

УДК 53.096

О.А. Алексеева<sup>1</sup>, А.А. Набережнов<sup>1, 2</sup>, Р. Поправский<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

<sup>3</sup> Институт физики Вроцлавского технологического университета

## ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы процессы плавления и кристаллизации легкоплавких металлов галлия и индия, введенных в пористые стекла со средним диаметром пор 2 и 7 нм. Определены соответствующие температуры  $T_{melt}$  и  $T_{cryst}$  и температурный гистерезис между этими процессами. Показано, что при уменьшении среднего диаметра пор величина гистерезиса увеличивается.

ПОРИСТОЕ СТЕКЛО, ПЛАВЛЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, НАНОЧАСТИЦА МЕТАЛЛА, ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС, ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ.

### Введение

Физические свойства наночастиц металлов существенно отличаются от соответствующих свойств макроскопических образцов, особенно, когда физические размеры наночастиц становятся сравнимыми с длинами атомных, магнитных и других характерных взаимодействий, а число атомов на поверхности наночастицы составляет заметную долю от общего количества атомов. Указанное соотношение приводит к изменению таких свойств вещества, как теплоемкость, кристаллическая и электронная структура, диффузионная подвижность, химическая активность и др. Показано (см., например, работы [1, 2]), что для наночастиц свинца и олова с характерным размером 10 – 15 нм, полученных при введении в пористые стекла, наблюдается изменение плотности фононных состояний в низко- и высокочастотных частях спектра колебательных состояний, а для наночастиц олова – (кроме того) подавление оптических колебаний в поверхностном и интерфейсном слоях. Для этих же нанокompозитных материалов (НКМ) обнаружено существование двух переходов в сверхпроводящее состояние и появление двух значений индукции критического магнитного поля, связанных с переходами в это состояние внутренних об-

ластей и поверхностных слоев наночастиц, а также резкое (в 40 – 90 раз) увеличение критических полей [3, 4], по сравнению с массивными металлами. Таким образом, было показано, что эти металлы в условиях ограниченной геометрии становятся сверхпроводниками второго рода.

В работах [5, 6] для наночастиц индия обнаружено существование кубической фазы, индуцированной размерным эффектом и не наблюдающейся ни в массивном металле, ни в наночастицах, приготовленных методом химического синтеза в пористых матрицах. Что касается наночастиц галлия, известного своим полиморфизмом, то в работах [7, 8] для них были обнаружены стабилизация в условиях ограниченной геометрии метастабильной дельта-фазы галлия, а также существование совершенно новых низкотемпературных кристаллических фаз для наночастиц (*I*-фаза для частиц размером 7 нм и *K*-фаза для 3,5 нм). В то же время эксперименты по изучению фазового перехода плавление – кристаллизация для данных металлов в пористом стекле, в том числе и методом дифференциальной сканирующей микроскопии, многочисленны. Опубликована работа [9], в которой проведены ультразвуковые исследования индия, внедренного в опал; авторами обнаружены снижение температуры

фазового перехода (ФП), а также наличие температурного гистерезиса между процессами плавление-кристаллизация.

### Экспериментальные методы и объекты исследования

В данной работе исследовались физические свойства галлия, внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор 7 нм, и индия, введенного в такие же матрицы со средними диаметрами пор 2 и 7 нм. Использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Пористые стекла получены в результате вытравливания химически нестойкой фазы (ХНФ), образующейся в результате термической обработки («закаливания») исходных щелочно-боросиликатных стекол. Эта процедура приводит к образованию двухкаркасной структуры, состоящей из кремнеземного, химически стойкого каркаса, а также из ХНФ, образующей трехмерную случайную систему сквозных каналов, заполненных самой ХНФ. Средний диаметр пор стекла был определен методом ртутной порометрии. Металлы вводились из расплава в тонкие пластины пористого стекла под давлением около 6 кбар. После охлаждения расплава образцы из него извлекались, и их поверхности тщательно очищались от остатков массивного материала.

Исследования теплового потока проводились на дифференциальном сканирующем калориметре производства компании Mettler Toledo в Институте физики Вроцлавского технологического университета (Вроцлав, Польша). Калориметр имеет две измерительные ячейки: одна предназначена для исследуемого образца, в другую (ячейку сравнения) помещается пустой тигель или термически стабильный материал, не имеющий фазовых переходов, с температурой плавления, намного превышающей интервал температур, в котором проводятся исследования. В процессе измерений фиксируется разность тепловых потоков между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения. Измерения проводились с использованием температурной программы линейного нагрева/охлаждения с заданной скоростью.

Скорость изменения температуры варьировалась от 2 до 10 К/мин.

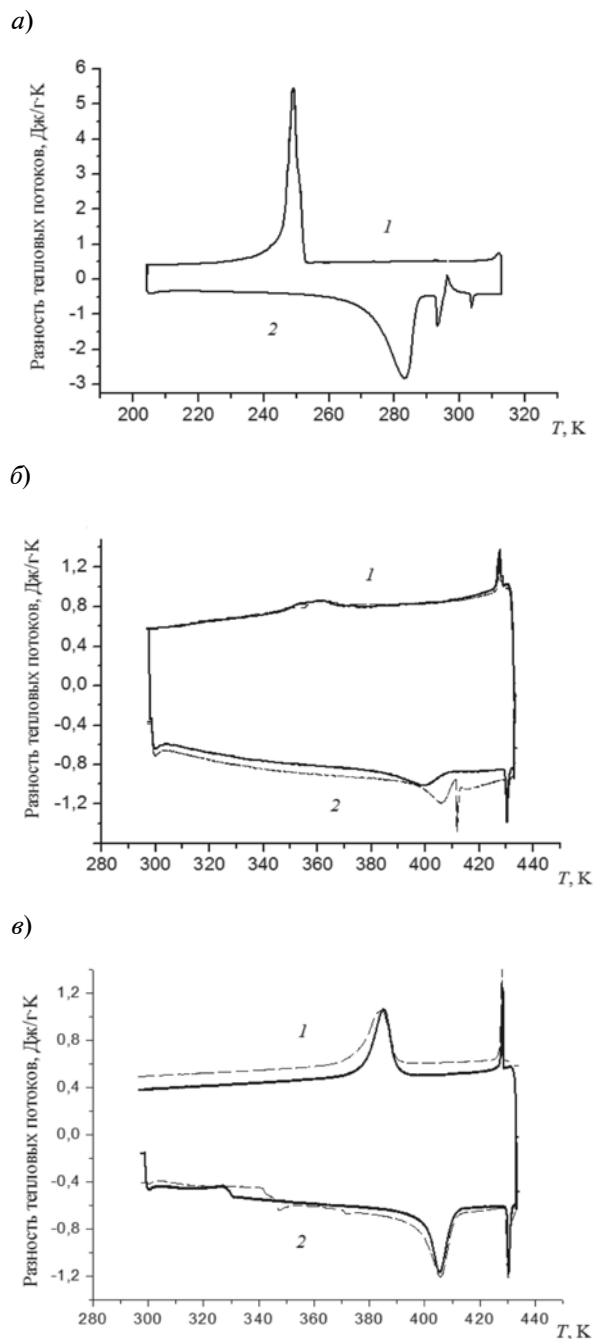


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии галлия (а) и индия (б, в), внедренных в пористые стекла со средним диаметром пор 7 нм (а, в) и 2 нм (б). Кривые 1, 2 относятся к процессам охлаждения и нагревания, соответственно. Пунктирные линии на рис. б, в – результаты I измерения, сплошные – II измерения

### Результаты и их обсуждение

Полученные кривые ДСК для галлия и индия в стекле со средним диаметром пор 7 и 2 нм приведены на рис. 1.

На всех зависимостях обнаружено присутствие пиков, соответствующих плавлению и кристаллизации массивных металлов ввиду присутствия микроскопических частиц этих металлов либо на поверхности, либо в трещинах пористых стекол. Эти пики играют положительную роль в наших измерениях, так как служат реперами и позволяют уточнять отсчеты по температурной шкале. Кроме того, во всех образцах наблюдаются один или несколько (например, для галлия) пиков при более низких температурах; пики соответствуют ФП нанокристаллических частиц в порах стекла.

Характерными особенностями данных пиков являются их большая ширина, по сравнению с таковыми для массивного аналога, и заметная асимметричность. Нами были определены значения температур ФП (см. таблицу), которым соответствуют максимумы пиков.

Как известно (см., например, работу [10]), разность  $\Delta T$  между температурами плавления макроскопического вещества и его частицы обратно пропорциональна ее радиусу  $r$ :

$$\Delta T_{\infty} \frac{T_m}{Lr} \left[ Y_{lv} \left[ \frac{P_s}{P_l} \right]^{2/3} - Y_{sv} \right],$$

где  $T_m$  – температура плавления массивного образца;  $L$  – удельная теплота плавления;  $P_l, P_s$  – плотности жидкой и кристаллической фаз;  $Y_{lv}, Y_{sv}$  – удельные поверхностные энергии на границах пар – жидкость и твердое тело – пар, соответственно.

Более точные модели рассматривают процесс плавления частицы как образование жидкого слоя на поверхности образца и постепенное утолщение этого слоя (модель «жидкой шубы»). Согласно критерию Линдемманна, плавление начинается, когда отношение амплитуды колебаний атомов решетки к среднему расстоянию между ними достигает определенной величины, примерно 10 – 15 %. Поверхностные атомы менее связаны, поэтому плавление начинается с поверхности.

Все вышеизложенное относится к плавлению свободной частицы; в случае же нанокompозита возможно также влияние взаимодействия поверхностных атомов частицы с атомами стенок матрицы.

Следует отметить, что средний размер наночастиц металла и средний диаметр пор стекла, определенный из данных ртутной порометрии, не совпадают. Это связано со

Таблица

Результаты измерений физических свойств наночастиц легкоплавких металлов, внедренных в стеклянные пористые матрицы (метод ДСК)

Образец		Номер измерения	Температура $T$ , К			Гистерезис $\Delta T$ , К
Металл	Размер пор, нм		плавления массива	плавления наночастиц	кристаллизации наночастиц	
Ga	7	I	302,7	284,90±0,30	248,2±0,9	35,1
				293,00±1,00		44,2
In	7	I	430,0	407,93±0,05	384,24±0,04	23,7
		II		405,21±0,01		386,3±0,1
	2	I	430,0	405,94±0,03	357,02±0,07	48,9
				411,96±0,05		54,9
	II		399,00±0,05		42,0	

Примечание. Приведены значения температурного гистерезиса  $\Delta T$  между процессами плавления и кристаллизации наночастиц, определенные из положения экстремумов на соответствующих кривых.

сложной дендритной формой наночастицы в каналах стекла, когда она формируется в нескольких соседних порах. Дифракционные исследования в работе [6] позволили оценить средние дифракционные размеры частиц свинца и индия в стекле со средним размером пор 7 нм; они оказались примерно вдвое большими, по сравнению со средним диаметром пор, а именно 11 – 15 нм.

На кривой нагревания галлия (см. кривую 2 на рис. 1, а) также обнаружены два пика, соответствующие плавлению наночастиц, но только один пик соответствует кристаллизации. Можно предположить, что данные пики относятся к плавлению фаз галлия различной кристаллической модификации, возможно, образующихся как последовательно, так и одновременно. Стоит отметить, что объемный галлий склонен к полиморфизму. При атмосферном давлении устойчива А-модификация галлия, имеющая температуру плавления 303 К. Остальные модификации неустойчивы и могут формироваться, например, при переохлаждении жидкого галлия или при повышенном давлении. Рентгеновские исследования галлия в пористом стекле [7, 8] выявили стабилизацию некоторых метастабильных (при нормальных условиях) фаз галлия в нанокompозите (например, дельта-фазы), а также существование нескольких низкотемпературных кристаллических фаз в наночастицах, которые не наблюдаются у массивного галлия ни при каких условиях. При этом кристаллизация наночастиц галлия в ту или иную модификацию зависит от размера пор стекла.

На кривой охлаждения галлия (кривая 1 на рис. 1, а) отсутствует пик, соответствующий кристаллизации массивного металла. Скорее всего, это связано с тем, что после цикла плавления происходит перераспределение галлия в образце; причем незначительное количество жидкого галлия, образовавшегося на поверхности при плавлении, уходит внутрь образца в поры благодаря хорошей смачиваемости.

На кривой нагревания индия в стекле с порами 2 нм (см. пунктирную кривую 2 на рис. 1, б) при увеличении температуры первый пик соответствует плавлению наноча-

стиц в объеме образца, при этом часть металла выходит в поверхностные слои и там кристаллизуется в порах несколько большего среднего диаметра. При дальнейшем нагреве происходит плавление этих частиц с несколько большим средним размером.

Поры большего диаметра возникают в поверхностных слоях в процессе травления исходных боросиликатных стекол, который начинается именно с поверхности и приводит к образованию сквозной системы каналов. Каналы ХНФ в поверхностных слоях вытравливаются несколько больше; при этом чем меньше диаметр каналов, получаемых в глубине матрицы, тем больше разность диаметров между каналами на поверхности и в глубине образца.

Выход металла из глубины образца в поверхностные поры может происходить за счет теплового расширения наноструктурированного металла. Как показывают исследования [11–13], вещества в наноструктурированном состоянии могут иметь более высокий коэффициент температурного расширения (КТР), по сравнению с массивными аналогами. Например, КТР изолированных частиц свинца размером 16 нм увеличивается до  $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , тогда как это значение для объемного материала составляет  $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [11]; КТР частиц серебра размером 3,2 нм, внедренных в стеклянную пористую матрицу, увеличивается на 70 %, по сравнению с массивным веществом [12], а для частиц размером 1,3 нм – в 6,5 раз [13].

При втором измерении (см. сплошную кривую 2 на рис. 1, б) на кривой нагрева, во-первых, наблюдается единственный пик плавления, во-вторых, он сдвинут в сторону меньших температур. Эти особенности можно объяснить тем, что после первого нагревания жидкий индий за счет капиллярного эффекта проникает в глубь образца, где размер пор в среднем меньше. Акустические исследования наночастиц индия, внедренного в искусственный опал, показали, что при уменьшении фактора заполнения пор при плавлении индия происходит перетекание металла в поры с меньшим размером, что объясняется частичным смачиванием стенок силикатной матрицы [9].

Следует отметить, что все вышеперечисленные особенности плавления не наблюдаются для индия в стекле со средним диаметром пор 7 нм (см. рис. 1, в). Можно предположить, что для стекол с большим размером пор существует меньший разброс среднего диаметра пор в поверхностных слоях и в глубине образца, поэтому эффект «перераспределения» индия незначителен и не наблюдается в данном эксперименте.

Для всех образцов наблюдается значительный температурный гистерезис (см. таблицу) между температурами плавления и кристаллизации наночастиц металлов. Гистерезис между плавлением и кристаллизацией массивной фазы гораздо меньше (примерно 2 К для индия в стеклах двух видов). Кроме того, величина гистерезиса для частиц индия в стекле с порами 2 нм (примерно 50 К) больше, чем для индия в стекле с порами 7 нм (примерно 20 К).

Температурный гистерезис между кристаллизацией и плавлением наблюдался во многих экспериментах с расплавами в пористых матрицах. Его интерпретация на настоящий момент противоречива. Часто его связывают с переохлаждением расплава в порах, однако этому объяснению противоречит факт воспроизводимости температур кристаллизации (затвердевания). Противоречие снимается, если принять во внимание возможность гетерогенной кристаллизации [14], которая, как известно, приводит к вос-

производимому замерзанию жидкостей при температурах ниже температур плавления. Центрами гетерогенной кристаллизации могут служить, например, неоднородности внутренней поверхности пористой матрицы или кристаллиты других модификаций, как в случае с галлием.

### Заключение

В данной работе было проведено исследование процессов плавления и кристаллизации наночастиц галлия и индия в пористых стеклах со средним диаметром пор 7 нм (для индия также в стекле с диаметром пор 2 нм) с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии.

Получены значения температур фазовых переходов плавление – кристаллизация для данных металлов в наноструктурированном состоянии, определены величины температурного гистерезиса  $\Delta T$ . Показано, что величина  $\Delta T$  для индия возрастает с уменьшением размера частиц.

Установлено, что существуют особенности процессов плавления-кристаллизации для галлия в стекле с порами 7 нм и индия в стекле с порами 2 нм, связанные, возможно, с перекристаллизацией металлов в поверхностных слоях пористого стекла.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и РФФИ (грант 12-02-00230), ОФИ\_м 13-02-12429.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паршин П.П., Землянов М.Г., Панова Г.Х. Особенности атомной динамики свинца, внедренного в нанометровые поры стекла // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. С. 1127–1134.
2. Паршин П.П., Землянов М.Г., Панова Г.Х. Атомная динамика нанометровых частиц олова, внедренного в пористое стекло // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. № 3. С. 502–514.
3. Панова Г.Х., Набережнов А.А., Фокин А.В. Поверхностная и объемная сверхпроводимость Pb, внедренного в нанометровые поры // ФТТ. 2008. Т. 50. № 2. С. 1317–1320.
4. Шиков А.А., Паршин П.П., Набережнов А.А., Кумзеров Ю.А. Теплоемкость наноструктурированного сверхпроводящего олова в магнитных полях // ФТТ. 2013. Т. 55. № 7. С. 1272–1276.
5. Balamurugan B., Kruis F., Shivaprasad S., Dmitrieva O., Zähres H. Size-induced stability and structural transition in monodispersed indium nanoparticles // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 86, P. 083102.
6. Набережнов А.А., Совестнов А.Е., Фокин А.В. Особенности кристаллической структуры индия и свинца в условиях ограниченной геометрии // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 5. С. 49–54.
7. Lee Min Kai, Tien C., Charnaya E.V., Hwo-Shuenn Sheu, Kumzerov Yu.A. Structural variations in nanosized confined gallium // Physics Letters. A. 2010. Vol. 374, pp. 1570-1573
8. Sorina I.G., Charnaya E.V., Smirnov L.A., Tien C. Structural features of gallium in microporous glass // Phys. of the Sol. St. 1998. Vol. 40, pp. 1407-1408.



9. **Borisov F., Gartvik A.V., Charnaya E.V., Kumzerov Yu.A.** The effect of melting and crystallization of indium within pores on properties of photonic crystals at different pore fillings // *Acoustical Physics*. 2009. Vol. 55, pp. 816-820.

10. **Buffat P., Borel J.-P.** Size effect on the melting temperature of gold particles // *Phys. Rev. A*. 1976. Vol. 13, pp. 2287-2298.

11. **Lee J.G., Mori H.** Solid solubility in isolated nanometer-sized alloy particles in the Sn-Pb system // *Eur. Phys. J. D*. 2005. Vol. 34, pp. 227-230.

12. **Dubiel M., Brunsch S., Truger L.** Tempera-

ture dependence of thermal expansion coefficient of silver nanoparticles and of bulk material determined by EXAFS // *J. Synchrotron Rad.* 2001. Vol. 8, pp. 539-541

13. **Yokoyama T., Kimoto S., Ohta T.** Temperature-dependent EXAFS study on supported silver and palladium clusters // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, Vol. 28. No. 5. pp. 851-853.

14. **Charnaya E.V., Tien C., Lin K.J.** X-ray studies of the melting and freezing phase transitions for gallium in a porous glass // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58. No. 17. P. 11089.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**АЛЕКСЕЕВА Ольга Александровна** – студентка Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
blackhole2010@yandex.ru

**НАБЕРЕЖНОВ Александр Алексеевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru

**ПОПРАВСКИЙ Ришард** – профессор Института физики Вроцлавского технологического университета.

50–370, Польша, г. Вроцлав, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27  
ryszard.poprawski@pwr.wroc.pl

#### *Alekseeva O.A., Naberezhnov A.A., Popravsky R.* PECULARITIES OF MELTING AND CRYSTALLIZATION OF LOW-MELTING METAL NANOPARTICLES.

The melting and crystallization processes of low-melting metals (gallium and indium) embedded into porous glasses with average pores diameters of 2 and 7 nm have been studied by differential scanning calorimetry. The applicable  $T_m$  and  $T_{cr}$  temperatures and a thermal hysteresis between these processes were determined. The hysteresis values were found to increase with reducing the average pore diameter.

POROUS GLASS, MELTING, CRYSTALLIZATION, METAL NANOPARTICLE, THERMAL HYSTERESIS, DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY.

#### REFERENCES

1. **Parshin P.P., Zemlyanov M.G., Panova G.Kh.** Osobennosti atomnoy dinamiki svintsya, vnedrennogo v nanometrovyye pory stekla. *ZhETF*, 2010, Vol. 138, pp. 1127-1134. (rus)

2. **Parshin P.P., Zemlyanov M.G., Panova G.Kh.** Atomnaya dinamika nanometrovykh chastits olova, vnedrennogo v poristoye steklo. *ZhETF*, 2012, Vol. 141, No.3, pp. 502-514. (rus)

3. **Panova G.Kh., Naberezhnov A.A., Fokin A.V.** Poverkhnostnaya i obyemnaya sverkhprovodimost Pb, vnedrennogo v nanometrovyye pory. *FTT*, 2008, Vol. 50, No. 2, pp. 1317-1320. (rus)

4. **Shikov A.A., Parshin P.P., Naberezhnov A.A., Kumzerov Yu.A.** Teployemkost nanostruk-

turovannogo sverkhprovodyashchego olova v magnitnykh polyakh. *FTT*, 2013, Vol. 55, No. 7, pp. 1272-1276. (rus)

5. **Balamurugan B., Kruis F., Shivaprasad S., Dmitrieva O., Záhres H.** Size-induced stability and structural transition in monodispersed indium nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2005, Vol. 86, P. 083102. (rus)

6. **Naberezhnov A.A., Sovestnov A.Ye., Fokin A.V.** Osobennosti kristallicheskoy struktury indiya i svintsya v usloviyakh ogranichennoy geometrii. *ZhTF*, 2011, Vol. 81, No. 5, pp. 49-54. (rus)

7. **Lee Min Kai, Tien C., Charnaya E.V., Hwo-Shuenn Sheu, Kumzerov Yu.A.** Structural variations

in nanosized confined gallium. *Physics Letters. A*, 2010, Vol. 374, pp. 1570-1573.

8. Sorina I.G., Charnaya E.V., Smirnov L.A., Tien C. Structural features of gallium in microporous glass. *Phys. of the Sol. St.*, 1998, Vol. 40, pp. 1407-1408.

9. Borisov F., Gartvik A.V., Charnaya E.V., Kumzerov Yu.A. The effect of melting and crystallization of indium within pores on properties of photonic crystals at different pore fillings. *Acoustical Physics*, 2009, Vol. 55, pp. 816-820.

10. Buffat P., Borel J.P. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, 1976, Vol. 13, pp. 2287-2298.

11. Lee J.G., Mori H. Solid solubility in isolated

nanometer-sized alloy particles in the Sn-Pb system. *Eur. Phys. J. D*, 2005, Vol. 34, pp. 227-230.

12. Dubiel M., Brunsch S., Truger L. Temperature dependence of thermal expansion coefficient of silver nanoparticles and of bulk material determined by EXAFS. *J. Synchrotron Rad.*, 2001, Vol. 8, pp. 539-541.

13. Yokoyama T., Kimoto S., Ohta T. Temperature-dependent EXAFS study on supported silver and palladium clusters. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, Vol. 28, No. 5, pp. 851-853.

14. Charnaya E.V., Tien C., Lin K.J. X-ray studies of the melting and freezing phase transitions for gallium in a porous glass. *Phys. Rev. B*, 1998, Vol. 58, No. 17, P. 11089.

#### THE AUTHORS

**ALEKSEEVA Olga A.**

*St. Petersburg State Polytechnical University*  
29, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia  
blackhole2010@yandex.ru

**NABEREZHNOV Alexander A.**

*Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia  
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

**POPRAWSKY Ryszard.**

*Institute of Physics, Technical University of Wrocław*  
27, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego, Wrocław, 50-370, Poland  
ryszard.poprawski@pwr.wroc.pl