

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ ДИНАМИКИ СВИНЦА, ВНЕДРЕННОГО В НАНОМЕТРОВЫЕ ПОРЫ СТЕКЛА

П. П. Паршин^{a*}, М. Г. Землянов^a, Г. Х. Панова^a, А. А. Шиков^a,
А. А. Набережнов^b, Ю. А. Кумзеров^b, И. В. Голосовский^c, А. С. Иванов^d

^a Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

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

^c Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Российской академии наук
188300, Гатчина, Санкт-Петербург, Россия

^d Institute Laue-Langevin
38042, Grenoble Cedex 9, France

Поступила в редакцию 18 мая 2010 г.

Методом неупругого рассеяния нейтронов измерен спектр тепловых атомных колебаний свинца, наноструктурированного в пористом стекле со средним размером пор 7 нм, и для сравнения спектр тепловых колебаний в обычном массивном свинце. Установлено, что плотность состояний в фоновом спектре наночастиц свинца превышает плотность состояний в спектре массивного свинца в области как малых энергий, $E < 2.5$ мэВ, так и больших, $E > 9.5$ мэВ. На основе анализа полученных данных предложена модель строения нанокompозита пористое стекло–свинец.

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию свойств нанометровых частиц металлов обусловлен, с одной стороны, стремлением понять физическую природу различия свойств металлов в макро- и наноструктурированном состояниях, а с другой стороны, перспективами их возможных практических применений [1, 2]. Различают два типа наноструктурированных материалов: ультрадисперсные порошки или мелкозернистые сплавы, в которых наночастицы разделены границами из атомов того же материала; и нанокompозиты, в которых наночастицы находятся в виде выделенных, изолированных фаз в матрице другого материала, либо синтезированы в нанопорах специальных матриц-носителей [1, 2].

К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных теоретическому [3–5] и экспериментальному изучению атомной динамики наноматериалов. В частности, методами неупруго-

го рассеяния нейтронов [6–9] и синхротронного излучения [10] исследованы спектры тепловых колебаний наночастиц металлов и сплавов в нанометровых порошковых образцах. Во всех работах отмечается, что общими особенностями спектра тепловых колебаний наночастиц являются возрастание спектральной плотности в области малых энергий и появление затянутого «хвоста» при энергиях больших граничной энергии спектра массивного материала. Кроме того, в теоретических работах предсказывается наличие при малых энергиях щели в спектре колебаний, поскольку длина волны фононов не может превышать размеры наночастиц.

Среди многообразия технологий получения наночастиц их синтез в инертной пористой среде — широко используемая методика. Обычно применяется пористое стекло типа vucorTM с нерегулярной системой связанных пор [11]. Наночастицы внутри пор находятся в условиях так называемой ограниченной геометрии, когда размеры наночастиц ограничены стенками пор из материала матрицы. Известно, что

*E-mail:

термодинамические и кинетические свойства таких наноструктурированных материалов заметно отличаются от свойств массивных образцов [12–16]. Более того, в этом случае, в отличие от ультрадисперсных порошков и сплавов, взаимодействие со стенками пор диэлектрической матрицы-носителя приводит к специфическим свойствам наночастиц металла, обусловленным свойствами материала самой матрицы.

Прогресс на пути понимания особенностей атомной динамики металлов в условиях ограниченной геометрии в значительной мере сдерживается почти полным отсутствием сведений о фоновых спектрах наночастиц металлов, внедренных в пористые стекла. Детальная информация об этих спектрах и их сравнение с соответствующими данными для массивных образцов необходимы для адекватного описания межатомного силового взаимодействия и термодинамических свойств нанокompозитов.

Наиболее привлекательными объектами для исследований атомной динамики нанокompозитов являются одноатомные металлы с невысокой температурой Дебая. В частности, свинец — это одноатомный металл с простой кристаллической ГЦК-структурой и низкой температурой плавления. Его физические свойства в макроскопических образцах хорошо изучены. Кроме того, имеются данные о структурных особенностях свинца, внедренного в нанометровые поры [14].

В нейтронографическом исследовании было показано, что наночастицы свинца в стекле имеют форму, удлиненную вдоль кристаллографического направления [111], совпадающего с осью пор [14]. При комнатной температуре их средний размер составляет около 15 нм вдоль направления [111] и около 10 нм в перпендикулярном направлении. Обнаружено, что при приближении к точке плавления амплитуда атомных колебаний свинца вдоль оси nanopор растет, тогда как в перпендикулярном направлении атомное движение остается ограниченным стенками пор.

В представленной работе приведены результаты экспериментальных исследований спектральной плотности атомных колебаний свинца, наноструктурированного в пористом стекле, методом неупругого рассеяния холодных нейтронов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Химически чистый свинец вводился в пористое стекло со средним размером пор около 7 нм из расплава под давлением 10 кбар. При понижении температуры происходила кристаллизация свинца в по-

рах. Обычно при средней статистической точности в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов используются образцы массой 6–10 г, однородные по своему составу и свойствам. Поэтому была отработана методика, позволяющая за одну загрузку получать однородные по составу образцы массой около 10 г.

Образцы представляли собой пористый аморфный кварц SiO_2 , в котором система взаимосвязанных пор занимает около 25 % объема, и около 95 % этих пор заполнено свинцом. Поры в стекле расположены хаотически, следовательно модель полного порошкового усреднения для наноструктурированного свинца достаточно справедлива. Методом рентгеновской дифракции установлено, что содержание посторонних фаз (кроме кристаллического свинца и аморфного стекла) не превышает 3 % (предел чувствительности использованного метода).

Поскольку исходным материалом для пористого стекла является боросиликатное стекло, в образцах всегда присутствует некоторое количество бора, ядра которого сильно поглощают нейтроны. Для оценки реального поглощения нейтронов и концентрации бора были проведены измерения пропускания нейтронов образцами «пустого» пористого стекла. В этих экспериментах использовался трехкристалльный спектрометр нейтронов АТОС, установленный на реакторе ИР-8 РНЦ «Курчатовский институт», при длине волны падающих нейтронов 0.1526 нм. Установлено, что в исследованных образцах концентрация B_2O_3 составляет 2–3 молекулы на 100 молекул SiO_2 . Такое количество примеси B_2O_3 в стекле хотя и увеличивает поглощение, но не настолько, чтобы существенно затруднить измерение спектрального распределения рассеянных образцами нейтронов.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов были проведены на спектрометре по времени пролета IN6 в институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция). Поскольку основные изменения в спектре тепловых колебаний наночастиц свинца ожидалось в области малых энергий ($E \leq 4$ мэВ) и именно в этой области требовалось максимальное разрешение по энергии, длина волны падающих нейтронов была выбрана 0.512 нм, что соответствует энергии нейтронов $E_0 = 3.1$ мэВ. При этой энергии удается реализовать разумный компромисс между разрешением по энергии (70 мкэВ при энергии E_0) и интенсивностью нейтронного пучка.

В диапазоне углов рассеяния 10° – 115° при комнатной температуре измерены спектры рассеянных нейтронов для следующих образцов:

пористое стекло с наноструктурированным свинцом,
 пористое стекло без свинца,
 массивный свинец,
 пустой контейнер образца из алюминия,
 стандартный образец ванадия для калибровки спектров.

Для вещества с большой амплитудой когерентного рассеяния нейтронов (каким является свинец) энергетическую зависимость плотности тепловых колебаний кристаллической решетки $g(E)$ на поликристаллическом образце методом неупругого рассеяния нейтронов можно получить только при усреднении данных по большому объему фазового пространства [17, 18], т. е. в так называемом некогерентном приближении. В этих работах показано, что чем больше фазовый объем V , охватываемый в эксперименте, по сравнению с объемом зоны Бриллюэна (BZ), тем лучше усреднение и спектр $G(E)$, восстановленный из данных измерений, точнее воспроизводит реальный фонный спектр $g(E)$. Для ГЦК-решетки свинца $V_{BZ} = 8.13 \text{ \AA}^{-3}$. Объем фазового пространства, по которому проводилось усреднение в наших экспериментах, составлял $V_1 = 45.18 \text{ \AA}^{-3}$ (4 BZ) для нейтронов с энергией 4 мэВ после рассеяния на образце и $V_2 = 131 \text{ \AA}^{-3}$ (16 BZ) для нейтронов с энергией 13 мэВ (в районе границы спектра колебаний свинца). Отсюда следует, что точность восстановления фонного спектра свинца при использовании некогерентного приближения возрастает по мере увеличения энергии.

В случае массивного свинца после введения поправок, связанных с учетом поглощения и рассеяния нейтронов в образце и зависимости эффективности нейтронных детекторов от энергии, обработка результатов проводилась в некогерентном приближении [17] путем суммирования спектров неупругорассеянных нейтронов, измеренных под различными углами, с весовым множителем равным синусу угла рассеяния. Поскольку при обработке экспериментальных данных при самых низких энергиях возникает проблема, связанная с корректным учетом вклада упругорассеянных нейтронов, спектры тепловых колебаний свинца восстановлены в диапазоне энергий $E \geq 1.2$ мэВ.

Учет вклада двух- и трехфононных процессов рассеяния нейтронов и теплового фактора Дебая–Валлера проводился в рамках самосогласованной итерационной процедуры [19]. На первой итерации предполагалось, что измеренный спектр содержит только однофононное рассеяние. Рассчитанный по этому спектру вклад многофонон-

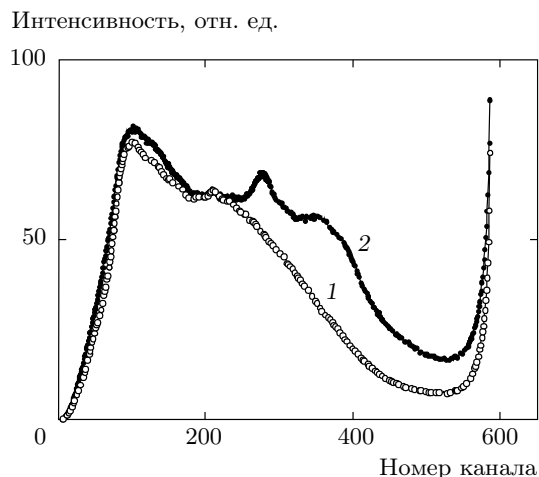


Рис. 1. Спектры по времени пролета нейтронов, рассеянных образцами: 1 — стекла с пустыми порами, 2 — стекла с порами, заполненными свинцом

ного рассеяния вычитался из экспериментальных данных. Таким образом получалось второе приближение однофононного спектра, далее процесс повторялся. Расчет ограничивался тремя итерациями, поскольку различие однофононных спектров, полученных на третьей и четвертой итерациях, не превышало статистической погрешности измерений.

Спектр тепловых колебаний атомов свинца, внедренного в нанометровые поры стекла, восстанавливался из экспериментальных данных в два этапа. На первом этапе спектры по времени пролета нейтронов, рассеянных наноструктурированным свинцом, получались как разности соответствующих спектров, измеренных для образцов стекла с внедренным свинцом и для стекла с пустыми порами. При этом, поскольку граничная энергия фонного спектра массивного свинца $E_b \sim 10$ мэВ [20], взаимная нормировка двух спектров (рис. 1) осуществлялась по их совпадению в диапазоне энергий рассеянных нейтронов 13–17 мэВ (интервал временных каналов 190–220). Таким образом предполагалось, что вклад в спектральное распределение неупругорассеянных нейтронов в области энергий несколько больших энергии верхней границы спектра тепловых колебаний свинца обусловлен рассеянием нейтронов только на тепловых возбуждениях матрицы. Разность спектров в диапазоне каналов 220–560 принималась за спектр по времени пролета нейтронов, рассеянных свинцом, внедренным в нанопоры стекла. На втором этапе спектры от наночастиц свинца обрабатывались точно так же, как и спектры массивного свинца, по описанной выше процедуре. По-

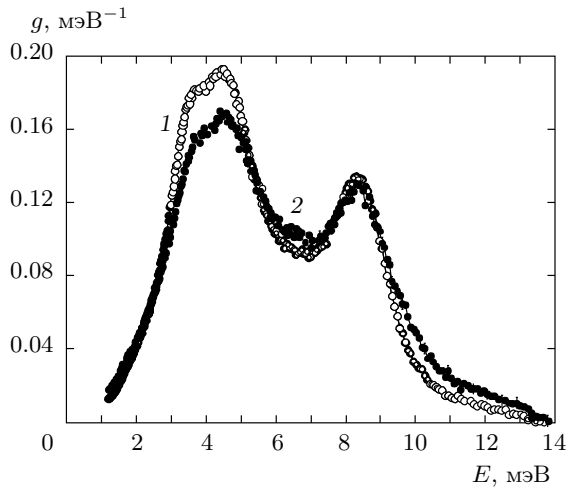


Рис. 2. Спектры тепловых колебаний: 1 — массивного свинца ($g_{mPb}(E)$), 2 — свинца, внедренного в нанометровые поры стекла ($g_{nPb}(E)$)

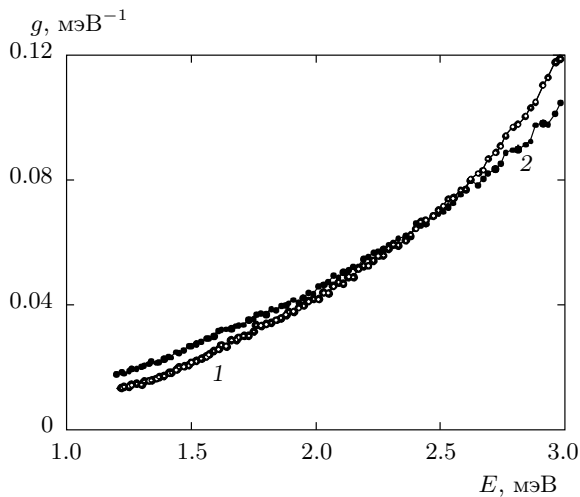


Рис. 3. Низкоэнергетическая часть спектров тепловых колебаний: 1 — массивного свинца ($g_{mPb}(E)$), 2 — свинца, внедренного в нанометровые поры стекла ($g_{nPb}(E)$)

лученные спектры тепловых колебаний массивного свинца $g_{mPb}(E)$ и свинца в условиях ограниченной геометрии $g_{nPb}(E)$ представлены на рис. 2, 3. Оба спектра нормированы так, что площадь под ними равна единице.

Следует подчеркнуть, что точность восстановления низкоэнергетической части спектра из данных по неупругому рассеянию нейтронов на образцах с преимущественно когерентно рассеивающими атомами существенно ограничена. Это связано с малой

величиной объема фазового пространства, по которому проводится усреднение, в процессе реализации некогерентного приближения. Кроме того, при малых передачах энергии ($E < 1$ мэВ) возникают проблемы с корректным учетом вкладов упругого и квазиупругого рассеяний нейтронов в экспериментально измеряемые спектры. Оценки показывают, что в этих условиях надежное восстановление спектра тепловых колебаний при энергии $E < 1$ мэВ практически невозможно.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Фонный спектр массивного свинца, полученный при $T = 300$ К (рис. 2), по положению особенностей, их взаимной интенсивности и по величине граничной энергии согласуется с литературными данными [20], если учесть, что в указанной работе представлен спектр тепловых колебаний свинца, рассчитанный на основе нейтронных данных о дисперсии фононов при $T = 80$ К.

На рис. 3 можно видеть, что в области энергий $E < 2.5$ мэВ плотность тепловых колебаний наночастиц свинца, внедренного в поры стекла, заметно превышает соответствующую плотность в спектре массивного свинца — происходит «смягчение» спектра колебаний. Это наблюдение согласуется с результатами низкотемпературных термодинамических исследований, проведенных на тех же самых образцах стекла с порами, заполненными свинцом [21]. В частности, из данных работы [21] следует, что температура Дебая для наноструктурированного свинца Θ_D^{nPb} меньше температуры Дебая для массивного свинца Θ_D^{mPb} и, следовательно, в области низких энергий фонный спектр нанометровых частиц свинца, внедренного в поры стекла, заметно мягче спектра массивного свинца.

Более отчетливо различие спектров тепловых колебаний массивного и нанометрового свинца проявляется в приведенных спектрах $g(E)/E^2$ на рис. 4. В случае дебаевского спектра, когда $g(E) \sim E^2$, точки на этом графике ложились бы на прямую линию, параллельную оси энергий. Можно показать, что если спектр тепловых колебаний нормирован на единицу, то ордината этой прямой $g(E)/E^2 = A_D$ связана с энергией Дебая простым соотношением:

$$E_D = \sqrt[3]{3/A_D}. \quad (1)$$

Как правило, в спектрах реальных кристаллов дебаевское поведение наблюдается только при самых низких энергиях. Для оценки величины энер-

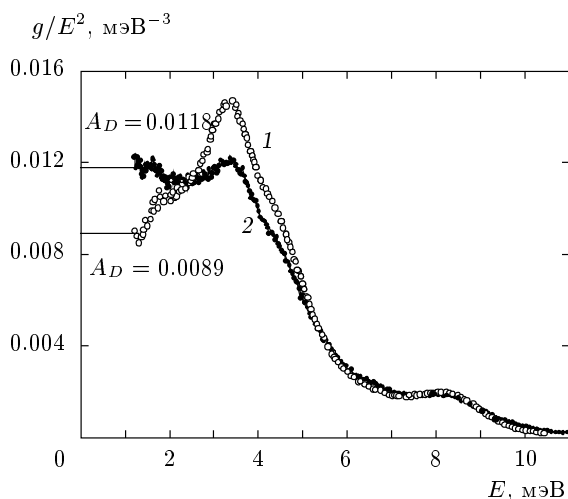


Рис. 4. Приведенные спектры тепловых колебаний $g(E)/E^2$: 1 — массивного свинца, 2 — свинца, внедренного в нанометровые поры стекла

гии Дебая начальные участки приведенных спектров аппроксимировались прямыми линиями, проведенными через экспериментальные точки параллельно оси энергий. В результате получено, что для массивного свинца $A_D = (0.89 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ мЭВ}^{-3}$ и $E_D = (6.97 \pm 0.04) \text{ мЭВ}$, а для свинца, внедренного в нанопоры стекла, соответственно $A_D = (1.18 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ мЭВ}^{-3}$ и $E_D = (6.33 \pm 0.04) \text{ мЭВ}$.

Представляет интерес сравнить полученное нами значение энергии Дебая E_D для массивного свинца с расчетом по хорошо известному соотношению, справедливому для изотропных поликристаллов:

$$E_D^3 = 18\pi^2 \hbar^3 n \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где n — число атомов в единице объема, а v_l и v_t — скорости соответственно продольного и поперечного звука. При комнатной температуре для свинца $v_l = 2160 \text{ м/с}$ и $v_t = 700 \text{ м/с}$ [22]. В этих условиях расчет по формуле (2) дает значение $E_D = 6.55 \text{ мЭВ}$, которое меньше величины, полученной нами для массивного свинца, но больше величины, полученной для нанометровых частиц свинца. На основании сравнения расчетного и полученного из экспериментальных данных значений E_D для массивного свинца можно сделать вывод о том, что принятая процедура восстановления фононных спектров свинца дает в области малых энергий погрешность не более 10% и эта величина уменьшается по мере увеличения энергии.

Таблица. Средние термодинамические параметры свинца при $T = 300 \text{ К}$, вычисленные по измеренным спектрам тепловых колебаний

Образец	$\langle u^2 \rangle, 10^{-2} \text{ \AA}^2$	$\langle E_{sp} \rangle, \text{ мЭВ}$	$\langle B \rangle, \text{ н/м}$
Массивный свинец	2.740 ± 0.003	5.82 ± 0.03	31.5 ± 0.2
Нанометровый свинец	2.76 ± 0.01	6.1 ± 0.1	35.1 ± 0.8

Примечание. $\langle u^2 \rangle$ — среднеквадратичные тепловые смещения атомов; $\langle E_{sp} \rangle$ — средняя по спектру энергия колебаний, $\langle B \rangle = M \langle E^2 \rangle / \hbar^2$ — средняя константа силовой связи.

В области энергий $E > 9 \text{ мЭВ}$ спектр тепловых колебаний массивного свинца лежит заметно ниже, чем спектр свинца, внедренного в нанометровые поры стекла (рис. 2). Можно констатировать, что для наночастиц свинца, внедренного в пористое стекло, характерно общее уширение фононного спектра как со стороны низких, так и со стороны высоких энергий. Кроме того, имеет место размытие особенностей спектра, отвечающих спектральной плотности поперечных и продольных акустических колебаний вблизи границы ВЗ.

По спектрам, представленным на рис. 2, вычислены средние термодинамические параметры, характеризующие атомную динамику массивного свинца и свинца, внедренного в нанопоры стекла (таблица). Из данных таблицы следует, что хотя среднеквадратичные тепловые смещения атомов при комнатной температуре почти не различаются в пределах погрешности, в среднем спектр тепловых колебаний атомов свинца в наночастицах несколько более жесткий по сравнению со спектром массивного свинца. Эти результаты согласуются с данными работы [14], в которой атомные колебания наноструктурированного свинца исследовались в широком диапазоне температур методом структурной нейтронографии.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из работ, посвященных теоретическому рассмотрению атомной динамики нанометровых частиц металлов в ультрадисперсных порошках и сплавах [3–5], следует, что указанные материалы можно рассматривать как состоящие из трех групп атомов с различными структурами ближнего атомного порядка, а именно:

внутренние атомы кристаллического зерна, в расположении которых симметрия исходного кристалла сохраняется по крайней мере до четвертой координационной сферы,

атомы на поверхности кристаллического зерна, для которых симметрия исходного кристалла сохраняется не далее третьей координационной сферы,

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

В работе [4] на основе расчетов атомной динамики нанокристаллов меди и никеля показано, что спектр тепловых колебаний атомов первой группы практически не 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. Здесь следует упомянуть два важных обстоятельства. Во-первых, в этом подходе рассматриваются атомы одного и того же химического элемента, к какой бы из этих трех групп они ни относились. Во-вторых, в экспериментальных работах [6–10] приводятся суммарные спектры тепловых колебаний наночастиц без выделения вкладов различных групп атомов, и, следовательно, возможно только качественное сравнение полученных спектров с данными теоретических расчетов.

Для частиц, внедренных в нанометровые поры стекла, ситуация несколько иная. Судя по всему, в этом случае в роли межзеренных границ выступает интерфейсный слой, в котором, кроме атомов внедренного в поры металла, присутствуют и молекулы SiO_2 — материала стенок поры. Таким образом, в рамках этой модели атомы наночастиц свинца, внедренного в поры стекла, можно очень условно разбить на три группы: внутренние атомы, атомы в поверхностном слое наночастиц, соседствующие только с атомами свинца, и атомы в интерфейсном слое, взаимодействующие с молекулами стекла на стенках поры.

Что касается спектра тепловых колебаний атомов внутреннего ядра наночастицы, то основное его отличие от спектра массивного образца связано с размерным эффектом: в наночастице не могут существовать атомные колебания с длиной волны большей, чем размер этой частицы. Зная скорости продольного и поперечного звука, легко оценить энер-

гию обрезания фононного спектра со стороны малых энергий для частицы размером 100 \AA . Эта величина составляет 0.9 мэВ для ветви продольных колебаний и 0.3 мэВ для поперечных колебаний. Надежное измерение фононного спектра на этих энергиях выходит за рамки возможностей проведенных экспериментов. Следовательно, в условиях данной работы можно считать, что спектр тепловых колебаний атомов свинца, локализованных внутри наночастицы, не отличается от спектра массивного свинца.

Следуя работе [4], будем полагать, что атомы наноструктурированного свинца с измененным по сравнению с массивным металлом окружением сосредоточены в поверхностном слое наночастиц, толщина которого равна радиусу третьей координационной сферы (0.7 нм для ГЦК-решетки свинца). Тогда для сферической частицы диаметром 10 нм доля таких атомов составит 36% от общего числа атомов в частице (предполагается, что атомная плотность есть величина постоянная). Поскольку наночастицы свинца, внедренного в поры стекла, имеют вытянутую форму [14], наша оценка, по-видимому, несколько завышена. Для частицы цилиндрической формы при диаметре 10 нм и длине 15 нм доля атомов в поверхностном слое составит уже 33% . Пусть в нашем случае 70% атомов свинца в наночастице образуют ГЦК-структуру, полностью совпадающую с атомной структурой массивного металла, а симметрия и состав окружения оставшихся 30% атомов заметно от нее отличаются. Это означает, что спектр тепловых колебаний атомов свинца можно представить в виде суммы двух вкладов: от внутренних атомов, совпадающий с фононным спектром массивного металла, и спектра колебаний атомов, расположенных в измененном локальном окружении — на поверхности частиц и в интерфейсном слое.

Измерения фононных спектров массивного и наноструктурированного свинца выполнены в одних и тех же условиях, с одинаковым разрешением по энергии, а обработка спектров проведена по одному и тому же алгоритму. Следовательно, возникает возможность выделить парциальный спектр колебаний атомов свинца с измененным локальным окружением (попавших на поверхность наночастицы или в интерфейсный слой):

$$g_{is}(E) = g_{nPb}(E) - 0.7g_{mPb}(E).$$

В полученном таким образом спектре (рис. 5) выделяются две области, разделенные минимумом, соответствующим энергии $E = 3.5 \text{ мэВ}$. Можно предположить, что плотность состояний при $E < 3.5 \text{ мэВ}$ связана в основном с колебаниями атомов свинца в

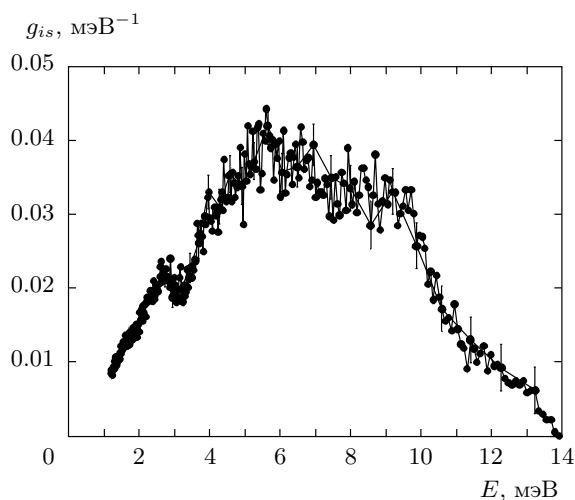


Рис. 5. Спектр тепловых колебаний атомов свинца, локализованных на поверхности наночастицы и в интерфейсном слое ($g_{is}(E)$)

поверхностном слое наночастиц, для которых характерно ослабление силовых связей и, как следствие, смягчение спектра колебаний. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что в области энергий $1.2 \text{ мэВ} < E < 2 \text{ мэВ}$ спектр хорошо описывается линейной зависимостью (рис. 5), характерной для двумерных и аморфных систем.

Атомы свинца, оказавшиеся в интерфейсном слое, взаимодействуют уже не только между собой, но и со стенками поры и молекулами SiO_2 , и это накладывает свой отпечаток на спектр тепловых колебаний. Здесь следует заметить, что согласно данным работы [14] при повышении температуры амплитуда атомных колебаний свинца вдоль оси нанопор растет, тогда как в перпендикулярном направлении атомные движения остаются ограниченными стенками поры. Фононный спектр аморфного стекла в целом заметно жестче спектра свинца, достаточно сказать, что энергия колебаний атомов кислорода достигает величины 60 мэВ , в то же время плотность колебаний при малых энергиях невелика [23]. Следовательно, в низкоэнергетической части спектра $g_{is}(E)$ эффект от взаимодействия атомов свинца со стеклом незначителен (относительно легкие атомы кремния и кислорода почти не колеблются на малых энергиях), но возрастает по мере увеличения энергии. Взаимодействие с жесткими молекулами SiO_2 на стенках пор приводит к заметному возрастанию плотности колебательных состояний атомов свинца при энергиях $E > 3.5 \text{ мэВ}$ и к появлению в спектре (рис. 5) затянутого хвоста при $E > 10 \text{ мэВ}$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально измерен спектр тепловых колебаний атомов свинца в условиях ограниченной геометрии в матрице из пористого стекла со средним диаметром пор 7 нм . Обнаружено изменение спектра тепловых колебаний атомов свинца в нанокompозите по сравнению со спектром массивного металла. Экспериментально установлено, что для наночастиц свинца, внедренного в пористое стекло, характерно увеличение спектральной плотности фононных состояний как со стороны низких, так и со стороны высоких энергий. Предложена модель строения нанокompозита, согласно которой атомы наночастиц свинца, внедренного в поры стекла, можно разбить на три группы: внутренние атомы, атомы в поверхностном слое наночастиц, соседствующие только с атомами свинца, и атомы в интерфейсном слое, взаимодействующие с молекулами стекла на стенках поры. Восстановлен спектр тепловых колебаний атомов свинца в нанокompозите, локализованных в окружении отличном от имеющего место в ГЦК-решетке. Предполагается, что низкоэнергетическая часть этого спектра при $E < 3.5 \text{ мэВ}$ связана с колебаниями атомов в поверхностном слое наночастиц, а спектральная плотность колебаний атомов свинца из интерфейсного слоя распространяется на область энергий вплоть до 14 мэВ . Взаимодействие с «жесткими» молекулами SiO_2 приводит к возрастанию плотности колебательных состояний атомов свинца из интерфейсного слоя при энергиях $E > 3.5 \text{ мэВ}$ и к появлению в спектре затянутого хвоста при $E > 10 \text{ мэВ}$.

Авторы выражают благодарность Д. С. Шайтуре за помощь в рентгеновской аттестации образцов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-16892, 09-02-00329, 10-02-00576).

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. A. Kara and T. S. Rahman, Phys. Rev. Lett. **81**, 1453 (1998).
4. P. M. Derlet, R. Meyer, L. J. Lewis, U. Stuhr, and H. Van Swygenhoven, Phys. Rev. Lett. **87**, 205501 (2001).

5. P. M. Derlet and H. Van Swygenhoven, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 035505 (2004).
6. M. F. Hansen, F. Bødker, S. Mørup et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4910 (1997).
7. H. Frase, B. Fultz, and J. L. Robertson. *Phys. Rev. B* **57**, 898 (1998).
8. S. Mentese, J.-B. Suck, and V. Reát, *Appl. Phys. A* **74**, S969 (2002).
9. F. Jurány, J.-B. Suck, and S. Janssen, *Appl. Phys. A* **74**, S972 (2002).
10. B. Fultz, C. C. Ahn, E. E. Alp, W. Sturhahn, and T. S. Toellner, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 937 (1997).
11. P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, and J. M. Drake, *J. Chem. Phys.* **95**, 6151 (1991).
12. S. V. Pan'kova, V. V. Poborchii, and V. G. Solov'ev, *J. Phys: Condens. Matter* **8**, L203 (1996).
13. A. V. Fokin, Yu. A. Kumzerov, N. M. Okuneva et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175503 (2002).
14. I. V. Golosovsky, R. G. Delaplane, A. A. Naberezhnov, and Yu. A. Kumzerov, *Phys. Rev. B* **69**, 132301 (2004).
15. I. V. Golosovsky, O. P. Smirnov, R. G. Delaplane et al., *Eur. Phys. J. B* **54**, 211 (2006).
16. Ю. А. Кибалин, И. В. Голосовский, Ю. А. Кумзеров, G. André, *Научно-технические ведомости СПбГТУ (Физико-математические науки)*, СПб., Изд-во СПбГПУ, **96**, №1, 59 (2010).
17. В. С. Оскотский, *ФТТ* **9**, 550 (1967).
18. М. М. Бредов, Б. А. Котов, Н. М. Окунева, В. С. Оскотский, А. Л. Шах-Будагов, *ФТТ* **9**, 287 (1967).
19. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, А. В. Машков и др., *ФТТ* **46**, 510 (2004).
20. R. Stedman, L. Almqvist, and G. Nilsson, *Phys. Rev.* **162**, 549 (1967).
21. Г. Х. Панова, А. А. Набережнов, А. В. Фокин, *ФТТ* **50**, 1317 (2008); *В* **69**, 132301 (2004).
22. Л. Бергман, *Ультразвук и его применение в науке и технике*, ИИЛ, Москва (1956).
23. М. Г. Землянов, В. К. Малиновский, В. Н. Новиков, П. П. Паршин, А. П. Соколов, *ЖЭТФ* **49**, 521 (1989).