

Тепловое расширение наноструктурированных пленок PbS и ангармонизм атомных колебаний

© С.И. Садовников, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 28 мая 2014 г.)

Измерены зависимости размера областей когерентного рассеяния и коэффициента термического расширения α нанопленки PbS от температуры отжига в интервале 293–473 К и от продолжительности отжига при постоянной температуре 423 К. Установлено, что коэффициент термического расширения α нанопленки PbS почти вдвое больше, чем коэффициент α крупнозернистого сульфида свинца. Показано, что большая разница коэффициентов α обусловлена малым размером частиц в пленке, приводящим к росту ангармонизма колебаний атомов. Сделана теоретическая оценка вклада, обусловленного малым размером частиц, в коэффициент термического расширения нанопленки PbS.

Работа поддержана проектом РНФ № 14-23-00025.

1. Введение

Недавние исследования наноструктурированных пленок PbS показали, что их структура отлична от общепринятой структуры $B1$. Авторы [1] при изучении пленок обнаружили кубический (пр. гр. $F\bar{4}3m$) нестехиометрический сульфид свинца $PbS_{0.90}$ со структурой $B3$. Согласно [2–6], наноструктурированные пленки PbS с размером наночастиц 70–80 нм имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа $D0_3$ с нестехиометрическим распределением атомов серы по позициям 4 (b) и 8 (c); с учетом структуры эти пленки имеют состав $PbS_y^{(b)}S_{1-y}^{(c)}$, где $y \approx 0.84$. Интересно, что соотношение атомов S, занимающих разные позиции, близко к соотношению атомов углерода и вакансий \square в сверхструктурах типа M_6C_5 , например в $Nb_6C_5 \equiv NbC_{0.833}\square_{0.167}$ [7]. При нагреве нанопленок PbS на воздухе структура $D0_3$ сохраняется до температуры ~ 430 К [3]. Благодаря нестехиометрии и наличию структурных вакансий пленки PbS подобно дефектному TiO интересны для изучения методом аннигиляции позитронов [8–10]. По данным [1–5, 11, 12] крупнозернистый и нанокристаллический сульфид свинца в пределах ошибки имеют одинаковый период решетки (~ 0.593 нм).

Сведения о тепловом расширении сульфида свинца PbS, включая пленки, крайне ограничены, хотя такие данные полезны для применения пленок при повышенной температуре, а также для подбора подложек с близким коэффициентом термического расширения. Коэффициент термического расширения поликристаллических образцов крупнозернистого сульфида свинца измерялся в работах [13, 14]. Согласно [13, 14], коэффициент термического расширения поликристаллического PbS при 300 К равен $(19–20) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Согласно [13], постоянная Грюнайзена γ поликристаллического PbS при повышении температуры от 320 до 670 К увеличивается от 1.98 до 2.26, а по данным [14], постоянная γ

при повышении температуры от 20 до 340 К, напротив, монотонно понижается от ~ 2.2 до ~ 1.9 . Согласно расчету решеточных свойств PbS [15], при температуре 300 К коэффициент термического расширения α и постоянная Грюнайзена γ сульфида свинца равны $29.8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и 2.50–2.52 соответственно.

Согласно [3], при охлаждении пленки PbS от 423 до 293 К период кристаллической решетки a уменьшился от 0.59637 до 0.59326 нм и такому изменению периода соответствует коэффициент термического расширения $\alpha(423 \text{ К}) \approx 40 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. При повторном нагреве пленки PbS от 293 до 393 К период решетки увеличился от 0.59326 до 0.59492 нм, чему соответствует коэффициент $\alpha(393 \text{ К}) \approx 28 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Тщательное *in situ* исследование теплового расширения нанопленок PbS при температурах до 443 К провели авторы [6]. Измеренный коэффициент линейного термического расширения нанопленки PbS составил $(37–39) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, что близко к величине α , определенной в работе [3]. Заметим, что величина α нанопленок PbS [3, 6] примерно в 2 раза больше, чем α крупнозернистого PbS. Авторы [6] без обсуждения физических причин констатировали, что большая разница коэффициентов α обусловлена малым размером частиц PbS в пленках.

В настоящей работе экспериментальные данные [6] по тепловому расширению наноструктурированных пленок PbS впервые рассмотрены с учетом возможного изменения фоннного спектра сульфида свинца и ангармонизма колебаний атомов.

2. Результаты и обсуждение

Пленки сульфида свинца на стеклянной подложке были получены химическим осаждением из водных растворов, содержащих ацетат свинца $Pb(OAc)_2 \equiv PbC_4H_6O_4$, диамид тиоугольной кислоты $(NH_2)_2CS$, цитрат натрия

$\text{Na}_3\text{Cit} \equiv \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и гидроксид натрия NaOH. Микроструктура и размер зерен пленок изучались методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энергодисперсионным анализатором JED 2300. Элементный состав пленки PbS на стеклянной подложке оценивался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), фазовый состав пленок определялся с помощью рентгенофазового анализа. По данным EDX элементный состав поверхности пленки соответствует стехиометрическому составу $\text{Pb}:\text{S} = 1:1$.

Дифракционные измерения проводились при температурах от 293 до 473 К *in situ* на автодифрактометре Philips X'Pert с позиционно-чувствительным быстродействующим секторным детектором X'Celerator [16] в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 18 до 90° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.016^\circ$ в секунду и временем экспозиции 600 с в каждой точке. Перед измерением пленка PbS разделялась на две части. Одна часть пленки нагревалась от 293 до 473 К с шагом 30 К, затем пленка охлаждалась до комнатной температуры с тем же шагом 30 К. При достижении заданной температуры при нагреве и охлаждении с поверхности пленки в течение 6 h снимали рентгенограмму. Продолжительность измерений как при нагреве, так и при охлаждении составила 48 h. С учетом очень медленного нагрева и охлаждения можно полагать, что найденные величины периода решетки, коэффициента термического расширения и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) нанопленки PbS равновесны для соответствующих температур. На рентгенограмме пленки PbS, отожженной при 473 К, появились слабые отражения фазы $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, указывающие на начало окисления сульфида свинца. Поэтому свойства пленки PbS, отожженной при 473 К, далее не обсуждаются.

Вторая часть пленки PbS в течение 1 h нагрелась от 293 до 423 К и затем отжигалась при постоянной температуре 423 К. Рентгенограммы пленки получали через 1, 13, 19, 25 и 38 h отжига при 423 К.

По данным электронной микроскопии синтезированной пленки PbS средний размер зерен в плоскости подложки менее 100–120 nm. Уточнение структуры пленки показало, что положение и интенсивность дифракционных отражений соответствуют кубическому (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфиду свинца со структурой $D0_3$. Период a_{cub} кристаллической решетки синтезированной пленки PbS равен 0.59335 ± 0.00005 nm. Все наблюдаемые дифракционные отражения как синтезированной пленки PbS, так и пленок, отожженных при температуре от 293 до 443 К и разной продолжительности отжига, заметно уширены и соответствуют кубическому сульфиду свинца со структурой $D0_3$.

По уширению дифракционных отражений методом Вильямсона–Холла, подробно описанным в [17], были оценены средний размер областей когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ и величина микронапряжений ϵ . Зависимость размера ОКР от температуры отжига нанопленки PbS показана на рис. 1. В синтезированной пленке средний

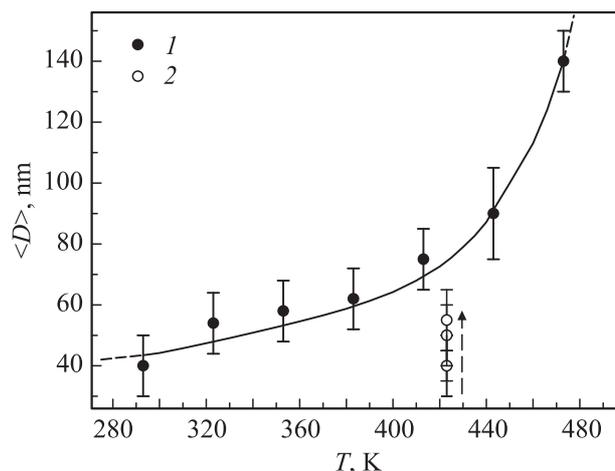


Рис. 1. Влияние температуры T (1) и продолжительности отжига (2) пленки PbS на средний размер $\langle D \rangle$ областей когерентного рассеяния.

размер ОКР составляет ~ 40 nm, а микронапряжения отсутствуют. Медленный (в течение 30 h) нагрев пленки до 413 К привел к росту ОКР до ~ 75 nm и появлению слабых микронапряжений; после нагрева до 473 К размер ОКР вырос до ~ 140 nm, а величина микронапряжений ϵ достигла 0.0018 (0.18%). В результате продолжительного отжига пленки PbS при постоянной температуре 423 К слабый рост размера ОКР до ~ 50 nm наблюдался только после 25 h отжига. Отжиг при 423 К в течение 38 h привел к увеличению ОКР до ~ 55 nm, величина микронапряжений ϵ составила 0.0011 (0.11%). Появление микронапряжений в пленке PbS при нагреве обусловлено большой разницей в коэффициентах термического расширения пленки и стеклянной подложки.

При повышении температуры от 293 до 473 К период решетки увеличился от 0.59335 до 0.59750 nm. После охлаждения пленки до 293 К период решетки уменьшился до 0.59337 nm, что в пределах ошибки совпадает с периодом решетки исходной нанопленки. Размер ОКР после длительного нагрева пленки PbS увеличился с 40 до 140 nm (рис. 1) и при последующем ее охлаждении до 300 К сохранился на уровне 140–150 nm. Из этого следует, что размер ОКР от 40 nm и более не влияет на период кристаллической решетки сульфида свинца PbS.

Зависимость периода a от температуры отжига T является нелинейной и в интервале 293–473 К описывается полиномом

$$a(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3, \quad (1)$$

где $a_0 = 0.59057$ nm, $a_1 = -8.1896 \cdot 10^{-6}$ nm \cdot K $^{-1}$, $a_2 = 7.9452 \cdot 10^{-8}$ nm \cdot K $^{-2}$ и $a_3 = -6.5455 \cdot 10^{-11}$ nm \cdot K $^{-3}$.

Нагрев второй части пленки PbS в течение 1 h от комнатной температуры до 423 К привел к росту периода от 0.59335 до 0.59585 nm, т.е. до меньшей величины, чем при медленном непрерывном подъеме температуры. Увеличение продолжительности t отжига при 423 К

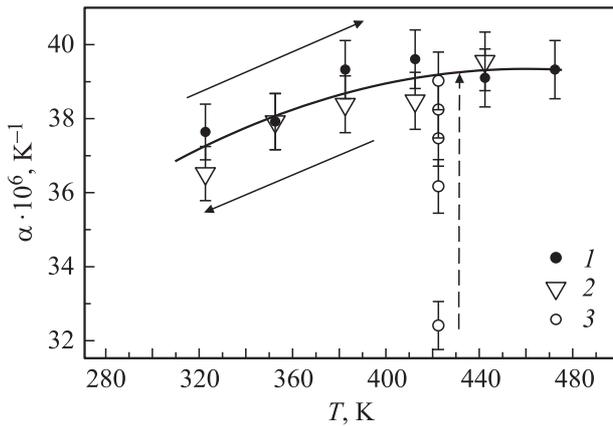


Рис. 2. Влияние температуры и продолжительности отжига на коэффициент линейного термического расширения α нанопленки PbS. 1 — коэффициент α при повышении температуры от 293 до 423 К (значение α при 473 К соответствует началу окисления пленки), 2 — коэффициент α при охлаждении от 423 до 293 К, 3 — рост коэффициента α при увеличении продолжительности отжига пленки при температуре 423 К.

до 38 h привело к постепенному росту периода решетки до 0.59637 ± 0.00005 nm, что соответствует равновесному значению периода a при 423 К.

Температурная зависимость коэффициента термического расширения $\alpha(T)$ нанопленки PbS показана на рис. 2. При медленном нагреве пленки PbS от 323 до 473 К коэффициент α нелинейно растет от $\sim 37 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 39 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$. Зависимость коэффициента α от температуры отжига T в интервале 323–473 К можно представить через коэффициенты полинома (1) в виде

$$\alpha(T) = [(a_1 + a_2 T_0 + a_3 T_0^2) + (a_2 + a_3 T_0)T + a_3 T^2] / a_{293\text{К}} \\ = 9.4705 \cdot 10^{-6} + 6.0273 \cdot 10^{-8} T - 6.5455 \cdot 10^{-11} T^2. \quad (2)$$

Нагрев пленки в течение 1 h от комнатной температуры до 423 К не позволил достичь равновесной величины периода решетки, поэтому величина коэффициента термического расширения, оцененная в этом цикле измерения, мала и составляет $\sim 32.4 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$. Увеличение продолжительности отжига пленки PbS при 423 К до 38 h сопровождается ростом коэффициента α (рис. 2).

Измеренный коэффициент термического расширения α нанопленок PbS существенно больше, чем α крупнозернистого сульфида свинца согласно литературным данным [3,13–15].

Различие коэффициентов α нанопленки и крупнозернистого PbS может быть вызвано четырьмя причинами: 1) влияние подложки; 2) метод измерения; 3) разная кристаллическая структура; 4) малый размер частиц в нанопленке, приводящий к изменению фононного спектра и его границ. Коэффициент термического расширения α стеклянной подложки в интервале температур

293–473 К в настоящей работе был измерен методом dilatометрии и составил $12.5 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$, что в 3 раза меньше α нанопленки PbS. Поэтому влияние подложки на α_{PbS} можно исключить. Разные методы измерения коэффициента α , использованные в настоящей работе и авторами [13,14], могут привести к количественным различиям в величине α не более чем на 5%. Кристаллические структуры нанопленки и крупнозернистого PbS ($D0_3$ и $B1$ соответственно) различаются мало, так как обе структуры кубические и принадлежат одной и той же пространственной группе $Fm\bar{3}m$. Поэтому различие их кристаллических структур может приводить только к небольшой разнице в величине α , не превышающей нескольких процентов. Таким образом, основной причиной существенного различия коэффициентов α нанопленки PbS и крупнозернистого PbS можно считать малый размер частиц в пленке.

Известно, что уменьшение размера частиц (зерен, кристаллитов) до нанометрового масштаба сопровождается изменением свойств вещества [18], в том числе ростом коэффициента термического расширения по сравнению с обычными поликристаллами [19,20]. Именно такой эффект наблюдается в настоящей работе. Обсудим причины этого более подробно.

Согласно распределению Больцмана, среднее по времени отклонение $\langle u \rangle$ атома от положения равновесия равно

$$\langle u \rangle = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} u f(u) du \right] / \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du \right] = \frac{k_B T \beta}{A_h^2}, \quad (3)$$

где $f(u) = (A_h / 2\pi k_B T)^{1/2} \exp[-U(u) / k_B T]$ — вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину u ; β — коэффициент, учитывающий ангармонизм колебаний атомов.

Линейный коэффициент термического расширения имеет вид

$$\alpha(T) = (1/a_{293\text{К}}) d\langle u \rangle / dT = k_B \beta / (A_h^2 a_{293\text{К}}), \quad (4)$$

где $a_{293\text{К}}$ — период решетки. Тепловое расширение (или сжатие) твердого тела можно объяснить только при учете ангармонизма атомных колебаний, т.е. при $\beta \neq 0$, так как в гармоническом приближении, когда $\beta = 0$, коэффициент линейного расширения равен нулю и тепловое расширение отсутствует. Из (4) ясно, что наблюдаемый рост коэффициента α при переходе от крупнозернистого к нанокристаллическому сульфиду свинца может происходить только при увеличении коэффициента β , т.е. ангармонизма колебаний атомов.

Линейный коэффициент термического расширения $\alpha(T)$ связан с удельной теплоемкостью $C_{\text{sp}} = C_V / v_m$, отнесенной к единице объема вещества, соотношением [21]

$$\alpha(T) = \gamma C_{\text{sp}}(T) / 3B \equiv \frac{\gamma}{3B} \frac{C_V(T)}{v_m}, \quad (5)$$

где B — модуль всестороннего сжатия, v_m — молярный объем.

Основная идея большинства моделей модификации фононного спектра малых частиц и/или наноструктурированных систем состоит в появлении в фононном спектре низкочастотных мод, которые отсутствуют в спектре массивного (bulk) кристалла [19,20,22]. Согласно [22], в наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы D , поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой $\omega_{\min} \geq 2\pi \frac{c_t}{2D}$, где c_t — скорость распространения поперечных упругих колебаний (поперечная скорость звука). В крупнозернистых кристаллах такого ограничения нет. Кроме того, фононный спектр ограничен со стороны высоких частот. Если представить теплоемкость C_V через среднюю энергию $\varepsilon(\omega, T) = (\hbar\omega/2) \text{cth}(\hbar\omega/2k_B T)$ линейного осциллятора и функцию распределения частот $g(\omega)$, то с учетом низко- и высокочастотного ограничений фононного спектра коэффициент термического расширения нанокристаллического вещества, молекула которого содержит n атомов, равен

$$\alpha(T) = n \frac{\gamma}{3v_m B} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T} g(\omega) d\omega. \quad (6)$$

Из (6) ясно, что температурная зависимость коэффициента теплового расширения непосредственно зависит от спектрального распределения частот $g(\omega)$.

В работе [23] в приближении малой прямоугольной частицы были получены формулы для функции распределения частот $g(\omega)$ и верхней границы ω_{\max} фононного спектра малой частицы. Примем, что частицы имеют форму куба с ребрами длиной D , тогда число малых кубических частиц, содержащихся в объеме v_m , равно $n_p = v_m/D^3$, а общая длина ребер и общая площадь поверхности малых частиц равны $L_{\Sigma} = 12n_p D = 12v_m/D^2$ и $S_{\Sigma} = 6n_p D^2 = 6v_m/D$. С учетом этого при использовании выражений [23] формулу (6) можно записать как функцию не только температуры T , но и размера D частицы

$$\begin{aligned} \alpha(T, D) &= \frac{n\gamma}{3v_m B} \left[\frac{12\pi^4 N_A k_B}{5} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_{\max}} \right)^3 + k_1 L_{\Sigma} T + k_2 S_{\Sigma} T^2 \right] \\ &= \alpha_{\text{bulk}}(T) + n \frac{\gamma}{3B} \left(\frac{12k_1 T}{D^2} + \frac{6k_2 T^2}{D} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Величины $k_1 = (k_B^3 c_1^{-1} / 8\pi\hbar) I_2$ и $k_2 = (k_B^3 c_2^{-1} / 2\pi\hbar^2) I_3$ есть положительные постоянные, $I_m = (4m! / 2^{m+1}) \times \sum_{N=1}^{\infty} N^{-m} \equiv (4m! / 2^{m+1}) \zeta(m)$, $\zeta(m)$ — дзета-функция Римана ($I_3 = 1.8031$, $I_2 = \pi^2/6$), c_1^{-1} и c_2^{-1} — эффективные скорости упругих колебаний, определяемые через скорости продольных c_l и поперечных c_t колебаний. Для кубических кристаллов скорости c_l и c_t можно найти, используя известные соотношения, связывающие их с компонентами тензора упругих деформаций s_{11} , s_{12} и s_{44} или с упругими постоянными c_{11} , c_{12} и c_{44} .

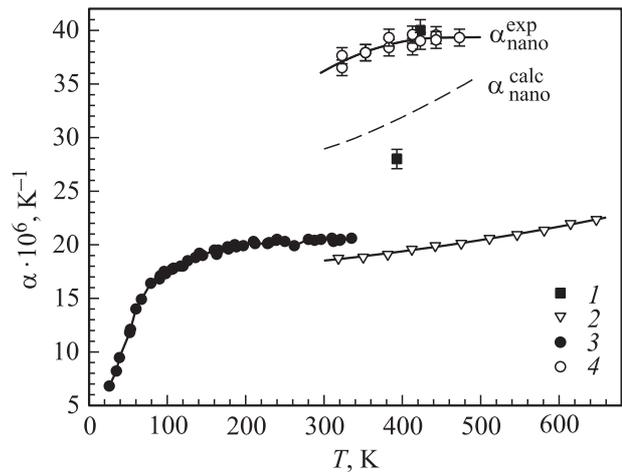


Рис. 3. Коэффициент линейного термического расширения α сульфида свинца. 1 — пленка PbS [3], 2 — крупнозернистый поликристаллический PbS [13], 3 — крупнозернистый поликристаллический PbS [14], 4 — результаты [6] и настоящей работы для наноструктурированной пленки PbS. Рассчитанная зависимость коэффициента термического расширения $\alpha_{\text{nano}}^{\text{calc}}(T, D) = \alpha_{\text{bulk}}(T) + \Delta\alpha(T, D)$ нанопленки PbS показана штриховой линией.

В работе [24] в интервале температур 100–600 К были измерены скорости распространения звука в направлениях [100] и [110] монокристалла PbS. Ранее упругие постоянные c_{11} , c_{12} и c_{44} сульфида свинца только при комнатной температуре были определены в работах [25–27]. Расчет с использованием данных [24] показал, что для PbS скорости c_l и c_t при ~ 300 К равны ~ 3975 и ~ 1881 м · с⁻¹.

Согласно нашим оценкам, выполненным с учетом этих значений c_l и c_t , нижняя и верхняя границы ω_{\min} и ω_{\max} фононного спектра малой кубической частицы PbS с ребрами длиной 50 нм равны $\sim 1.18 \cdot 10^{11}$ и $\sim 2.76 \cdot 10^{13}$ рад · с⁻¹ соответственно. Постоянные k_1 и k_2 в формуле (7) при 300 К равны $\sim 1.55 \cdot 10^{-16}$ Дж · м⁻¹ · К⁻² и $\sim 6.00 \cdot 10^{-8}$ Дж · м⁻² · К⁻³, т.е. $k_2 \gg k_1$.

Поскольку $k_2 \geq k_1$, из (7) следует, что в случае малых частиц в коэффициенте термического расширения появляется в основном дополнительный вклад, пропорциональный $S_{\Sigma} T^2$ и обусловленный большой поверхностью малых частиц. Поэтому уменьшение размера частиц до нанометрового масштаба должно сопровождаться увеличением их коэффициента термического расширения. Именно этот эффект — вдвое больший коэффициент α нанокристаллической пленки PbS по сравнению с массивным крупнозернистым PbS — обнаружен в [6] и настоящей работе. Кроме того, небольшой дополнительный вклад в коэффициент термического расширения нанопленки могут вносить различие кристаллических структур ($D0_3$ для нанопленки PbS и $B1$ для крупнозернистого PbS) и нестехиометрическое распределение атомов S в нанопленке PbS.

На рис. 3 показана зависимость коэффициента термического расширения $\alpha_{\text{nano}}(T, D)$ нанопленки PbS в области температур от 300 до 500 К, рассчитанная как $\alpha_{\text{nano}}(T, D) = \alpha_{\text{bulk}}(T) + \Delta\alpha(T, D)$ с учетом найденных коэффициентов k_1 и k_2 . В качестве зависимости $\alpha_{\text{bulk}}(T)$ использованы экспериментальные результаты [13]. При расчете учтено изменение равновесного размера частиц в нанопленке PbS в зависимости от температуры (рис. 1). Также учтено, что с увеличением температуры наблюдается небольшой линейный рост постоянной Грюнайзена γ [13] и уменьшение модуля всестороннего сжатия B , рассчитанного по данным [22]. Для сравнения на рис. 3 показаны экспериментальный коэффициент линейного термического расширения α нанопленок PbS [6], а также литературные данные [13,14] по коэффициенту α объемного (bulk) крупнозернистого сульфида свинца и данные [3] для пленки.

Рассчитанная зависимость $\alpha(T, D)$ нанопленки PbS расположена несколько ниже экспериментальной зависимости, но близка к ней: в изученной области температур 300–473 К разница в коэффициентах α составляет не более $(5-6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Из (4) следует, что $\beta = A_n^2 a_{293\text{K}} \alpha / k_B$. Поэтому с учетом (7) зависимость коэффициента ангармонизма атомных колебаний от размера частиц можно представить в виде

$$\beta(T, D) = \frac{A_n^2 a_{293\text{K}}}{k_B} \left[\alpha_{\text{bulk}}(T) + n \frac{\gamma}{3v_m B} (k_1 L_\Sigma T + k_2 S_\Sigma T^2) \right]. \quad (8)$$

В соответствии с (8) уменьшение размера частиц, приводящее к росту площади их поверхности S_Σ , должно сопровождаться увеличением ангармонизма атомных колебаний. Это согласуется с выводами [28,29] о существенном увеличении роли ангармонизма тепловых колебаний для наноматериалов по сравнению с макроструктурами. Отношение коэффициентов ангармонизма нанопленки и крупнозернистого (bulk) PbS равно $\beta_{\text{nano}}/\beta = \alpha_{\text{nano}}/\alpha$. Отсюда $\beta_{\text{nano}} = (\alpha_{\text{nano}}/\alpha)\beta$. При температуре 293 К коэффициент α крупнозернистого PbS равен $\sim 21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [12,13], а измеренный коэффициент термического расширения нанопленки $\alpha_{\text{nano}} \cong 36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. С учетом этого $\beta_{\text{nano}} \approx 1.7\beta$.

3. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что линейный коэффициент термического расширения α нанопленки PbS в изученной области температур 293–443 К равен $(37-39) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и примерно в 1.5–2 раза больше, чем α крупнозернистого PbS. Показано, что наблюдаемая большая разница коэффициентов α обусловлена малым размером частиц PbS в пленке, приводящим к изменению функции распределения частот атомных колебаний и увеличению ангармонизма атомных колебаний.

Авторы признательны А.А. Ремпелью и А. Магерлю за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] S.B. Qadri, A. Singh, M. Yousuf. *Thin Solid Films* **431–432**, 506 (2003).
- [2] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Alloys Comp.* **573**, 65 (2013).
- [3] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. *ФТТ* **51**, 11, 2237 (2009).
- [4] С.И. Садовников, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 5, 279 (2009).
- [5] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. *Докл. РАН* **428**, 1, 48 (2009).
- [6] S.I. Sadovnikov, N.S. Kozhevnikova, A.A. Rempel, A. Magerl. *Thin Solid Films* **548**, 230 (2013).
- [7] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *ФТТ* **26**, 12, 3622 (1984).
- [8] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. *Phys. Rev. B* **75**, 9, 094107 (2007).
- [9] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, M.A. Muller, K.J. Reichle, G. Tang, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. *Phys. Status Solidi B* **224**, 2, R1 (2001).
- [10] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 11, 675 (2000).
- [11] Y. Noda, K. Masumoto, S. Ohba, Y. Saito, K. Toriumi, Y. Iwata, K. Shibuya. *Acta Cryst. C* **43**, 8, 1443 (1987).
- [12] N. Choudhury, B.K. Sarma. *Bull. Mater. Sci.* **32**, 1, 43 (2009).
- [13] S.S. Sharma. *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **34**, 2, 72 (1951).
- [14] С.И. Новикова, Н.Х. Абрикосов. *ФТТ* **5**, 7, 1913 (1963).
- [15] Yi Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P.R.C. Kent. *Phys. Rev. B* **80**, 2, 024304 (2009).
- [16] R.W. Morton, D.E. Simon, J.J. Gislason, S. Taylor. *Adv. X-ray Analys.* **46**, 1, 80 (2003).
- [17] A.S. Kurlov, A.I. Gusev. *Tungsten carbides: structure, properties and application in hardmetals*. Springer, Cham–Heidelberg–NY–Dordrecht–London (2013). 256 p.
- [18] А.И. Гусев. *УФН* **168**, 1, 55 (1998).
- [19] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Nanocrystalline materials*. Cambridge Intern. Science Publ., Cambridge (2004). 351 p.
- [20] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. 2-е изд. Физматлит, М. (2007). 416 с.
- [21] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid state physics*. Cornell Univ., NY–Chicago–London (1976). P. 492–494.
- [22] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц*. Наука, М. (1982). С. 80.
- [23] E.W. Montrol. *J. Chem. Phys.* **18**, 2, 183 (1950).
- [24] А.А. Чудинов. *ФТТ* **5**, 5, 1458 (1963).
- [25] G.N. Ramachandran, W.A. Wooster. *Nature* **164**, 4175, 839 (1949).
- [26] S. Bhagavantam, T.S. Rao. *Nature* **168**, 4262, 42 (1951).
- [27] G.I. Peresada, E.G. Ponyatovskii, Zh.D. Sokolovskaya. *Phys. Status Solidi A* **35**, 2, K177 (1976).
- [28] В.М. Кузнецов, В.И. Хромов. *ЖТФ* **79**, 6, 156 (2009).
- [29] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Alloys Comp.* **610**, 196 (2014).