

19,16

## Определение температуры плавления наночастиц палладия методом рентгеновской спектроскопии поглощения

© В.Г. Власенко<sup>1</sup>, С.С. Подсухина<sup>1</sup>, А.В. Козинкин<sup>1</sup>, Я.В. Зубавичус<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: v\_vlasenko@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2015 г.)

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения из анализа температурно-зависимых EXAFS Pd K-краев поглощения определены параметры ангармоничности межатомного потенциала в наночастицах палладия с размерами около 4 nm, нанесенных на поли(тетра)фторэтиленовые микрогранулы со средним размером 0.2–0.5 μm. Из полученных параметров межатомного потенциала рассчитаны температура плавления  $T_{\text{melt}}$  1591 K и температура Дебая  $\Theta_D$  257 K наночастиц палладия, которые оказались значительно меньше, чем в металлическом палладии: 277 K и 1825 K соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутренних грантов ЮФУ № 213.01-07-2014/11ПЧВГ „Особенности электронного строения элементов с незаполненными оболочками“ и № 213.01-2014/011ВГ „Устойчивость веществ и материалов в различных твердотельных состояниях“.

### 1. Введение

Термодинамические свойства твердых тел, например плавление, тепловое расширение, сжимаемость, зависят от сил межатомного парного взаимодействия. Парное взаимодействие атомов в твердом теле достаточно корректно описывается в рамках квантово-статистической теории возмущений. В предположении, что ангармонизм рассматривается как малые возмущения гамильтониана и отклонения  $x$  атомов от равновесного положения  $R_0$  малы, потенциальную энергию  $V$  (или потенциал) двухчастичной системы можно разложить в ряд Тейлора вблизи  $R_0$  по степеням атомных смещений

$$V(x) = ax^2/2 + bx^3 + cx^4 + \dots, \quad (1)$$

где  $a, b$  и  $c$  — силовые константы или параметры потенциала. Ограничение в разложении  $V(x)$  только квадратичным членом по межатомным смещениям приводит к гармоническому приближению. Однако в ряде случаев гармонического приближения недостаточно для описания таких свойств, как тепловое расширение, теплопроводность, теплоемкость и др. В этом случае необходимо учитывать в выражении (1) ангармонические члены 3-го и высших порядков.

Одним из методов определения силовых констант (параметров парного потенциала) в соединениях является анализ температурной зависимости EXAFS рентгеновских краев поглощения. Такая методика хорошо развита на основе корреляционной модели Эйнштейна [1]. В рамках модели в системе центра масс, который расположен вдоль связи поглощающий–рассеивающий атом, ангармонический эффективный парный потенциал

(АЭПП) может быть представлен согласно [2] в виде

$$V_E = V(x) + \sum_{j \neq i} V \left( \frac{M_R}{M_i} x \overline{R_{12} R_{ij}} \right), \quad (2)$$

где суммирование по  $i$  проводится по поглощающему ( $i = 1$ ) и рассеивающему ( $i = 2$ ) атомам, суммирование по  $j$  — по всем их ближайшим соседям, исключая поглощающий и рассеивающий атомы,  $M_i$  — масса атома  $i$ ,  $M_R = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$  — приведенная масса,  $\overline{R_{ij}}$  — единичный вектор вдоль связи между атомом  $i$  и атомом  $j$ . Первое слагаемое в правой части  $V(x)$  — это потенциал, описывающий парное взаимодействие поглощающего и рассеивающего атомов, второе слагаемое описывает решеточный вклад в парное взаимодействие. Очевидно, что АЭПП (2) будет зависеть от взаимного расположения поглощающего, рассеивающего атомов, а также атомов ближайшего окружения.

Определение АЭПП по рентгеновским данным основано на анализе EXAFS, включающей разложение колебаний атомов в ряд по кумулянтам ангармоничности [3]. В приближении однократного рассеяния при ионизации K-уровня EXAFS-функция может быть представлена в виде [4]

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 |f_j(k, \pi)|}{k} \times \text{Im} \left[ \left\langle \frac{1}{r_j^2} \exp \left( -\frac{2r_j}{\lambda(k)} \right) \exp(2ikr_j) \right\rangle \exp(i\varphi_j(k)) \right], \quad (3)$$

где суммирование проводится по координационным сферам  $j$  атомов ближайшего окружения с координационными числами  $N_j$ ,  $r_j$  — расстояние до  $j$  атома,

$\varphi_j(k)$  — фазовый сдвиг,  $S_0$  — суммарная вероятность всех переходов  $1s$ -электронов атома из начального в конечное состояние при поглощении фотона;  $f_j(k, \pi)$  — амплитуда рассеяния назад  $j$ -м атомом для электрона с волновым вектором  $k$ ;  $\lambda(k)$  — длина свободного пробега фотоэлектрона. Угловые скобки в выражении (3) означают усреднение по тепловым колебаниям атомов.

Подстановка в выражение (3) разложения  $\langle \exp(2ikr_j) \rangle$  на кумулянты  $\sigma_j^{(n)}$  согласно определению [5]

$$\begin{aligned} \langle \exp(2ikr_j) \rangle &= \exp \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sigma_j^{(n)} (2ik)^n}{n!} \right] \\ &= \exp \left[ 2ik\sigma_j^{(1)} - 2k^2\sigma_j^{(2)} - \frac{4i}{3}k^3\sigma_j^{(3)} + \frac{2}{3}k^4\sigma_j^{(4)} \right] \quad (4) \end{aligned}$$

и разложение  $\chi(k)$  вида (3) в ряд Тейлора вблизи среднего значения межатомного расстояния  $R_j = \langle r_j \rangle$  приводит согласно [4,5] к выражению  $\chi(k)$  через кумулянты высших порядков ( $\sigma_j^{(3)}$ ,  $\sigma_j^{(4)}$ )

$$\begin{aligned} \chi(k) &= \sum_j \frac{N_j S_0^2}{k R_j^2} |f_j(k, \pi)| \\ &\times \exp \left( \frac{-2R_j}{\lambda(k)} \right) \exp(-2\sigma_j^{(2)}k^2 + \frac{2}{3}\sigma_j^{(4)}k^4) \\ &\times \sin \left( 2kR_j + \delta_j(k) - \frac{4}{3}\sigma_j^{(3)}k^3 + \frac{4\sigma_j^{(2)}k}{R_j} \left( 1 - \frac{R_j}{\lambda(k)} \right) \right). \quad (5) \end{aligned}$$

Первый кумулянт  $\sigma^{(1)} = \Delta R = R_j - R_0$  входит в выражение (5) в неявном виде и определяет отклонения среднего межатомного расстояния  $R_j$  от его равновесного значения  $R_0$ . Вторым  $\sigma^{(2)} = \sigma^2$  — среднеквадратичное отклонение межатомного расстояния от  $R_0$ . Третий и четвертый кумулянты ( $\sigma^{(3)}$  и  $\sigma^{(4)}$ ) характеризуют отклонение реальной функции радиального распределения атомов (ФРРА) от симметричного вида функции Гаусса. Эти четыре кумулянта радиальной функции распределения детально обсуждаются в [6–10].

Пренебрежение кумулянтами высших порядков ( $\sigma^{(3)}$  и  $\sigma^{(4)}$ ) в (5) приводит к приближению гармонических колебаний атомов и будет соответствовать выбору симметричной ФРРА. Однако такой выбор приведет к существенным (10–20%) ошибкам в определении величин  $R$  и  $\sigma^{(2)}$  при анализе соединений с сильным ангармонизмом колебаний атомов или разупорядоченных систем. Выражение (5) учитывает высшие порядки колебаний атомов (ангармонические члены) и задает асимметричную форму ФРРА. Использование этого выражения позволяет получать реальные значения величин  $R$ ,  $\sigma^{(2)}$ , а также дает принципиальную возможность определения параметров АЭПП.

Взаимосвязь первых четырех кумулянтов из выражения (4) и параметров АЭПП  $V(x)$  (1) [11,12] следует

из определения кумулянтов через моменты  $\mu_n$  функции распределения атомов [5]:

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)} &= \mu_1, \\ \sigma^{(2)} &= \mu_2 - \mu_1^2, \\ \sigma^{(3)} &= \mu_3 - 3\mu_2\mu_1 + 2\mu_1^3, \\ \sigma^{(4)} &= \mu_4 - 4\mu_3\mu_1 - 3\mu_2^2 + 12\mu_2\mu_1^2 - 3\mu_1^4 \quad (6) \end{aligned}$$

и выражения для моментов  $\mu_n$  через параметры потенциала ( $a, b, c$ ) [12]

$$\mu_n = \langle (x - \langle x \rangle)^n \rangle_T = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^n \exp \left[ -\frac{V(x)}{k_B T} \right] dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{V(x)}{k_B T} \right] dx}, \quad (7)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. В классическом приближении первые четыре кумулянта, выраженные через параметры потенциала  $a, b, c$  и температуру, имеют вид [13]

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)} &= \Delta R \cong -\frac{3bk_B T}{a^2} \left[ 1 + \frac{k_B T}{a^2} \left( 45\frac{b^2}{a} - 32c \right) \right], \\ \sigma^{(2)} &= \sigma^2 \cong \frac{k_B T}{a} \left[ 1 + \frac{k_B T}{a^2} \left( 36\frac{b^2}{a} - 12c \right) \right], \\ \sigma^{(3)} &\cong \frac{-6b(k_B T)^2}{a^3} \left[ 1 + \frac{k_B T}{a^2} \left( 144\frac{b^2}{a} - 84c \right) \right], \\ \sigma^{(4)} &\cong \frac{(k_B T)^3}{a^4} \left[ 108\frac{b^2}{a} - 24c \right]. \quad (8) \end{aligned}$$

Таким образом, анализ  $\chi(k)$  с учетом кумулянтного разложения (5) дает принципиальную возможность определять параметры  $a, b, c$  АЭПП вида (1).

Процедура определения параметров АЭПП состоит в решении относительно  $a, b, c$   $n$ -систем из 4 уравнений для кумулянтов, найденных из EXAFS-спектров, полученных при различных температурах  $T_n$ . Затем, определенные вышеописанным способом параметры  $a, b, c$ , необходимо усреднить. Соотношения для кумулянтов (8) можно непосредственно подставить в выражение для  $\chi(k)$  (5), и тем самым выразить  $\chi(k)$  через температуру и параметры АЭПП. Далее, используя приближенное решение системы  $n$  уравнений для  $\chi(k)$ , можно определить параметры АЭПП.

Корректность получаемых из EXAFS параметров АЭПП может быть оценена из сопоставления рассчитанных по  $a, b, c$  термодинамических величин и их экспериментальных значений. В работе [13] приведены выражения через параметры потенциала для таких термодинамических величин, как коэффициент теплового расширения, постоянная Грюнейзена, характеристические температуры Эйнштейна и Дебая, удельная теплоемкость, модуль объемной сжимаемости и проведено сравнение с экспериментальными данными для металлов

Ag и Au. Сопоставления рассчитанных по  $a, b, c$  термодинамических величин и их экспериментальных значений для Ag и Au [13] показали хорошее согласие, что позволило авторам этой работы сделать заключение о возможности определения термодинамических величин методом EXAFS-спектроскопии.

Одной из первых работ по экспериментальному определению параметров АЭПП является работа Штерна, Ливинга, Чанга [12]. В этой работе дано теоретическое обоснование процедуры определения параметров АЭПП, исходя из анализа EXAFS-спектров, и показана возможность их нахождения на примере исследования температурной зависимости рентгеновских спектров поглощения металлического свинца вплоть до температуры плавления. Параметры  $a, b, c$  определены из температурной зависимости кумулянтов методом „отношений“ [12]. Выражения для кумулянтов через  $a, b, c$  и температуру, используемые в работе [12], не включали члены по степеням  $T$  выше первой для первого и второго кумулянта, выше второй — для третьего и выше третьей степени для четвертого кумулянта. При этом рассчитанные по  $a, b, c$  значения термодинамических величин близки к их значениям, найденным другими методами, что свидетельствует о корректности определения параметров потенциала из соотношений (8), ограниченных только первыми членами по температуре.

Возможность определения параметров АЭПП позволяет определить энергию диссоциации в рамках EXAFS-спектроскопии. Энергия диссоциации относится к трудно измеряемому и рассчитываемому характеристикам твердого тела [14]. Для решения этой задачи АЭПП можно аппроксимировать феноменологическим потенциалом типа Морзе, который описывает взаимодействие пары атомов

$$V(x) = D(\exp(-2\beta x) - 2\exp(-\beta x)), \quad (9)$$

где  $D$  — энергия диссоциации, а  $\beta$  — параметр потенциала Морзе, характеризующий ширину потенциальной ямы. В работе [15] была предпринята попытка определения энергии диссоциации путем аппроксимации потенциала вида (1) выражением (9), которая не дала хорошего согласия между АЭПП, найденным из анализа EXAFS, и потенциальной функцией Морзе. Поскольку АЭПП, определяемый из данных EXAFS-спектроскопии, является эффективным, то для его аппроксимации какой-либо феноменологической моделью парного потенциала более корректно использовать выражение (2), которое включает влияние ближайших соседей на парное взаимодействие поглощающего и рассеивающего атомов. Такой подход был предложен Хангом и Рером [2]. В этой работе потенциал Морзе разложен в ряд вблизи минимума по степеням смещений атомов

$$V(x) = D(\exp(-2\beta x) - 2\exp(-\beta x)) \cong D(-1 + \beta^2 x^2 - \beta^3 x^3 + \dots). \quad (10)$$

Потенциал вида (2) рассчитан с учетом решеточного вклада для кубической гранцентрированной структуры (ГЦК), а затем аппроксимирован выражением (10).

Таким образом, в приближении АЭПП потенциальной функцией Морзе для ГЦК структуры получено

$$V_E(x) \cong D\left(\frac{5}{2}\beta^2 x^2 - 1.25\beta^3 x^3 + \dots\right). \quad (11)$$

Из сравнения выражений (1) и (11) легко заметить, что параметры АЭПП могут быть выражены через параметры потенциала Морзе  $D$  и  $\beta$ . Однако в таком случае для нахождения энергии диссоциации необходимо сначала определить  $a, b$  потенциала (1), а затем найти  $D$  и  $\beta$ . Это будет вносить дополнительную погрешность в определение энергии диссоциации, поскольку она заведомо будет включать в себя погрешность определения параметров АЭПП.

В работе [2] также были получены выражения, связывающие кумулянты и параметры потенциала Морзе. Для ГЦК структуры и для случая относительно высоких температур ( $T \sim \Theta_D$ , где  $\Theta_D$  — температура Дебая) они имеют вид

$$\sigma^{(2)} = \frac{0.2k_B T}{D\beta^2},$$

$$\sigma^{(3)} = \frac{0.06(k_B T)^2}{D^2\beta^3}. \quad (12)$$

Рассчитанные в работе [2] значения кумулянтов для меди с использованием данных для  $D$  и  $\beta$  [14] показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Представленные в работе [14] значения  $D$  и  $\beta$  рассчитаны для различных металлов на основе экспериментальных данных о сжимаемости, значениях упругих постоянных и энергии сублимации. Коэффициент теплового расширения, температура Дебая, энергии диссоциации и другие термодинамические характеристики для ряда металлов с ОЦК и ГЦК структурами были найдены из температурных EXAFS-данных в [16,17] и показали хорошее согласие с экспериментальными данными, полученными другими методами.

Представляет большой интерес определение параметров АЭПП и нахождение на их основе термодинамических характеристик наноразмерных объектов, в которых степень ангармонизма колебаний атомов имеет значительное влияние за счет большой доли поверхностных атомов. В [18–20] проведены такие рентгеноспектральные исследования для наночастиц Ag, Pt и других металлов и определены по вышеописанной методике такие термодинамические характеристики, как энергия диссоциации  $D$ , температура Дебая  $\Theta_D$ .

В настоящей работе для наночастиц палладия, нанесенных на поли(тетра)фторэтиленовые микрогранулы, получены рентгеновские спектры поглощения в температурном интервале 297–530 К. На основе анализа EXAFS с учетом кумулянтов высшего порядка получены параметры АЭПП и рассчитаны температура Дебая и температура плавления наночастиц палладия. Полученные результаты для наночастиц сопоставлены с данными для металлического палладия.

## 2. Методика эксперимента

Наночастицы палладия синтезированы путем термического разложения в автоклаве молекулярного палладийсодержащего прекурсора, находящегося в смеси с поли(тетра)фторэтиленовыми микрогранулами со средним размером  $0.2\text{--}0.5\ \mu\text{m}$  [21]. Полученные металлические наночастицы палладия находятся на поверхности полимерных микрогранул. Размеры наночастиц палладия определены методами просвечивающей электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифракции.

Рентгеновские дифракционные спектры получены на дифрактометре ДРОН-3М с приставкой для порошковой дифракции ГП-13 и рентгеновской трубкой БСВ21-Сu ( $U = 35\ \text{kV}$  и  $I = 25\ \text{mA}$ ).  $\text{Cu}K_{\alpha_1, \alpha_2}$ -излучение ( $\lambda = 1.5406\ \text{\AA}$ ) выделялось из общего спектра с помощью Ni  $\beta$ -фильтра. Регистрация спектра производилась сцинтилляционным счетчиком в интервале  $2\theta$ -углов от  $10$  до  $90^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и экспозицией в точке  $12\ \text{s}$ .

Рентгеновские Pd  $K$ -края поглощения наночастиц палладия получены в режиме поглощения на EXAFS-спектрометре в Сибирском синхротронном центре (г. Новосибирск) в интервале температур  $297\text{--}530\ \text{K}$ . Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была  $2\ \text{GeV}$  при среднем токе  $80\ \text{mA}$ . Для монохроматизации рентгеновского излучения использовался двухкристальный Si(111)-монохроматор. Интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировались ионизационными камерами, наполненными аргоном.

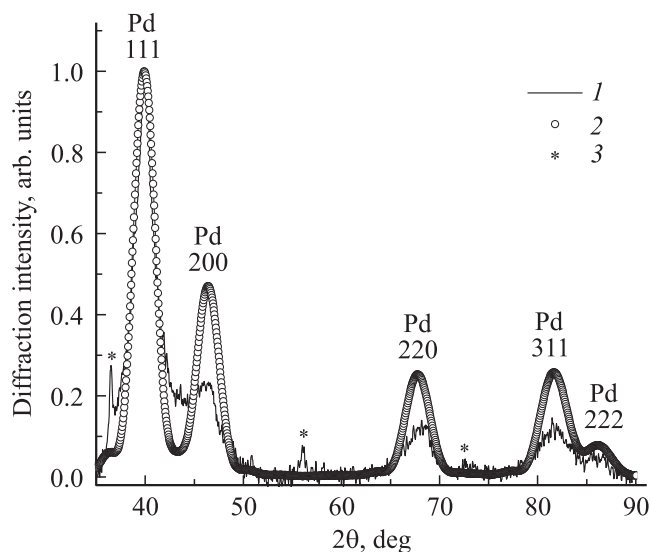
После стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка  $K$ -края и выделения атомного поглощения  $\mu_0$  проводился Фурье-анализ полученного EXAFS ( $\chi$ )-спектра для каждого образца в интервале волновых векторов фотоэлектронов от  $2.8$  до  $13\ \text{\AA}^{-1}$  с весовой функцией  $k = 2$ . Получаемый в результате Фурье-преобразования EXAFS-спектров модуль Фурье-трансформанты (МФТ) отображает функцию радиального распределения соседних атомов вокруг поглощающего атома палладия.

Точные значения параметров структуры ближайшего окружения атома Pd определены путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер (КС) при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала стандартного соединения и выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации МФТ. Функция качества подгонки  $Q$ , минимизация которой проводилась при нахождении параметров структуры ближайшего окружения, рассчитывалась по формуле:

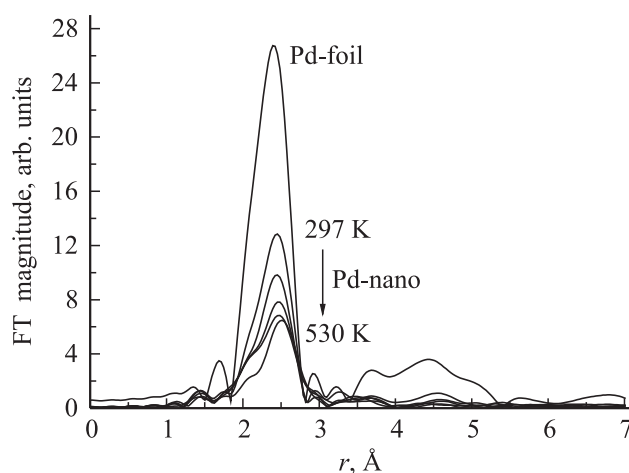
$$Q(\%) = \frac{\sum [k\chi_{\text{exp}}(k) - k\chi_{\text{th}}(k)]^2}{\sum [k\chi_{\text{exp}}(k)]^2}. \quad (13)$$

## 3. Результаты и обсуждение

Порошковая рентгеновская дифракция позволила также оценить размер наночастиц палладия, исходя из



**Рис. 1.** Рентгеновская порошковая дифракция наночастиц палладия на поверхности поли(тетра)фторэтиленовых микрогранул (1) и рассчитанная дифрактограмма для размера наночастиц  $4\ \text{nm}$  (2), пики (3), соответствующие поли(тетра)фторэтилену.



**Рис. 2.** МФТ EXAFS Pd  $K$ -края для наночастиц при температурах от  $297$  до  $530\ \text{K}$  и металлической фольги палладия ( $297\ \text{K}$ ).

рассмотрения уширения дифракционных линий по методу Дебая–Шеррера и путем прямого расчета дифрактограммы для конечного размера частиц [22] (рис. 1). Было установлено, что наночастицы палладия имеют гранцентрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки  $a = 3.92\ \text{\AA}$ , что близко к значению для металлического палладия  $a = 3.889\ \text{\AA}$ . Размер частиц (диаметр), полученный из анализа уширения (111) пика экспериментальной дифрактограммы и последующего расчета теоретической дифрактограммы, составил  $d \approx 4\ \text{nm}$ , что соответствует оценкам размеров наночастиц палладия из данных просвечивающей электронной микроскопии.

**Таблица 1.** Параметры локального атомного окружения в наночастицах палладия при различных температурах:  $R$  — радиус первой координационной сферы,  $N$  — координационное число,  $\sigma^2$  — фактор Дебая–Валлера,  $\sigma^{(3)}$  и  $\sigma^{(4)}$  — кумулянты,  $Q$  — функция качества подгонки

Образец	$T$ , К	$N$	$R$ , Å	$\sigma^2$ , Å <sup>2</sup>	$\sigma^{(3)}$ , 10 <sup>-5</sup> Å <sup>3</sup>	$\sigma^{(4)}$ , 10 <sup>-6</sup> Å <sup>4</sup>	$Q$ , %
Pd-foil	297	12	2.75	0.0058	7.8	2	0.20
Pd-nano	297	10	2.75	0.0074	16.6	9	0.27
Pd-nano	380	10	2.75	0.0089	18.3	10	0.33
Pd-nano	435	10	2.76	0.0100	25.0	18	0.35

**Таблица 2.** Параметры ангармоничности межатомного потенциала  $a$ ,  $b$  и термодинамические характеристики:  $D$  — энергия диссоциации,  $\Theta_D$  — температура Дебая и  $T_{\text{melt}}$  — температура плавления

Образец	$a$ , eV/Å <sup>2</sup>	$b$ , eV/Å <sup>3</sup>	$D$ , eV	$\Theta_D$ , К	$T_{\text{melt}}$ , К
Pd-foil	4.37	-1.69	0.48	277	1825
Pd-nano	3.73	-1.43	0.35	257	1591

Определение термодинамических характеристик наночастиц палладия на основе анализа параметров ангармонического парного потенциала проведено методом рентгеновской спектроскопии поглощения путем анализа температурных EXAFS, включающего разложение колебаний атомов в ряд по кумулянтам ангармоничности (5).

На рис. 2 приведены модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS Pd  $K$ -края для палладиевых наночастиц при некоторых температурах в сопоставлении с МФТ металлического палладия. Хорошо видно значительное уменьшение амплитуды пика МФТ, соответствующего первой координационной сфере, для наночастиц палладия по сравнению с металлом, а также при повышении температуры съемки. Анализ МФТ с учетом кумулянтного разложения позволил определить параметры ангармоничного межатомного потенциала, которые были:  $a = 3.73 \text{ eV/Å}^2$ ,  $b = -1.43 \text{ eV/Å}^3$  и  $a = 4.37 \text{ eV/Å}^2$ ,  $b = -1.69 \text{ eV/Å}^3$  для наночастиц и палладиевой фольги соответственно (табл. 1).

Исходя из полученных значений кумулянтов  $\sigma^{(3)}$  и  $\sigma^{(4)}$  и параметров ангармоничности межатомного потенциала  $a$ ,  $b$  и рассчитаны такие термодинамические характеристики, как температура Дебая  $\Theta_D$  и температура плавления  $T_{\text{melt}}$  (табл. 2) для наночастиц и фольги палладия.

Как видно из данных табл. 2, температура плавления  $T_{\text{melt}}$  наночастиц палладия среднего размера  $d \approx 4 \text{ nm}$  значительно меньше (на 234 К), чем в металлическом палладии. Температура Дебая для наночастиц палладия также уменьшается. Полученные данные  $\Theta_D$  и  $D$  для палладиевой фольги получились в хорошем согласии с значениями  $\Theta_D = 275 \text{ К}$  и  $D = 0.49 \pm 0.05 \text{ eV}$ , полученными из анализа температурных EXAFS [17].

Модельные потенциалы Морзе для наночастиц (1) и металлической фольги (2) палладия, построенные на основе вычисленных параметров по формуле (11), приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3, для наночастиц палладия межатомный потенциал является более асимметричным и менее глубоким по сравнению с таковым для Pd-фольги.

Существует несколько методов оценки температуры плавления  $T_{\text{melt}}$  для наночастиц, основные из которых описаны в [23]. Один из методов основывается на полученном универсальном соотношении между размерами наночастиц и  $T_{\text{melt}}$  (14), основанном на капельно-жидкостной модели [24]

$$\frac{T_{\text{melt}}^{\text{nano}}}{T_{\text{melt}}^{\infty}} = 1 - \frac{4\pi(\frac{h}{2})^2\gamma_1}{E_{c,\infty}} \frac{h}{d} \approx 1 - 5.72 \frac{h}{d}, \quad (14)$$

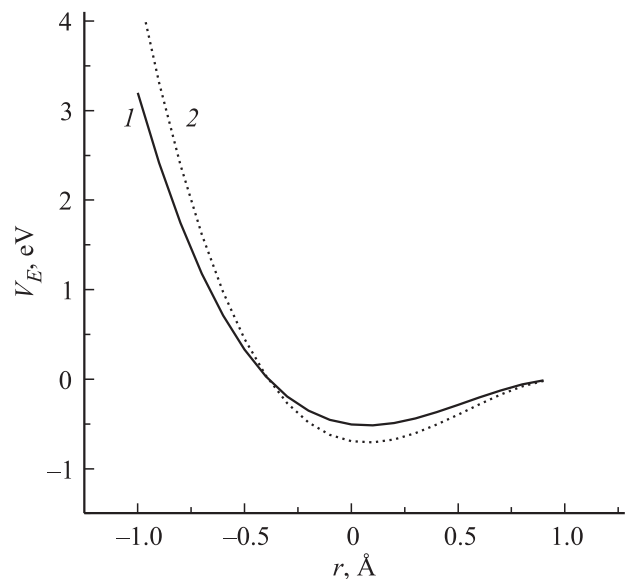
где  $d$  — диаметр наночастиц,  $h$  — атомный диаметр,  $E_{c,\infty}$  — энергия когезии,  $\gamma_1$  — коэффициент поверхностного натяжения.

При радиусе атома Pd  $h = 0.1 \text{ nm}$  [25] и  $d = 4 \text{ nm}$  получаем из (14) температуру плавления наночастиц  $T_{\text{melt}}^{\text{nano}} = 1564 \text{ К}$ , что очень близко к значению, найденному из наших EXAFS-данных (табл. 2).

Также можно оценить температуру плавления наночастиц, исходя из соотношения координационных чисел для наночастиц и металла (15) [26],

$$\frac{T_{\text{melt}}^{\text{nano}}}{T_{\text{melt}}^{\infty}} = \frac{N^{\text{nano}}}{N^{\infty}}. \quad (15)$$

Среднее координационное число наночастиц Pd, найденное для ближайшей КС, составило 10 (табл. 1), тогда из (15) получаем  $T_{\text{melt}}^{\text{nano}} = 1521 \text{ К}$ , что несколько меньше по сравнению с значением 1591 К (табл. 2) из EXAFS-данных с учетом ангармонизма колебаний атомов.



**Рис. 3.** Модельный потенциал Морзе для наночастиц (1) и металлической фольги (2) палладия.

## 4. Заключение

Таким образом, методом рентгеновской спектроскопии поглощения из анализа температурно-зависимых EXAFS Pd К-краев поглощения определены параметры ангармоничности межатомного потенциала в наночастицах палладия с размерами около 4 nm, нанесенных на поли(тетра)фторэтиленовые микрогранулы (0.2–0.5  $\mu\text{m}$ ). Рассчитанный ангармоничный межатомный потенциал оказался более асимметричным и менее глубоким по сравнению с таковым для Pd-фольги. На основе полученных параметров межатомного потенциала рассчитаны температура Дебая  $\Theta_D$  257 К и температура плавления  $T_{\text{melt}}$  1591 К, которые оказались значительно меньше, чем в металлическом палладии: 277 и 1825 К соответственно.

## Список литературы

- [1] A.I. Frenkel, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **48**, 585 (1993).
- [2] N.V. Hung, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **56**, 43 (1997).
- [3] G. Bunker. *Nucl. Instr. Meth.* **207**, 437 (1983).
- [4] J.M. Tranquada, R. Ingalls. *Phys. Rev. B* **28**, 3520 (1983).
- [5] J. Freund, R. Ingalls, E.D. Crozier. *Phys. Rev. B* **39**, 12 537 (1989).
- [6] D.E. Sayers, B. Bunker. *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. John Wiley & Sons, N.Y. (1988). P. 211.
- [7] J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, R.C. Albers. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991).
- [8] J.J. Rehr, R.C. Albers. *Phys. Rev. B* **41**, 8139 (1990).
- [9] N.V. Hung, N.B. Trung, N.B. Duc. *J. of Mater. Sci. Appl.* **1**, 51 (2015).
- [10] J. Haug, A. Chassé, R. Schneider, H. Kruth, M. Dubiel. *Phys. Rev. B* **77**, 184 115 (2008).
- [11] E.D. Crozier, A.J. Seary. *Can. J. Phys.* **58**, 1388 (1980).
- [12] E.A. Stern, P. Livinč, Z. Zhang. *Phys. Rev. B* **43**, 8850 (1991).
- [13] M.G. Newville. PhD thesis, Local thermodynamic measurements of dilute binary alloys using XAFS. University of Washington (1995).
- [14] L.A. Girifalco, V.G. Weizer. *Phys. Rev.* **114**, 687 (1959).
- [15] M. Okube, A. Yoshiasa. *J. Synchrotron Rad.* **8**, 937 (2001).
- [16] I.V. Pirog, T.I. Nedoseikina, A.T. Shuvaev, I.A. Zarubin. *J. Phys.: Cond. Matter.* **14**, 1825 (2002).
- [17] I.V. Pirog, T.I. Nedoseikina. *Physica B* **334**, 123 (2003).
- [18] T. Yokoyama, S. Kimoto, T. Ohta. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L851 (1989).
- [19] T. Yokoyama, T. Ohta. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2052 (1990).
- [20] T. Yokoyama, N. Kosugi, K. Asakura, Y. Iwasawa, H. Kuroda. *J. Phys. (Paris)* **47**, C8273 (1986).
- [21] S.P. Gubin, G.Yu. Yurkov, M.S. Korobov, Yu.A. Koksharov, A.V. Kozinkin, I.V. Pirog, S.V. Zubkov, V.V. Kitaev, D.A. Sarichev, V.M. Bouzник, A.K. Tsvetnikov. *Acta Mater.* **53**, 1407 (2005).
- [22] O.A. Belyakova, Y.V. Zubavichus, I.S. Neretin, A.S. Golub, Yu.N. Novikov, E.G. Mednikov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, Y.L. Slovokhotov. *J. Alloy Comp.* **382**, 46 (2004).
- [23] G. Guisbiers. *J. Nanosci. Lett.* **2:8**, 1 (2012).
- [24] S.C. Vanithakumari, K.K. Nanda. *Phys. Lett. A* **372**, 6930 (2008).
- [25] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [26] M. Attarian Shandiz, A. Safaei, S. Sanjabi, Z.H. Barber. *Solid State Commun.* **145**, 432 (2008).