

УДК 53.08

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИИ. КОРРЕКЦИЯ
МЕТОДОЛОГИИ ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ****С.С. Бацанов**

ФГУП «ВНИИФТРИ»

Совершенствование техники измерений физических и термодинамических характеристик твёрдых тел наряду с открытием нового класса веществ – наноразмерных материалов – поставили перед метрологией ряд вопросов фундаментального характера, которые заставляют пересмотреть и даже отказаться от привычных подходов к осуществлению и интерпретации прецизионных измерений. В данной статье обсуждены новейшие результаты метрологических исследований физико-механических свойств кристаллов в ведущих научных центрах мира, которые сопоставлены с работами в лаборатории высоких давлений ВНИИФТРИ.

Зависимость давлений фазовых переходов от условий эксперимента

Шкала высоких давлений, как известно, основана на значениях давлений фазовых переходов (P_{PT}) в ряде твёрдых тел, принятых в качестве реперных точек. На опыте установлено, что значение P_{PT} зависит от изотропии сжатия твёрдого тела и любое отклонение от гидростатического характера сжатия существенно влияет на конечный результат. Этот эффект впервые установил основоположник физики высоких давлений Бриджмен [1], который показал, что деформация твердого тела, например, при его сжатии со сдвигом резко снижает давление фазового перехода. Влияние деформации твёрдого тела на величины P_{PT} подробно изучалось в нашей стране в Институте химической физики РАН (Ю.Н.Рябинин, Н.С.Ениколопов), Институте высоких давлений РАН (В.Д.Бланк, В.Д.Бербенцев, Е.В.Поляков) и ВНИИФТРИ (С.С.Бацанов, В.П.Бокарев, И.Н. Темницкий). Масштаб изменений P_{PT} твёрдых тел в результате их деформации, как было установлено, достигает десятков процентов, поэтому обеспечение равномерного всестороннего сжатия в аппаратах высокого давления стало центральной задачей техники и метрологии высоких давлений.

На ранней стадии развития этой техники для гидростатического сжатия твердых тел использовались жидкие среды, которые под давлением не кристаллизуются и не деформируют объект исследования. Такими средами для передачи давления долгое время (а в нашем институте и сегодня) служили масла и спирты, однако сейчас в передовых лабораториях

мира стали применять среды из инертных газов, как наименее вязких материалов. Общее представление об изменении величины P_{PT} при такой замене среды, передающей давление, можно получить на примере ZnO, где фазовый переход типа B4 \rightarrow B1 в твёрдом состоянии происходит при 8.7 ГПа, в среде силиконового масла при 11.5 ГПа и в гелии – при 12.8 ГПа; последняя величина принята за абсолютное значение давления фазового перехода в ZnO [2]. Отсюда ясно, что не имеет смысла уточнять измерение P_{PT} за счёт более совершенной измерительной аппаратуры, ибо простая смена среды, передающей давление, изменяет конечный результат на 10%. $P_{PT}(\text{ZnO})$ в среде конденсированного гелия позволило определить истинное уравнение состояния данного вещества, что весьма важно для изучения природы атомных взаимодействий в твердом теле. Сказанное указывает на необходимость коррекции шкалы высоких давлений с использованием наименее вязкого материала (гелия) или установления зависимости самой шкалы от применяемой среды для передачи давления.

Зависимость давлений фазовых переходов от размеров образцов

В результате уменьшения размеров кристаллов можно ожидать изменений P_{PT} в нанофазах по сравнению с таковыми в макрообразцах. Поскольку при переходе от макро- к нанообразцам уменьшается число связей атомов со своими ближайшими соседями (координационное число, N_c), а структурные превращения при высоком давлении идут, как правило, с увеличением N_c , давление фазовых переходов должно повышаться. С другой стороны, поверхностная энергия, достигающая в нанофазах больших величин, действует как дополнительное давление, и потому для достижения критического для фазового перехода сжатия необходимо меньшее внешнее давление. Конечный результат влияния размера зерна на P_{PT} зависит от величин энтальпии фазового перехода, жёсткости тела, определяющего работу сжатия и особенностей структур исходной и конечной фаз. Экспериментально в нанообразцах обнаружено как повышение, так и понижение P_{PT} по сравнению с объёмными кристаллами.

В табл.1 приведены изменения P_{PT} при переходе от макро- к нанообразцам по данным обзора [3] и других работ, на которые даны ссылки.

Изменение среды влияет и на P_{PT} в наноматериалах, как показывают данные работы [2]: фазовое превращение нано- ZnO происходит в силиконовом масле при 13 ГПа, в смеси метилового - этилового спирта при 17.5, в среде неона при 24.1 ГПа.

Таблица 1

Изменение давлений (ГПа) фазовых переходов при дроблении зёрен

Состав	P макро < P -нано		Состав	P макро < P нано		Состав	P макро > P нано	
ZnO	9	14	an-TiO ₂	4.5	24	AlN ^a	21.5	14
ZnS	15.6	20.5	ZrO ₂	3.4	6.1	CeO ₂	32	26.5
ZnSe ^b	13.5	17	GeO ₂	12.4	14.9	ru-TiO ₂	13	8.7
CdS	2.7	8.0	SnO ₂	11.8	15.0	γ -Fe ₂ O ₃	35	27
CdSe	2.0	4.9	β -Ga ₂ O ₃	7	16.4	ReO ₃	3	0.3
HgS	13	>15	Mn ₃ O ₄ ^c	11.5	14.5	Se-I	14	5.6
PbS	3.1	6.3	w-GaN	40	60	Se-V	40	25.7
PbTe ^d	6	8	α -Fe ^e	14	20			
SrF ₂ ^f	6	10						

a)[4], b)[5], c)[6], d)[7], e)[8], f)[9]

Изменение жёсткости кристаллов при переходе к нанофазам

Жёсткость тел (величина, обратная сжимаемости) характеризуется объёмным модулем упругости B_0 , измеряемым обычно в ГПа. Эта характеристика может быть определена из измерений сжимаемости или скорости звука c_0 , поскольку

$$B_0 = \rho c_0^2, \quad (1)$$

где ρ – плотность вещества. Результаты экспериментальных определений B_0 макро- и нанобразцов приведены в табл.2 по данным обзора [3] и других работ, на которые даны ссылки.

Таблица 2

Изменение модулей упругости (ГПа) при дроблении твёрдых тел

Состав	B макро < B нано		Состав	B макро > B нано	
w-ZnO ^a	140	164	MgO ^b	177	147
ZnS	68	72	ZrO ₂ ^c	200	172
CeO ₂	230	328	SnO ₂	204	169
TiO ₂	180	243	Al ₂ O ₃	254	152
Ga ₂ O ₃	184	228	m-ReO ₃	96	35.8
c-In ₂ O ₃ ^d	179	296	r-ReO ₃	129	59.9
Fe ₂ O ₃	203	305	h-CeF ₃ ^e	147	120
Mn ₃ O ₄ ^f	166	202	W ₂ N	408	240
AlN	208	321	SiC	260	201
w-GaN	187	319	Ni ^g	177	161
Si ₃ N ₄	339	380			
WC	384 ^h	452 ⁱ			
Pt ^j	250	314			

a) [10], b) для D = 11 нм [11], c) [12], d) [13], e) [6], f) [14], g) [15], h) [16], i) [17], j) [18]

Модули объёмного сжатия наночастиц в условиях гидростатического сжатия меньше, чем B_0 , измеренные при сжатии объёмных твёрдых тел. Так, в кристаллах MgO размером 20 нм $B_0 = 186$ ГПа при непосредственном сжатии, 174 ГПа при сжатии в среде аргона и 146 ГПа – в среде неона [11].

Приведенные значения B_0 характеризуют среднюю жёсткость материалов. Однако в последнее время получены важные результаты по локальному изучению жёсткости в кристаллических зёрнах. Поскольку поверхностный слой атомов в кристаллах имеет другую структуру (меньшее координационное число и, следовательно, меньшую плотность упаковки), естественно ожидать изменение значений B_0 на поверхности кристаллических зёрен. Уменьшение модулей Юнга и сдвига на 13% в поверхностном слое по сравнению с объёмом зерна установлено в керамике MgO в работе [19], позднее были измерены как среднее значение B_0 в нано MgO, так и в поверхностном слое зерна, равные соответственно 98 и 51 ГПа [20]. Рост сжимаемости внешнего слоя установлен также в наночастице Ni [15]. Эти результаты крайне важны для наноиндентирования керамики, где жёсткость внутренней и внешней частей зерна может отличаться вдвое.

Отметим также, что нередко наблюдается разброс экспериментальных данных разных авторов в определении B_0 наночастиц одинаковых веществ, вплоть до перемены знака изменений. Это может быть вызвано не только ошибками опыта, но и измерениями образцов разных размеров, поскольку жёсткость наночастиц изменяет знак в окрестностях критического значения размера зерна (d_c) [21].

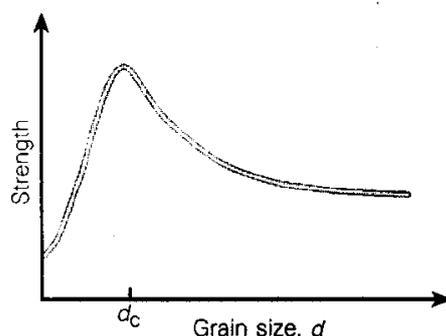


Рис. 1. Изменение жёсткости кристалла до и после критической точки

Изменение температуры плавления при переходе к наночастицам

Понижение температуры плавления (T_m) по мере дробления образцов установлено уже давно. Лорд Кельвин был первым (1871), кто предположил, что температуры плавления частиц будут функцией их размеров [22], первое же экспериментальное подтверждение этой идеи принадлежит Павлову

(1909) [23]. В нашей работе [24] впервые обнаружено резкое уменьшение теплоты плавления твердых тел в результате ударно-волнового дробления. Не останавливаясь на многочисленных работах в этом направлении с использованием более точных методов, отметим основные результаты.

Процесс плавления состоит из двух этапов – из подготовки тела к началу плавления и самой работы разрушения кристаллической решетки (теплоты плавления, ΔH_m). Физический смысл 1-го этапа состоит в увеличении амплитуды колебаний атомов до значения, выше которого начинается плавление тела (критерий Линдемана, см. [25]). Поскольку поверхностные атомы имеют меньшее число связей, чем в объёме, их амплитуда колебаний, а следовательно, и средняя амплитуда колебаний во всём образце будет расти по мере увеличения доли поверхностных атомов, что уменьшает T_m , а само дробление зерна – за счёт частичного разрушения кристалла – уменьшает ΔH_m . На рис. 2 и 3 представлены зависимости характеристик плавления от размеров нанокристаллов, а в табл.3 – разности $\Delta T_m = T_m(\infty) - T_m(D)$.

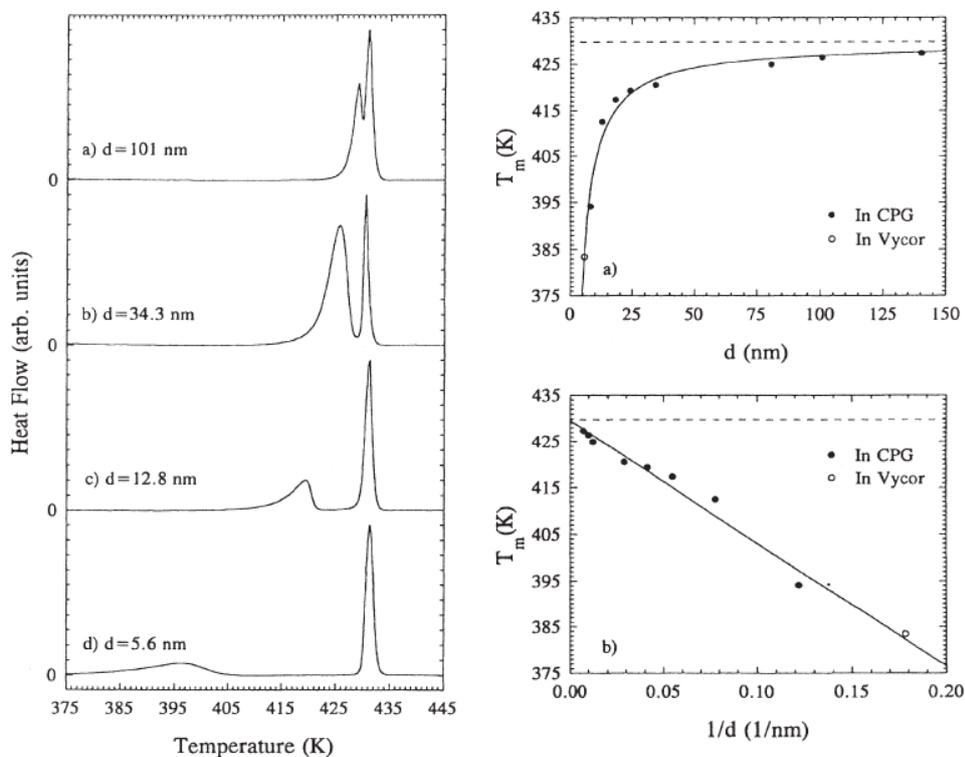


Рис.2. Размерные зависимости энтальпий и температур плавления нанофазы индия

Для объяснения наблюдаемых эффектов разработаны термодинамические модели, устанавливающие зависимости температур и энтальпий плавления, а также дебаевских температур и амплитуд колебаний атомов от размеров кристаллических зёрен (см. [26, 27]).

Аналитическая форма зависимостей T_m и ΔH_m от D имеет вид

$$T_m(D) = T_m(\infty) - \frac{T_m(\infty)\sigma_{sl}}{\Delta H_m(\infty)\rho_s D}, \quad \Delta H_m(D) = \Delta H_m(\infty) - \frac{\sigma_{sl}}{\rho_s D}, \quad (2)$$

где D – это размер зерна, а знак ∞ означает объёмный кристалл, σ_{sl} – энергия раздела кристалла с жидкостью, ρ_s – его плотность.

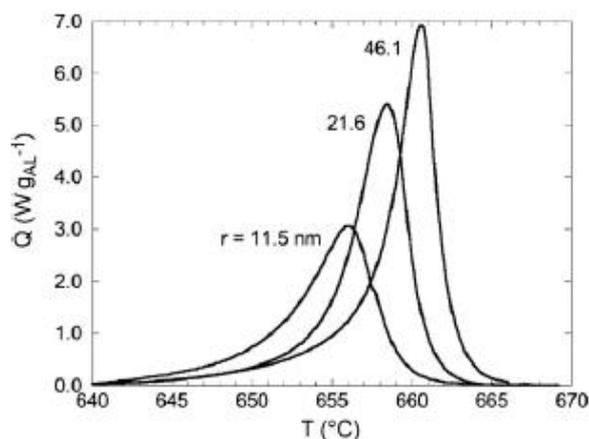


Рис. 3. Температуры плавления наночастиц алюминия

Таблица 3

Уменьшение температур плавления при переходе от макро- к наночастицам

Вещество	Na	Au	Al	In	Sn	Pb	CdS
D , нм	32	2.5	20	10	26	20	2
ΔT_m	83	406	13	105	17	13	1200

Как можно видеть, размерный эффект в температурах плавления кристаллов значительно превышает объявленную точность температурной шкалы.

Размерный эффект в диэлектрической проницаемости кристаллов

Измерения ширины запрещённой зоны (E_g) показали [3], что при переходе от макро- к нанокристаллам E_g растёт, тогда согласно экспериментально установленному закону Мосса [28]

$$\varepsilon^2 \times E_g = \text{const}, \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, при уменьшении размера зерна должна падать и величина ε . Теоретические работы устанавливают именно такие изменения ε от E_g при дроблении кристаллов [29-33], что эквивалентно прямой зависимости ε кристалла от его размера. Однако опубликованные экспериментальные данные по зависимости $\varepsilon = f(D)$ противоречивы: при уменьшении размера кристалла наблюдается как уменьшение, так и увеличение диэлектрической проницаемости (см. подробнее в [34]).

Уменьшение $\varepsilon(\text{BaTiO}_3)$ при уменьшении размера кристаллических зёрен фактически вызвано фазовым переходом тетрагональной (ферроэлектрической) фазы в кубическую (параэлектрическую) форму, который в объёмных образцах происходит при 130°C, а в нано- фазе – уже при комнатной температуре [35]. В работе [36] показано, что $\varepsilon(\text{BaTiO}_3)$ при уменьшении размеров от 430 до 140 нм растёт, а в интервале 140 → 40 нм падает. Заявленное понижение ε в наноформе CdS является кажущимся эффектом, т.к. этот материал исследовали в виде пресс-таблеток, приготовленных под давлением 500 атм., что недостаточно для получения 100% плотности образца, а формула конденсатора

$$\varepsilon = C \frac{d}{\varepsilon_0 S}, \quad (4)$$

где C – ёмкость, d – толщина таблетки, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума и S – площадь таблетки, не учитывает пористость, хотя последняя сильно влияет на конечный результат. Наконец, в работе [37] понижение $\varepsilon(\text{Si})$ было измерено при частоте 270-1700 нм, т.е. в такой области спектра (см. рис.4), где фиксируется практически $\varepsilon = n^2$ (n – показатель преломления), которая мало зависит от размеров кристаллов.

Поэтому в наших работах [38-42] измерения ε порошков проводились, как правило, при частоте 1 кГц с точным определением пористости образца, которые показали прогрессивный рост ε мере уменьшения частиц до наноуровня в алмазе, кремнии, кристаллах щелочных галогенидов до значений порядка 10^5 - 10^6 и отсутствие заметных изменений ε при диспергировании кристаллов слоистой (h-BN) или

молекулярной (SnI_4) структур. Аналогичные результаты позднее были получены в ряде лабораторий страны и за рубежом.

Чем вызвано колоссальное повышение ϵ в BaTiO_3 при переходе от кубической к тетрагональной фазам? Общеизвестным объяснением является влияние дипольного момента полиэдра (μ), возникшего в результате смещения иона Ti^{4+} вдоль c -оси из центра координационного полиэдра TiO_6 , т.к. $\mu \sim q\Delta d$, где q – заряд атома. В тетрагональной модификации $\epsilon(\text{BaTiO}_3)$ растёт от 1550 до 5000 при уменьшении размера частиц от 430 до 140 нм, тогда как для кубической модификации, где все расстояния Ti-O в структуре одинаковы, $\epsilon = 20$. После установления этого факта работы по созданию материалов с высокими ϵ сосредоточились на синтезе веществ с максимальным искажением кристаллической структуры. Недавно получены огромные проницаемости в таких керамиках, как $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{11.7}\text{F}_{0.3}$ $\epsilon > 6 \cdot 10^3$, $\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4}\text{TiO}_3$ $\epsilon \approx 1.2 \cdot 10^4$, $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ $\epsilon > 10^5$, $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ $\epsilon = 3.6 \cdot 10^5$, $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$ $\epsilon \sim 10^5$, $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_{3-x}$ $\epsilon \sim 10^6$.

Изменения длин связей в поверхностном слое по сравнению с внутренними слоями атомов может на порядок превышать изменения длин связей (Δd) в $te\text{-BaTiO}_3$, и поэтому зафиксированные нами огромные значения ϵ дисперсных порошков оказались равны или больше, чем ϵ , полученные на керамике с соизмеримыми изменениями длин связей в координационных полиэдрах.

В работе [38] было обнаружено, что полярные жидкости в результате контакта с алмазным порошком резко повышают свою диэлектрическую проницаемость, а значение ϵ водных суспензий с дисперсным кремнием и алмазом достигает значений $10^4\text{-}10^6$ [39]. Мы объяснили это взаимодействием электронных центров на поверхности алмаза (из-за разорванных связей) с диполями воды или других жидкостей. Наличие таких электронных центров на поверхности алмаза экспериментально обнаружено в [43]. Повышение ϵ полярных жидкостей может быть вызвано ориентационной поляризацией молекул жидкости вокруг наночастиц алмаза, находящихся в её объёме; вклад ориентационной поляризации показан на рис.4.

Для проверки этой гипотезы мы измерили ϵ воды, насыщенной наночастицами алмаза, в температурном интервале от $+25^\circ$ до -40°C , и обнаружили резкое (на 3 порядка) уменьшение ϵ в интервале от $+1$ до -3°C , когда происходит замерзание “алмазной” воды и её молекулы перестают свободно ориентироваться в электрическом поле. Существенно, что повышение ϵ воды и других полярных жидкостей происходит и при их кон-

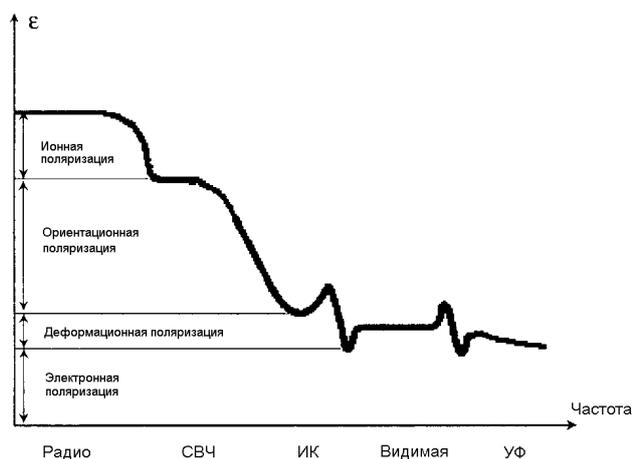


Рис. 4. Частотная зависимость поляризации конденсированных веществ

также с тонким порошком гексагонального BN , хотя эффект в данном случае на порядок меньше.

Заключение

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют, что расширение объектов исследования твёрдых тел вплоть до наноуровня показывает, что все физические свойства должны быть согласованы («привязаны») к размеру кристаллического зерна, т.к. стандартные значения веществ без указания их габаритов уже не имеют смысла. Что же касается электрофизических свойств, то здесь огромное значение играет адсорбция влаги, которая может кардинально изменить свойства вещества, вплоть до превращения диэлектрика в квазиметаллическое состояние [42]. При изучении механических свойств твердых тел под давлением огромное значение имеет не только размерность тела, но и вязкость среды, передающей давление.

Помимо метрологического значения, особенности строения и свойств твёрдых веществ в нанофазах открывают новые возможности применения нанофаз не только в микроэлектронике и электротехнике, например, для создания суперконденсаторов [44], где требуется большая ϵ , но и для решения фундаментальных вопросов структурной химии, например, для изменения электронного строения ионных соединений в средах с колоссальными значениями диэлектрических проницаемостей, что может привести к уменьшению электролитической диссоциации, вплоть до перехода вещества в молекулярное состояние (поскольку электростатическое взаимодействие по закону Кулона обратно пропорцио-

нально ε) уже при нормальных термодинамических условиях, по этой же причине – к растворимости солей в органических средах.

Литература

1. Бриджмен П.В. Физика высоких давлений, ОНТИ, М.-Л., 1935.
2. Dong Z., Zhuravlev K.K., Morin S.A., Jin S., Li L., Song Y., *J. Phys. Chem.*, C116, 2102 (2012).
3. Бацанов С.С., Журн. структ. хим., 52, 617 (2011).
4. Bayarjargal L., Wiehl L., Winkler B. *High Pres. Res.*, 37, 642 (2013).
5. Campos C.E.M., de Lima J.C., Grandi T.A., Itié J.P. Polian A., Michalowicz A. *J. Phys. Cond. Matter*, 17, 5187 (2005).
6. Lv H., Yao M., Li Q. et al. *J. Phys. Chem.*, C116, 2165 (2012).
7. Quan Z., Wang Y., Bae I.-T. et al. *NanoLett.*, 11, 553 (2011).
8. Karmakar S., Sharma S.M., Teredesai P.V., Sood A.K. *Phys. Rev.*, B69, 165414 (2004).
9. Wang J., Zhu H., Ma C. et al. *J. Phys. Chem.*, C117, 615 (2013).
10. Wang L., Liu H., Qian J., Yang W., Zhao Y. *J. Phys. Chem.*, C116, 2074 (2012).
11. Marquardt H., Speziale S., Marquardt K. et al. *J. Appl. Phys.*, 110, 113512 (2011).
12. Bouvier P., Djurado E., Lucazeau G. *Phys. Rev.* B62, 8731 (2000).
13. Qi J., Liu J.F., He Y., Chen W., Wang C. *J. Appl. Phys.*, 109, 063520 (2011).
14. Wang P., Li Q.J., Liu R. et al. *Appl. Phys.*, 111, 112627 (2012).
15. Zhang J., Zhao Y., Palosz B. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 043112 (2007).
16. Litasov K.D., Shatskiy A., Fei Y. et al. *J. Appl. Phys.*, 108, 053513 (2010).
17. Lin Z.J., Wang L., Zhang J.Z. et al. *Appl. Phys. Lett.*, 95, 211906 (2009).
18. Mikheykin A.S., Dmitriev V.P., Chagovets S.V. et al. *Appl. Phys. Lett.*, 101, 173111 (2012).
19. Yeheskel O., Chaim R., Chen Z., Nygren M. *J. Mater. Res.*, 20, 719 (2005).
20. Marquardt H., Gleason A., Marquardt K. et al. *Phys. Rev.*, B84, 064131 (2011).
21. Yip S. *Nature*, 591, 532 (1998).
22. Thomson W. *Phil. Mag.*, 42, 448 (1871).
23. Pawlow P. *Z. Phys. Chem.*, 65, 1 (1909).
24. Бацанов С.С., Золотова Е.С. Докл. АН СССР, 180, 93 (1968).
25. Бацанов С.С. Журн. физ. хим., 83, 2024 (2009).
26. Roduner E. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 583 (2006).
27. Guisbiers G., Buchaillet L. *J. Phys. Chem.*, C113, 3566 (2009).

28. Moss T.S. *Proc. Phys. Soc.*, B63, 167 (1950).
29. Wang L.-W., Zunger A. *Phys.Rev.Lett.*, 73, 1039 (1994).
30. Tsu R., Babić D., Ioriatti L. *J. Appl. Phys.*, 82, 1327 (1997).
31. Delerue C., Lannoo M., Allan G. *Phys.Rev.*, B68, 115411 (2003).
32. Delerue C., Allan G. *Appl.Phys.Lett.*, 88, 173117 (2006).
33. Kageshima H., Fujiwara A. *Appl.Phys.Lett.*, 96, 193102 (2010).
34. Бацанов С.С., Галко В.И., Папугин К.В. *Неорган.матер.*, 46, 1500 (2010).
35. Zhao Z., Buscaglia V., Viviani M. et al. *Phys.Rev.*, B70, 024107 (2004).
36. Yashima M., Hoshina T., Ishimura D. et al. *J.Appl.Phys.*, 98, 014313 (2005).
37. Yoo H.G., Fauchet P.M. *Phys.Rev.*, B77, 115355 (2008).
38. Бацанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М. *Письма в ЖЭТФ*, 88, 686 (2008).
39. Бацанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М. *Доклады АН*, 428, 322 (2009).
40. Бацанов С.С., Гаврилкин С.М., Гордополов Ю.А. *Доклады АН*, 442, 497 (2012).
41. Batsanov S.S., Gavrilkin S.M., Batsanov A.S., Poyarkov K.B., Kulakova I.I. Johnson D.W., Mendis B.G., *J.Mater. Chem.*, 22, 11166 (2012).
42. Batsanov S.S., Lesnikov E.V., Dan'kin D.A., Balakhanov D.M. *Appl. Phys. Lett.*, 104, 133105 (2014).
43. Yang W.L., Fabbri J.D., Willey T.M. et al. *Science*, 316, 1460 (2007).
44. Бацанов С.С. *Наука и технологии в промышленности*, № 4, 70 (2010).