

НАНОФАЗЫ И НАНОПРОЦЕССЫ NANOPHASES AND NANOPROCESSES

RMS DPI 2007-1-164-0 СТРУКТУРА ТОНКИХ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ФОСФИДОВ КАДМИЯ STRUCTURE OF CADMIUM PHOSPHIDE THIN AMORPHOUS FILMS

Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лесовой М.В.
Aleynikova K.B., Zinchenko E.N., Lesovoy M.V.

Voronezh State University, Voronezh, Russia, zinchenko@phys.vsu.ru

Laser atomizing of CdP₂, Cd₃P₂, CdP₄ and Cd₇P₁₀ monocrystals is used to produce cadmium phosphide thin amorphous films. The electron diffraction method is used to study these films atomic structure. Experimental atomic radial distribution functions with order range up to 1 nm were expounded using fragmentary model [2]. Fragments of volatile CdP₄ and Cd₇P₁₀ compounds exist in films independently on the initial phase composition.

Фосфиды кадмия образуют множество соединений разного химического состава: Cd₃P₂, CdP₂, CdP₄, Cd₇P₁₀ и Cd₆P₇. Многие из них обладают уникальными физическими свойствами, такими как фотоупругость, вращение плоскости поляризации света. На основе Cd₃P₂ запатентован лазер с длиной волны, лежащей в области прозрачности атмосферы. Широкое использование этих материалов тормозится технологическими трудностями их получения, как в объемном, так и в нанодисперсном состоянии.

Нанодисперсные дифракционноаморфные тонкие пленки соединений Cd₃P₂, CdP₂, CdP₄ и Cd₇P₁₀ получали испарением монокристаллов импульсным лазером (длина волны 1.06 мкм, длительность импульса 0.8 мс, плотность мощности излучения 2·10⁵ Вт/см²). Осаждали пленки на свежие сколы NaCl, отделяли от подложки в дистиллированной воде. Кривые интенсивности рассеяния быстрых электронов $I(s)$, где $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, получали в электронографе ЭМР – 100А “на просвет” при ускоряющем напряжении 50 кВ в режиме непрерывной записи. Калибровали прибор по золоту. Учет фона, рассеяния свободными атомами и определение нормирующего множителя проводили по методике, предложенной в [1]. Интерпретировали полученные результаты с помощью фрагментарной модели [2].

Сравнение экспериментальных функций радиального распределения атомов (ФРПА) с модельными показало, что ни одна из полученных пленок не соответствовала полностью исходной распыляемой фазе. Это означает, что, несмотря на кратковременность

лучевого воздействия, соединения, испаряясь, успевают разложиться. Анализ показал, что в пленках, полученных испарением CdP₄, находятся нанодисперсные частицы CdP₄ и Cd₃P₂. Основу пленок, полученных испарением монокристаллического дифосфида кадмия, составляют наноразмерные частицы CdP₄ и Cd₇P₁₀, возможно, с небольшой примесью Cd₃P₂. В достаточно большом количестве наночастицы CdP₄ находятся в пленке, полученной распылением Cd₇P₁₀, наряду со структурными фрагментами исходной фазы. Труднее всего оказалось интерпретировать экспериментальные ФРПА пленок, полученных испарением монокристаллов Cd₃P₂. Это соединение, образованное по правилу нормальной валентности, имеет значительную долю ионности связи, что приводило к перераспределению рассеивающих способностей атомов кадмия и фосфора. Однако и в этих пленках не исключено присутствие структурных фрагментов соединения Cd₇P₁₀.

Таким образом, можно отметить, что в пленках, полученных взрывным лазерным испарением фосфидов кадмия, всегда присутствуют фрагменты структур легколетучих и легко конденсирующихся соединений CdP₄ и Cd₇P₁₀. Они образуются из газовой фазы и их практически невозможно получить из расплава.

[1] И.В. Набитович, Я.И. Стецив, Я.И. Волощук. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов // Кристаллография, Т. 12, № 4, 1967, стр. 584-590.

[2] К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко, Н.И. Лихач. Дифракционные методы анализа нанодисперсных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, Т. 71, № 4, 2005, стр. 27-31.

RMS DPI 2007-1-165-0 ДВУХФАЗНАЯ МОДЕЛЬ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СТЕКЛООБРАЗНОГО As₂S₃ TWO-PHASE MODEL OF ATOMIC STRUCTURE OF VITREOUS As₂S₃

Алейникова К.Б., Лихач Н.И., Зинченко Е.Н.
Aleynikova K.B., Likhach N.I., Zinchenko E.N.

Voronezh State University, Voronezh, Russia, zinchenko@phys.vsu.ru

Experimental atomic radial distribution function (ARDF) containing 11 quite resolved co-ordinate spheres was obtained after taking into account all the peculiarities of the intensity curve of X-ray scattering on the vitreous As₂S₃. Experimental data were expounded with a help of fragmentary model. The comparison of orpiment model ARDF based on the crystal structure data with experimental one allowed to find As-S spiral chains in vitreous As₂S₃ inherent to orpiment structure. Molecular clusters of As₄S₅ are also founded in the glass structure.

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей стеклообразным As_2S_3 $I(s)$, где $s = 4psin\theta/\lambda$, были получены на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α - и MoK_α -излучении (LiF и графитовый монохроматор на вторичном пучке соответственно) в интервале по $\cos\theta$ от 0.7 до $13.5 E^{-1}$. Съемку проводили в режиме пошаговой регистрации интенсивности (шаг 0.2° по 2θ , время накопления импульсов 15 сек) по три раза на каждом излучении. Обработку кривых интенсивности проводили по методике, предложенной в [1]. Нормированные интерференционные функции “сшивали” в точке $s = 7.5 c^{-1}$. Расчет экспериментальной функции радиального распределения атомов (ФРРА) проводили в K -приближении [2]. Экспериментальная ФРРА имела 11 хорошо выраженных координационных сфер в области упорядочения до 1 нм. Интерпретировали экспериментальную ФРРА с помощью фрагментарной модели [3].

Модельная ФРРА, построенная по структурным данным аурипигмента, хорошо коррелировала с экспериментом, но имела заметные отличия в области 4.5–6 E. Два больших максимума модели при 5.4 и 5.8 E на экспериментальной ФРРА, сохранив форму, сместились в сторону меньших r , заняв положение при ~5.2 и 5.45 E. Исчезновение на экспериментальной ФРРА максимума модели при 5.8 E легко объяснить, зная особенности слоистой структуры аурипигмента. Этот максимум образован только межслоевыми межатомными расстояниями, которые либо разрушаются при стекловании, либо деформируются. Удлинившиеся межслоевые межатомные расстояния ~4.8 E могли внести существенный вклад в формирование максимума экспериментальной ФРРА при ~5.2 E, отсутствующего на модельной. Разделив вклады внутрислоевых и межслоевых межатомных расстояний в модельную ФРРА аурипигмента, убедились, что большинство максимумов эксперимента хорошо соответствуют по положению максимумам внутрислоевых межатомных расстояний, т. е. в стеклообразном As_2S_3 сохраняются слои, характерные для структуры аурипигмента, а также спиральные цепи As–S до трех, а возможно и более витков.

Предположив, что дополнительные максимумы экспериментальной ФРРА образованы включениями фрагментов другой фазы и рассчитав модельные ФРРА для всех известных соединений системы As–S, получили, что лучше всего все особенности экспериментальной ФРРА можно объяснить включением молекулярных кластеров As_2S_5 между слоями со структурой аурипигмента.

[1] И.В. Набитович, Я.И. Стецов, Я.И. Волощук. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния

электронов // Кристаллография, Т. 12, № 4, 1967, стр. 584-590.

[2] Б.К. Вайнштейн. К теории метода радиального распределения // Кристаллография, Т. 2, № 1, 1957, стр. 29-35.

[3] К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко, Н.И. Лихач. Дифракционные методы анализа нанодispersных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, Т. 71, № 4, 2005, стр. 27-31.

RMS DPI 2007-1-166-0

НАНО- И СУБМИКРОННЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В АЛМАЗАХ NANO- AND SUBMICRON INCLUSIONS IN NATURAL DIAMONDS

В.П.Афанасьев, А.М.Агашев

V.P.Afanasyev, A.M.Agashev

*Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia,
morpho@list.ru*

Magnetic properties measurement and application of RFA SR and LAM ICP MS methods revealed the presence of wide spectrum of chemical elements in natural diamonds. The concentration of the elements is significantly variable from less than 0,1ppm up to 100 and even more. Those elements are resided in the nano- and submicron size inclusions in diamonds, which are not visible in the optical magnification resolution.

Алмаз считается очень чистым минералом в отношении примесей; основной структурной примесью является азот [1]. Однако проведенные нами исследования магнитных свойств природных алмазов разного качества показали наличие в них ферромагнитных примесей [2]. Исследования магнитных свойств алмазов были продолжены нами совместно с В.Н. Икорским (Томографический центр СО РАН). Получены следующие основные результаты.

В общем случае магнитная восприимчивость алмаза при наличии в нем парамагнитной и ферромагнитной примесей есть сумма нескольких слагаемых:

$$\chi = \chi_d + \chi_{VF} + \chi_p(T) + \chi_f(H, T),$$

где первые два, диамагнитный и ван-Флековский, в сумме отрицательны, не зависят от температуры и определяют магнитную восприимчивость чистого алмаза. Третий, зависящий от температуры, связан с наличием моноядерных парамагнитных примесей, четвертый – ферромагнитный член – относится к примеси ферромагнитных частиц (агрегатов) размером более 10 нм.

Из измерений магнитной восприимчивости образцов ювелирного качества получено значение диамагнитной восприимчивости (точнее суммы диамагнитной и ван-Флековской), равное $-0.44610^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$; это