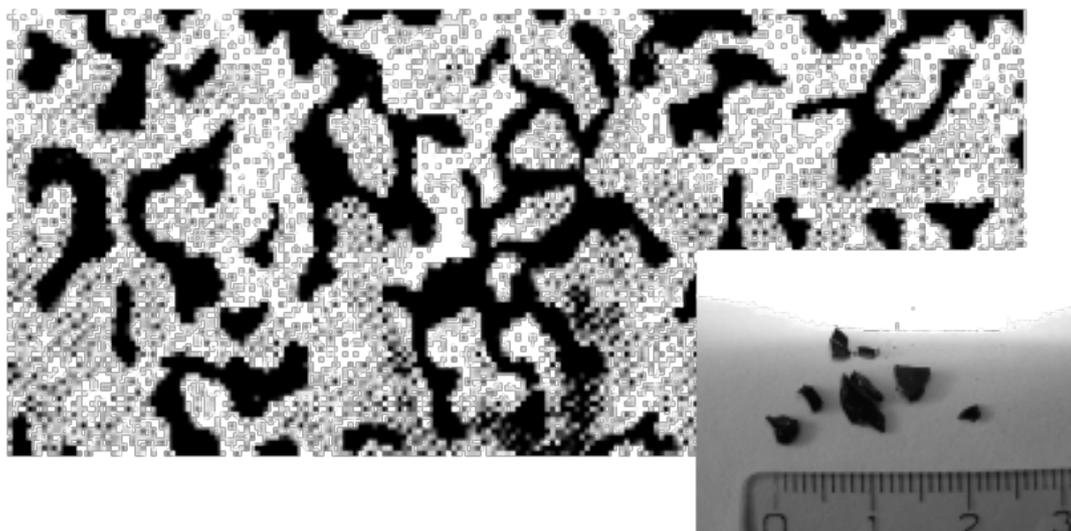


Рис. 2.3. Микрофотография сечения стекла *vycorTM* после цифровой обработки. На вставке показаны кусочки стекла с характерными размерами (из работы [77]).

2.2. Характеризация образцов, оценка размера наночастиц и внутренних напряжений дифракционным методом

Все “реальные” кристаллы содержат структурные несовершенства, которые приводят к размытию узлов решетки в обратном пространстве, что легко измерить в дифракционном эксперименте. Профиль и ширина дифракционного рефлекса обусловлена двумя причинами: размерным эффектом и внутренними напряжениями.

Размер дифрагирующей области прямо связан с понятием “длина когерентности” или расстояния, на котором сохраняется фаза волны. Дефекты приводят к “сбою” фазы, т.е. к уменьшению длины когерентности. Именно по этой причине размер домена, вычисленный на основании дифракционных измерений, оказывается меньше оценок полученных с помощью оптических методов.

Уширение рефлексов, обусловленное конечным размером кристаллита, описывается уравнением Шеррера [78]:

$$B = \frac{K \lambda}{D_V \cos \theta}, \quad (2.1)$$

где B – уширение рефлекса на половине высоты связанное с усредненным по объему размером кристаллита D_V , λ – длина волны, θ – угол Брэгга, K – безразмерный коэффициент формы. Форма кристаллита определяет значение K , для сферических частиц оно равняется 0.94. Уравнение (2.1) можно переписать как [79]:

$$\beta_c = \frac{4\pi K}{D_V}, \quad (2.2)$$

где β_c – интегральная ширина рефлекса в единицах обратного пространства. Термин “интегральная ширина” был впервые введен фон Лауэ в 1926 году [80]. Эта величина определяется как ширина прямоугольника с той же площадью и высотой, что у рефлекса после вычитания фона.

Уширение дифракционных рефлексов может быть также вызвано локальными деформациями кристаллической решетки или локальными изменениями межплоскостных расстояний. Это уширение дифракционных рефлексов описывается уравнением Стокса [81]:

$$\beta_s = 4e \cdot Q, \quad (2.3)$$

где β_s – интегральная ширина рефлекса, Q – переданный импульс, e – безразмерная величина, описывающая максимальное внутреннее напряжение.

Если уширение рефлексов вызвано внутренними напряжениями, то согласно (2.3) оно пропорционально переданному импульсу. Уширение рефлекса, вызванное конечным размером частиц, не зависит от переданного импульса. Это позволяет разделить два вклада в ширину дифракционных рефлексов.

Для оценки среднего размера и внутренних напряжений из анализа профиля дифракционных рефлексов применяются два классических подхода:

Вильямсона-Холла [82,83] и Уоррена-Авербаха [84,85]. В первом случае проводится анализ интегральных ширин дифракционных рефлексов, а во втором – профиль рефлекса раскладывается в ряды Фурье и анализируются разные гармоники. В диссертационной работе средний размер и внутренние напряжения в кристаллитах рассчитывался по процедуре Вильямсона-Холла.

Подход Вильямсона-Холла.

Пусть $h(x)$ – измеренный профиль рефлекса, под переменной x можно понимать как угол дифракции, так и переданный импульс. Разрешение дифрактометра описывается функцией $g(x)$. Тогда дифракционный профиль $f(x)$, обусловленный рассеивающим объектом, описывается сверткой:

$$h(x) = \int f(z)g(x - z)dz + b(x), \quad (2.4)$$

где $b(x)$ обозначает фон.

Если дифракционный профиль описывается функцией Лорентца, то выражение (2.4) сводится к выражению:

$$\beta_{hL} = \beta_{fL} + \beta_{gL}, \quad (2.5)$$

где β_{hL} , β_{fL} и β_{gL} – интегральные ширины функций $h(x)$, $f(x)$ и $g(x)$, соответственно.

В случае, если рефлекс описывается функцией Гаусса, то выражение (2.4) записывается как

$$\beta_{hG}^2 = \beta_{fG}^2 + \beta_{gG}^2. \quad (2.6)$$

В свою очередь физический профиль $f(x)$ является сверткой функции, которая является Фурье-образом кристаллита, с функцией, описывающей распределение локальных параметров ячеек, обусловленных локальными внут-

ренными напряжениями. Результирующие интегральные ширины можно разделить на вклад связанный с конечным размером кристаллита и с внутренними напряжениями.

В изотропном приближении интегральная ширина β_c не зависит от переданного импульса, а интегральная ширина β_s пропорциональна переданному импульсу. Тогда для Гауссового и Лорентцевого вкладов можно записать:

$$\begin{aligned}\beta_{fL} &= \beta_{cL} + \beta_{sL}(Q_0) \cdot \frac{Q}{Q_0}, \\ \beta_{fG}^2 &= \beta_{cG}^2 + \left[\beta_{sG}(Q_0) \cdot \frac{Q}{Q_0} \right]^2.\end{aligned}\tag{2.7}$$

Q_0 – константа.

Решение системы уравнений (2.7) для разных дифракционных рефлексов дают значения: β_{cL} , β_{cG} , β_{sL} , β_{sG} . Эти значения можно пересчитать в интегральные ширины, обусловленные размером β_c и внутренними напряжениями β_s и оценить усредненный размер частиц в наночастицах D_V (2.2) и внутреннего напряжения e (2.3).

Использование подхода Вильямсона-Холла для оценки размеров частиц и локальных внутренних напряжений предполагает наличие хорошо разрешенных рефлексов как можно в большем диапазоне переданных импульсов. В дифракционных исследованиях наноструктурированных объектов рефлекс сильно уширен из-за размерного эффекта, их перекрытие и связанное с ним появление сильной корреляции параметров является серьезной проблемой. Эта задача может быть решена с помощью метода Ритвельда, идея которого заключается в моделировании полного дифракционного профиля на основании имеющихся данных о структуре, морфологии объекта и известного разрешения дифрактометра [86]. Заметим, что метод позволяет уточнить пара-

метры модели. Для анализа *ab initio*, когда какая-либо информация о дифрагирующем объекте отсутствует, следует использовать другие методы, например, алгоритм имитации отжига (simulated annealing).

Метод Ритвельда реализован в разных программах, мы использовали программы *FullProf* и *MAUD* [87,88]. В этих программах для расчета профиля одиночного рефлекса обычно используется функция, известная как псевдо-войтиан, которая является хорошим приближением свертки функций Лорентца и Гаусса – войтиана, который определяется как формула

$$\beta_V = \beta_G \frac{\exp[-k^2]}{\operatorname{erfc}(k)}, \quad (2.8)$$

где

$$k = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\beta_L}{\beta_G}, \quad (2.9)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp[-t^2] dt. \quad (2.10)$$

В работе вместо сложной функции ошибок использовалось приближение Томпсона-Кокса-Гастингса с независимыми вкладами функций Лорентца и Гаусса [89]

Уширение дифракционных рефлексов, связанное с внутренними напряжениями и конечным размером, записывается как [88]:

$$H_G^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}, \quad (2.11)$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y + F(S_Z)}{\cos \theta}, \quad (2.12)$$

где H_G и H_L – соответствуют вкладам в профиль рефлекса (полная ширина на половине высоты) функций Гаусса и Лорентца, соответственно, 2θ – угол дифракции. Величины U, V, W – задают разрешение дифрактометра, параметры

D_{ST} и X – внутренние напряжения, а I_G , Y , $F(S_Z)$ – определяют размеры кристаллита. Функции D_{ST} и $F(S_Z)$ принимают конкретные выражения в зависимости от предполагаемой модели анизотропии, которая в случае размерного эффекта определяется параметром S_Z .

В диссертационной работе для оценки размеров частиц и локальных внутренних напряжений использовался такой подход.

Следует заметить, что анализ по вышеуказанной методике усложняется, когда форма кристаллита и/или внутренние напряжения анизотропны. В случае “анизотропного уширения”, когда форма кристаллита не может быть хорошо аппроксимирована сферой, ширина дифракционного рефлекса не следует ожидаемой монотонной зависимости от переданного импульса. Порошковое усреднение приводит к нерегулярному поведению ширины рефлекса. “Анизотропное уширение” можно описывать через разложение по сферическим гармоникам. Однако, этот подход надежно работает только с наночастицами регулярной формы, в противном случае наблюдаемое уширение пика требует для описания большого количества членов разложения.

Известен другой, модельный подход для уширения рефлексов а основе физически значимых параметров, таких как распределение по размеру кристаллитов, плотности дислокаций и другого [90,91].

Характерные размеры синтезированных наночастиц.

В результате анализа уширения дифракционных рефлексов от наноструктурированного селена, галлия, висмута и олова вычислялся когерентный размер наночастиц.

Табл. 2.1. Характерные размеры наночастиц, синтезированных в пористом стекле с размером пор 7 нм.

Металл	Размер частиц (нм)
Висмут	14(1)
Галлий	13(1)
Селен	18(1)
Олово	15(1)

Было обнаружено, что диаметр наночастиц зависит от степени смачивания пористого стекла внедряемым жидким металлом. Обычно размеры наночастиц заметно превышают диаметр каналов пор. Это связано с тем, что кристаллизация распространяется на смежные поры. То есть внедренная частица является скорее агломератом, дендритом, нежели сферической наночастицей, хотя и изотропной в смысле порошковой дифракции. Средний размер исследованных наночастиц, синтезированных в стекле со средним диаметром пор 7 нм, варьируется от 13 нм до 18 нм (см. табл. 2.1).

2.3. Эксперимент

Нейтроннографические исследования нанокомпозитов проводились на следующих приборах: наночастицы селена – дифрактометр SLAD (Studsvik, Швеция) [92] и 48-счетчиковый дифрактометр ПИЯФ [93]; наночастицы галлия – дифрактометр высокого разрешения HRPT (PSI, Швейцария) [94]; наночастицы висмута – дифрактометр на холодных нейтронах G4-1 (Laboratory Leon Brillouin) [95], наночастицы олова – Фурье дифрактометр высокого разрешения HRFD (ОИЯИ, Россия) [96].

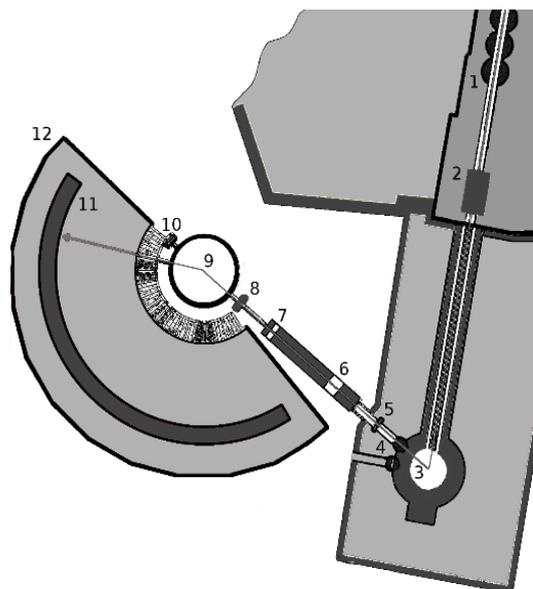


Рис. 2.4. Схема дифрактометра HRPT. Узлы дифрактометра: 1. шибер; 2. кремниевый фильтр; 3. германиевый монокроматор; 4. шибер; 5. щель; 6. пиролиз графита; 7. монитор; 8. вертикальные/горизонтальные щели; 9. образец; 10. прерыватель пучка; 11. мультidetектор на He^3 ; 12. защита детектора.

Используемые дифрактометры, за исключением HRFD, работают по методу постоянной длины волны. Типичная схема дифрактометра, работающего на монохроматическом излучении, представлена на рисунке 2.4. Основными узлами являются кристалл-монокроматор, задающий длину волны попадающих на образец нейтронов, система коллиматоров, определяющих расходимость пучка, и детекторная система.

Дифрактометр SLAD

Дифрактометр SLAD был сконструирован для исследований разупорядоченных материалов, жидкостей или аморфных веществ. Поэтому разрешение прибора было средним, зато это позволило увеличить светосилу прибора.

На этом инструменте проводились исследования наноструктурированного селена. Измерения проводились в диапазоне температур 15-493 К при длине волны нейтронов 1.118 Å.

Дифрактометр на холодных нейтронах G4-1

Дифрактометр G4-1 установлен на нейтроноводе. Использование холодных нейтронов с длиной волны падающих нейтронов 2.43 Å обеспечивает большую интенсивность, что позволяет исследовать малые количества вещества.

На дифрактометре холодных нейтронов G4-1 выполнены измерения наноструктурированного висмута в температурном диапазоне 120-166 К с длиной волны падающих нейтронов 2.43 Å.

Дифрактометр высокого разрешения HRPT

Дифрактометр HRPT института Пауля-Шеррера предназначен для проведения измерений с высоким разрешением. Высокое разрешение достигается за счет большого значения угла под которым происходит отражение нейтронов от кристалла монохроматора – 165°. Установленный на инструменте большой линейный позиционно чувствительный детектор позволяет измерять нейтронограммы в диапазоне 160° с шагом 0.1°.

На дифрактометре HRPT проведены измерения галлия, наноструктурированного в пористом стекле, в температурном диапазоне 2-310 К с длиной волны падающих нейтронов 1.494 Å. Исследуемый образец имел форму параллелепипеда размером 4x5x12 мм. При комнатной температуре галлий в порах стекла находится в жидком состоянии. Кристаллизация происходит при охлаждении образца в камере криостата при температурах 240-280 К.

Для определения влияния условий кристаллизации на структуру и морфологию наночастиц галлия, измерения выполнялись с различными скоростями охлаждения: 2 К/мин и 50 К/мин.

Нейтроннограммы снимались при постепенном увеличении температуры от 2 К до комнатной температуры.

Фурье дифрактометр высокого разрешения HRFD

HRFD – это время-пролетный дифрактометр высокого разрешения. Он является Фурье-дифрактометром расположенном на импульсном источнике нейтронов и сочетает высокий поток нейтронов на образце и высокое разрешение. Конструкция дифрактометра позволяет проводить эксперименты как с порошками, так и с монокристаллами с относительным разрешением по межплоскостному расстоянию лучше, чем 0.1 процента.

На дифрактометре проведены измерения наноструктурированного олова в температурном диапазоне 170-480 К.

48-счетчиковый дифрактометр ПИЯФ

48-счетчиковый порошковый дифрактометр работает в суперпозиционном режиме, который предусматривает параллельное измерение нейтронограмм всеми счетчиками с последующим сложением [97]. Для повышения разрешения перед каждым счетчиком стоит тонкий соллеровский коллиматор [98]. Измеряемый диапазон углов 0-145° с шагом 0.1°. Угловое расстояние между измерительными элементами – 2 градуса. Дифрактометр предназначен для проведения исследований магнитного и кристаллического упорядочения в поликристаллических образцах в интервале температур 4.2-400 К.

На дифрактометре проведены низкотемпературные измерения массивного и наноструктурированного селена. Измерения выполнены с длиной волны нейтронов 1.36 Å.

Выводы. Изучение влияния размера частиц на тепловые колебания проводилось на четырех легкоплавких металлах: селене, галлии, висмуте и олове. Синтез наночастиц происходил за счет внедрения под давлением расплавленного металла в нанопористую среду с последующей кристаллизацией расплава при снижении температуры. В качестве пористой среды использовалось стекло типа *ycorTM* с диаметром канала пор 70 нм.

Из уширения дифракционных рефлексов было обнаружено, что диаметр внедренных наночастиц зависит от степени смачивания пористого стекла и варьируется от 13 нм (наночастицы галлия) до 18 нм (наночастицы селена).

Нейтрон дифракционные исследования проведены на следующих порошковых дифрактометрах SLAD (Studsvik) дифрактометр реактора ВВР-М (Гатчина), дифрактометр HRPT (Villingen), дифрактометр холодных нейтронов G4-1 (Saclay) и дифрактометр HRFD (Дубна)

Глава 3. Влияние размера наночастиц на кристаллическую структуру

3.1. Полиморфизм и кристаллическая структура наночастиц

При формировании кристаллической структуры наночастиц важную роль играет их размер. Хорошо известно, что кристаллическая структура наночастиц может отличаться от кристаллической структуры массивных образцов [99]. Например, селен, наноструктурированный в пористом стекле, кристаллизуется в стабильной структуре с пространственной группой $P3_121$, как в обычном, массивном селене. Похожая ситуация наблюдается с наноструктурированным висмутом, где дифракционные рефлексии индексируются в ромбической пространственной группе $R\bar{3}m$, характерной для массивного образца [100].

Нейтроннографические исследования наночастиц галлия показали в большинстве случаев α -фазу с пространственной группой $Cmca$, стабильную для массивного образца. Однако обнаружено, что в некоторых случаях, наночастицы кристаллизуются в структуре с пространственной группой $I4/mmm$. Эта тетрагональная модификация известна для наноструктурированного галлия [61], а для массивного галлия она существует при давлении порядка нескольких ГПа [59]. На рисунке 3.1 представлены две дифрактограммы, измеренные при температуре 100 К от различных образцов наноструктурированного галлия. Поскольку при комнатной температуре галлий в порах находится в жидком состоянии, его кристаллизация зависит от скорости охлаждения.

Хорошо известно, что параметры элементарной ячейки в наночастицах заметно отличаются от параметров ячейки в массивных образцах [101-104].

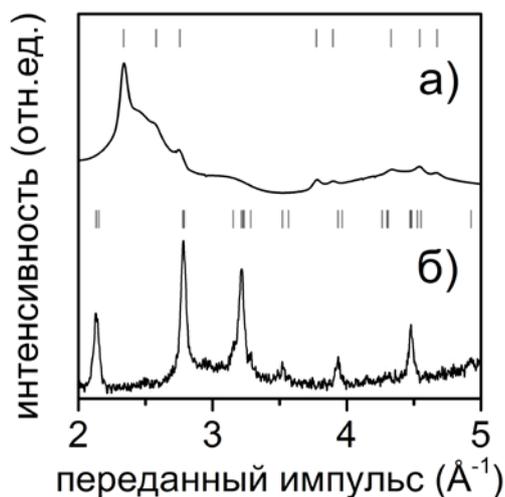


Рис. 3.1 Дифрактограммы галлия, наноструктурированного в пористом стекле от образца размером порядка 100 мк – рентген (а) и 1 см – нейтроны (б) при температуре 100 К. Положение рефлексов от фаз *t-Ga* и *α-Ga* показаны штрихами сверху и посередине, соответственно.

Первые количественные измерения влияния размерного эффекта на параметры элементарной ячейки выполнены на галогенидах щелочных металлов с появлением электронной дифракции еще в 1930 году [105-107]. Было обнаружено уменьшение параметров решетки для наночастиц галогенидов при уменьшении их размера [104]. Эта же тенденция была обнаружена в наночастицах многих благородных металлов, которые начали активно изучаться с конца 1960-х [108,109]. В последние десятилетия многочисленные исследования наночастиц разных соединений показали, что возможно и обратное, с уменьшением размера частиц параметры решетки увеличиваются [110,111].

Изменение параметров элементарной ячейки может привести к изменению механических, магнитных и электрических свойств материала. Так, например, увеличение электропроводности в наночастицах оксида ванадия

Табл. 3.1. Влияние размера частиц на параметры элементарной ячейки.

Значения параметров ячейки измерены при комнатной температуре.

Металл	Параметры элементарной ячейки:			Размер частиц (нм)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Висмут	4.546	4.546	11.862	массивный образец
	4.5400(2)	4.5400(2)	11.859(1)	14(1)
Галлий	4.523	7.661	4.524	массивный образец
	4.513(2)	7.654(1)	4.523(2)	13(1)
Селен	4.3362	4.3662	4.9536	массивный образец
	4.3729(3)	4.3729(3)	4.9557(4)	18(1)
Олово	5.831	5.831	3.182	массивный образец
	5.8444(4)	5.8444(4)	3.1887(2)	15(1)

обусловлено изменением параметров элементарной ячейки [112]. А в γ -Fe изменение ячейки приводит к изменению его магнитного поведения [113]. От постоянной решетки зависит размер запрещенной зоны в полупроводниках.

Наши измерения параметров элементарной ячейки наноструктурированных селена, висмута, галлия и олова демонстрируют отличие от параметров соответствующих массивных образцов. Эти величины, измеренные при комнатной температуре, сведены в таблицу 3.1.

Из таблицы 3.1 видно увеличение элементарной ячейки наноструктурированного селена и олова по сравнению с массивным образцом. Наноструктурированные висмут и галлий демонстрируют уменьшение элементарной

ячейки с уменьшением размера частиц. Количественная оценка влияния размерного эффекта на объем элементарной ячейки исследуемых наноструктурированных легкоплавких металлов приведена в следующем разделе.

3.2. Влияние взаимодействия наночастиц с матрицей на параметры элементарной ячейки

Наиболее общий подход, который объясняет связь кристаллической решетки с размером частицы, основывается на теории поверхностного натяжения, которая рассматривает капиллярное давление на частицу. При этом расширение элементарной ячейки объясняется с помощью отрицательных поверхностных натяжений (surface stresses), впервые введенных Шаттлвортом [114]. Заметим, что в частицах различной морфологии поверхностные натяжения будут приводить к различному изменению объема ячейки [115]. Увеличение ячейки с уменьшением размера наночастиц было описано в “модели Маделунга” [116], в которой конкуренция между дальнедействующим кулоновским притяжением и короткодействующим отталкивающим взаимодействием создает эффективное отрицательное давление. Из классических работ Эшелби и Симмонса известно, что точечные дефекты, которые определяют как поверхностное натяжение, так и поверхностную энергию, приводят к деформации массивных материалов и вызывают изменение объема элементарной ячейки [117,118]. Принять считать, что вклад дефектов в изменение объема с уменьшением размера частиц не является первостепенным [119].

Отметим, что в случае композитов, в которых наночастицы синтезированы внутри пористой матрицы, появляется дополнительное взаимодействие матрицы и наночастиц, что заметно модифицирует физические свойства системы. Например, показано, что изменение элементарной ячейки наночастиц

TiC , синтезированных в матрице аморфного углерода, обусловлено взаимодействием с матрицей [120].

Влияние размера наночастиц на объем элементарной ячейки может быть описано моделью сплошных сред [115,121,122]. В этой модели изменение объема наночастиц связывают с упругими деформациями, которые обусловлены поверхностным натяжением, которое, в свою очередь, вызвано различием во взаимодействии атомов на поверхности наночастиц и в объеме.

Из закона Гука относительное изменение объема сферической наночастицы диаметром D можно записать как [123]:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{2\chi f(\alpha)}{D}, \quad (3.1)$$

где χ – сжимаемость материала наночастицы, а $f(\alpha)$ – поверхностное натяжение, которое можно оценить из уравнения Лапласа:

$$f(\alpha) = \pm \sqrt{\frac{9|\alpha - 1|h_m^2 H_m}{8\chi V_0}}, \quad (3.2)$$

здесь h_m – некий эффективный “атомный диаметр”, который рассчитывается из объема, приходящегося на один атом [124], H_m – энтальпия плавления, V_0 – молярный объем.

Поверхностное натяжение определяется различием межатомного взаимодействия атомов на поверхности частицы и в ее объеме. Эта величина характеризуется параметром α – отношение среднеквадратичного отклонения атомов на поверхности частицы к среднеквадратичному отклонению в объеме. Сжатие частицы соответствует $\alpha > 1$ и положительной величине $f(\alpha)$, а расширение частицы $\alpha < 1$ и отрицательному $f(\alpha)$. Для оценки параметра α в случае свободной частицы можно использовать термодинамическое уравнение Мотта [125]:

Табл. 3.2. Сравнение экспериментально измеренного относительного изменения объема наночастицы $\Delta V/V$ с модельными оценками. В скобках указана ошибка.

Металл	Свободные наночастицы			Композиты		$\alpha = \frac{\langle u_s^2 \rangle}{\langle u_f^2 \rangle}$
	Размер частиц (нм)	$\Delta V/V$ (%)		Размер частиц (нм)	$\Delta V/V$ (%)	
		Измерение	Расчет		Измерение	
Висмут	14	-0.42 [126]	-0.42	14(1)	-0.42(9)	1.31
Галлий	13	-	-0.27	13(1)	-0.33(6)	1.28
Селен	18	-	-0.92	18(1)	0.35(1)	1.54
Олово	15	-0.24 [126]	-0.24	15(1)	0.66(1)	1.87
1	2	3	4	5	6	7

$$\alpha = 1 + \frac{2\Delta S_{vib}}{3R}, \quad (3.3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, а ΔS_{vib} – колебательная энтропия плавления, которая определяется как

$$\Delta S_{vib} = 3R \lg \left(\frac{\nu_{solid}}{\nu_{liquid}} \right), \quad (3.4)$$

где ν_{solid} и ν_{liquid} – характеристические частоты колебаний в массивном кристалле и расплаве [127].

В таблице 3.2 показаны относительное изменение объема наночастиц по сравнению с массивным образцом, пересчитанное из измерений параметров элементарной ячейки, для изучаемых легкоплавких металлов в форме свободных наночастиц и наночастиц, синтезированных в пористом стекле (композиты). Также приведены соответствующие теоретические оценки, выполненные в рамках модели сплошных сред на основе известных в литературе данных для свободных наночастиц висмута и олова.

Оказывается, что в случае свободных наночастиц висмута и олова модель сплошных сред достаточно удовлетворительно согласуется с экспериментом. Для свободных наночастиц галлия и селена экспериментальные величины $\Delta V/V$ авторам не известны. Оценки выполнены для наночастиц, размер которых указан колонке 2.

В наших экспериментах исследовались наночастицы, внедренные в матрицу-носитель, поэтому было интересно выяснить, работает ли теория сплошных сред в этом случае. Здесь необходимо учитывать взаимодействие наночастиц с матрицей, которое приводит к тому, что колебания атомов на поверхности наночастиц становятся связанными с колебаниями атомов матрицы.

Для учета влияния матрицы-носителя на температуры плавления легкоплавких металлов, внедренных в кристаллические матрицы, было предложено оценивать параметр α , который определяет тепловые колебания, соотношением [128]:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{h_M}{h_m} \right)^2 \frac{T_m}{T_M} + 1 \right], \quad (3.5)$$

где h_M и h_m – эффективные атомные диаметры, а T_M и T_m – температуры плавления стеклянной матрицы и внедренного металла соответственно. В нашем случае температура плавления стеклянной матрицы много больше температуры внедренного металла. Таким образом, согласно формуле (3.5) параметр α будет порядка 0.5, что соответствует положительному значению $\Delta V/V$ (формула (3.1) и (3.2)). Однако это не согласуется с экспериментальными данными, которые показывают, что $\Delta V/V$ может быть отрицательным (колонка 6 в таблице 3.2). То есть формула (3.5) в нашем случае не применима.

Из таблицы 3.2 видно, что экспериментальные данные для композитов галлия и висмута удивительно точно согласуются с теоретическими предсказаниями для свободных наночастиц, тогда как для селена и олова согласия нет даже по знаку $\Delta V/V$. Поскольку в свободных наночастицах взаимодействием наночастиц между собой можно пренебречь, то можно сделать вывод, что матрица-носитель не оказывает существенного влияния на параметры решетки наночастиц галлия и висмута, как в случае наночастиц селена и олова.

Это довольно неожиданный результат, поскольку хорошо известно, что при кристаллизации из расплава галлий и висмут расширяются, в отличие от других металлов. Поэтому ожидалось, что при кристаллизации металла в композитах, матрица аморфного кварца будет препятствовать расширению расплавленного металла, что должно привести к меньшим значениям объема элементарной ячейки, по сравнению с массивным образцом, т.е. $\Delta V/V < 0$, что и наблюдалось в эксперименте. Однако, в наших экспериментах с наноструктурированным никелем, который, в отличие от висмута и галлия, сжимается при кристаллизации, измеренное $\Delta V/V = -0.18$.

Очевидно, что взаимодействие с матрицей в случае расширения или сжатия металла при солидификации должно существенно отличаться. Однако одинаковый знак $\Delta V/V$ и близкие по порядку величины значения для галлия, висмута и никеля свидетельствуют о том, что взаимодействие с матрицей не является решающим фактором в формировании структуры наночастиц и изменение решеточного параметра по сравнению с массивным образцом определяется другими факторами.

Вряд ли этим фактором являются дефекты, концентрация которых сильно зависит от технологических причин и является плохо контролируемым пара-

метром. В колонке 7 таблицы 3.2 показано отношение амплитуд атомных колебаний на поверхности и внутри наночастиц рассчитанное по формуле (3.3). Видно, что галлий и висмут отличается от других металлов не только расширением при кристаллизации из расплава. В этих металлах атомные колебания на поверхности, по сравнению с ядром наночастицы, заметно меньше, чем для селена и олова, что означает большую степень связи атомов на поверхности в галлии и висмуте. Поэтому то обстоятельство, что для этих металлов матрица не играет решающей роли в формировании структуры, скорее всего обусловлено внутренними свойствами металлов, а именно большей энергией связи.

Выводы. В главе 3 приведены данные о кристаллической структуре исследуемых наночастиц. Обнаружено, что галлий может кристаллизоваться в различных модификациях, часть из которых не наблюдается в массивном материале. Висмут, галлий, селен и олово, внедренные в пористые стекла с размером пор 7 нм, показывают разное поведение решеточных параметров наночастиц по отношению к массивным образцам. Наночастицы висмута и галлия имеют меньший объем элементарной ячейки, чем в массивных образцах, а селена и олова – больший. Показано, что взаимодействие наночастиц галлия и висмута со стеклянной матрицей не играет решающей роли в формировании структуры этих наночастиц, в отличие от селена и олова.

Глава 4. Текстура наночастиц галлия, синтезированных в пористом стекле

4.1. Текстура в дифракционном эксперименте

Если в образце наблюдается преимущественная ориентация кристаллитов, т.е. текстура, она сильно модифицирует дифрактограмму. Поэтому при исследованиях наноструктурированного галлия, где наблюдалась сильная текстура, было необходимо прежде всего провести количественное описание эффектов текстуры.

Пусть ориентация кристаллита определяется некоторой прямоугольной системой координат, орты которой заданы в лабораторной системе координат. Связь координат этих двух систем задается матрицей ориентаций g .

Введем функцию распределения ориентации кристаллитов $f(g)$ – которая определена как плотность вероятности обнаружить кристаллит с ориентацией в направлении заданной матрицей g [129].

Тогда интегральная интенсивность дифракционного рефлекса (hkl) будет зависеть от функции распределения согласно:

$$I_{hkl} = \frac{N_{hkl}}{2\pi} \int_{hkl} f(g) dg. \quad (4.1)$$

Интегрирование ведется по всем кристаллитам, у которых плоскость hkl находится в отражающем положении. Коэффициент N_{hkl} определяет другие факторы, влияющие на интенсивность: структурный фактор, тепловой фактор, фактор Лорентца, поглощение и т.д.

Текстуру обычно описывают набором проекций “плотности” сферы отражения рефлексов (hkl) на экваториальную плоскость. Такие проекции хорошо известны как полюсные фигуры. Однако, мы использовали более простой интегральный параметр, известный как текстурный индекс F [129]:

$$F = \int f^2(g) dg. \quad (4.2)$$

Здесь интеграл берется по всем возможным ориентациям кристаллитов. Легко показать, что для идеального порошка текстурный индекс равен единице, а для монокристалла – бесконечности.

Удобно разложить функцию распределения $f(g)$ в ряд по обобщённым сферическим гармоникам [129]:

$$f(g) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} T_l^{mn}(g), \quad (4.3)$$

где весовые множители C_l^{mn} рассматриваются в виде переменных. Отметим, что для centrosимметричных кристаллов, разложение (4.3) содержит только члены с четными l [130]. При разложении функции ориентационного распределения в ряд по обобщённым сферическим гармоникам, текстурный индекс выражается через весовые множители C_l^{mn} :

$$F = 1 + \sum_{l=2}^{l_{max}} \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn}. \quad (4.4)$$

4.2. Экспериментальное наблюдение текстуры в наночастицах галлия

В результате нейтронографических измерений галлия, наноструктурированного в пористом стекле, была обнаружена сильная текстура: интегральная интенсивность дифракционных рефлексов демонстрировала сильную зависимость от ориентации образца (рисунок 4.1). Более того, оказалось, что температурное поведение интенсивности рефлексов не описывается обычной зависимостью, обусловленной фактором Дебая-Валлера. Этот факт довольно

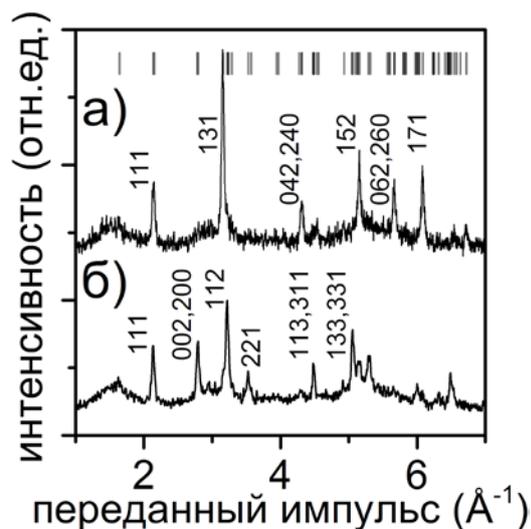


Рис. 4.1. Нейтронограммы измеренные при 2 К для двух ориентаций образца, отличающихся на 30° в экваториальной плоскости.

необычен, поскольку дифракционные измерения других наноструктурированных металлов [131,132] показали, что порошковое усреднение хорошо выполняется.

В общем случае, неполное порошковое усреднение возможно, если образец состоит из случайно ориентированных больших – порядка нескольких микрон – кристаллитов. Однако, размер внедрённых частиц, определенный из уширения дифракционных рефлексов, порядка 13 нм. Пористые стекла также не могут быть ответственны за появление текстуры, поскольку поры ориентированы равновероятно.

Оказалось, что текстура более сильная, когда образец подвергался резкому охлаждению. Поэтому наиболее возможной причиной появления текстуры следует считать градиенты тепловых полей в криостате, которые могут инициировать преимущественное направление кристаллизации. Следует заметить, что галлий является сильно анизотропным материалом [133].

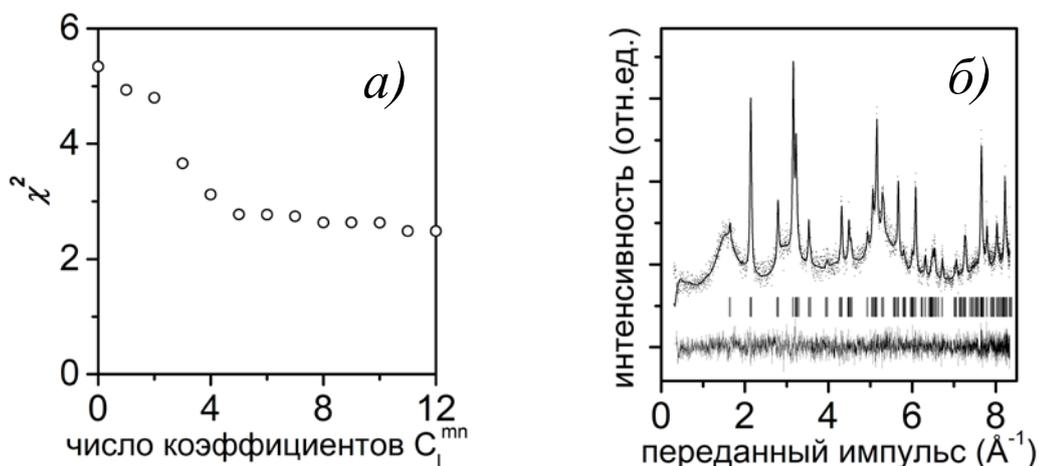


Рис. 4.2. а) Температурная зависимость фактора сходимости χ^2 от числа обобщённых сферических гармоник, используемых в аппроксимации. б) Профильный анализ нейтрон дифракционных картин, измеренных при температуре 2 К после медленного охлаждения образца. Штрихи отмечают положения брэгговских рефлексов. Разница между измеренным и рассчитанным профилями показана снизу.

Отметим, что текстурные эффекты в наночастицах галлия наблюдались ранее, хотя и не идентифицировались в этих терминах. В частности, сообщалось, что при кристаллизации галлия в нанотрубках с диаметром порядка 10 нм, нанокристаллы галлия всегда ориентируются одним и тем же образом относительно оси нанотрубки [66].

Для описания текстуры использовался метод обобщенных сферических гармоник, реализованный в программе *MAUD* [87]. Оказалось, что параметры текстуры наночастиц галлия, синтезированных в пористом стекле, зависят от скорости охлаждения образца.

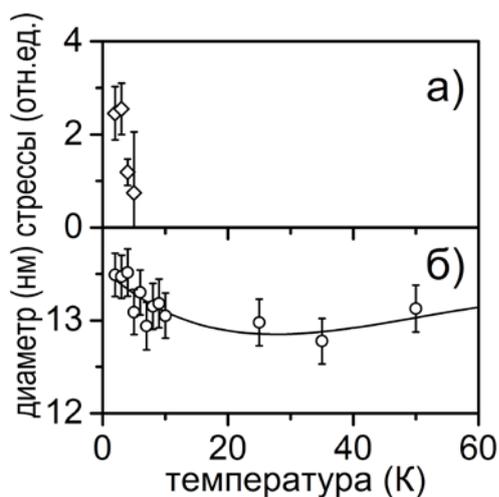


Рис. 4.3. Температурная зависимость внутренних напряжений (а) и усреднённого размера наночастиц (б).

На рисунке 4.2а показана зависимость фактора сходимости χ^2 от числа разложения (гармоник), которые используются для описания нейтронограммы. Оказалось, что достаточно пять–шесть гармоник в случае не слишком "сильной" текстуры, когда образец охлаждался медленно (рисунок 4.2б).

Однако быстро охлаждённый образец демонстрирует наличие "сильной" текстуры, которая требует учета большего количества гармоник при разложении функции распределения ориентаций. Это приводит к увеличению переменных параметров, число которых становится больше количества наблюдаемых рефлексов. Данное обстоятельство не позволяет нам провести корректное описание текстуры по методу обобщенных сферических гармоник в случае быстро охлажденного образца.

4.3. Взаимодействие наночастиц галлия с пористым стеклом

Профильный анализ нейтронограмм показал, что размеры наночастиц слабо меняются с понижением температуры (рисунок 4.3б). Однако, при температурах ниже 5 К появляются внутренние напряжения (рисунок 4.3а).

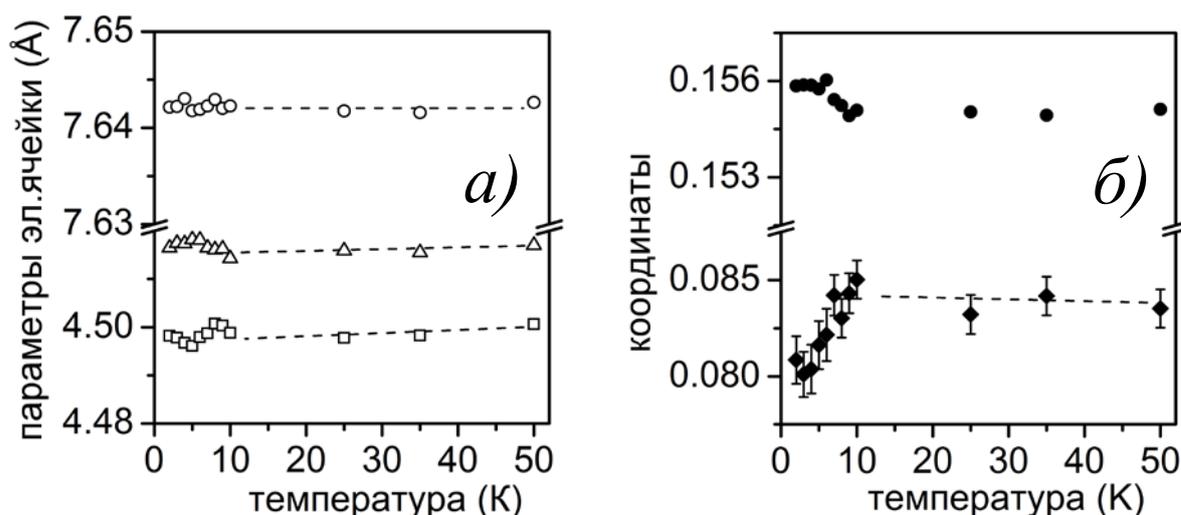


Рис. 4.4. Слева: температурная зависимость параметров элементарной ячейки: a (квадраты), b (круги) и c (треугольники). Справа: y и z координаты положения атома галлия отмечены кругами и ромбами, соответственно. Если экспериментальная ошибка не показана, то она не превосходит размер символа.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки и положение атома галлия показана на рисунке 4.4. Оказалось, что в области низких температур отчётливо видны аномалии. Это означает, что ниже 10 К галлий претерпевает структурные изменения: z координата атома галлия снижается, тогда как y координата при охлаждении возрастает. Более того, в области низких температур текстурный индекс показывает резкий рост (рисунок 4.5). Ясно видна связь структурных параметров со стрессами и текстурой (см. рисунки 4.3а и 4.4).

Насколько нам известно, не существует экспериментальных измерений коэффициента теплового расширения для пористого стекла в области низких температур. Однако известно, что коэффициент теплового расширения для пористого стекла типа *vycorTM* при комнатной температуре составляет ~ 7 -

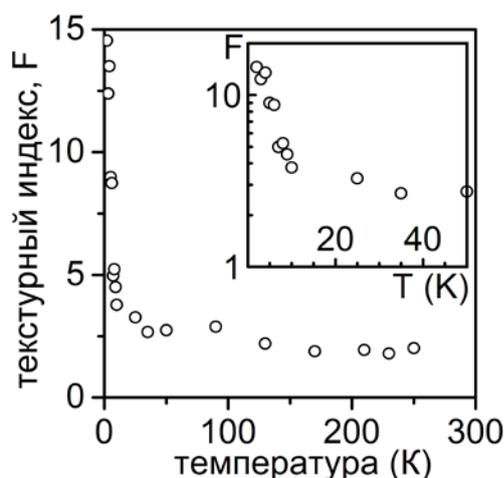


Рис. 4.5. Температурная зависимость текстурного индекса.

$8 \cdot 10^{-7}$ К [134]. При гелиевых температурах этот коэффициент вряд ли может быть больше.

Наиболее вероятно, что наблюдаемые эффекты при низких температурах, как-то: резкое изменение текстуры, исчезновение внутренних напряжений, структурная трансформация наночастиц галлия; связаны с механическими взаимодействиями между наночастицами и пористым стеклом, вызванного различием в коэффициентах теплового расширения.

4.4. Физические свойства и текстура

Анализ результатов показывает, что резкое изменение текстуры в температурном диапазоне 5-7 К. Это означает, что этот температурный диапазон вряд ли является "характеристикой образца". Действительно дифракционные измерения показывают, что кристаллизация галлия происходит в диапазоне 270-290 К, как и в работах других авторов, где исследовался переход плавление-затвердевание [67].

Известно, что в массивном галлии сверхпроводящий переход возникает при 1.08 К. Однако, в наноструктурированном галлии наблюдаемый переход является размытым [72]. С уменьшением температуры диамагнитный отклик

появляется при 6.2 К, в то время как полный сверхпроводящий переход возникает при 2.5 К. Образцы, используемые в этих экспериментах по технологии изготовления были близки к образцам, которые использовались в наших экспериментах. Таким образом, мы полагаем, что наблюдаемый размытый сверхпроводящий переход может быть связан с трансформацией структуры в области низких температур, которая наблюдалась в наших измерениях.

Увеличение температуры сверхпроводящего перехода для внедрённых наночастиц относительно объёмного материала может быть объяснено внутренними напряжениями. В самом деле, в модели сверхпроводника, составленного из гранул, связанных Джозефсоновскими контактами [70-72,135], сверхпроводимость должна зависеть от внутренних напряжений, которые влияют на проводимость контакт. Различный характер сверхпроводящего перехода, исследуемого в работе [72], можно объяснить разной текстурой и внутренними напряжениями.

Выводы. Нейтронографическим методом было показано, что наночастицы галлия, внедренные в пористое стекло, при охлаждении кристаллизуются с образованием текстуры. Параметры текстуры зависят от скорости охлаждения образца и определяют физические свойства наночастиц.

При охлаждении в температурном диапазоне 5-10 К текстурный индекс растет вместе с внутренними напряжениями. При этом наблюдалась структурная перестройка. Наблюдаемые явления объясняются механическим взаимодействием наночастиц со стеклянной матрицей-носителем, вызванным разницей в коэффициентах теплового расширения для галлия и стекла.

Глава 5. Атомные колебания в наноструктурированных легкоплавких металлах

В этой главе рассматриваются атомные колебания в легкоплавких металлах, наноструктурированных в пористом стекле, которые исследованы нейтронографическим методом, из анализа тепловой зависимости фактора Дебая-Валлера и параметров элементарной ячейки.

5.1. Атомные колебания в наноструктурированном висмуте с характерным размером 14 нм

К сожалению, для наноструктурированного висмута, со средним диаметром 14 нм, из-за малого количества образца, ошибка в измерениях фактора Дебая-Валлера оказалась очень большой. Тем не менее, анализ температурного поведения среднеквадратичного отклонения показал, что наилучшее согласие с экспериментальными данными оответствует температуре Дебая 98(8) К. В тоже время для массивного висмута температуры Дебая, измеренные дифракционным методом, лежат в диапазоне 112-119 К [136]. То есть, в пределах точности эксперимента тепловые колебания наноструктурированного висмута близки к атомным колебаниям в массивном образце.

Температурное поведение объема элементарной ячейки наноструктурированного висмута из нашего нейтронографического эксперимента представлено на рисунке 5.1. Оказалось, что модельный расчет для наночастиц висмута согласно теории, изложенной в главе 2, хорошо описывает экспериментальные результаты (штриховой линией на рисунке 5.1).

Разная величина элементарной ячейки в наночастицах и массивном образце обсуждалась в главе 3 и обусловлена размерным эффектом. Линейный

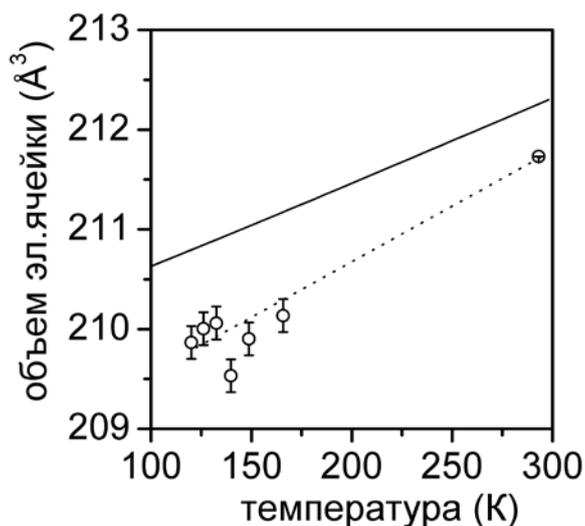


Рис. 5.1. Температурное поведение объема элементарной ячейки в массивном (непрерывная линия) и наноструктурированном висмуте (светлые круги). Модельный расчет для наночастиц висмута показан штриховой линией.

коэффициент теплового расширения наноструктурированного висмута оказался значительно выше, чем для объемного образца: $18(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ против $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [137].

Влияние размера частиц на коэффициент теплового расширения наблюдалось в нанопроволоках висмута, синтезированных внутри матрицы анодированного алюминия [138]. В зависимости от диаметра проволоки, коэффициент теплового расширения принимал как большие, так и меньшие значения по сравнению с массивным висмутом. Предполагается, что тепловое расширение определяется балансом акустических мод, которые могут соответствовать как положительному, так и отрицательному параметру Грюнайна [138].

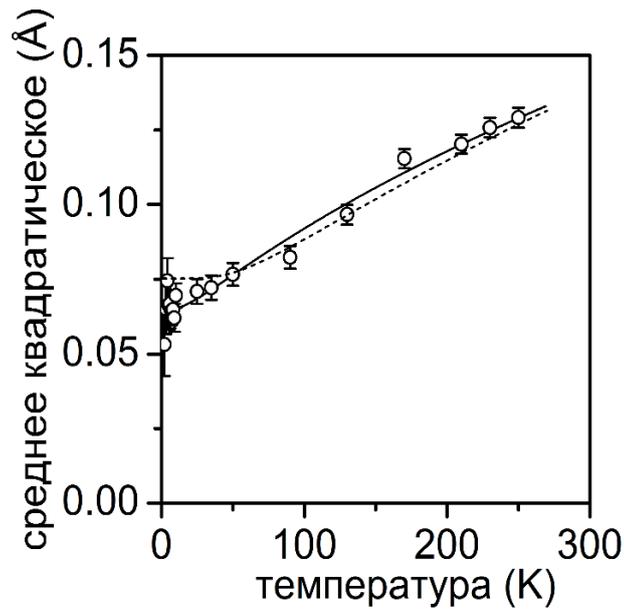


Рис. 5.2. Температурная зависимость изотропного средне квадратического отклонения для наноструктурированного галлия. Непрерывной линией показан результат подгонки экспериментальных результатов по модели Дебая; пунктирной линией – по модели Эйнштейна.

5.2. Атомные колебания и эффекты ангармонизма в наноструктурированном галлии с характерным размером 13 нм

Температурная зависимость среднеквадратического отклонения, вычисленного из фактора Дебая-Валлера, который, в свою очередь, получен из профильного анализа нейтронограмм, представлена на рисунке 5.2. Относительно большое значение независящего от температуры, статического вклада среднеквадратичное отклонение связано со слабым межатомным взаимодействием, что, по-видимому, обусловлено большой плотностью дефектов в наночастицах галлия.

Температурная зависимость хорошо аппроксимируется в модели Дебая с температурой Дебая 185(3) К и статическим вкладом 0.0015(2) Å², тогда как

модель Эйнштейна показывает гораздо худшую сходимость. Величина χ^2 , определяющая качество подгонки, увеличивается более чем в пять раз.

Из рисунка 5.2 видно, что отклонение эксперимента от теории в модели Эйнштейна наблюдается, главным образом, в области низких температур, где основной вклад в амплитуду колебаний дают акустические ветви. То, что модель Дебая показывает лучшее согласие с экспериментальными данными означает, что вклад акустических колебаний в фононный спектр наноструктурированного галлия является доминирующим.

Хорошо известно, что температуру Дебая можно измерять двумя методами – рентгенографией и низкотемпературными измерениями теплоемкости, которые дают разные результаты [16]. В нашем случае, дифракционные методы дают одинаковые температуры Дебая 189(6) [139] и 185(3) К – для массивного образца и наноструктурированного образца соответственно. Анализ литературных данных показывает, что температуры Дебая, полученные из низкотемпературных измерений теплоемкости также очень близки: 300 К и 325(2) К, для наноструктурированного и массивного галлия соответственно [140,141].

Близость температур Дебая для наночастиц и массивного галлия, измеренных различными методами, означает, что плотности фононных состояний в области низких частот также близки. Следует отметить, что для галлия в жидком состоянии, внедренного в пористые стекла, ситуация противоположна – плотность фононных состояний в сравнении с объемным галлием снижается в области малых частот [1,11].

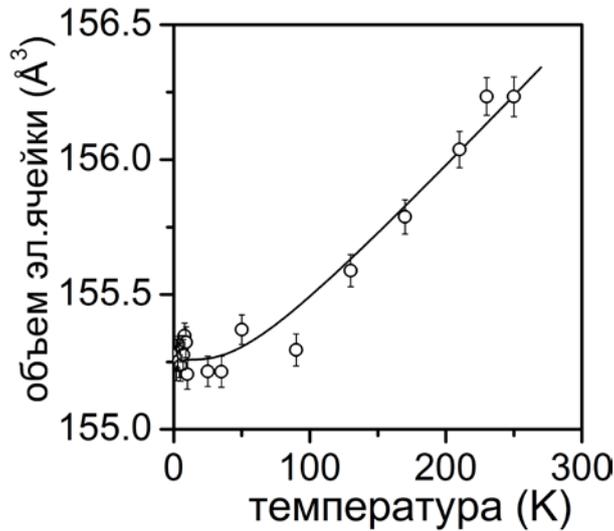


Рис. 5.3. Температурная зависимость объема элементарной ячейки наноструктурированного галлия.

Известно, что ангармоничность играет важную роль в тепловом движении атомов. К сожалению, в нашем случае, точности измерения среднеквадратичного отклонения недостаточно, чтобы увидеть эти эффекты в температурной зависимости. В тоже время, ангармоничность определяет тепловое расширение твердого тела, которое можно вычислить из температурной зависимости параметров элементарной ячейки (рисунок 5.3).

Подгонка температурной зависимости объёма элементарной ячейки по модели сплошных сред (уравнение (1.14)), если принять температуру Дебая равной 185 К из эксперимента, даёт значение коэффициента $B_0/\gamma - 64(3)$ ГПа, где B_0 – модуль упругости, который в модели Дебая, пропорционален квадрату температуры Дебая. Таким образом, если известны температура Дебая и модуль упругости можно оценить параметр Грюнайзена γ .

Оказывается, что тогда параметр Грюнайзена в наночастицах равен 0.92(6), что значительно ниже параметра Грюнайзена для массивного галлия,

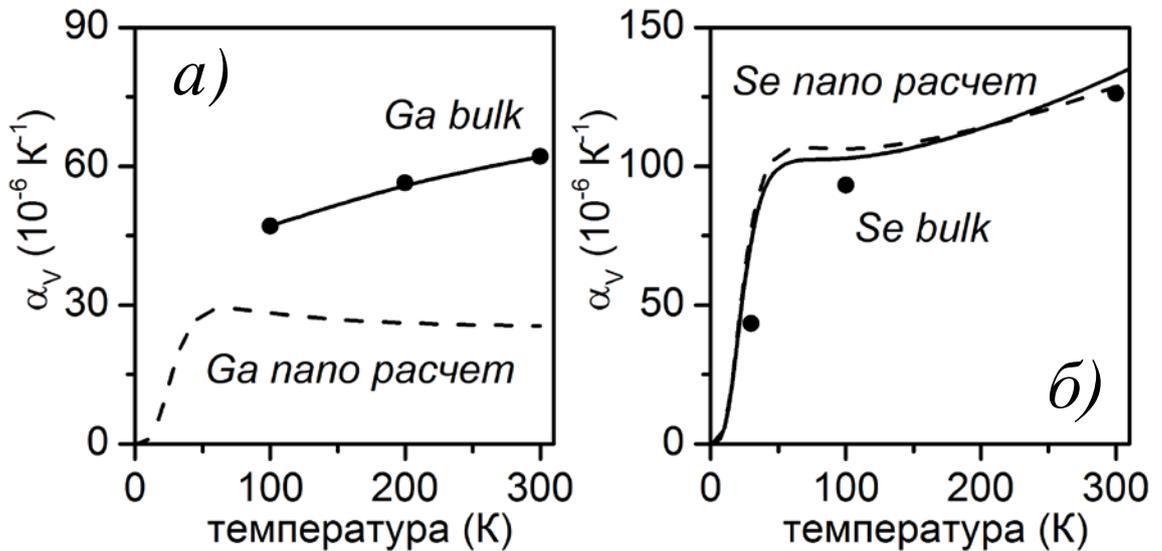


Рис. 5.4. Температурное поведение объемного коэффициента теплового расширения в галлии (а) и селене (б). Коэффициент, рассчитанный по формуле (1.15) для массивных образцов отмечен непрерывной линией, для наноструктурированных – пунктиром. Литературные данные о тепловом расширении массивных соединений отмечены кружками [144].

который равен 1.5 [142,143]. Меньшая величина постоянной Грюнайзена ранее наблюдалось в нейтрон-дифракционных исследованиях свинца, наноструктурированного в пористом стекле [131].

На рисунке 5.4а показаны коэффициенты теплового расширения массивного [144,145] и наноструктурированного галлия, где последний рассчитан на основании уравнения (1.15). Как и следует ожидать, меньшие значения γ в наночастицах соответствуют меньшему коэффициенту теплового расширения в них, по сравнению с массивным образцом.

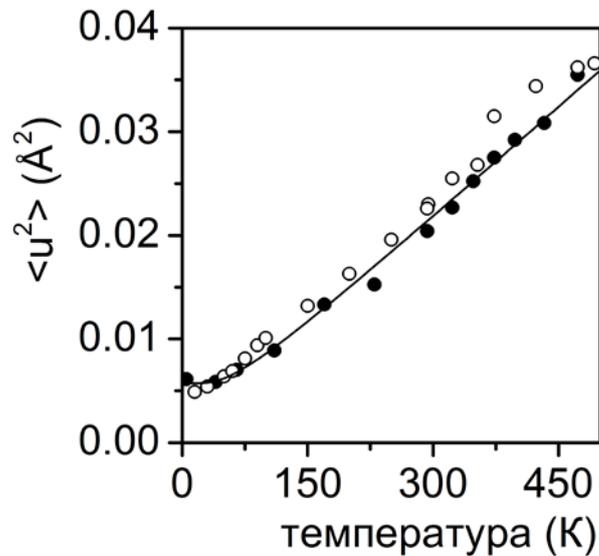


Рис. 5.5. Изотропное среднеквадратичное отклонение атомов в массивном (темные круги) и в наноструктурированном селене (светлые круги). Непрерывной линией показан результат аппроксимации в рамках модели Дебая с $\Theta_D = 165$ К и статической постоянной 0.04 \AA^2 .

5.3. Атомные колебания и тепловое расширение в наноструктурированном селене с характерным размером 18 нм

Вычисленная в изотропном приближении температурная зависимость среднеквадратичного отклонения атомов в наноструктурированном и массивном селене представлена на рисунке 5.5. Из рисунка видно, что атомные колебания в наночастицах и в массивном образце в пределах экспериментальной ошибки совпадают. Температурное поведение среднеквадратичного отклонения хорошо описывается в модели Дебая с $\Theta_D = 165(5)$ К. Величина статического вклада, который объясняется пинингом атомного движения дефектами, довольно большая $0.04(1) \text{ \AA}^2$. Обычно большой статический вклад вызван значительной концентрацией дефектов в кристаллической решетке. Однако, в нашем случае, статические вклады для массивного и наноструктурированного селена оказались близки. Таким образом, обнаруженный

большой статический вклад следует приписать внутренним свойствам селена, а не размерному эффекту.

Из анализа температурного поведения параметра элементарной ячейки наноструктурированного селена был определен объемный коэффициент теплового расширения. Поскольку литературные данные относительно теплового коэффициента массивного селена противоречивы, были проведены дополнительные нейтронографические измерения массивного селена на нейтронном дифрактометре реактора ВВР–М Петербургского института ядерной физики. Рассчитанные в модели сплошной среда (глава 2) и измеренные зависимости объемных коэффициентов теплового расширения представлены на рисунке 5.4б.

Оказалось, что коэффициенты теплового расширения наноструктурированного и массивного селена совпадают в пределах экспериментальной ошибки. Поскольку температуры Дебая для наноструктурированного и массивного селена также совпадают, константа Грюнайзена в наноструктурированном селене не должна отличаться от константы Грюнайзена в массивном образце. То есть в наночастицах селена и в массивном образце характер ангармонизма тепловых колебаний сохраняется.

В работе [146] отмечалось, что параметр Грюнайзена чувствителен к последнему отношению количества атомов внутри и на поверхности наночастицы. Поскольку площадь поверхности пропорциональна r^2 , где r – размер наночастицы, а объем пропорционален r^3 , то отношению числа атомов внутри и на поверхности пропорционально $1/r$.

Анализ экспериментальных данных показывает, что параметр Грюнайзена может как увеличиваться, так и уменьшаться с размером наночастицы.

В частности, показано, что для металлических наночастиц со свободной поверхностью параметр Грюнайзена уменьшается с уменьшением размера наночастиц. Однако если наночастица внедрена в матрицу-носитель, то, как показано выше, параметр Грюнайзена, может быть больше, что соответствует большей ангармоничности.

Таким образом, обнаруженное изменение ангармоничности тепловых колебаний в исследуемых композитах может быть вызвано двумя факторами: как размерным эффектом, так и влиянием матрицы-носителя.

Выводы. Температурное поведение среднеквадратичного отклонения для наноструктурированных образцов не показало заметных отличий по сравнению с массивными образцами. Температуры Дебая для исследованных наночастиц и массивных металлов в пределах экспериментальной точности оказались близкими.

Из анализа температурной зависимости объема элементарной ячейки наночастиц показано изменение ангармонического вклада в тепловые колебания. Оказалось, что коэффициент теплового расширения, который обусловлен ангармонизмом колебаний, для наноструктурированного висмута превышает соответствующий коэффициент в массивном висмуте. Однако, параметр Грюнайзена для наночастиц галлия оказался в полтора раза меньше, чем в массивном образце. Для наноструктурированного и объемного селена отличий в характере ангармонизма тепловых колебаний выявлено не было. Разное изменение ангармоничности тепловых колебаний в наночастицах по сравнению с массивными образцами может быть связано как с размерным эффектом, так и с влиянием матрицы-носителя на внедренные наночастицы.

Глава 6. Оптимизация параметров порошкового дифрактометра для исследования наноструктурированных соединений

6.1. Аналитический расчет светосилы и разрешения дифрактометра

Поскольку в экспериментах с наноструктурированными веществами из-за того, что количество материала, как правило, незначительно и дифракционные рефлексы из-за размерного эффекта сильно размыты, то регистрируемый сигнал, особенно в случае дифракции нейтронов, очень слабый. Поэтому измерения наноструктурированных объектов требуют светосильных дифрактометров и обычно возможны только на высокопоточных реакторах и синхротронных источниках.

Один из путей оптимизации дифрактометра заключается в выборе параметров коллиматоров и кристалла-монокроматора, формирующих нейтронно-оптическую схему прибора.

Точность физических параметров, полученных из дифракционных исследований, определяется двумя базовыми параметрами – инструментальное разрешение $FWHM$, которое связано с шириной дифракционных рефлексов, и светосилой прибора L , которая определяет интенсивность рефлексов. Впервые аналитические зависимости разрешения и светосилы от параметров дифрактометра были получены в работе [147]:

$$FWHM = [\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4\eta^2 (\alpha_2^2 + \alpha_3^2) \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\eta^2 - 4a\alpha_2^2 (\alpha_1^2 + 2\eta^2) + 4a^2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \eta^2 + \alpha_2^2 \eta^2) \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\eta^2]^{0.5}, \quad (6.1)$$

$$L = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \eta \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 + 4\eta^2}.$$

Здесь η – мозаичность кристалла-монокроматора, a – дисперсионный параметр, равный $\tan(\theta)/\tan(\theta_M)$, 2θ – угол дифракции, $2\theta_M$ – угол кристалла-монокроматора, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – угловая расходимость коллиматора, установленного перед кристаллом-монокроматором, образцом и детектором, соответственно.

Для каждой конкретной задачи существует наиболее оптимальное соотношение между разрешением и светосилой, которое соответствует определённым параметрам дифрактометра. Однако само понятие оптимального соотношения достаточно условно. Так на реакторах малой мощности основная задача – это наибольшая светосила (дифрактометры высокой интенсивности), в то время как на мощных реакторах можно провести оптимизацию, которая обеспечит высокое разрешение даже за счет некоторых потерь в интенсивности (дифрактометры с высоким разрешением). Таким образом, оптимизация заключается в выборе параметров дифрактометра, при которых соотношение между разрешением и светосилой дифрактометра наиболее подходит для решения конкретной задачи.

Метод Лагранжа

Наиболее строгий метод выбора оптимальных параметров дифрактометра предложен в работе [148]. Дифрактометр, оптимизированный по этому методу, обладает максимальной светосилой при фиксированном инструментальном разрешении $FWHM_0$ на выбранном угле дифракции $2\theta_0$. Расходимости коллиматоров $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, которым соответствует максимум светосилы $L(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ при условии:

$$FWHM(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, 2\theta_0) = FWHM_0, \quad (6.2)$$

можно получить методом Лагранжа [149]. Значение мозаичности кристалла-монокроматора η при этом выбирается заранее, исходя из других соображений, которые будут рассмотрены ниже.

Условие максимума светосилы при выполнении уравнения (6.2) приводит к системе уравнений:

$$\begin{aligned}\alpha_3^2 &= \alpha_1^2 \frac{[\alpha_2^2(2a-1) + 2a\eta^2]^2}{(\alpha_2^2 + 4\eta^2)(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\eta^2)}, \\ \alpha_1^2 &= \alpha_2^2 \frac{4(a-1)^2\eta^2}{4a^2\eta^2 + (2a-1)\alpha_2^2}, \\ FWHM_0 &= \sqrt{2\alpha_3^2 + \frac{4\alpha_2^2\eta^2(1-a)^2}{\alpha_2^2 + 4\eta^2}},\end{aligned}\tag{6.3}$$

решение которой, при известных $2\theta_0$, $2\theta_M$, η , $FWHM_0$ дает значения величин α_1 , α_2 , α_3 .

Модельный подход

Одной из классических задач в дифракционном эксперименте – это изменение параметров элементарной ячейки. На этом представлении базируется альтернативный, модельный метод оптимизации дифрактометра рассматривающий дифракцию на конкретной кристаллической решетке. Впервые такой подход был использован в работе [150]. В работе предложено некое оптимальное соотношение между параметрами дифрактометра, когда максимум инструментального разрешения (минимальная ширина рефлекса) находится в области углов, где расстояние между дифракционными рефлексами $\delta(2\theta)$ минимально, что соответствует самой большой плотности – количеству рефлексов приходящихся на единицу угла.

Пусть система дифракционных рефлексов соответствует примитивной кубической решетке. Тогда зависимость $\delta(2\theta)$ может быть легко определена через уравнение Брэгга:

$$\frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin(\theta) = m\lambda, \quad (6.4)$$

где m – целое число; a – параметр ячейки; h, k, l – индексы Миллера. Для выбранной решетки расстояние между соседними рефлексами соответствует изменению величины $h^2 + k^2 + l^2$ на единицу. Поэтому угловое расстояние между рефлексами $\delta(2\theta)$ можно записать как:

$$\delta(2\theta) = \left(\frac{\lambda}{a}\right)^2 \frac{1}{2 \sin(2\theta)}. \quad (6.5)$$

Из (6.5) видно, что зависимость $\delta(2\theta)$ имеет пологий минимум в районе больших углов дифракции. Учитывая это обстоятельство, вместе с условием максимума светосилы, из анализа уравнений (6.1) в работе [150] предложены оптимальные соотношения между параметрами дифрактометра, обеспечивающие высокое разрешение, а именно:

$$\alpha_1 : \eta : \alpha_2 : \alpha_3 \approx 1 : 2 : 4 : 1, 2\theta_M = 120^\circ. \quad (6.6)$$

Обычно все дифрактометры высокого разрешения, предназначенные для решения структурных задач, соответствуют этим соотношениям или близки к ним. Однако условие (6.6) не всегда может быть выполнено, например, из-за специфики конструкции или ограничений на размещение дифрактометра в экспериментальном зале. В таком случае для оптимизации дифрактометра можно использовать следующий подход.

Будем считать, что два ближайших дифракционных рефлекса разрешены, если инструментальное разрешение дифрактометра $FWHM(2\theta)$ не превосходит угловое расстояние между ними $\delta(2\theta)$. Следуя работе [150], рассмотрим

примитивную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки a . Согласно (6.5) с увеличением параметра a плотность рефлексов на единицу угла возрастает, и при некотором значении a_0 рефлексы становятся неразрешимыми. Таким образом, оптимум определяется некоторым фиксированным значением a_0 , которое соответствует условию:

$$FWHM(2\theta) \leq \left(\frac{\lambda}{a_0}\right)^2 \frac{1}{2 \sin(2\theta)}. \quad (6.7)$$

То есть стоящие рядом рефлексы будут разрешены, для $a < a_0$. Аналогичным образом условие (6.7) может быть записано для других типов решетки.

Таким образом, значения параметров дифрактометра: $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \eta$; которым соответствует максимальная светосила L (см. уравнение (6.1)), при выполнении неравенства (6.7), можно считать оптимальными. То есть задача оптимизации сводится к стандартной математической задаче на отыскание максимума функции при заданных условиях.

6.2. Оптимизация нейтронно-оптической схемы 48-счетчикового дифрактометра ПИЯФ

В качестве примера проведем оптимизацию параметров порошкового дифрактометра (реактор ВВР-М, Гатчина, ПИЯФ). Будем использовать рассмотренный выше модельный подход как наиболее общий. Оптимизацию будем проводить в диапазоне углов дифракции 10° – 110° , при следующих условиях: максимальное значение параметра решетки, ниже которого достигается необходимое разрешение $a_0 = 10\text{\AA}$, длина волны падающих нейтронов 1.34\AA . Иными словами, будем искать параметры, при которых светосила максимальна при выполнении определенного выше условия разрешения двух соседних рефлексов – неравенство (6.7).

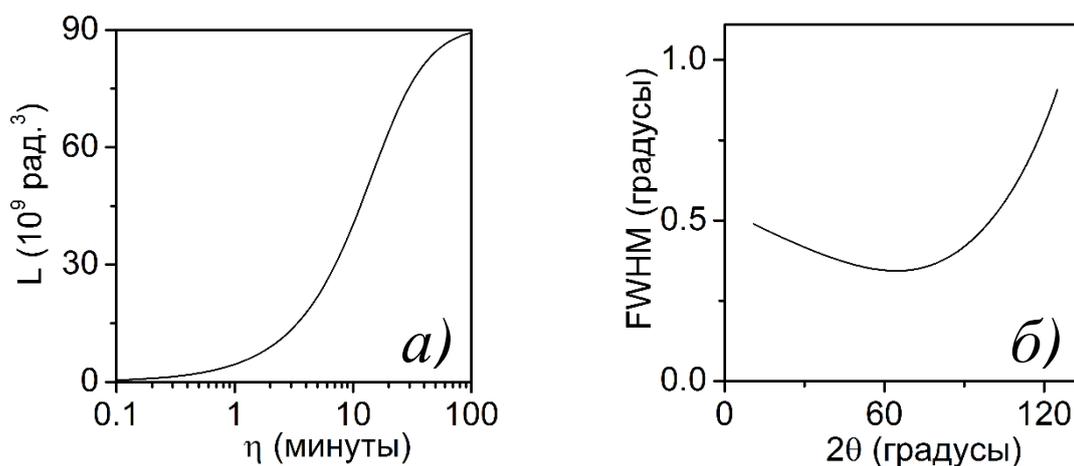


Рис. 6.1. Зависимость светосилы дифрактометра L от мозаичности кристалла монохроматора η (а) и рассчитанная функция разрешения (б) с параметрами дифрактометра: $\alpha_1=11.9'$, $\alpha_2=34.4'$, $\alpha_3=18.1'$, $\eta=20'$.

Для определения экстремума функции $L(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \eta)$ используем метод, известный как спуск по сопряженным направлениям [151]. В нашем случае функция $L(x)$, экстремум которой нужно найти, имеет компонентами вектора x параметры дифрактометра. Метод спуска является итерационным, поэтому необходимо выбрать некоторое начальное приближение параметров. Найденное положение экстремума выбирается затем в качестве исходных параметров для следующей итерации. В свою очередь, количество итераций выбирают исходя из точности определения параметров. На каждой итерации будем использовать разложение $L(x)$ в ряд Тейлора и ограничимся квадратичными членами, что дает возможность достаточно быстро найти экстремум при вариации параметров вдоль ортогональных направлений.

Используя стандартный алгоритм [152] для численной реализации метода спуска, рассчитаем оптимальные параметры дифрактометра при фиксированном значении угла монохроматора $2\theta_M = 76^\circ$:

$$\alpha_1 = 11.9', \alpha_2 = 34.4', \alpha_3 = 18.1'. \quad (6.8)$$

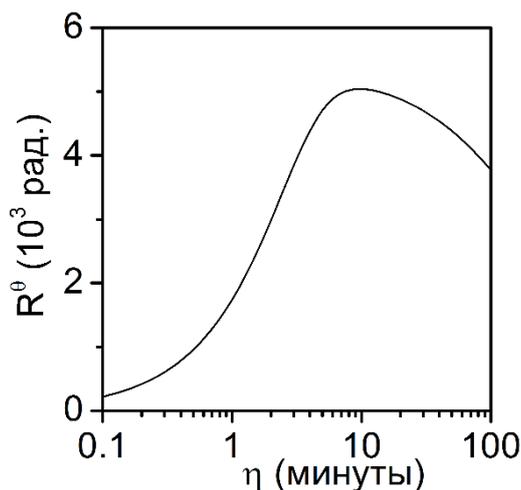


Рис. 6.2. Зависимость интегральной интенсивности отражения R от мозаичности кристалла германия η .

В отличие от параметров коллиматоров, светосила не имеет экстремума по мозаичности кристалла–монохроматора (рисунок 6.1а). Для определения мозаичности необходимо учитывать дополнительные особенности, привносимые конкретной конструкцией монохроматора. Так, например, в кинематической теории дифракции показано, что слишком большие значения мозаичности кристалла-монохроматора снижают количество отраженных от него нейтронов. В качестве примера, на рисунке 6.2 приведен коэффициент отражения нейтронов от кристалла германия (рефлекс (511)) при различных значениях мозаичности. То есть в этом случае оптимальное значение мозаичности составляет порядка $20'$.

В основе рассмотренных методов оптимизации лежат уравнения для расчета инструментального разрешения и светосилы (6.1). При выводе этих уравнений рассматривались только траектории лучей и не учитывались дополнительные особенности, привносимые конкретной конструкцией монохроматора или детектора. Поэтому рассмотренных выше методов оптимизации недостаточно для построения оптической схемы дифрактометра. Ниже

будет рассмотрено влияние узла кристалла-монокроматора на характеристики дифрактометра: светосилу и разрешение.

6.3. Моделирование работы фокусирующего монокроматора при помощи программы VITESS

Большой потенциал для увеличения светосилы дифрактометра, заложен в использовании более эффективных элементов прибора, в частности, в использовании позиционно-чувствительного детектора или фокусирующего монокроматора. В качестве иллюстрации оценим эффективность замены плоского кристалла-монокроматора на вертикально-фокусирующий на порошковом дифрактометре реактора ВВР-М. Для решения этой задачи использовалось компьютерное моделирование по методу Монте-Карло, реализованное в программе *VITESS*, что сегодня является стандартным подходом.

Существует большое число конструкций фокусирующих кристаллических монокроматоров, которые собирают пучок нейтронов либо только в вертикальной плоскости, либо одновременно в вертикальной и в горизонтальной плоскостях. Такие монокроматоры обычно состоят из небольших монокристаллических пластинок – ламелей. Число ламелей зависит от параметров конструкции и размеров образца. Их расположение определяет фокусировку нейтронов на образце.

В монокроматорах для фокусировки пучка часто используется так называемая фокусировка по Иогансону, когда радиус кривизны отражающих плоскостей в вертикальной R_v и горизонтальной R_h плоскостях рассчитывается по формулам [153]:

$$R_v = \frac{2L_f L_s}{L_f + L_s} \sin(\theta_M), \quad (6.9)$$

$$R_h = \frac{2L_f L_s}{L_f + L_s} \frac{1}{\sin(\theta_M)},$$

здесь L_f – расстояние от источника до монохроматора, L_s – расстояние от монохроматора до образца. В этом случае углы отклонения ламели, рассчитываются по формулам:

$$\begin{aligned} \sin(\alpha_v) &= \frac{h \cdot n}{R_v}, \\ \sin(\alpha_h) &= \frac{w \cdot m}{R_h}, \end{aligned} \tag{6.10}$$

где h – высота; w – ширина ламели; n и m – порядковый номер ламели по вертикальной и горизонтальной оси относительно центральной ламели. Хотя с увеличением количества ламелей фокусировка улучшается, усложнение конструкции влечет увеличение стоимости. Поэтому в зависимости от размеров образца и сечения входного пучка ширину и высоту ламели выбирают порядка 1-2 см.

Следует отметить, что степень разориентации кристаллитов в ламели влияет на фокусирующие свойства монохроматора. Разориентацию кристаллитов в дифракционной плоскости будем описывать горизонтальной мозаичностью, а в вертикальном направлении – вертикальной. Увеличение горизонтальной мозаичности ведет к росту числа отраженных нейтронов, для которых условие дифракции выполнено, то есть светосила дифрактометра возрастает. С другой стороны, вертикальная мозаичность намного слабее влияет на количество отраженных нейтронов, поскольку дифракционный угол от нее практически не зависит. Однако большое значение вертикальной мозаичности приводит к расфокусировке пучка в вертикальной плоскости. Поэтому обычно выбирают кристаллы с малой вертикальной мозаичностью.

Для вычисления эффективности использования фокусирующего монохроматора оценим увеличение потока нейтронов на образец при замене плоского кристалла-монохроматора на вертикально-фокусирующий на порошковом дифрактометре. Дифрактометр размещен на реакторе ВВР-М Петербургского института ядерной физики.

В случае сложных нейтронных инструментов компьютерная симуляция зачастую оказывается намного быстрее и эффективнее, чем аналитические методы расчета. Непрерывающийся рост скорости и увеличение памяти компьютеров придают все большую популярность свободным компьютерным программным пакетам, реализующим метод Монте-Карло, таким как *VITESS* и *Mc-Stas*.

Одним из широко используемых пакетов для симуляции нейтронных инструментов по методу Монте-Карло является пакет *VITESS*. Он был создан и продолжает развиваться в научном центре Гельмгольца в Берлине в рамках проекта “Spallation Source”. Пакет *VITESS* обладает модульной структурой, в том смысле, что каждый модуль – каждый узел инструмента, работает как индивидуальная программа, которая считывает траектории нейтронов из предыдущего модуля, обрабатывает их и передает в следующий модуль. На текущий момент в программе создано порядка 35 модулей, описывающих различные узлы нейтронных установок: нейтронороды, прерыватели, детекторы и так далее. Функции пакета можно значительно расширить. Для симуляции нейтронного инструмента пользователь может использовать собственноручно написанные модули. Более подробную информацию о проекте вы можете найти на веб сайте [154].

Мы использовали программу *VITESS* для моделирования работы вертикально-фокусирующего монохроматора на порошковом дифрактометре.

Ниже описаны основные параметры дифрактометра, которые использовались при симуляции работы виртуального инструмента.

Источник нейтронов эмитирует нейтроны в канал реактора с сечением $26 \times 66 \text{ мм}^2$ (ширина \times высота) и протяженностью 4250 мм. На выходе из канала реактора нейтроны проходят через коллиматор соллеровского типа с расходимостью $11.9'$ и попадают на монохроматор. Значения расходимости всех коллиматоров дифрактометра были получены исходя из оптимизации оптической схемы дифрактометра, проведенной в разделе 6.2.

Фокусирующий монохроматор состоит из пяти германиевых монокристаллических ламелей размером $40 \times 14 \times 4 \text{ мм}$ (ширина \times высота \times толщина) вырезанными по направлению (511). Мозаичность в горизонтальной плоскости для ламелей составляет $20'$, а в вертикальной $5'$. Дифракционный угол отражения от кристалла-монохроматора равен 76° . Расстояние между монохроматором и образцом – 2800 мм. Угол наклона ламелей фокусирующего монохроматора относительно вертикальной оси вычислялся по формулам (6.9) и (6.10) при $L_f = 2800 \text{ мм}$, $L_s = 4250 \text{ мм}$, $2\theta_M = 76^\circ$.

В модельном эксперименте измеряется количество нейтронов попавших на образец размером $8 \times 40 \text{ мм}$. По результатам проведенной оптимизации параметров дифрактометра, согласно уравнению (6.8), расходимость коллиматора, размещенного перед образцом, равняется $34.4'$.

В ходе симуляции рассчитано 10^{10} траекторий нейтронов. В результате было обнаружено, что замена плоского кристалла-монохроматора на вертикально-фокусирующий ведет к увеличению числа нейтронов, попадающих на образец с $0.68 \cdot 10^6$ до $1.55 \cdot 10^6$ штук. На монохроматор приходит порядка $7.6 \cdot 10^9$ нейтронов. Таким образом, коэффициент увеличения потока нейтронов на образце при замене монохроматора равен 2.28.

Плотность вероятности распределения нейтронов в плоскости образца для трех рассматриваемых случаев показана для разных случаев на рисунках 6.3а, 6.3б и 6.3в. Как видно из рисунков, построенных в одном масштабе, использование фокусирующего монохроматора позволяет "собрать" нейтроны на образце. Оказалось, что при уменьшении вертикальной мозаичности плотность потока нейтронов на образце, по сравнению с плоским монохроматором, возрастает.

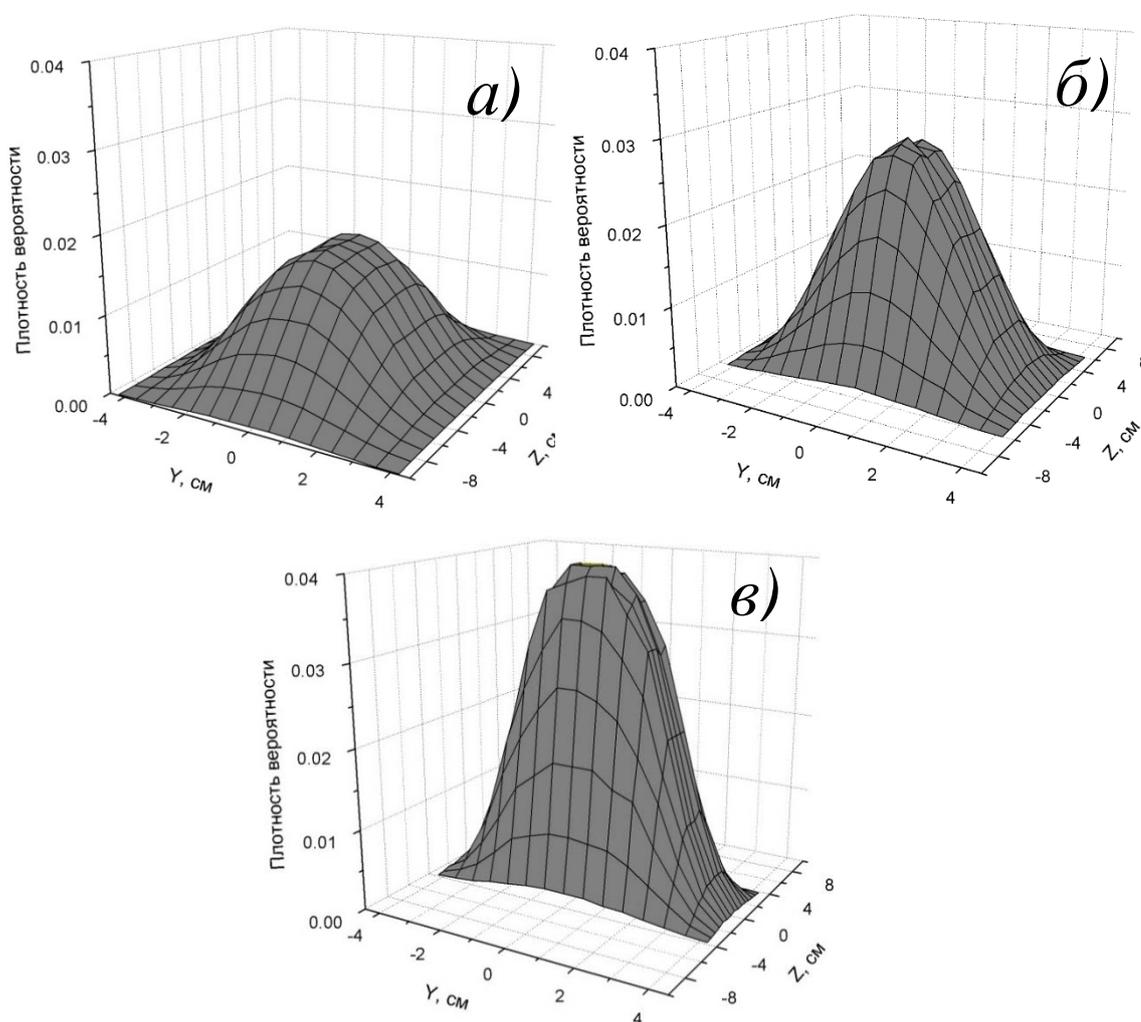


Рис. 6.3. Плотность вероятности распределения нейтронов для случая плоского монохроматора (а) и вертикально фокусирующего монохроматора с вертикальной мозаичностью $20'$ (б) и $5'$ (в).

Вертикально-фокусирующие монохроматоры обычно увеличивают поток нейтронов на образец в 2-5 раз. Малый рост потока нейтронов в нашем конкретном случае связан с небольшой высотой фокусируемого пучка, порядка 100 мм, и, соответственно, малым телесным углом, под которым монохроматор “видит” дно канала реактора. Таким образом, на реакторе ПИК с диаметром канала порядка 300-400 мм, даже при самом простом фокусирующем кристалле-монохроматоре можно получить выигрыш интенсивности не менее порядка.

Выводы. Рассмотрены основные методы оптимизации параметров порошкового дифрактометра. На примере дифрактометра PD, размещенного на реакторе ВВР-М Петербургского института ядерной физики, проведена оптимизация его параметров. Представлена оценка эффективности установки на этот дифрактометр вертикально-фокусирующего монохроматора. Расчет выполнен по методу Монте-Карло в программном пакете *VITESS*. Обнаружено, что замена плоского кристалла-монохроматора на вертикально-фокусирующий увеличивает поток нейтронов на образце в 2.2 раза.

Заключение

В диссертационной работе получены следующие основные результаты:

1. Показано, что при кристаллизации наночастиц галлия, синтезированных в пористом стекле, неравновесные тепловые поля приводят к текстуре.
2. В области низких температур обнаружены эффекты взаимодействия наночастиц галлия с пористым стеклом, приводящие к изменению текстуры наночастиц галлия, появлению в них внутренних напряжений и изменению структуры.
3. В наночастицах галлия и висмута обнаружены эффекты ангармонизма тепловых колебаний.
4. Показано, что взаимодействие наночастиц галлия и висмута с пористым стеклом не оказывает существенного влияния на параметр решетки, в отличие от наночастиц селена и олова.
5. Показано, что плотность фононных состояний в области малых частот в наноструктурированном галлии и висмуте, в сравнении с соответствующими объемными металлами, не меняется.
6. Проведена оптимизация порошкового дифрактометра реактора ВВР-М Петербургского института ядерной физики аналитическими и численными методами.

Благодарности

Автор диссертации особо признателен научному руководителю, д.ф.-м.н. Голосовскому Игорю Викторовичу за поставленную задачу и помощь в ходе выполнения настоящей работы.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Ю. А. Кумзерову за синтез исследованных в диссертационной работе образцов и участие в анализе экспериментальных данных. Автор благодарит д.ф.-м.н. В. Ю. Помякушина, к.ф.-м.н. И. А. Бобрикова за техническую поддержку при проведении экспериментов на дифрактометрах HRFD и HRPD. Автор благодарит д.ф.-м.н. С. Б. Вахрушева, д.ф.-м.н. А. А. Набережнова, д.ф.-м.н. П. П. Паршина и д.ф.-м.н. З. Маттиаса за плодотворные дискуссии и критические замечания. Искреннюю благодарность автор выражает коллективу лаборатории физики кристаллов ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», а также родным, друзьям и близким за моральную поддержку.

Список литературы.

1. Исследование фононного спектра галлия в пористом стекле / В. Н. Богомолов, Н. А. Клушин, Н. М. Окунева и др. // Физика твердого тела. —1976. —Т. 18. —С. 1499-1501.
2. Параметры элементарной ячейки наночастиц, внедренных в пористое стекло: нейтронографические исследования. / Ю. А. Кибалин, И. В. Голосовский, Ю. А. Кумзеров, И. А. Бобриков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. —2015. —Т.7. —С.1-6.
3. Neutron diffraction study of gallium nanostructured within a porous glass / Y. A. Kibalin, I. V. Golosovsky, Y. A. Kumzerov et al. // Phys. Rev. B. —2012. —Vol.86. —P.024302-1-7.
4. Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix / I. V. Golosovsky, O. P. Smirnov, R. G. Delaplane et al. // European Phys. J. B. —2006. —Vol.54. —P.211-216.
5. Кибалин, Ю. А. Методы повышения светосилы нейтронных дифрактометров для исследования наноструктурированных материалов / Ю. А. Кибалин, И. В. Голосовский, А. В. Филимонов // Научно–технические ведомости СПбГПУ. —2008. —Т.56. —С.116-128.
6. Применение метода дифракции нейтронов для изучения атомных колебаний в наноструктурированных объектах / Ю. А. Кибалин, И. В. Голосовский, Ю. А. Кумзеров, Ж. Андрэ // Научно-технические ведомости СПбГПУ (физико-математические науки) . —2010. —Т.94. —С.59.
7. Dmitrov, D. A. Phonons from neutron powder diffraction / D. A. Dmitrov, D. Louca, H. Roder // Physical Review B. —1999. —Vol. 60(9). —P. 6204-6207.

8. Phonons from powder diffraction: A quantitative model-independent evaluation / A. L. Goodwin, M. G. Tucker, M. T. Dove, D. A. Keen // *Physical Review Letters*. —2004. —Vol. 93(7). —P. 075502-1-4.
9. Fisher, I. Single-crystal lattice dynamics derived from polycrystalline inelastic X-ray scattering spectra / I. Fisher, A. Bosak, M. Krish // *Physical Review B*. — 2009. —Vol.79. —P.134302-1-8.
10. Limits on phonon information extracted from neutron pair-density function / M. J. Graf, I. K. Jeong, D. L. Starr, R. H. Heffner // *Physical Review B*. —2003. —Vol. 68. —P. 064305-1-9.
11. Marchenko, A. V. Phonon spectra of selenium and gallium dispersed in a porous glass / A. V. Marchenko // *Glass Physics and Chemistry*. —2008. —Vol. 34. —P. 255.
12. Energy dependence of nuclear recoil measured with incoherent nuclear scattering of synchrotron radiation / A. I. Chumakov, R. Rüffer, H. Grünsteudel et al. // *Europhysics Letters*. — 1995. —Vol. 30. —P.427.
13. Willis, B. T. M. Thermal vibrations in crystallography / B. T. M. Willis, A. W. Pryor. — Cambridge University Press, 1975. —P. 279.
14. International tables for crystallography, Reciprocal Space / Ed. by U. Shmueli. — IUC: Springer, 2008. —P. 687.
15. Debye, P. Zur theorie der spezifischen wärmen / P. Debye // *Annalen der Physik*. —1912. —Vol.344. —P. 789-839.
16. Salter, L. S. The temperature variation of the scattering properties of crystals / L. S. Salter // *Advances in Physics*. — 1965. — Vol. 14. — P. 1-37.
17. Nicklow, R. M. Lattice vibrations in aluminum and the temperature dependence of X-ray bragg intensities / R. M. Nicklow, R. A. Young // *Physical Review*. —1966. —Vol.152. —P.591.

18. Knittle, E. Thermal expansion of silicate perovskite and stratification of the earth's mantle / E. Knittle, R. Jeanloz, G. L. Smith // *Nature*. —1986. —Vol.319. —P. 214-216.
19. Anderson, O. L. Equation of State of Solids for Geophysics and Ceramics Sciences / O. L. Anderson. — Oxford: Oxford University Press, 1995. —P.995.
20. Suzuki, I. Thermal expansion of single-crystal manganosite / I. Suzuki, S.-I. Okajima, K. Seya // *Journal of Physics of the Earth*. — 1979. — Vol. 27. — P. 63.
21. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. — Москва: Наука, 1974. — С. 294.
22. Swartz, K. D. Third-order elastic constants of tin and of a tin-indium alloy / K. D. Swartz, W. B. Chua, C. Elbaum // *Physical Review B*. — 1972. —Vol.6. — P.426-435.
23. International tables for crystallography, Physical Properties of Crystals / Ed. by A. Authier. — IUC: Wiley, 2004. —P. 593.
24. Kubiak, R. Evidence for the existence of the γ form of tin / R. Kubiak // *Journal of the Less-Common Metals*. —1986. —Vol.116. —P.307-311.
25. Соколенко, В.И. Электросопротивление и термоэдс аллотропических модификаций олова / В. И. Соколенко, В. А. Фролов // *Вопросы атомной науки и техники*. —2011. —Т.6. —С.195-199.
26. Atomic dynamics of tin nanoparticles embedded into porous glass /P.P. Parshin, M.G. Zemlyanov, G.K. Panova et al.// *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. —2012. —Vol.114. —P.440-450.
27. Misawa, M. Ring-chain transition in liquid selenium by a disordered chain model / M. Misawa, K. Suzuki // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1978. — Vol. 44. — P. 1612-1618.

28. Burbank, R. D. The crystal structure of β -monoclinic selenium / R. D. Burbank // *Acta Crystallographica*. — 1952. — Vol. 5. — P. 236-246.
29. Marsh, R. E. The crystal structure of β selenium / R. E. Marsh, L. Pauling, J. D. McCullough // *Acta Crystallographica*. — 1953. — Vol. 6. — P. 71-75.
30. Kaplow, R. Atomic arrangement in vitreous selenium / R. Kaplow, T. A. Rowe, B. L. Averbach // *Physical Review*. — 1968. — Vol. 168. — P. 1068-1079.
31. Structure of amorphous Se prepared by milling / T. Fukunagaa, M. Utsumia, H. Akatsukaa et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1996. — Vol. 205-207. — P. 531-535.
32. Jovari, P. Structural models of amorphous selenium / P. Jovari, R. G. Delaplane, L. Pusztai // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 67. — P. 172201-4.
33. Yannopoulos, S. N. Raman scattering study on structural and dynamical features of noncrystalline selenium / S. N. Yannopoulos, K. S. Andrikopoulos // *The Journal of Chemical Physics*. — 2004. — Vol. 121. — P. 4747-4758.
34. Reyes-Retana, J. A. Structural properties of amorphous selenium: An ab initio molecular-dynamics simulation / J. A. Reyes-Retana, A. A. Valladares // *Computational Materials Science*. — 2010. — Vol. 47. — P. 934-939.
35. Characterization of Se-loaded molecular sieves A, X, Y, AlPO-5, and mor-denite / J. B. Parise, J. E. MacDougall, N. Herron et al. // *Inorganic Chemistry*. — 1988. — Vol. 27. — P. 221-228.
36. Nanoclusters in zeolite / P. Armand, M.-L. Saboungi, D. L. Price et al. // *Physical Review Letters*. — 1997. — Vol. 79. — P. 2061-2064.
37. Absorption spectra of selenium clusters and chains incorporated into zeolites / Y. Nozue, T. Kodaira, O. Terasaki et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1990. — Vol. 2. — P. 5209-5217.

38. Li, I. L. Structure study of Se species in channels of AlPO₄-5 crystals / I. L. Li, Z. K. Tang // *Applied Physics Letters*. — 2002. — Vol. 80. — P. 4822-4824.
39. Polarized raman spectra of selenium species confined in nanochannels of AlPO₄-5 single crystals / V. V. Poborchii, A. V. Kolobov, J. Caro et al. // *Chemical Physics Letters*. — 1997. — Vol. 280. — P. 17-23.
40. Poborchii, V. V. Raman microprobe polarization measurements as a tool for studying the structure and orientation of molecules and clusters incorporated into cubic zeolites: S₈ and Se₁₂ rings in zeolite A / V. V. Poborchii // *Journal of Chemical Physics*. — 2001. — Vol. 114. — P. 2707-2717.
41. Ogrin, Y. Observation of quantum size effects in thin bismuth films / Y. Ogrin, V. Lutskii, M. Elinson // *JETP Letters*. — 1966. — Vol. 3. — P. 71-73.
42. Nanowires and nanotubes / M.S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin et al. // *Materials Science and Engineering: C*. — 2003. — Vol. 23. — P. 129-140.
43. Semimetal–semiconductor transition in Bi_{1-x}Sb_x alloy nanowires and their thermoelectric properties / Y.-M. Lin, O. Rabin, S. B. Cronin et al. // *Applied Physics Letters*. — 2002. — Vol. 81(13). — P. 2403-2405.
44. Kellermann, G. Melting and freezing of spherical bismuth nanoparticles confined in a homogeneous sodium borate glass / G. Kellermann, A. F. Craievich // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 78. — P. 054106-1-5.
45. Size-dependent melting of Bi nanoparticles / E. A. Olson, M. Yu. Efremov, M. Zhang et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Vol. 97. — P. 034304-1-9.
46. Esmail, A. Nonuniformity in lattice contraction of bismuth nanoclusters heated near its melting point / A. Esmail, Abdel- M. Fattah, H. E. Elsayed-Ali // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 109. — P. 084317.

47. Vossloh, C. Influence of cluster size on the normal- and superconducting-state properties of granular Bi films / C. Vossloh, M. Holdenried, H. Micklitz // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 58. — P. 12422-12426.
48. Issi, J.-P. Low temperature transport properties of the group V semimetals / J.-P. Issi // *Australian Journal of Physics*. — 1979. — Vol. 32. — P. 585-628.
49. Weitzel, B. Superconductivity in granular systems built from well-defined rhombohedral Bi-clusters: Evidence for bi-surface superconductivity / B. Weitzel, H. Micklitz // *Physical Review Letters*. — 1991. — Vol. 66. — P. 385-388.
50. Small particle melting of pure metals / G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, W. A. Jesser // *Thin Solid Films*. — 1986. — Vol. 144(2). — P. 297-308.
51. Peppiatt, S. J. The melting of small particles. ii. bismuth / S. J. Peppiatt // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 1975. — Vol. 345. — P. 401-412.
52. Blackman, M. Superheating of bismuth / M. Blackman, S. J. Peppiatt, J. R. Sambles // *Nature physical science*. — 1972. — Vol. 239. — P. 61-62.
53. Curien, H. Atomic structure of a crystalline phase of gallium unstable at atmospheric pressure / H. Curien, A. Rimsky, A. Defrain // *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*. — 1961. — Vol. 84. — P. 260-264.
54. Sharma, B. D. A refinement of the crystal structure of gallium / B. D. Sharma, J. Donohue // *Zeitschrift für Kristallographie*. — 1962. — Vol. 117. — P. 293-300.
55. Structure cristalline du gallium β / L. Bosio, A. Defrain, H. Curien, A. Rimsky // *Acta Crystallographica B*. — 1969. — Vol. 25. — P. 995-995.
56. Structure cristalline de Ga γ / L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky // *Acta Crystallographica B*. — 1972. — Vol. 28. — P. 1974-1975.
57. Structure cristalline de Ga / L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky // *Acta Crystallographica B*. — 1973. — Vol. 29. — P. 367-368.

58. Heyding, R. Metastable phases in gallium dispersions / R. Heyding // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1973. — Vol. 34. — P. 133-136.
59. Bosio, L. Crystal structures of Ga(II) and Ga(III) / L. Bosio // *Journal of Chemical Physics*. — 1978. — Vol. 68. — P. 1221-1223.
60. Schulte, O. Effect of pressure on the atomic volume of Ga and Tl up to 68 GPa / O. Schulte, W. B. Holzapfel // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 55. — P. 8122-8128.
61. Structural features of solid gallium in microporous glass / I. G. Sorina, E. V. Charnaya, L. A. Smirnov et al. // *Physics of the Solid State*. — 1998. — Vol. 40. — P. 1407-1408.
62. Teske, D. Phases of gallium nucleated by small particles / D. Teske, J. E. Drumheller // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1999. — Vol. 11. — P. 4935-4940.
63. Structural complexity in gallium under high pressure: Relation to alkali elements / O. Degtyareva, M. I. McMahon, D. R. Allan, R. J. Nelmes // *Physical Review Letters*. — 2004. — Vol. 93. — P. 205502-1-4.
64. Superconductivity and structure of gallium under nanoconfinement / E. V. Charnaya, C. Tien, M. K. Lee, Yu. A. Kumzerov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21. — P. 455304-1-6.
65. α -gallium: A metallic molecular crystal / X. G. Gong, G. L. Chiarotti, M. Parrinello, E. Tosatti // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 43. — P. 14277-14280.
66. Unusual freezing and melting of gallium encapsulated in carbon nanotubes / Z. Liu, Y. Bando, M. Mitome, J. Zhan // *Physical Review Letters*. — 2004. — Vol. 93. — P. 095504.
67. Structural variations in nanosized confined gallium / M. K. Lee, C. Tien, E. V. Charnaya et al. // *Physics Letters A*. — 2010. — Vol. 374. — P. 1570.

68. Relation between size and phase structure of gallium: Differential scanning calorimeter experiments / H. He, G. T. Fei, P. Cui et al. // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72. — P. 073310-1-4.
69. Koning, M. First-principles prediction of a metastable crystalline phase of Ga with *Cmcm* symmetry / M. Koning, A. Antonelli, D. A. C. Jara // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 80. — P. 045209-1-4.
70. Superconductivity of gallium in confined geometries / E. V. Charnaya, Yu. A. Kumzerov, C. Tien, C. S. Wur // *Solid State Communications*. — 1995. — Vol. 94. — P. 635.
71. Superconductivity of gallium in porous glass / E. V. Charnaya, C. Tien, C. S. Wur, Yu. A. Kumzerov // *Physica C*. — 1996. — Vol. 269. — P. 313.
72. Superconductivity of gallium in various confined geometries / E. V. Charnaya, C. Tien, K. J. Lin et al. // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 58. — P. 467.
73. Double-step resistive superconducting transitions of indium and gallium in porous glass / C. Tien, C. S. Wur, K. J. Lin et al. // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 61. — P. 14833-14838.
74. McMillan, W. L. Transition temperature of strong-coupled superconductors / W. L. McMillan // *Physical Review*. — 1968. — Vol. 1967. — P. 331-344.
75. Nanostructured films and coatings, 3. High Technology, Vol. 78 of Nato Science Series / Ed. by G. M. Chow, I. Ovidko, T. Tsakalakos. — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. — P. 383.
76. Aleksashkina, M. A. Application of porous glasses as matrices for nanocomposites / M. A. Aleksashkina, B. I. Venzel, L. G. Svatovskaya // *Glass Physics and Chemistry*. — 2005. — Vol. 31(3). — P. 269-274.
77. Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular absorption / P. Levitz,

- G. Ehret, S. K. Sinha, J. M. Drake // *Journal Chemical Physics*. — 1991. — Vol. 95(8). — P. 6151-6161.
78. Patterson, A.L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination / A. L. Patterson // *Physical Review*. — 1939. — Vol.56. — P.978-982.
79. Scherrer, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of Röntgen / P. Scherrer // *Nachrichten von der Gesellschaft Wissensch.* — 1918. — Vol. 2. — P. 98-100.
80. Laue, M. V. The Lorentz factor and the intensity distribution in Debye-Scherrer rings / M. V. Laue // *Zeitschrift für Kristallographie*. — 1926. — Vol. 64. — P. 115.
81. Stokes, A. R. The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates - I / A. R. Stokes, A. J. C. Wilson // *Proceedings of the Physical Society*. — 1944. — Vol. 56. — P. 174.
82. Williamson, G. K. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram / G. K. Williamson, W. H. Hall // *Acta Metallurgica*. — 1953. — Vol. 1. — P. 22-31.
83. Langford, J. I. Accuracy of crystallite size and strain determined from the integral breadth of powder diffraction lines / J. I. Langford // *NBS Spec. Publ. 567*. — National Bureau of Standards Washington, DC, 1980. — P.255-269.
84. Warren, B. E. The effect of cold work distortion on X-ray patterns / B. E. Warren, B. L. Averbach // *Journal of applied physics*. — 1950. — Vol. 21. — P. 595-599.
85. Warren, B. E. X-ray studies of deformed metals / B. E. Warren // *Progress in Metal Physics*. — 1959. — Vol. 8. — P. 147-202.

86. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H. M. Rietveld // *Acta Crystallographica*. — 1967. — Vol. 22. — P. 151-152.
87. Ferrari, M. Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction / M. Ferrari, L. Lutterotti // *Journal of Applied Physics*. — 1994. — Vol. 76. — P. 7246.
88. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodriguez-Carvajal // *Physica B*. — 1993. — Vol. 192. — P. 55-69.
89. Thompson, P. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3 / P. Thompson, D. Cox, B. Hastings // *Journal of Applied Crystallography*. — 1987. — Vol.20. — P.79.
90. Scardi, P. Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems / P. Scardi, M. Leoni // *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. — 2001. — Vol. 57. — P. 604-613.
91. Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals / T. Ungár, J. Cubicza, G. Ribárik, A. Borbély // *Journal of Applied Crystallography*. — 2001. — Vol. 34. — P. 298-310.
92. “Slad: a neutron diffractometer for the study of disordered materials. / A. Wannberg, A. Møllergaard, P. Zetterstrom et al. // *Journal of Neutron Research*. — 1999. — Vol. 8. — P. 133-154.
93. Смирнов, О. П. 48-счетчиковый порошковый дифрактометр для структурных исследований. — 2013. — URL: <http://nrd.pnpi.spb.ru/wwrm/one2n.html>.

94. High-resolution powder diffractometer HRPT for thermal neutrons at SINQ / P. Fischer, G. Frey, M. Koch et al. // *Physica B: Condensed Matter*. — 2000. — Vol. 276-278. — P. 146-147.
95. André, G. Cold neutron two-axis diffractometer pyrrhias. — 2013. — URL: <http://www-llb.cea.fr/spectros/pdf/g41-llb.pdf>.
96. Balagurov, A.M. Scientific Reviews: High-Resolution Fourier Diffraction at the IBR-2 Reactor / A. M. Balagurov // *Neutron News*. —2005. —Vol.16. —P.8-12.
97. Электронное и программное обеспечение многосчетчикового нейтронного дифрактометра. / И. В. Голосовский, И. С. Горохов, В. В. Иванов и др. // Препринт ЛИЯФ. —1986. —Т. N1212. — С.1-28.
98. Golosovsky, I.V. Film soller-slit collimators for multcounter diffractometer / I.V. Golosovsky, N. K. Pleshanov, V. A. Harchenkov // *Nucl. Instr. and Methods*. —1985. — Vol.A234. — P.418-423.
99. On the role of surface energy and surface stress in phase-transforming nanoparticles / F.D. Fischer, T. Waitz, D. Vollath, N.K. Simha // *Progress in Materials Science*. — 2008. — V.53. — P.481-527.
100. Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures* / R. W. G. Wyckoff. — New York: “Wiley”, 1963. — P. 445.
101. Chatterjee, P. P. An allotropic transformation induced by mechanical alloying. / P. P. Chatterjee, S. K. Pabi, I. Manna // *Journal of applied physics*. — 1999. — Vol. 86(10). — P. 5912-5914.
102. Zhang, H. Y. Transformation from the amorphous to the nanocrystalline state in pure selenium / H. Y. Zhang, Z. Q. Hu, K. Lu // *NanoStructured Materials*. — 1995. — Vol. 5. — P. 41-52.

103. The lattice expansion in nanometre-sized Ni polycrystals / X. D. Liu, H. Y. Zhang, K. Lu, Z. Q. Hu // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1994. — Vol. 6. — P. L497–L502.
104. Boswell, F. W. C. Precise determination of lattice constants by electron diffraction and variations in the lattice constants of very small crystallites / F. W. C. Boswell // *Proceedings of the Physical Society. Section A*. — 1951. — Vol.64(5). — P. 465-476.
105. Pickup, E. Anomalous values of lattice spacings obtained by electron diffraction / E. Pickup // *Nature*. — 1936. — Vol. 137. — P. 1072-1072.
106. Finch, G. I. The effect of crystal-size on lattice dimensions / G. I. Finch, S. Fordham // *Proceedings of the Physical Society*. — 1936. — Vol. 48. — P. 85-94.
107. Boochs, H. Genaue bestimmung von gitterkonstanten mittels elektronen strahlen bei verschiedenen kristallitgr oen / H. Boochs // *Annalen der Physik*. — 1939. — Vol. 427(4). — P. 333-349.
108. Wasserman, H. J. On the determination of a lattice contraction in very small silver particles / H. J. Wasserman, J. S. Vermaak // *Surface Science*. — 1970. — Vol. 22(1). — P. 164-172.
109. Wasserman, H. J. On the determination of the surface stress of copper and platinum / H. J. Wasserman, J. S. Vermaak // *Surface Science*. — 1972. — Vol.32. — P. 168-174.
110. Investigation of the lattice expansion for Ni nanoparticles. / Z. Wei, T. Xia, J. Ma et al. // *Materials Characterization*. — 2007. — Vol. 58, no. 10. — P. 1019-1024.
111. Shreiber, D. Size dependence of lattice parameter for $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ nanoparticles / D. Shreiber, W. Jesser // *Surface science*. — 2006. — Vol. 600, no. 19. — P. 4584-4590.

112. Enhanced crystal-field splitting and orbital-selective coherence induced by strong correlations in V_2O_3 / A. I. Poteryaev, J. M. Tomczak, S. Biermann et al. // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76. — P. 085127.
113. Tsunoda, Y. Spin-density wave in cubic γ -Fe and γ -Fe_{100-x}Co_x precipitates in Cu / Y. Tsunoda // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1989. — Vol. 1. — P. 10427.
114. Shuttleworth, R. The surface tension of solids / R. Shuttleworth // *Proceedings of the Physical Society. Section A*. — 1950. — Vol. 63, no. 5. — P. 444.
115. Qi, W. H. Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles / W. H. Qi, M. P. Wang // *Journal of Nanoparticle Research*. — 2005. — Vol. 7. — P. 51-57.
116. Perebeinos, V. ‘Madelung model’ prediction for dependence of lattice parameter on nanocrystal size / V. Perebeinos, S.-W. Chan, F. Zhang // *Solid state communications*. — 2002. — Vol. 123, no. 6. — P. 295-297.
117. Eshelby, J. D. The elastic interaction of point defects / J. D. Eshelby // *Acta metallurgica*. — 1955. — Vol. 3, no. 5. — P. 487-490.
118. Simmons, R. O. Measurements of equilibrium vacancy concentrations in aluminum / R. O. Simmons, R. W. Balluffi // *Physical Review*. — 1960. — Vol. 117, no. 1. — P. 52.
119. Diehm, P. M. Size-dependent lattice expansion in nanoparticles: Reality or anomaly? / P. M. Diehm, P. Agoston, K. Albe // *ChemPhysChem*. — 2012. — Vol. 13, no. 10. — P. 2443-2454.
120. Design of the lattice parameter of embedded nanoparticles / E. Lewin, M. Rasander, M. Klintonberg et al. // *Chemical Physics Letters*. — 2010. — Vol. 496. — P. 95-99.

121. Vermaak, J. S. On surface stress and surface tension: I. theoretical considerations / J. S. Vermaak, C. W. Mays, D. Kuhlmann-Wilsdorf // *Surface Science*. — 1968. — Vol.12. — P. 128-133.
122. Yu, D. K. Structural transition in nanosized silicon clusters / D. K. Yu, R. Q. Zhang, S. T. Lee // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 65. — P. 245417.
123. Jiang, Q. Size-dependent interface energy and related intrerface stress / Q. Jiang, D. S. Zhao, M. Zhao // *Acta materialia*. — 2001. — Vol. 49. — P. 3143-3147.
124. King, H. *Physical Metallurgy* / H. King; Ed. by R.W. Cahn. — Amsterdam: North-Holland Publishing Co, 1970.
125. Size effects on Debye temperature, Einstein temperature, and volume thermal expansion coefficient of nanocrystals / C.C. Yang, M. X. Xiao, W. Li, Q. Jiang // *Solid State Communications*. — 2006. — Vol. 139. — P. 148.
126. The lattice contraction of nanometre-sized Sn and Bi particles produced by an electrohydrodynamic technique / X. F. Yu, X. Liu, K. Zhang, Z. Q. Hu // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1999. — Vol. 11. — P. 937-944.
127. Регель, А. Энтропия плавления полупроводников / А. Регель, В. Глазов // *Физика и техника полупроводников*. — 1995. — Т. 29. — С. 780-805.
128. Jiang, Q. Melting thermodynamics of nanocrystals embedded in a matrix / Q. Jiang, Z. Zhang, J. Li // *Acta materialia*. — 48. — Vol. 2000. — P. 4791-4795.
129. Bunge, H. J. *Texture Analysis in Materials Science* / H. J. Bunge. — London: Butterworth-Heinemann, 1998. — P. 593.
130. Matthies, S. *Standard Distributions in Texture Analysis, Maps for the case of cubic-orthorhombic symmetry* / S. Matthies, G. W. Vinel, K. Helming. — Berlin: Akademie-Verlag, 1987. — P.442.

131. Thermal motion in lead confined within a porous glass / I. V. Golosovsky, R. G. Delaplane, A. N. Naberezhnov, Y. A. Kumzerov // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 69. — P. 132301-1-4.
132. Diffraction studies of the crystalline and magnetic structures of γ -Fe₂O₃ iron oxide nanostructured in porous glass / I. V. Golosovsky, M. Tovar, U. Hoffman et al. // *JETP Letters*. — 2006. — Vol. 83. — P. 298.
133. Reed, W. A. Low-field galvanomagnetic coefficients of gallium / W. A. Reed, J. A. Marcus // *Physical Review*. — 1963. — Vol. 130. — P. 957.
134. Kikuchi, Y. Thermal expansion of vitreous silica: Correspondence between dilatation curve and phase transitions in crystalline silica / Y. Kikuchi, H. Sudo, N. Kuzuu // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 82. — P. 4121.
135. Properties of gallium in porous glass / C. Tien, C. S. Wur, K. J. Lin et al. // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54. — P. 118800.
136. Fisher, P. Debye-Waller factor and thermal expansion of arsenic, antimony and bismuth / P. Fisher, I. Sosnowska, M. Szymański // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1978. — V. 11. — P.1043-1051.
137. Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. Thermal Expansion. Metallic Elements and Alloys. V. 12 / Ed. by Y. S. Touloukian. — New York – Washington: IFI / Plenum, 1975. — P. 1446.
138. Thermal properties of Bi nanowire arrays with different orientations and diameters / Y. Zhu, X. Dou, X. Huang et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — Vol. 110. — P. 26189-26193.
139. Wenzl, H. Absence of premelting phenomena in pure perfect gallium crystals revealed by Debye-Waller-factor measurements using anomalous diffraction of X-rays / H. Wenzl, G. Mair // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. — 1975. — Vol. 21. — P. 95.

140. Parshin P. P. Specific heat in the nanostructured gallium. — 2012. — private communication.
141. Phillips, N. Low-temperature heat capacities of gallium, cadmium, and copper / N. Phillips // *Physical Review B*. — 1964. — Vol. A385. — P. 134.
142. Griessen, R. Stress dependence of the electronic structure of gallium / R. Griessen, H. Krugmann, H. R. Ott // *Physical Review B*. — 1974. — Vol. 10. — P. 1160.
143. Ott, H. R. Calculation of the stress dependence of the superconducting transition temperature / H. R. Ott, R. S. Sorbello // *Journal of Low Temperature Physics*. — 1974. — Vol. 14. — P. 73.
144. Handbook of Physical Quantities (in Russian) / Ed. by I. S. Grigoriev, E. Z. Meylihoa. — Moscow: Energoatomizdat, 1991. — P.1232.
145. Springer handbook of condensed matter and materials data / Ed. by W. Warlimont W. Martienssen. — Berlin: Springer, 2005. — P.1119.
146. Chernyshev, A. P. The Mie-Gruneisen equation of state for metal nanoparticles / A. P. Chernyshev // *The European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems*. — 2011. — V.79. — P.321-325.
147. Caglioti, G. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction / G. Caglioti // *Nuclear Instruments and Methods*. — 1958. — Vol. 3. — P. 223.
148. Popovici, M. Choice of collimators for neutron powder diffractometry / M. Popovici // *Nuclear Instruments and Methods*. — 1965. — Vol. 36. — P. 179.
149. Архипов, Г. И. Лекции по математическому анализу / Г. И. Архипов, В. А. Садовничий, В. Н. Чубариков. — Москва: Высшая школа, 1999. — С. 695.

150. Hewat, A. W. Design for a conventional high-resolution neutron powder diffractometer / A. W. Hewat // Nuclear Instruments and Methods. — 1975. — Vol.127. — P. 361.
151. Калиткин, Н. Н. Численные методы / Н. Н. Калиткин. — Москва: Наука, 1978. — С.512.
152. Press, W. H. Numerical recipes in C: the art of scientific computing / W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. — Cambridge: Cambridge university press, 2002. — P. 994.
153. Мазурицкий, М. И. Рентгеноспектральная оптика / М. И. Мазурицкий. — Ростов-на-Дону: Диапазон, 2005. — С. 91.
154. VITESS: Virtual instrumentation tool for pulsed and continuous sources / D. Wechsler, G. Zsigmond, F. Streffer, F. Mezei //Neutron News. — 2000. — Vol.11. — P. 25-28.