

АТОМНАЯ ДИНАМИКА НАНОМЕТРОВЫХ ЧАСТИЦ ОЛОВА, ВНЕДРЕННОГО В ПОРИСТОЕ СТЕКЛО

П. П. Паршин^{a*}, М. Г. Землянов^a, Г. Х. Панова^a, А. А. Шиков^{a,d}, Ю. А. Кумзеров^b,
А. А. Набережных^b, И. Сергеев^c, В. Кричтон^{c**}, А. И. Чумаков^{a,c}, Р. Рюффер^{c**}

^a *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

^b *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

^c *European Synchrotron Radiation Facility, BP220
38043, Grenoble, France*

^d *Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 10 июня 2011 г.

Методом неупругого ядерного поглощения синхротронного излучения на образце с природной смесью изотопов измерены спектр тепловых колебаний атомов олова, внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор 7 нм и для сравнения спектр колебаний атомов олова в массивном образце, обогащенном изотопом Sn¹¹⁹. Обнаружены различия спектров, связанные как с размерным эффектом, так и с особенностями строения нанокompозита стекло–олово. Особенности динамики атомов олова, внедренного в нанометровые поры стекла, обсуждаются с привлечением качественной модели строения нанокompозита.

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллический материал можно представить в виде хаотически ориентированных кристаллических зерен, размер которых меньше 100 нм [1]. Уникальные свойства таких материалов и их отличие от свойств массивных аналогов являются причиной неослабевающего интереса к исследованиям, направленным на изучение нанокристаллических металлов и сплавов. Различают два типа наноструктурированных металлических материалов. Это, во-первых, ультрадисперсные порошки (возможно, спеченные) металлов, а также мелкокристаллические сплавы или интерметаллические соединения, в которых нанометровые зерна с размером 1–100 нм разделены межзеренными границами из атомов того же материала, что и нанозерно. Во-вторых, это нанокompозиты, в которых наночастицы находятся в виде выделений изолированных

фаз в матрице другого материала (например, пересыщенные твердые растворы), либо синтезированы в нанометровых порах специальных диэлектрических матриц-носителей [1, 2].

Для получения таких нанокompозитов широко используется пористое стекло типа викорTM с нерегулярной системой связанных пор [3], средний диаметр которых, в зависимости от условий приготовления, может составлять 5–100 нм. Поры в стекле соединяются перешейками и образуют многосвязную случайную систему извилистых каналов, пронизывающих всю толщу стекла, поэтому, когда говорят о размере пор, имеют в виду их средний диаметр, а длина поры не определена.

Нанометровые частицы металла, размещенные внутри этих пор, находятся в условиях так называемой ограниченной геометрии, когда их размеры ограничены стенками пор из материала матрицы, а поверхность не является свободной. Известно, что термодинамические и кинетические свойства таких наноструктурированных материалов заметно отли-

*E-mail: zeml@isssph.kiae.ru

**W. Crichton, R. Rüffer

чаются от свойств массивных образцов [4–6]. Более того, в этом случае, в отличие от ультрадисперсных порошков [7], за счет взаимодействия со стенками пор диэлектрической матрицы может происходить дополнительное изменение свойств металла, внедренного в нанометровые поры [8].

Прогресс на пути понимания физических причин модификации свойств наночастиц металлов в условиях ограниченной геометрии в значительной степени зависит от наличия экспериментальных данных о спектрах тепловых колебаний атомов в нанокompозитах. Детальная информация об этих спектрах и их сравнение с соответствующими данными для массивных образцов необходимы как основа для адекватного описания межатомного силового взаимодействия, термодинамических и кинетических свойств наноструктурированных металлов.

В силу специфики условий синтеза нанокompозитов на основе пористого стекла наиболее подходящими объектами для такого рода исследований являются металлы с низкой температурой плавления, например, свинец или олово. Свинец во всем диапазоне температур ниже точки плавления ($T_m = 600.66$ К) имеет гранцентрированную кубическую решетку с одним атомом в элементарной ячейке.

Олово полиморфно, и стабильная при комнатной температуре модификация β -Sn — белое олово — имеет сильно анизотропную объемноцентрированную тетрагональную решетку с двумя атомами в элементарной ячейке. Следует отметить, что в случае олова, в отличие от свинца, в спектре тепловых колебаний кроме трех акустических ветвей присутствуют еще и три оптические ветви колебаний. Фононный спектр и дисперсия фононов для белого олова исследовались как экспериментально [9–13], так и теоретически [14]. Было показано, что из-за высокой анизотропии кристаллической структуры и сильного электрон-фононного взаимодействия адекватное теоретическое описание атомной динамики белого олова возможно только с учетом взаимодействия до шестой координационной сферы включительно.

В работе [15] впервые методом неупругого рассеяния нейтронов был экспериментально измерен спектр тепловых колебаний атомов свинца в условиях «ограниченной геометрии» — в матрице из пористого стекла со средним диаметром пор 7 нм. Было установлено, что для наночастиц свинца, внедренного в пористое стекло, характерно увеличение спектральной плотности фононных состояний как со стороны низких энергий (из-за ослабления силовых связей в поверхностном слое наночастицы), так и со стороны высоких энергий (из-за взаимодействия ато-

мов свинца с жесткими молекулами SiO_2 на стенках поры).

Целью данной работы является исследование особенностей атомной динамики наночастиц олова, внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор 7 нм. В связи с этим были экспериментально измерены спектры тепловых колебаний олова в нанокompозите и для сравнения в образце массивного олова.

Для экспериментального определения спектра тепловых колебаний атомов свинца (фононного спектра) при исследовании нанокompозита свинец-стекло [15] был использован метод неупругого рассеяния холодных нейтронов. Спектр тепловых колебаний атомов свинца в наночастицах восстанавливался как разность спектров, полученных для стекла с порами, заполненными свинцом, и для стекла с пустыми порами.

В случае олова, имеющего мессбауэровский изотоп ^{119}Sn , открывается другая, более привлекательная, возможность измерения спектра тепловых атомных колебаний. Эта возможность связана с применением относительно недавно развитого метода резонансного ядерного неупругого рассеяния (ЯНР) рентгеновского излучения [16–23]. Экспериментальная реализация этого метода, требующего высокоинтенсивного пучка рентгеновских фотонов, стала возможной только после появления мощных источников синхротронного излучения.

Ядерное неупругое рассеяние основано на резонансном поглощении рентгеновского излучения низкоэнергетическими ядерными уровнями. Экстремально малая энергетическая ширина ядерного резонанса позволяет использовать его как встроенный анализатор энергии. Ядра с мессбауэровским изотопом могут возбуждаться рентгеновским фотоном, энергия которого отличается от точной энергии ядерного резонанса на некоторую величину $\pm\Delta E$, только если одновременно в кристалле рождается или поглощается фонон с энергией равной ΔE . Таким образом, при сканировании энергии падающего излучения вблизи энергии ядерного резонанса обеспечивается измерение парциальной плотности колебательных состояний для атомов, содержащих ядра с выбранным ядерным уровнем.

Для измерения фононного спектра олова можно, например, использовать ядерный уровень изотопа ^{119}Sn , энергия возбуждения которого составляет 23.879 кэВ. При этом измеряется парциальный спектр тепловых колебаний именно атомов олова независимо от того, в каком окружении они находятся.

Ядерные уровни имеют намного меньшую энергетическую ширину по сравнению с электронными уровнями атомов, поскольку она определяется большим временем жизни возбужденных состояний ядер. Энергетическая ширина ядерного резонанса для ^{119}Sn составляет 25 нэВ, что соответствует естественному времени жизни 26 нс. Столь малая энергетическая ширина делает ядерные уровни идеальными энергетическими анализаторами: наблюдение события упругого поглощения подразумевает, что энергия падающего фотона рентгеновского излучения совпадает с энергией ядерного уровня с точностью до 1 нэВ. Точно так же событие неупругого поглощения подразумевает, что энергия фотона рентгеновского излучения равна энергии ядерного резонанса плюс (либо минус) энергии возбужденного (поглощенного) колебательного состояния. Как и в случае других методов неупругого рассеяния, спектры, измеренные с рождением и поглощением фонона, соотносятся друг с другом в соответствии с обычным правилом детального равновесия, а именно: при энергии E отношение вероятностей рассеяния с испусканием и поглощением фонона равно $\exp(|E|/kT)$.

Таким образом, ЯНР не требует энергетического анализа рассеянного излучения: энергия, переданная атомным колебаниям или взятая от них, равна разности между энергией падающего излучения и энергией ядерного резонанса.

Практически энергетическое разрешение такого эксперимента определяется энергетической шириной полосы падающего на образец рентгеновского излучения (порядка 1 мэВ). Следует отметить, что из-за высокой энергии возбуждающих квантов в спектрах ЯНР наблюдается заметный вклад многофононных процессов, когда при рассеянии происходит рождение или поглощение более чем одного фонона. В ряде случаев этот вклад может заметно превышать однофононное рассеяние [24]. При понижении температуры образца вклад многофононных процессов существенно уменьшается [13].

Экспериментально измеренные спектры прямо пропорциональны непосредственно плотности вероятности резонансного ядерного поглощения $W(E)$ как функции энергии падающего рентгеновского излучения E . В этом случае не требуются какие-либо дополнительные коррекции, применяемые, например, при неупругом рассеянии нейтронов. Это определяется физикой резонансного ядерного поглощения: в отличие от рассеяния поглощение происходит для всех возможных величин передачи импульса. Таким образом, спектры поглощения идеально про-

интегрированы по волновому вектору колебательных возбуждений в силу природы самого физического процесса. Поскольку поглощение не может произойти более одного раза, экспериментальные данные свободны от вклада многократного взаимодействия. Поскольку резонансный изотоп находится внутри изучаемого образца, данные не требуют коррекции на фон пустой кассеты и окружения образца. Энергия падающего излучения на порядки величины больше, чем энергия атомных колебаний, следовательно, инструментальная функция одинакова для любой области энергии измеренных спектров. По той же самой причине диапазон энергии измеряемых спектров не ограничен кинетическими ограничениями. Это упрощает нормировку данных и позволяет, кроме того, определять плотность колебательных состояний от той части спектра, которая связана с рождением фононов и, следовательно, имеет более высокую статистическую точность. Поскольку данные набираются между импульсами излучения синхротрона, они свободны от любого фона за исключением космического излучения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения нанокompозита химически чистое олово из расплава под давлением 10 кбар вводилось в пористое стекло со средним диаметром пор 7 нм. При понижении температуры происходила кристаллизация олова в порах.

Образец нанокompозита представлял собой пористый аморфный кварц SiO_2 , в котором система взаимосвязанных пор занимает примерно 25 % объема, и около 95 % этих пор заполнено оловом.

Поры в стекле расположены хаотически, следовательно, модель полного порошкового усреднения для наноструктурированного олова достаточно справедлива. Методом рентгеновской дифракции с использованием K_α -излучения меди установлено, что содержание посторонних фаз (кроме кристаллического β -Sn и аморфного стекла) не превышало 3 % (предел чувствительности использованного метода). Полученные при $T = 300$ К параметры тетрагональной решетки ($a = 5.834 \pm 0.003$ Å, $c = 3.182 \pm 0.002$ Å) хорошо согласуются с литературными данными [25] для массивного белого олова.

Средний размер наночастиц олова был получен из дифракционного спектра, измеренного на станции ID09 Европейского источника синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Использо-

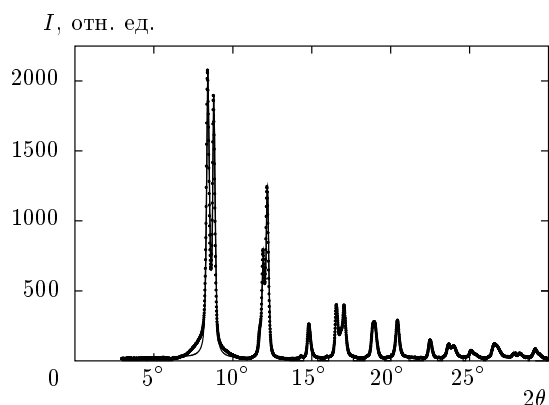


Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции на олове, наноструктурированном в порах стекла. Тонкая линия — подгонка функциями псевдо-Войта

лось излучение с энергией 29.9 кэВ ($\lambda = 0.41458 \text{ \AA}$), глубина проникновения которого в нанокompозит на порядок величины больше, чем в случае K_{α} -излучения меди ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Измерения проводились при комнатной температуре, а средний по объему образца размер наночастиц олова ($\langle L \rangle_{vol}$) определялся по формуле Шеррера [26] из анализа ширины дифракционных максимумов (1). Следует отметить, что очень высокое инструментальное разрешение практически не дает вклада в экспериментальные ширины упругих пиков, т.е. все наблюдаемое уширение вызвано именно размерным эффектом,

$$\langle L \rangle_{vol} = 0.9\lambda / \beta \cos \theta, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения, θ — угол дифракции, а β — полная ширина дифракционного максимума на половине высоты.

Дифракционная картина была измерена в диапазоне углов рассеяния 2θ составляющих 3° – 30° . После вычитания фона от аморфного стекла полученные в эксперименте дифракционные линии (рис. 1) аппроксимировались функциями псевдо-Войта. В условиях данного эксперимента вклад инструментального разрешения в наблюдаемую ширину линий был пренебрежимо мал.

При анализе зависимости ширины пика от угла рассеяния вклады в ширину линий, связанные с размером частиц и с внутренними напряжениями в наночастице, разделялись по методу Холла–Вильямсона [26], т.е. с помощью их различной угловой зависимости. После данной коррекции для каждой дифракционной линии по формуле (1) вычислялась соответствующая величина $\langle L \rangle_{vol}$ (рис. 2). В результа-

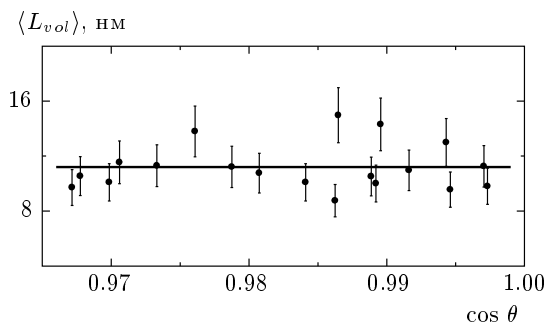


Рис. 2. Средний по объему образца размер наночастиц олова, вычисленный по различным дифракционным линиям

те установлено, что в исследованном образце средний по объему образца размер наночастиц олова, усредненный по всем измеренным дифракционным максимумам, составляет $\langle L \rangle = 11.2 \pm 1.7 \text{ нм}$.

Поскольку полученный из дифракционного эксперимента размер наночастиц является усредненным по всем трем пространственным измерениям, можно считать, что в случае наночастиц олова, внедренного в пористое стекло, эффективная область когерентности, а следовательно, и эффективная форма частиц представляют собой сферу с диаметром $\langle L \rangle_{vol}$. Важно отметить, что различие среднего размера наночастиц металла и среднего диаметра пор в исходном стекле (7 нм) является типичным для такого рода экспериментов [8] и связано с тем, что размер наночастиц усреднен по трем пространственным измерениям, а диаметр пор — только по двум.

Эксперимент по неупругому ядерному рассеянию был выполнен на ядерной резонансной станции ID22N [27] Европейского Центра Синхротронного Излучения (ESRF). Накопительное кольцо работало в 16-банчевом режиме при максимальном токе $I_{SR} \approx 90 \text{ мА}$. В данном режиме время между вспышками синхротронного излучения составляет 176 нс, что позволяет легко отделить задержанное во времени излучение возбужденных ядер олова от практически мгновенного электронного рассеяния.

Экспериментальная установка для спектроскопии ЯНР состоит из первичного монохроматора, воспринимающего высокую тепловую нагрузку и поэтому охлаждаемого жидким азотом. Этот монохроматор из белого спектра вырезает полосу со средней энергией 23.879 кэВ и шириной 5 эВ и дает поток порядка 10^{12} фотонов/с при $I_{SR} = 90 \text{ мА}$. Далее име-

ется монохроматор высокого разрешения (МВР) с энергетическим разрешением 1 мэВ и потоком на выходе порядка 10^9 фотонов/с [28]. Высокое разрешение достигается с помощью брэгговской дифракции в геометрии близкой к обратному рассеянию на кристалле сапфира [29], помещенном в криостат с прецизионным (1 мК) поддержанием и контролем температуры [30]. Энергия отраженного излучения в этих условиях определяется межплоскостным расстоянием для выбранного отражения монокристалла сапфира. В данном монохроматоре изменение межплоскостного расстояния в малых пределах осуществляется за счет изменения температуры кристалла. В нашем случае энергия фотонов 23.879 кэВ соответствует отражению (4 4 45) кристалла сапфира, охлажденного до $T = 193$ К. Изменение энергии монохроматического пучка фотонов в пределах 100 мэВ проводится путем изменения температуры кристалла сапфира. Коэффициент перехода от температурной шкалы к энергетической (84 мэВ/К) получен из данных о температурных коэффициентах расширения для сапфира [31].

Образец монтировался на холодный штوك гелиевого рефрижератора замкнутого цикла и облучался пучком монохроматического рентгеновского излучения.

Задержанные фотоны, которые возникали при переходе возбужденного ядра в основное состояние через 5–150 нс после возбуждающего импульса синхротронного излучения, регистрировались детектором на основе лавинного фотодиода (ЛФД) [32]. С целью обеспечения перекрытия максимального телесного угла и, соответственно, повышения интенсивности регистрируемого излучения детектор устанавливался как можно ближе к образцу снаружи рефрижератора. Инструментальная функция МВР измерялась в том же эксперименте с помощью второго ЛФД, установленного на пучке фотонов, прошедших через образец, и регистрирующего когерентное ядерное рассеяние вперед. Дополнительную информацию об экспериментальной установке, методике измерений и особенностях обработки результатов можно узнать в работах [21–23].

Вероятность упругого резонансного ядерного поглощения без возбуждения или поглощения фононов при данной температуре T зависит от конкретного вида спектрального распределения тепловых колебаний атомов олова $g(E)$ и определяется фактором Лэмба–Мессбауэра

$$f_{LM} = \exp(-\langle u^2 \rangle k^2),$$

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\infty \frac{g(E)}{E} \frac{1 + \exp(-E/k_B T)}{1 - \exp(-E/k_B T)} dE, \quad (2)$$

где $\langle u^2 \rangle$ — средний квадрат амплитуды тепловых колебаний резонансного ядра при температуре T , k — волновой вектор резонансного фотона, M — масса резонансного ядра, а k_B — постоянная Больцмана. Если $f_{LM} \sim 1$, то вероятность неупругих процессов ($1 - f_{LM}$) мала и среди них превалирует однофононное рассеяние, если же $f_{LM} \ll 1$, то в неупругом рассеянии возникает вклад многофононных процессов высокой кратности [23].

При комнатной температуре фактор Лэмба–Мессбауэра для олова экстремально мал ($f_{LM} \sim 0.04$) и в спектре ЯНР наблюдается высокий вклад процессов многофононного рассеяния, а выделение однофононного рассеяния практически невозможно [12]. В связи с этим все измерения проводились при температурах $T < 100$ К, когда $f_{LM} > 0.4$ [13].

В случае массивного образца использовалась фольга толщиной 100 мкм из олова, содержащего 90 % изотопа ^{119}Sn . Спектр ЯНР получен при $T = 32.7(2)$ К. Образец нанокompозита стекло–олово размером $3 \times 5 \times 1$ мм³ содержал олово с природной смесью изотопов, в которой доля изотопа ^{119}Sn составляет 8.58 %. В этом случае спектр ЯНР измерен при $T = 32.2(2)$ К. Температура образца определялась согласно правилу детального равновесия из отношений левой и правой частей спектров в диапазоне 2–10 мэВ.

В соответствии с правилами Липкина [33] экспериментально измеренные спектры $W(E)$ были нормированы так, чтобы их первый момент по энергии был равен энергии отдачи $E_R = \hbar^2 k^2 / 2M = 2.572$ мэВ свободного ядра ^{119}Sn ,

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(E) E dE = E_R. \quad (3)$$

Спектры ЯНР после проведенной нормировки (рис. 3) дают вероятность ядерного поглощения как функцию энергии падающего рентгеновского излучения. Положение нуля на энергетической шкале на рис. 3 соответствует энергии ядерного перехода. Узкий пик при $E = 0$ отвечает упругому поглощению резонансных фотонов. Различие в высоте центрального пика для массивного и наноструктурированного олова связано с условиями эксперимента и состоянием образцов. Однако благодаря симметрии цен-

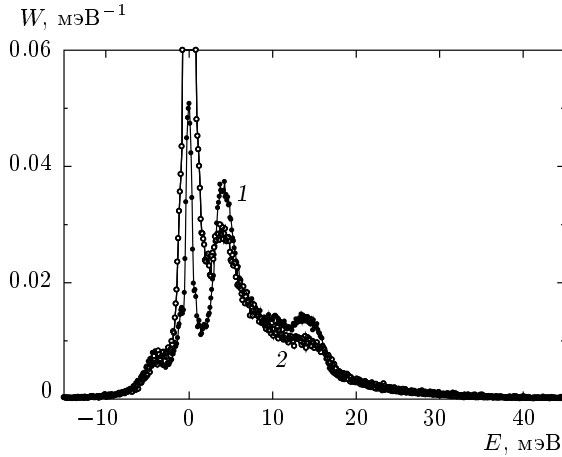


Рис. 3. Спектры ядерного неупругого рассеяния $W(E)$: 1 — для массивного олова, 2 — для олова, наноструктурированного в порах стекла

тральной линии, этот факт не нарушает нормировку неупругой части спектра в уравнении (3); также эта зависимость от условий конкретного эксперимента не влияет на вычисление плотности колебательных состояний, поскольку, как будет показано ниже, центральный пик вычитается в процессе обработки данных. Остальной спектр отражает энергетическое распределение фононов в образце. Правая часть спектра ($E > 0$) соответствует событиям с рождением фононов, а левая часть ($E < 0$) — событиям с поглощением фононов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Из измеренных зависимостей вероятности ядерного поглощения от энергии падающего излучения были получены плотности колебательных состояний с использованием стандартной процедуры обработки данных, развитой в работе [34]. Математическое описание ЯНР идентично тому, которое известно для некогерентного неупругого рассеяния нейтронов одноатомным поликристаллическим образцом, проинтегрированного по волновым векторам колебательных возбуждений. Неупругая часть нормированной вероятности ядерного поглощения $S(E)$ связана с фурье-образом промежуточной функции рассеяния $F(\tau)$ соотношением

$$S(E) = \int \frac{d\tau}{2\pi} e^{-i\tau E} [F(\tau) - f_{LM}] = f_{LM} \sum_{n=1}^{\infty} S_n(E), \quad (4)$$

где $\tau = t/\hbar$, t — время, \hbar — приведенная константа Планка, f_{LM} — фактор Лэмба–Мессбауэра (2), т. е. вероятность поглощения резонансного кванта без возбуждения или поглощения фононов. Сумма по n задает фононное разложение вероятности $S(E)$ по числу фононов, участвующих в акте рассеяния. Функция

$$F(\tau) = \langle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}(0)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}(\tau)} \rangle = f_{LM} e^{M(\tau)} \quad (5)$$

представляет собой зависящую от времени корреляционную функцию для смещения ядра \mathbf{u} в два различных момента времени, разделенных интервалом t . Здесь \mathbf{k} — волновой вектор падающего фотона рентгеновского излучения. Функция $M(\tau)$ является обратным фурье-образом однофононного члена $S_1(E)$, который пропорционален плотности колебательных состояний $g(E)$:

$$M(\tau) = \int dE e^{i\tau E} S_1(E), \quad (6)$$

$$S_1(E) = \frac{E_R(n_B + 1)}{E} g(E).$$

Здесь $E_R = \hbar^2 k^2 / 2M = 2.572$ мэВ — энергия отдачи ядра ^{119}Sn , а n_B — фактор заселенности Бозе.

Центральный пик, связанный с упругим рассеянием, был вычтен с использованием инструментальной функции, которая измерялась параллельно с неупругими спектрами. После нормировки (3) и вычитания центрального пика экспериментально измеренные спектры ЯНР соответствуют неупругой части вероятности ядерного поглощения $S(E)$, которая определена в соотношении (4).

Плотность колебательных состояний вычислялась согласно описанной выше процедуре двойного фурье-преобразования [34]. Промежуточная функция рассеяния $F(\tau)$ была восстановлена из неупругой части ядерного поглощения $S(E)$ с помощью обратного преобразования Фурье (4). Функция $M(\tau)$ вычислена, согласно формуле (5), как логарифм $M(\tau) = \ln(F(\tau)/f_{LM})$. Физически этот шаг эквивалентен вычитанию многофононных вкладов $S_n(E)$ с $n \geq 2$, потому что происходит трансформация фурье-образа суммы всех членов $S_n(E)$ к обратному фурье-образу однофононного члена $S_1(E)$. Однофононный член $S_1(E)$ был вычислен с помощью фурье-преобразования $M(\tau)$ в соответствии с формулой (6). После этого плотность колебательных состояний $g(E)$ была получена из $S_1(E)$ согласно формуле (6). Вся процедура обработки данных не имеет никаких подгоночных параметров. Необходимый для преобразований фактор Лэмба–Мессбауэра f_{LM} (2) был вычислен по площади

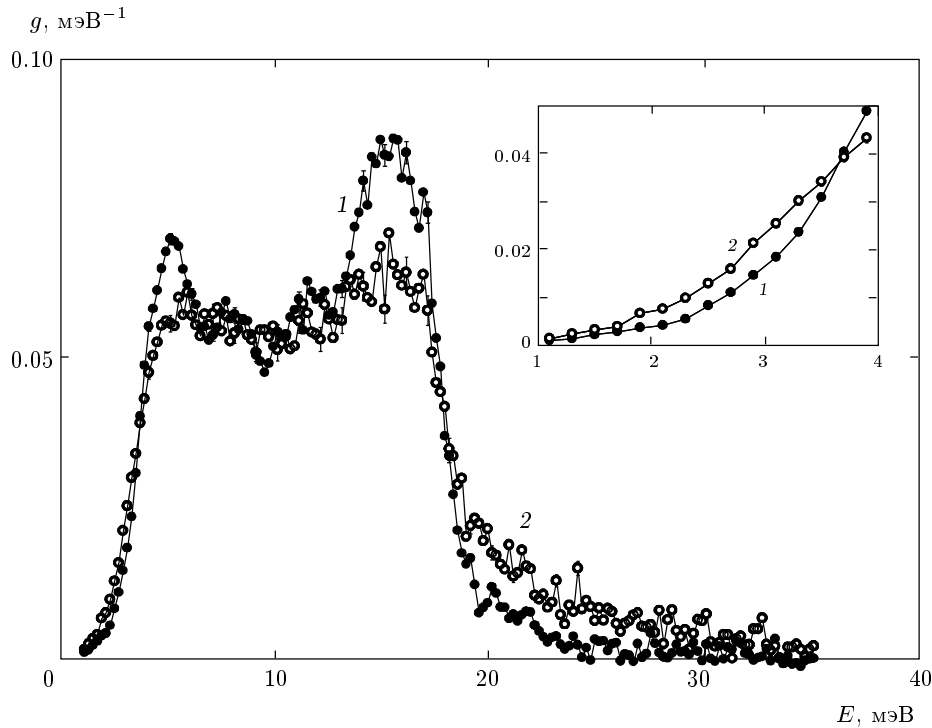


Рис. 4. Плотность колебательных состояний: 1 — для массивного олова, 2 — для олова, наноструктурированного в порах стекла. На вставке представлена низкоэнергетическая ($E < 4$ мэВ) область спектров

неупругой части спектра $S(E)$, которая равна вероятности неупругого поглощения $(1 - f_{LM})$. Заметим, что площадь упругого пика не равна вероятности упругого поглощения из-за существенного насыщения ядерного рассеяния в условиях точного резонанса [17]. Именно по этой причине нормировка спектров проводится с использованием первого момента (средней энергии), а не нулевого момента (площади). Соотношения (4)–(6) между $g(E)$ и измеренными спектрами являются точными и свободны от любых приближений за исключением обычного для всех методов неупругого рассеяния предположения о гармоничности колебаний. Необходимо отметить, что при конечной статистической точности данных процедура вычитания сильного центрального пика (рис. 3) не дает возможности точного восстановления спектра ЯНР при низких энергиях. Особенно заметно это проявляется в случае наноструктурированного олова (природная смесь изотопов), спектр ЯНР которого измерен с меньшей статистической точностью. В результате плотности колебательных состояний массивного олова и олова, наноструктурированного в порах стекла, были достоверно получены при $E > 1.1$ мэВ (рис. 4).

Достоверность полученных плотностей колебательных состояний $g(E)$ для массивного олова и на-

неструктурированного в порах стекла (рис. 4) была проверена в соответствии со стандартной процедурой двойной проверки результатов [34]. Моменты порядка n по энергии от вероятности ядерного поглощения $W(E)$ сравнивались с соответствующими моментами порядка $n - 1$ для полученных спектров тепловых колебаний $g(E)$ ($n = 1, 2, 3$). Физически при этом сравниваются нормировка, кинетическая энергия и средняя константа силовой связи, вычисленные по исходному спектру рассеяния $W(E)$, и плотности колебательных состояний, полученной из него. Проверка показала, что среднее отклонение площади $g(E)$ от единицы составляло около 3–4%. Кроме того, отклонение значения средней константы силовой связи, рассчитанного с использованием второго момента по энергии для $g(E)$, от значения, рассчитанного с использованием третьего момента исходного спектра $W(E)$, было меньше, чем 2.4% для массивного образца и 8% для наноструктурированного олова. Хорошее согласие данных даже для старших моментов по энергии доказывает надежность и достаточную точность полученных спектров тепловых колебаний.

В плотности колебательных состояний массивного олова, полученной при $T = 32.7$ К (рис. 4), отчетливо выделяются пики, связанные с акустическими

$E = 5$ мэВ и оптическими $E = 15$ мэВ колебаниями кристаллической решетки белого олова. Положение этих особенностей, их взаимная интенсивность и величина граничной (максимальной) энергии спектра согласуются с данными работ [9–12]. Обнаружены небольшое ужесточение спектра и увеличение максимальной энергии ($E_{max} \sim 18$ мэВ) по сравнению с данными наиболее прецизионных исследований [9, 12] фононного спектра массивного олова. В первой из них, где приводятся экспериментальные данные по дисперсии фононов в β -Sn при $T = 110$ К, установлено, что величина максимальной энергии спектра составляет $E_{max} = 17.5$ мэВ. Во второй работе приводится фононный спектр, измеренный при $T = 100$ К методом ЯНР, с максимальной энергией также равной 17.5 мэВ. Известно, что с понижением температуры происходят увеличение модулей упругости и уменьшение параметров решетки белого олова [25]. В свете этого обстоятельства тот факт, что полученная в данной работе при $T = 32.7$ К плотность состояний несколько более жесткая, чем та, которая была получена в работах [9, 12] при $T = 100$ К, находит свое естественное объяснение.

На вставке рис. 4 можно видеть, что в области энергий $E < 3.7$ мэВ плотность тепловых колебаний наночастиц олова, внедренного в поры стекла, несколько превышает соответствующую плотность в спектре массивного олова — здесь происходит «смягчение» спектра колебаний. Это наблюдение согласуется с результатами низкотемпературных калориметрических исследований, проведенных на тех же самых образцах стекла с порами, заполненными оловом. В частности, из данных измерения теплоемкости следует, что при низких температурах ($T \rightarrow 0$) температура Дебая для наноструктурированного олова $\theta_D^n = 178$ К меньше, чем температура Дебая для массивного олова $\theta_D^b = 200$ К. Следовательно, в области низких энергий и, в частности, в области $E < 1$ мэВ, недоступной в экспериментах с энергетическим разрешением около 1 мэВ, фононный спектр нанометровых частиц олова, внедренного в поры стекла, мягче, чем спектр массивного олова.

Более отчетливо различие спектров тепловых колебаний массивного и наноструктурированного олова в области низких энергий проявляется в приведенных спектрах $g(E)/E^2$ (рис. 5). В рамках дебаевской модели, когда $g(E) \propto E^2$, точки приведенной плотности состояний ложились бы на прямую линию, параллельную оси энергий. Согласно определению энергии Дебая E_D , если спектр тепловых колебаний нормирован на единицу, то ордината этой

прямой $g(E)/E^2 = A_D$ связана с энергией Дебая простым соотношением:

$$k_B \theta_D = E_D = \sqrt[3]{3/A_D}. \quad (7)$$

В работе [25] низкотемпературный предел для температуры Дебая был рассчитан на основе экспериментальных данных по прецизионному измерению скоростей звука в различных направлениях кристаллической решетки белого олова. Полученная авторами величина $\theta_D(0) = 201.6 \pm 2.6$ К дает значения $E_D = 17.37 \pm 0.22$ мэВ и соответственно $A_D = (5.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ мэВ⁻³. Отличие этой величины A_D от экспериментально полученных при $T = 32$ К значений приведенной плотности состояний для массивного олова (рис. 5) может быть связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, для достаточно мягкой и сильно анизотропной решетки β -Sn приближение однородного упругого континуума (модель Дебая) если и достигается, то только при энергиях тепловых возбуждений $E < 1$ мэВ. Во-вторых, тепловое расширение кристаллической решетки олова неизбежно приводит к смягчению плотности колебательных состояний при повышении температуры и, следовательно, к уменьшению температуры Дебая и увеличению A_D при $T = 32$ К по сравнению с величинами, рассчитанными по данным работы [25].

При энергиях $E < 3.7$ мэВ приведенный спектр тепловых колебаний атомов олова, наноструктурированного в порах стекла, лежит заметно выше спектра массивного олова (рис. 5), что свидетельствует о смягчении спектра. На основании этого наблюдения можно заключить, что для некоторой части атомов в наночастице олова имеет место ослабление силового межатомного взаимодействия.

В области энергий $E > 18$ мэВ спектр тепловых колебаний массивного олова лежит заметно ниже, чем спектр олова, внедренного в нанометровые поры стекла (рис. 4). Можно констатировать, что для наночастиц олова, внедренного в пористое стекло, характерны общее уширение фононного спектра как со стороны низких, так и со стороны высоких энергий, и появление в спектре длинного «хвоста», уходящего далеко за граничную энергию спектра массивного олова ($E_{max} \sim 18$ мэВ при $T = 32$ К). Следует также отметить, что наблюдается размытие особенностей спектра.

По спектрам, представленным на рис. 4, вычислены средние термодинамические параметры, характеризующие атомную динамику массивного олова и олова, внедренного в нанопоры стекла (таблица). Из данных таблицы следует, что среднеквадратич-

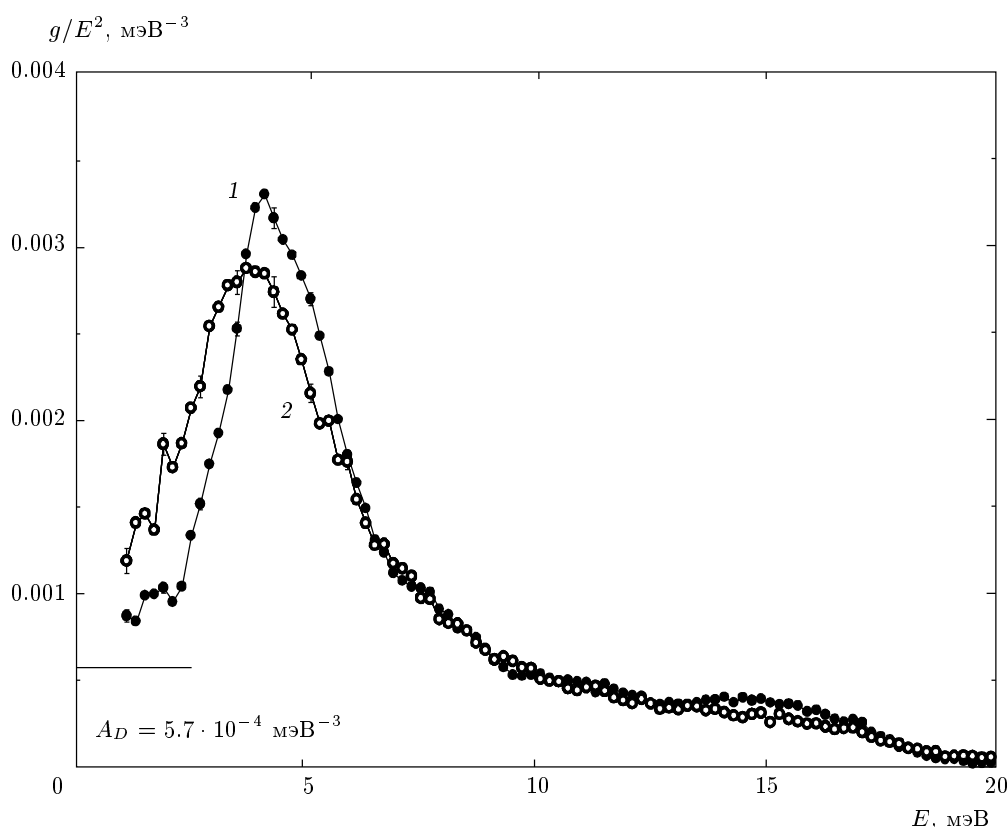


Рис. 5. Приведенные плотности тепловых колебаний $g(E)/E^2$: 1 — для массивного олова, 2 — для олова, наноструктурированного в порах стекла. Горизонтальная линия показывает приведенное число колебательных состояний, ожидаемое в области низких энергий, согласно модели Дебая при $E_D = 17.37$ мэВ

Таблица. Термодинамические параметры для массивного олова и олова, наноструктурированного в порах стекла

Образец	T , К	f_{LM}	$\langle u^2 \rangle$, 10^{-3} \AA^2	$\langle E_{vib} \rangle$, мэВ	$\langle B \rangle$, Н/м
Массивное олово	32.7 ± 0.2	0.686 ± 0.007	2.45 ± 0.01	18.48 ± 0.06	73.7 ± 0.7
Нанометровое олово	32.2 ± 0.2	0.68 ± 0.01	2.46 ± 0.01	19.77 ± 0.12	89.6 ± 1.6

Примечание. f_{LM} — фактор Лэмба–Мессбауэра, $\langle u^2 \rangle$ — средний квадрат изотропных тепловых смещений, $\langle E_{vibr} \rangle$ — средняя энергия колебаний, $\langle B \rangle = M \langle E^2 \rangle / \hbar^2$ — средняя константа силовой связи.

ные тепловые смещения атомов в массивном и наноструктурированном олове при $T = 32$ К не различаются в пределах погрешности эксперимента. С другой стороны, в среднем атомы олова в наночастицах имеют увеличенную энергию тепловых колебаний и большую величину константы силовой связи, а следовательно, в среднем связаны сильнее, чем в массивном металле.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах, посвященных теоретическому рассмотрению атомной динамики нанометровых частиц в ультрадисперсных порошках ГЦК-металлов [35–37], показано, что атомы, составляющие наночастицы в этих материалах, можно разделить на три группы, различающиеся структурой ближнего атомного порядка, а именно:

1) атомы внутренней части нанокристаллического зерна, в расположении которых симметрия исходного кристалла сохраняется, по крайней мере, до четвертой координационной сферы;

2) атомы в поверхностном слое нанокристаллического зерна, для которых симметрия исходного кристалла сохраняется не далее третьей координационной сферы;

3) атомы межзеренных границ, расположение которых характеризуется симметрией, отличной от симметрии исходного кристалла, и другим координационным числом.

В работе [37] на основе расчетов атомной динамики нанокристаллов меди и никеля, а также в экспериментальных работах [38, 39] было показано, что спектр тепловых колебаний атомов первой группы мало отличается от соответствующего фононного спектра в массивном кристалле. Спектр тепловых колебаний атомов второй группы зависит от пористости материала, но во всех случаях мягче спектра массивного кристалла. Для атомов межзеренных границ характерно широкое спектральное распределение колебаний, дающее заметный вклад в суммарный спектр как в области низких, так и в области высоких энергий.

Для частиц металла, внедренного в нанометровые поры стекла, ситуация несколько иная [15]. В этом случае в роли межзеренных границ выступают стенки стеклянной матрицы. Следовательно, вблизи стенок поры существует промежуточный слой, в котором, кроме атомов металла, присутствуют и молекулы SiO_2 — материала матрицы. В рамках этой модели атомы наночастицы олова, внедренного в поры стекла, можно условно разделить на три группы: атомы внутреннего ядра; атомы в поверхностном слое наночастицы, имеющие в ближайшем окружении только атомы олова; атомы в промежуточном слое, взаимодействующие как с атомами олова, так и с молекулами стекла на стенках поры.

Как было показано в работе [14], удовлетворительное теоретическое описание динамики анизотропной кристаллической решетки белого олова удастся получить только при учете межатомного взаимодействия вплоть до шестой координационной сферы включительно ($R_6 = 0.5834$ нм). Следовательно, в случае олова внутренними атомами нанокристаллического зерна можно считать те, для которых симметрия исходного ОЦТ-кристалла β -олова сохраняется в их окружении по крайней мере до расстояния 0.6 нм и дальше. Таким образом, внутреннее ядро наночастицы располагается под слоем толщиной 0.6 нм. Соответственно, для окружения атомов при-

поверхностного слоя наночастицы олова характерно нарушение симметрии исходного кристалла на расстояниях меньших 0.6 нм, при этом их ближайшее окружение состоит только из атомов олова, расположение которых характеризуется симметрией, отличной от симметрии исходного кристалла, и уменьшенным координационным числом.

Что касается спектра тепловых колебаний атомов внутреннего ядра наночастицы, то можно считать, что основные его отличия от спектра массивного образца связаны с размерным эффектом. В наночастице не могут существовать атомные колебания с длиной волны большей, чем размер этой частицы. Однако поскольку наночастица в стекле не является свободной, трудно ожидать резкого обрезания спектра со стороны малых энергий. Кроме того, в частицах с малыми размерами время жизни фононов τ ограничено временем, за которое волна тепловых колебаний пройдет через частицу. Грубую оценку времени жизни τ можно сделать с использованием данных о среднем размере наночастиц и о скорости звука: $\tau = \langle L \rangle / \langle v \rangle$. В работе [7] для моделирования затухания фононов в наночастицах железа использовалась функция Лоренца, ширина которой $\Gamma = 2\hbar/\tau$ (параметр затухания) зависела от размера наночастиц. Авторам работы [7] удалось экспериментально определить значения параметра затухания фононов для наночастиц железа различного размера и показать, что реальное время жизни фононов в два раза меньше, чем дают оценки по размеру частиц и скорости звука. В случае олова, наноструктурированного в порах стекла, средний размер внутреннего ядра наночастицы $\langle L \rangle = 10$ нм. Средняя скорость звука в олове при $T = 32$ К, вычисленная по данным работы [25], составляет $\langle v \rangle = 2 \cdot 10^5$ см/с. Оценка среднего времени жизни фононов во внутреннем ядре наночастицы олова дает $\tau = 5 \cdot 10^{-12}$ с. Следуя работе [7], будем полагать, что в наноструктурированном олове истинное время жизни фононов вдвое меньше этой величины, т. е. $2.5 \cdot 10^{-12}$ с, тогда для параметра затухания получим $\Gamma = 0.5$ мэВ. Таким образом, спектр тепловых колебаний атомов олова, локализованных во внутреннем ядре наночастицы $g_{nucl}(E)$, был получен сверткой фононного спектра массивного олова $g_{Sn}^b(E)$ с функцией Лоренца, ширина которой на половине высоты составляет 0.5 мэВ.

В соответствии с работой [36], будем полагать, что атомы наноструктурированного олова с изменением по сравнению с массивным металлом окружением сосредоточены в поверхностном слое наночастиц, толщина которого равна 0.6 нм. Для частицы сферической формы при диаметре 11.2 нм доля

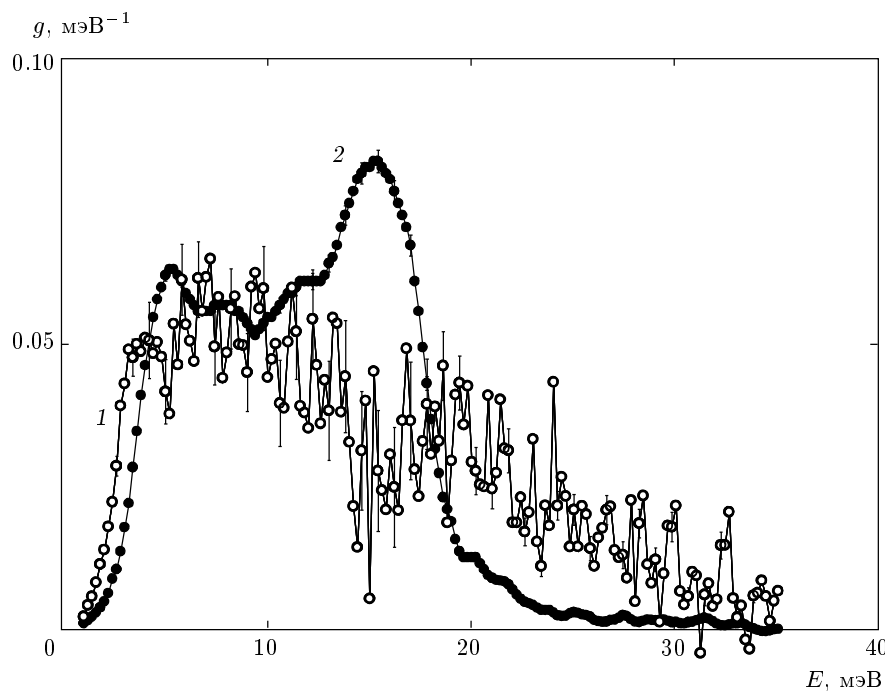


Рис. 6. Спектры тепловых колебаний атомов олова: 1 — из поверхностного и промежуточного слоев $g_{si}(E)$, 2 — из внутреннего ядра наночастицы $g_{nucl}(E)$

атомов в поверхностном слое составляет 30%. Следовательно, оставшиеся 70% атомов олова локализованы во внутреннем ядре наночастицы.

Это означает, что спектр тепловых колебаний атомов олова, наноструктурированного в порах стекла, можно представить в виде суммы двух вкладов: фононного спектра внутренних атомов $g_{nucl}(E)$, сконструированного из фононного спектра массивного металла, и спектра колебаний атомов, расположенных в измененном локальном окружении: в поверхностном и промежуточном слоях наночастиц $g_{si}(E)$. Следовательно, возникает возможность выделить парциальный спектр колебаний атомов свинца с измененным локальным окружением: $g_{si}(E) = (g_{Sn}^n(E) - 0.7g_{nucl}(E))/0.3$.

Спектры, представленные на рис. 6, нормированы так, что площади под ними равны единице. Как видно на рисунке, для спектра колебаний атомов олова с измененным окружением $g_{si}(E)$ характерно смещение низкоэнергетического пика, связанного с акустическими колебаниями, в область более низких энергий. Можно предположить, что это смягчение спектра связано с ослаблением силовых связей для атомов олова, локализованных в поверхностном слое наночастицы, поскольку для этих атомов количество соседей в первых шести координационных

сферах меньше, чем для атомов внутреннего ядра.

Пик в фононном спектре массивного олова при энергии 15 мэВ отвечает оптическим колебаниям, когда две подрешетки атомов олова смещаются относительно друг друга [9]. В работе [11] исследовалась динамика кристаллической решетки γ -модификации олова с простой гексагональной структурой и одним атомом в элементарной ячейке. Было экспериментально установлено, что в фононном спектре одноатомного γ -Sn из-за отсутствия оптических фононов в области энергий $E = 15$ мэВ происходит существенное уменьшение плотности состояний по сравнению со спектром двухатомного β -Sn. Важно отметить, что переход от структуры β -Sn к структуре γ -Sn осуществляется относительно небольшими смещениями некоторых атомов [11]. Атомная структура поверхностного слоя наночастицы отличается от структуры массивного олова и, следовательно, нарушается двухподрешеточное строение, характерное для β -Sn. В свете сказанного, можно предположить, что уменьшение плотности состояний $g_{si}(E)$ в области 15 мэВ связано с подавлением оптических колебаний в приповерхностном слое наночастиц олова.

Атомы олова, оказавшиеся в промежуточном слое, соседствуют и взаимодействуют уже не толь-

ко между собой, но и с жесткими стенками поры, и это накладывает свой отпечаток на спектр тепловых колебаний. Спектр тепловых колебаний, а следовательно, и межатомное взаимодействие для аморфного стекла в целом заметно жестче, чем для олова. Максимальная энергия колебаний в стекле достигает величины 160 мэВ, а плотность состояний при малых энергиях невелика [40, 41].

Наличие для атомов олова из промежуточного слоя силовых связей с атомами кремния и кислорода приводит к тому, что тяжелым атомам олова «навязываются» не характерные для них, более высокие, частоты колебаний. Вследствие этого происходит заметное возрастание плотности колебательных состояний атомов олова при энергиях $E > 16$ мэВ и в спектре $g_{si}(E)$ появляется затянутый хвост при $E > 18$ мэВ (рис. 6), далеко выходящий за пределы спектра массивного металла.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ядерного неупругого рассеяния синхротронного излучения измерен спектр тепловых колебаний атомов олова, наноструктурированного в матрице из пористого стекла. Установлено, что для наночастиц олова в пористом стекле спектральная плотность фонных состояний как со стороны низких, так и со стороны высоких энергий выше, чем для массивного образца.

Особенности динамики атомов олова рассмотрены на основе модели строения нанокompозита, согласно которой атомы наночастиц олова, внедренного в поры стекла, можно разделить на три группы. Это, во-первых, атомы внутреннего ядра, которые «не знают» о конечных размерах наночастицы и для которых межатомное взаимодействие не отличается от имеющего место в массивном белом олове; во-вторых, атомы в поверхностном слое наночастиц, толщина которого 0.6 нм, имеющие в ближайшем окружении только атомы олова; в-третьих, атомы в промежуточном слое, взаимодействующие как с атомами олова, так и с молекулами стекла на стенках поры.

Восстановлен парциальный спектр тепловых колебаний атомов олова в нанокompозите, локализованных в поверхностном и промежуточном слоях. Показано, что для этих атомов в существенной степени подавляются оптические колебания. По сравнению со спектром массивного олова, обнаружено возрастание плотности колебательных состояний, как со стороны малых, так и со стороны больших энер-

гий. Предполагается, что возрастание плотности состояний в низкоэнергетической части спектра связано с ослаблением силовых связей для атомов поверхностного слоя.

Наличие для атомов олова из промежуточного слоя силовых связей с атомами кремния и кислорода приводит к увеличению спектральной плотности тепловых колебаний в области энергий $E > 16$ мэВ.

Авторы выражают благодарность Д. С. Шайту и Е. А. Чикиной за помощь в рентгеновской аттестации образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-02-00330, 10-02-00576, 09-023-29).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Д. Морохов, В. И. Петин, Л. И. Трусов, В. Ф. Петрунин, УФН **133**, 653 (1981).
2. Э. Л. Нагаев, УФН **162**, 49 (1992).
3. P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, and J. M. Drake, J. Chem. Phys. **95**, 6151 (1991).
4. B. Fultz, C. C. Ahn, E. E. Alp, W. Sturhahn, and T. S. Toellner, Phys. Rev. Lett. **79**, 937 (1997).
5. S. V. Pan'kova, V. V. Poborchii, and V. G. Solov'ev, J. Phys: Condens. Matter **8**, L203 (1996).
6. A. V. Fokin, Yu. A. Kumzerov, N. M. Okuneva et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 175503 (2002).
7. L. Pasquini, A. Barla, A. I. Chumakov et al., Phys. Rev. B **66**, 73410 (2002).
8. I. V. Golosovsky, R. G. Delaplane, A. A. Naberezhnov, and Yu. A. Kumzerov, Phys. Rev. B **69**, 132301 (2004).
9. J. M. Rowe, Phys. Rev. **163**, 547 (1967).
10. Б. А. Котов, Н. М. Окунева, Э. Л. Плачнова, ФТТ **10**, 513 (1968).
11. А. С. Иванов, Н. Л. Митрофанов, А. Ю. Румянцев, М. Н. Хлопкин, Н. А. Черноплеков, ФТТ **29**, 1698 (1987).
12. A. I. Chumakov, A. Barla, R. Rüffer, H. F. Grünsteudel, and H. Grünsteudel, Phys. Rev. B **58**, 254 (1998).
13. A. Barla, R. Rüffer, A. I. Chumakov, and J. Metge, Phys. Rev. B **61**, R14881 (2000).
14. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, ФТТ **8**, 1402 (1966).

15. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, Г. Х. Панова и др., ЖЭТФ **138**, 1127 (2010).
16. M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 3828 (1995).
17. W. Sturhahn, T. S. Toellner, E. E. Alp et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 3832 (1995).
18. A. I. Chumakov, R. Rüffer, H. Grünsteudel et al., Europhys. Lett. **30**, 427 (1995).
19. A. I. Chumakov, A. Q. R. Baron, R. Rüffer, H. Grünsteudel, H. F. Grünsteudel, and A. Meyer, Phys. Rev. Lett. **76**, 4258 (1996).
20. A. I. Chumakov, R. Rüffer, A. Q. R. Baron, H. Grünsteudel, and H. F. Grünsteudel, Phys. Rev. B **54**, R9598 (1996).
21. A. Chumakov and R. Rüffer, Hyp. Inter. **113**, 59 (1998).
22. A. I. Chumakov, Phys. Stat. Sol. (b) **215**, 165 (1999).
23. A. I. Chumakov and W. Sturhahn, Hyp. Inter. **123/124**, 781 (1999).
24. A. I. Chumakov, A. Barla, R. Rüffer, H. F. Grünsteudel, and H. Grünsteudel, Phys. Rev. B **58**, 254 (1998).
25. J. A. Rayne and B. S. Chandrasekhar, Phys. Rev. **120**, 1658 (1960).
26. *Powder Diffraction. Theory and Practice*, ed. by R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, Cambridge, RSC Publishing (2008).
27. R. Rüffer and A. I. Chumakov, Hyp. Inter. **97/98**, 589 (1996).
28. I. Sergueev, H.-C. Wille, R. P. Hermann et al., submitted to J. Synchrotron Radiation (2011).
29. Y. V. Shvyd'ko and E. Gerdau, Hyp. Inter. **123**, 741 (1999).
30. P. Van der Linden, H. Wille, and Y. V. Shvyd'ko, AIP Conf. Proc. **879**, 915 (2007).
31. G. K. White and R. B. Roberts, High Temp. — High Press. **15**, 321 (1983).
32. A. Q. R. Baron, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **352**, 665 (1995).
33. Y. J. Lihkin, Phys. Rev. B **52**, 10073 (1995).
34. V. G. Kohn and A. I. Chumakov, Hyp. Inter. **125**, 205 (2000).
35. A. Kara and T. S. Rahman, Phys. Rev. Lett. **81**, 1453 (1998).
36. P. M. Derlet, R. Meyer, L. J. Lewis, U. Stuhr, and H. Van Swygenhoven, Phys. Rev. Lett. **87**, 205501 (2001).
37. P. M. Derlet and H. Van Swygenhoven, Phys. Rev. Lett. **92**, 035505 (2004).
38. S. Stankov, Y. Z. Yue, M. Miglierini et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 235503 (2008).
39. S. Stankov, M. Miglierini, A. I. Chumakov et al., Phys. Rev. B **55**, 144301 (2010).
40. S. N. Taraskin and S. R. Elliott, Phys. Rev. B **55**, 117 (1997).
41. М. Г. Землянов, В. К. Малиновский, В. Н. Новиков, П. П. Паршин, А. П. Соколов, Письма в ЖЭТФ **49**, 521 (1989).