

Радиоспектроскопия и диэлектрические спектры наноматериалов

© М.Д. Глинчук, А.Н. Морозовская

Институт проблем материаловедения национальной академии наук Украины,
03680 Киев, Украина

E-mail: glin@materials.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2002 г.)

Представлена теория формы линий радиоспектроскопии (ЯМР, ЭПР) и диэлектрических спектров материалов, состоящих из частиц с размерами порядка нанометров (далее наноматериалы). Теория разработана в рамках модели ядра и оболочки (core and shell model), в которой предполагается, что наночастица состоит из двух областей, не подверженной и подверженной влиянию поверхностных эффектов соответственно. Принято во внимание смещение резонансной частоты, времени релаксации и статической проницаемости под действием поверхностного натяжения. Рассмотрены две формы однородно уширенных линий — гауссова и лоренцова. Для нескольких типов распределения размеров наночастиц было исследовано неоднородное уширение спектральных линий. Показано, что расщепление исходных линий спектров объемной системы на пары линий с уменьшением размеров частиц является характеристическим свойством спектров наночастиц. Исследовано изменение интенсивностей и значений полуширины линий с изменением параметров функции распределения наночастиц и их размеров.

Выполнено сравнение результатов теории с недавно полученными экспериментально ЯМР спектрами ^{17}O и ^{25}Mg нанокристаллического MgO . Предсказанные теорией зависимости интенсивностей, резонансных частот и значений полуширины линий достаточно хорошо совпадают с экспериментальными зависимостями. Теория объясняет поведение статической диэлектрической проницаемости керамики BaTiO_3 с наноразмерными зернами.

Введение

Исследования свойств наноматериалов, которые включают порошки наночастиц, керамику с размером зерен порядка нанометров (наноразмерная керамика), нанокompозиты, в которых наночастицы одного материала внедрены в матрицу из другого материала, по многим причинам привлекают внимание научного сообщества. Необычные физические свойства и существенные поверхностные эффекты [1–3] делают эти материалы перспективными для различных технических применений (см. [4] и ссылки в ней).

По сравнению с пленками различных материалов влияние размерных эффектов на свойства наночастиц изучено лучше (см. [5] и ссылки в ней). В частности, существование критического размера сегнетоэлектрических частиц, ниже которого сегнетоэлектричество в частицах не существует, было доказано различными экспериментальными методами, включая рентгеновскую дифракцию, просвечивающую электронную микроскопию, диэлектрические измерения и радиоспектроскопию [6–8].

Существенный разброс полученных значений критического размера, по-видимому, объясняется различными технологическими условиями [9] и зависит от окружения наночастиц, которое различно для порошковых, керамических и композитных систем. Например, критический размер в керамике BaTiO_3 оказался почти в 10 раз больше, чем аналогичная величина в порошковых образцах [7]. Кроме того, так как диэлектрические измерения предполагают прикладывание внешнего электрического поля, в случае наночастиц подобные исследования никогда не дадут информации о частицах в отдельности, а

лишь отклик системы частицы–матрица. Очевидно, что методы радиоспектроскопии лишены этого недостатка.

Информация о распределении размеров частиц представляется особенно важной для анализа спектральных линий, так как разброс размеров ведет к неоднородному уширению и смещению линий [10,11].

Как известно, для наночастиц существенны размерные эффекты: поверхностное натяжение, значительный вклад корреляционной энергии в полную энергию частицы и т.д. Например, было показано [12], что наблюдаемая зависимость частот фононных мод нанокристаллического PbTiO_3 от радиуса частиц определяется внутренними напряжениями, возникающими благодаря поверхностному натяжению. Также известно, что поверхностное натяжение определяется не только размером частиц, но и поверхностной энергией (см., например, [13]), последняя должна быть добавлена в свободную энергию системы [14].

В данной работе рассмотрены диэлектрические спектры и радиоспектроскопия системы не взаимодействующих частиц, каждая из которых трактуется в модели ядра и оболочки. Будут приняты во внимание внутренние напряжения, возникающие благодаря поверхностному натяжению, и распределение размеров частиц. Также будет проведено сравнение теории с имеющимися экспериментальными данными.

1. Модель

Как известно, физические величины неоднородно распределены в ограниченных системах. Для сегнетоэлектрических систем, рассматриваемых в рамках феноме-

нологических теорий, подобная неоднородность может быть учтена добавлением в свободную энергию системы корреляционной энергии, определяемой соответствующей инвариантной комбинацией пространственных производных от параметра порядка (см., например, [5]).

Существует сравнительно мало методов, с помощью которых можно исследовать локальные свойства твердых тел, среди них методы ЯМР и ЭПР спектроскопии [11,15]. Диэлектрические методы дают отклик системы в целом, в который вносят вклад все неоднородности, т.е. происходит пространственное усреднение локальных свойств. Последнее в какой-то мере эквивалентно усреднению по размерам частиц. В спектроскопии подобных систем это усреднение приводит к неоднородному уширению линий спектра [10]. Для сегнетоэлектрических релаксоров это уширение наблюдалось в ЯМР-спектрах [16], а в диэлектрических оно проявляется в появлении провала (hole burning) [17].

Для того, чтобы выполнить усреднение по размерам частиц, нужно знать зависимость физических свойств материала от размеров (формы) системы, в частности полуширины и положения максимума спектральной линии. Далее будем предполагать, что для частиц поверхностное натяжение и создаваемые им внутренние напряжения будут играть существенную роль.

Как известно, внутренние напряжения, создаваемые поверхностным натяжением в круглой частице радиуса r , совпадают с деформацией всестороннего сжатия под действием давления $p = 2k/r$, где k — коэффициент поверхностного натяжения [13]. Следует отметить, что хотя последняя величина всегда больше нуля, влияние давления p может приводить как к уменьшению, так и к увеличению собственных частот колебаний, времен релаксации и т.д. В частности, увеличение поверхностного натяжения приводит к уменьшению частоты мягкой моды нанокристаллического PbTiO_3 [12].

Другим важным размерным эффектом является упомянутая выше неоднородность физических свойств частиц. Далее учтем этот фактор в рамках простой модели частицы: ядро (область частицы с радиусами $[0, r - \Delta r]$) и оболочка (область частицы $[r - \Delta r, r]$); свойства первой области близки к свойствам объемной системы, а второй — подвержены влиянию поверхности и могут отличаться от свойств первой области. Толщина оболочки Δr предполагается не зависящей от размеров частиц. В такой модели спектры будут состоять из пар линий, отдельные линии из каждой пары относятся к оболочке и ядру. Выяснению относительных интенсивностей и условий раздельного наблюдения этих линий посвящена данная работа.

2. Спектры ЯМР

Форма однородно уширенных линий ЯМР или ЭПР спектров зависит от основных механизмов уширения и может быть представлена в гауссовой или лоренцевой форме [11,15]. Запишем полную интенсивность линии

от одной частицы как $I(\omega, R) = I_c(\omega, R) + I_s(\omega, R)$, где индексы „с“ и „s“ обозначают вклад ядра и оболочки соответственно. Таким образом, интенсивность линии будет иметь вид

$$I_1(\omega, r) = \sum_{n=c,s} \frac{A_{1n}(r)}{\sqrt{2\pi}\Delta_{1n}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{1n}(r))^2}{2\Delta_{1n}^2}\right), \quad (1a)$$

$$I_2(\omega, r) = \sum_{n=c,s} \frac{A_{2n}(r)}{\pi} \frac{\Delta_{2n}}{(\omega - \omega_{2n}(r))^2 + \Delta_{2n}^2}. \quad (1b)$$

Здесь (1a) и (1b) относятся к случаям гауссовой и лоренцевой формы отдельных линий соответственно. Величины $\omega_{in}(r)$ и Δ_{in} ($i = 1, 2, n = „c“, „s“$) — резонансные частоты и полуширины линий соответственно. Полуширина на полувысоте линии равна Δ_{2n} для (1b) и $\sqrt{2\ln(2)}\Delta_{1n} \approx 1.177\Delta_{1n}$ для (1a). Коэффициенты A_{in} ($i = 1, 2, n = „c“, „s“$) зависят от нормировки интенсивности. Очевидно, что для каждого типа формы линии сумма интегральных интенсивностей будет не зависеть от размера частиц. Тогда относительные значения коэффициентов можно найти из условия нормировки полной интенсивности на объем системы ($\int_{-\infty}^{\infty} I_{1,2}(\omega)d\omega = 1$)

$$A_{1c}(r) = A_{2c}(r) \equiv A_c(r) = \left(1 - \frac{\Delta r}{r}\right)^3,$$

$$A_{1s}(r) = A_{2s}(r) \equiv A_s(r) = 1 - \left(1 - \frac{\Delta r}{r}\right)^3. \quad (2a)$$

Заметим, что (1) предполагает, что поверхностное натяжение влияет только на резонансные частоты

$$\omega_{in}(r) = \omega_{0n} - k_n/r, \quad (2b)$$

где величины k_c и k_s пропорциональны коэффициенту поверхностного натяжения. Коэффициенты пропорциональности могут быть как положительными, так и отрицательными и отражают влияние внешнего давления на частоты собственных колебаний посредством спин-фононного взаимодействия. С другой стороны, не исключается зависимость полуширин от давления, определяемая спин-фононным и спин-спиновым взаимодействиями.

Для того, чтобы рассмотреть свойства совокупности частиц, необходимо конкретизировать функцию распределения их размеров. Далее рассмотрим три простейших формы функции распределения

$$f(r) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r_0^2}, \quad (3a)$$

где $\delta(x)$ — дельта функция Дирака;

$$f(r) = \frac{3}{8\pi(3r_0^2d + d^3)}\Theta(d - |r - r_0|), \quad (3b)$$

где $\Theta(x)$ — тета-функция Хевисайда, $r_0 > d$;

$$f(r) = \frac{1}{4\pi^{3/2}r_0^2d} \exp\left(-\frac{(r - r_0)^2}{2d^2}\right). \quad (3b)$$

Здесь r_0 и d — наиболее вероятное (среднее) значение радиуса частиц и полуширина функции распределения.

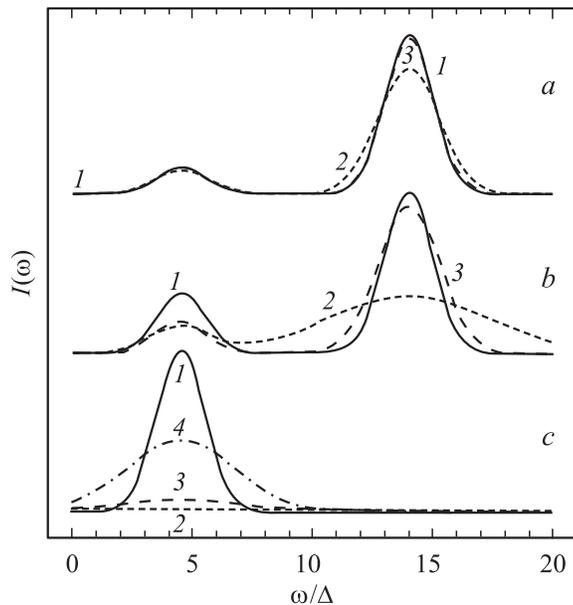


Рис. 1. Спектр ЯМР однородно уширенной гауссовой линии для следующих значений переменных: $\omega_{0c}/\Delta_c = 15$, $\omega_{0s}/\Delta_s = 5$, $k_c/r_0\Delta_c = 1$, $k_s/r_0\Delta_s = 0.5$, при $\Delta r/r_0 = 0.05$ (a); 0.1 (b); 1 (c). Линия 1 относится к распределению размеров (3a), линии с 2, 3 и 4 — к распределению размеров (3в) при $d/r_0 = 0.8, 0.5$ и 0.01 соответственно.

Заметим, что в (3в) коэффициент нормировки выписан с точностью до главного члена при $r_0 \gg d$, в то время как поправки порядка $\exp(-r_0^2/2d^2)$ опущены в предположении $r_0 > d$.

Спектральная линия тогда может быть записана как свертка функции распределения (3) с интенсивностью (1)

$$I_{1,2}(\omega) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr f(r) I_{1,2}(\omega, r). \quad (4)$$

Простейший случай такой свертки с функцией (3a) соответствует спектру системы частиц с радиусом r_0 . Очевидно, что свертка (4) с функцией (3a) сводится лишь к замене радиуса r на r_0 . Далее при использовании спектров, зависящих от радиуса частицы, будем предполагать усреднение с функцией распределения (3a). Форма спектра существенно зависит от отношения $\Delta r/r_0$. Очевидно, что в двух крайних случаях, $\Delta r/r_0 \rightarrow 0$ или $\Delta r/r_0 \rightarrow 1$, в спектре будет присутствовать только одна линия, принадлежащая ядру или оболочке соответственно.

В промежуточных случаях $\Delta r/r_0 < 1$ разделение линий возможно, если разница между резонансными частотами будет больше суммы полуширин $|\omega_c(r_0) - \omega_s(r_0)| > \Delta_c + \Delta_s$. Форма спектров для трех случаев, обсужденных выше, представлена на рис. 1 сплошными линиями. Далее предполагаем, что увеличение поверхностного натяжения уменьшает резонансные

частоты, т.е. коэффициенты k_c и k_s выбраны положительными.

Для функций распределения (3б) и (3в) интеграл (4) исследован численно. Результаты усреднения гауссовой линии (1a) представлены на рис. 1 штриховыми и пунктирными кривыми для функций (3б) и (3в) соответственно. Видно, что разброс размеров наночастиц приводит к уширению линии и некоторому смещению максимума.

Оказалось возможным провести приближенные аналитические вычисления $I_1(\omega)$ для функции распределения (3в) методом Лапласа [18] при выполнении условия $r_0/d > k_{c,s}/(r_0\Delta_{c,s})$

$$\tilde{I}_1(\omega) = \frac{A_c(r_0)}{\sqrt{2\pi}\tilde{\Delta}_{1c}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{0c} + k_c/r_0)^2}{2\tilde{\Delta}_{1c}^2}\right) + \frac{A_s(r_0)}{\sqrt{2\pi}\tilde{\Delta}_{1s}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{0s} + k_s/r_0)^2}{2\tilde{\Delta}_{1s}^2}\right), \quad (5)$$

где

$$\tilde{\Delta}_{1c,s} = \Delta_{1c,s} \sqrt{1 + \left(\frac{k_{c,s}d}{r_0^2\Delta_{1c,s}}\right)} \quad (6)$$

являются перенормированной шириной гауссоид. Как видно из (5), неоднородно уширенная линия является суммой двух гауссоид с параметрами, перенормированными поверхностным натяжением и распределением размеров. Заметим, что перенормированные ширины (6) растут с уменьшением наиболее вероятного размера частиц r_0 . Следовательно, для меньших частиц линии будут более размытыми.

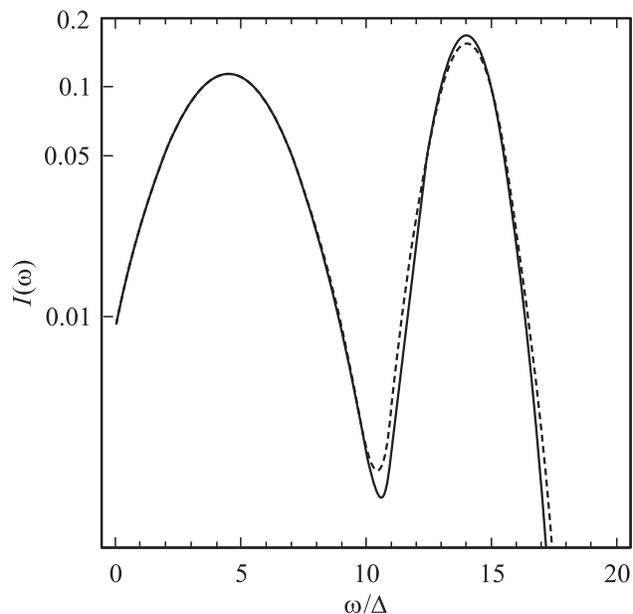


Рис. 2. Спектр ЯМР, рассчитанный из (4), (3в), (1a) (сплошная кривая) и с помощью приближенных формул (5), (6) (штриховая кривая) при $\Delta r/r_0 = 0.25$, $d/r_0 = 4$. Остальные параметры приведены в подписи к рис. 1.

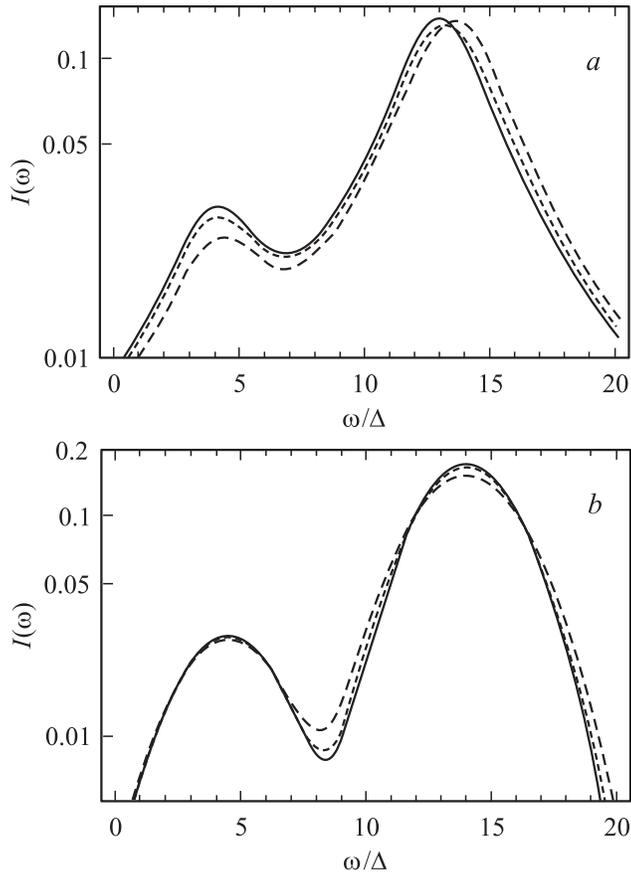


Рис. 3. Спектр ЯМР, рассчитанный для лоренцовской (а) и гауссовой (b) формы линии при $\Delta r/r_0 = 0.05$ (остальные параметры приведены в подписи к рис. 1). Неоднородно уширенные спектры рассчитаны для функций распределения по формуле (3а) (сплошная кривая) и (3б) (штриховые и пунктирные кривые соответственно для $d/r_0 = 0.1$ и 0.95).

Следует подчеркнуть, что хотя выражения (5), (6) являются приближенными, разница между (5) и точным выражением, рассчитываемым численно, не превышает в среднем 10–20% (ср. штриховую и сплошную кривые на рис. 2). Сравнение с имеющимися экспериментальными данными, которое будет представлено далее, подтверждает справедливость (5), (6) в широком интервале значений размеров частиц.

Вычисление $I_2(\omega)$ для лоренцовской формы однородно уширенной линии привело к результатам, качественно подобным тем, что наблюдались при усреднении гауссовой формы однородно уширенной линии. Главное количественное отличие состоит в большем сдвиге максимума лоренциана (ср. рис. 3, а и b).

3. Диэлектрические спектры

В рамках модели ядра и оболочки обозначим проницаемости последних ϵ_c и ϵ_s соответственно, тогда проницаемость частицы как целого в первом приближении

будет равна среднему по объему частицы значению [19]

$$\epsilon(r) = \epsilon_c(r)A_c(r) + \epsilon_s(r)A_s(r). \quad (7)$$

Очевидно, что в том же приближении средняя проницаемость системы частиц будет иметь вид

$$\epsilon = \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \epsilon(r) f(r). \quad (8)$$

Найдем выражение для динамической проницаемости объемной системы. Зависимость поляризации P подобной системы, подверженной переменному внешнему полю, от времени описывается уравнением типа Ландау–Халатникова с учетом кинетической энергии [20]

$$\mu \frac{d^2 P}{dt^2} + \eta \frac{dP}{dt} + \alpha P + \beta P^3 = E \exp(-i\omega t), \quad (9)$$

где ω — частота внешнего электрического поля E , $\alpha = \alpha_T(T - T_c)$, β — коэффициенты разложения свободной энергии Ландау–Гинзбурга–Девоншира, T_c — температура фазового перехода, μ и η — массовый коэффициент и коэффициент затухания колебаний соответственно [20]. Легко показать, что линейная диэлектрическая восприимчивость $\chi = (dP/dE)|_{E=0}$ удовлетворяет уравнению

$$(-\mu\omega^2 - i\eta\omega + \alpha + 3\beta P_s^2)\chi = 1, \quad (10)$$

где P_s — статическая спонтанная поляризация, которая удовлетворяет уравнению $\alpha P_s + \beta P_s^3 = 0$. Используя соотношение между проницаемостью и восприимчивостью $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + 4\pi\chi(\omega)$, получаем из (10) следующее выражение:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_0}{1 - (\omega/\omega_0)^2 - i\omega\tau}, \quad (11)$$

где введены обозначения

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{\chi_0\mu}}, \quad \tau = \chi_0\eta, \quad \Delta\epsilon_0 = 4\pi\chi_0, \quad (12a)$$

где χ_0 — статическая восприимчивость

$$\chi_0 = \begin{cases} 1/\alpha, & \alpha > 0; \\ -1/(2\alpha), & \alpha < 0. \end{cases} \quad (12б)$$

Очевидно, что (11) описывает отклик системы типа демпфированного осциллятора с частотой собственных колебаний ω_0 и временем релаксации τ . Как видно из (12), в точке фазового перехода $\alpha \rightarrow 0$ ($\chi_0 \rightarrow \infty$), ω_0 превращается в нуль (мягкая мода), а τ стремится к бесконечности (критическое замедление).

Гидростатическое давление, приложенное к системе, сдвигает точку фазового перехода [20], и, следовательно, влияет на коэффициент α из (9)–(12)

$$\alpha(r) = \alpha_0 - Qp, \quad p = 2k/r, \quad (13)$$

где Q — линейная комбинация констант электрострикции, α_0 — значение для объемной системы. Здесь снова

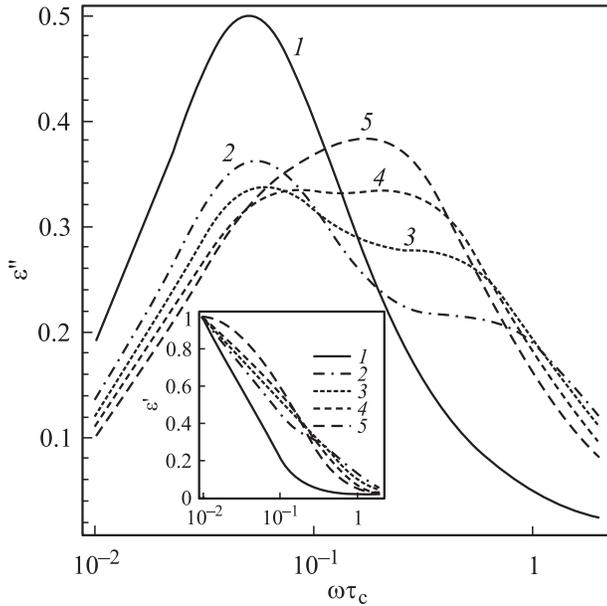


Рис. 4. Зависимость динамической диэлектрической проницаемости (16) от частоты при $\beta_c/r_0 = 0.95$ для различных значений $\beta_s/\beta_c = 0$ (1), 0.26 (2), 0.53 (3), 0.68 (4), 0.79 (5). Для сплошных кривых $\Delta r/r_0 = 0$, для всех остальных — $\Delta r/r_0 = 0.5$. Мнимая часть показана на основной части рисунка, а действительная — на вставке.

выбран знак „—“ в силу того, что гидростатическое давление уменьшает частоту мягкой моды в сегнетоэлектриках-перовскитах типа титаната бария [12]. Подставляя (13) в (11)–(12), получим следующее выражение:

$$\varepsilon_{c,s}(\omega, r) - \varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varepsilon_{0\infty}}{1 - \beta_{c,s}/r - (\omega/\omega_{0\infty})^2 - i\omega\tau_\infty}, \quad (14)$$

где все величины с индексом „ ∞ “ получаются из таковых без этого индекса заменой в (12) величины α на α_0 и введено обозначение

$$\beta_{c,s} = 2k_{c,s}Q/\alpha_0. \quad (15)$$

Из (7) и (15) легко получить полную проницаемость частицы

$$\varepsilon(\omega, r) - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon_{0\infty} \left(\frac{A_c(r)}{1 - \beta_c/r - (\omega/\omega_{0\infty})^2 - i\omega\tau_\infty} + \frac{A_s(r)}{1 - \beta_s/r - (\omega/\omega_{0\infty})^2 - i\omega\tau_\infty} \right). \quad (16)$$

Выражение (16) с учетом (2) определяет динамический диэлектрический отклик одной частицы или системы невзаимодействующих частиц с радиусом r . В последнем случае функцию распределения размеров имеет вид (3а). Очевидно, что вид спектра зависит от соотношения между $\omega_{0\infty}$ и τ_∞ , параметров $\beta_{c,s}$ и соотношения между толщиной оболочки и ядра. Далее будем использовать следующие безразмерные переменные:

$$\tilde{\omega} = \omega\tau_\infty, \quad \rho = 1/\omega_{0\infty}\tau_\infty. \quad (17)$$

Зависимость $\varepsilon(\omega, r)$ от $\tilde{\omega}$ представлена на рис. 4 для случая $\rho = 0$, т. е. чисто релаксационного отклика системы. Как видно, мнимая часть обнаруживает два максимума для параметров $\Delta r/r = 0.5$ и $\beta_s/\beta_c < 0.7$. Две отдельные линии начинают сливаться при увеличении последнего параметра, например при $\beta_s/\beta_c \approx 0.8$ присутствует только одна асимметричная размытая линия (кривая 5 на рис. 4). Очевидно, что спектр объемной системы (кривая 1) существенно отличается от спектров частиц.

Для функции распределения размеров конечной ширины, например (3б) или (3в), диэлектрический спектр оказывается более сложным. Для функции (3б) оказалось возможным получить аналитические выражения

$$\frac{\varepsilon(\tilde{\omega}, r_0) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon_{0\infty}} = \bar{\varepsilon}_c + \bar{\varepsilon}_s, \quad (18a)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_c = & \frac{3r_0^3\xi_c(\tilde{\omega})}{\beta_c(3r_0^2 + d^2)} \left(1 + \frac{d^2}{3r_0^2} + (\xi_c(\tilde{\omega}) + 1) \left(\xi_c(\tilde{\omega}) - 3\frac{\Delta r}{r_0} \right) \right) \\ & + 3 \left(\frac{\Delta r}{r_0} \right)^2 + \frac{r_0}{2d} \left(\xi_c(\tilde{\omega}) - \frac{\Delta r}{r_0} \right)^3 \ln \left(\frac{r_0(1 - \xi_c(\tilde{\omega})) + d}{r_0(1 - \xi_c(\tilde{\omega})) - d} \right), \end{aligned} \quad (18б)$$

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_s = & \frac{9\Delta r r_0^2 \xi_s(\tilde{\omega})}{\beta_s(3r_0^2 + d^2)} \left(1 + \xi_s(\tilde{\omega}) - \frac{\Delta r}{r_0} + \left(\xi_s^2(\tilde{\omega}) - \xi_s(\tilde{\omega}) \frac{\Delta r}{r_0} \right) \right) \\ & + \left(\frac{\Delta r}{r_0} \right)^2 \frac{r_0}{2d} \ln \left(\frac{r_0(1 - \xi_s(\tilde{\omega})) + d}{r_0(1 - \xi_s(\tilde{\omega})) - d} \right) \end{aligned} \quad (18в)$$

$$\xi_{c,s}(\tilde{\omega}) = \frac{\beta_{c,s}/r_0}{1 - \beta_{c,s}/r_0 - (\rho\tilde{\omega})^2 - i\tilde{\omega}},$$

$$\Delta r < r_0 - d, \quad \beta_{c,s} < r_0 - d. \quad (18г)$$

При условии $d \ll r_0$ (18) переходит в (16) с заменой r на r_0 .

Мнимая часть проницаемости (18) для случая $\rho = 0$ (дебаевский релаксационный отклик) представлена на рис. 5 для различных значений $\Delta r/r_0$ и малых значений d/r_0 . Видно, что форма спектра из двух линий (кривые *b, c, d*) чувствительна к значениям двух этих параметров. Увеличение значения d/r_0 приводит к превращению спектра в одну широкую линию, в то время как спектр, соответствующий отклику одного ядра, практически не чувствителен к изменению этого параметра (кривая *e*).

Отдельное исследование показало, что при больших значениях $d/r_0 > 0.3$ форма линии, соответствующей оболочке, существенно зависит от этого параметра. Например, при $d/r_0 = 0.95$ наблюдается некоторое уширение спектра и смещение частоты максимума.

Численные расчеты диэлектрического спектра при $\rho = 0$, усредненного с функцией распределения (3в), дали результаты, подобные аналитическим, представленным на рис. 5.

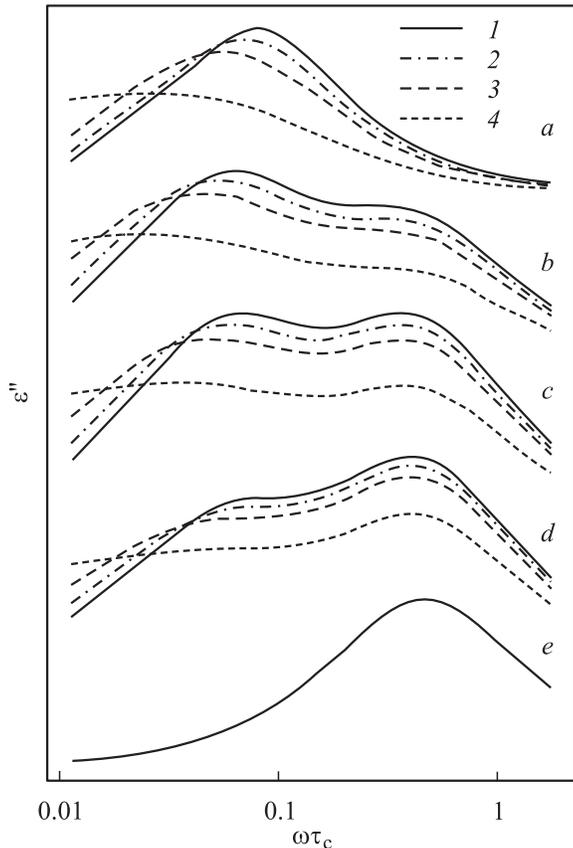


Рис. 5. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости (18) от частоты при $\Delta r/r_0 = 0.05$ (a); 0.5 (b), 0.55 (c), 0.6 (d), 0.95 (e) и $d/r_0 = 0$ (1), 0.03 (2), 0.04 (3), 0.049 (4) для значений $\beta_c/r_0 = 0.95$; $\beta_s/r_0 = 0.95$.

Не очевидно, что особенности, предсказанные теорией, могут наблюдаться экспериментально, хотя уширение спектров является характерной особенностью наноразмерных материалов. Не исключено, что детальный анализ спектров может выявить некоторые детали, например такие как отдельные линии от оболочки и ядра, скрытые из-за распределения размеров частиц.

4. Обсуждение. Сравнение с экспериментом

Модель ядро-оболочка со свойствами ядра, близкими к свойствам объемной системы и оболочки, подверженной влиянию поверхности, представляет упрощенную картину сложной задачи, решение которой должно учитывать постепенное изменение физических свойств системы. В частности, показано, что в ограниченных системах с градиентом электрической поляризации температура сегнетоэлектрического фазового перехода зависит от размеров системы, в частности, в частицах при определенных граничных условиях температура фазового перехода превращается в нуль при определенном критическом значении радиуса r_c [2,5].

Считается, что в системах частиц этой фазовый переход, управляемый толщиной, проявляется в виде особенностей физических свойств в окрестности критического радиуса.

Тем не менее положения максимума в порошковых и керамических образцах существенно отличаются (критический размер частиц порошка примерно в 10 раз больше, чем критический размер зерна керамики титаната бария [7]). Предположение о том, что это явление можно отнести к влиянию разброса размеров частиц, себя не оправдало, так как уширение распределения частиц ведет к смещению максимума в сторону меньших значений размера [21].

Рассмотрим эту проблему с точки зрения модели ядро-оболочка. Статическая проницаемость получается из (16) при $\omega = 0$. Видно, что при радиусах $r_{1d} = \beta_c$ и $r_{2d} = \beta_s$ проницаемость расходится. С учетом того, что в реальной системе проницаемость ограничена, запишем статическую проницаемость в следующем виде:

$$\frac{\varepsilon(r) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon_\infty} = \frac{A_c(r)}{\sqrt{(1 - \beta_c/r)^2(1 + \Theta(1 - \beta_c/r))^2 + \delta^2}} + \frac{A_s(r)}{\sqrt{(1 - \beta_s/r)^2(1 + \Theta(1 - \beta_s/r))^2 + \delta^2}}, \quad (19)$$

где параметр δ , определяющий высоту максимума проницаемости, $\Theta(x)$ — тета-функция Хевисайда использованы, чтобы показать, что в параэлектрической и

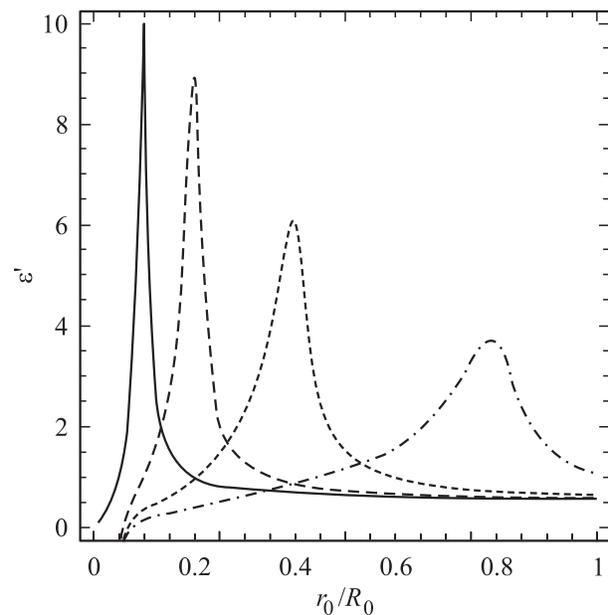


Рис. 6. Статическая диэлектрическая проницаемость (19) при $\beta_c/R_0 = 0.1$, $\delta = 0.1$, $\Delta r/R_0 = 0.1$ и различных значений: $\beta_s/\beta_c = 1$ (сплошная кривая), 2 (штриховая кривая), 4 (пунктирная кривая), 8 (штрих-пунктирная кривая). Здесь R_0 — максимальное значение радиуса частицы.

Таблица 1. Размер частиц и ^{17}O MNR данные и подгонка из [22], наша подгонка и теоретический расчет при $\omega_{c1} = 47.5$ ppm, $\omega_{c2} = 42$ ppm, $\omega_s = 47.5 - 5.25/r_0$ ppm от $\nu_0 = 40.18$ MHz и $I_s/I = 1 - (1 - 0.4823/r_0)^3$.

| | | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Размер (nm) $2r_0$ | 1.8 | 2.5 | 3 | 4.5 | 5 | 13.5 | 35 |
| ω_{c1} (ppm) ± 0.5 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 |
| I_{c1}/I (%) ± 2 | 5 | 30 | 21 | 47 | 52 | 68 | 100 |
| I_{c1}/I (%) наш фиттинг | 4 | 23 | 26 | 37 | 48 | 75 | |
| Δ_{c1} (Hz) ± 2 | 174 | 88 | 88 | 81 | 96 | 23 | 15 |
| Δ_{c1} (Hz) наш фиттинг | 85 | 83 | 85 | 81 | 96 | 23 | |
| ω_{c2} (ppm) ± 0.5 | 41 | 41 | 42 | 41 | 42 | | |
| Δ_{c2} (Hz) ± 2 | 235 | 105 | 120 | 76 | 58 | | |
| Δ_{c2} (Hz) наш фиттинг | 65 | 75 | 110 | 70 | 58 | | |
| I_{c2}/I (%) ± 2 | 27 | 20 | 24 | 15 | 3 | | |
| I_{c2}/I (%) наш фиттинг | 6 | 10 | 9 | 11 | 6 | | |
| ω_s (ppm) ± 2 | 42 | 43 | 43 | 45 | 44 | 47 | |
| ω_s (ppm) теория | 41.7 | 43.3 | 44 | 45.2 | 45.4 | 46.7 | 47.2 |
| I_s/I (%) ± 2 | 68 | 50 | 55 | 38 | 45 | 32 | |
| I_s/I (%) наш фиттинг | 90 | 77 | 65 | 52 | 46 | 25 | |
| I_s/I (%) теория | 90 | 76.8 | 68.8 | 51.5 | 47.4 | 19.9 | 8.0 |
| Δ_s (Hz) ± 50 | 1300 | 840 | 650 | 920 | 460 | 170 | |
| Δ_s (Hz) наш фиттинг | 550 | 500 | 150 | 350 | 250 | 170 | |

сегнетоэлектрических фазах (на одинаковом расстоянии от точки фазового перехода) проницаемость отличается в 2 раза (для фазовых переходов второго рода).

Как видно из (19), положения максимума существенно зависят от величин Δr и β_s/β_c . На рис. 6 показана зависимость статической проницаемости от радиуса для случая $\Delta r = \beta_c$ и $\beta_s \geq \beta_c$, случай равенства показан сплошной линией. Очевидно, что при возрастании величины β_s/β_c максимум сдвигается в сторону больших значений радиуса, одновременно увеличивается ширина максимума. Усреднение (19) с функцией распределения размеров (36) (рис. 7) ведет к дополнительному уширению максимума и смещению его в сторону меньших значений радиуса в соответствии с результатами [21]. Следовательно, экспериментально наблюдаемое смещение максимума проницаемости в керамиках [7] может быть результатом выполнения соотношения $\beta_s > \beta_c$ для керамик и противоположного неравенства для порошков. По сути дела, такая разница может быть связана с присутствием второй фазы в рассматриваемых системах, например, для керамик она может находиться в пространстве между зернами. Сравнение экспериментальных данных [14] для керамики ВаTiO₃ с теоретической зависимостью (19) приведено на рис. 8. Как видно, предложенная модель ядро-оболочка достаточно хорошо описывает наблюдаемую статическую проницаемость. Это говорит в пользу того, что влияние поверхностного натяжения, не принятого во внимание в работах [2,5],

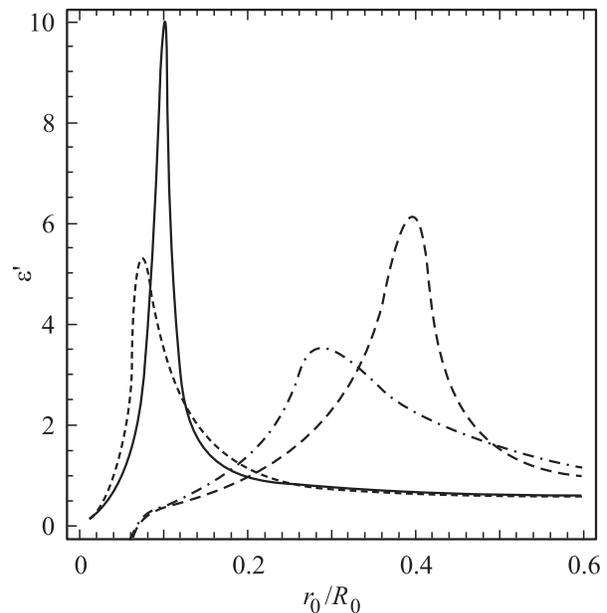


Рис. 7. Статическая диэлектрическая проницаемость (19), усредненная с распределением частиц (36) при $\beta_c/R_0 = 0.1$, $\delta = 0.1$, $\Delta r/R_0 = 0.1$ для различных значений β_s/β_c и d/r_0 : $\beta_s/\beta_c = 1$ и $d/r_0 = 0$ (сплошная кривая), 4 и 0 (штриховая кривая), 1 и 0.5 (пунктирная кривая), 4 и 0.5 (штрих-пунктирная кривая).

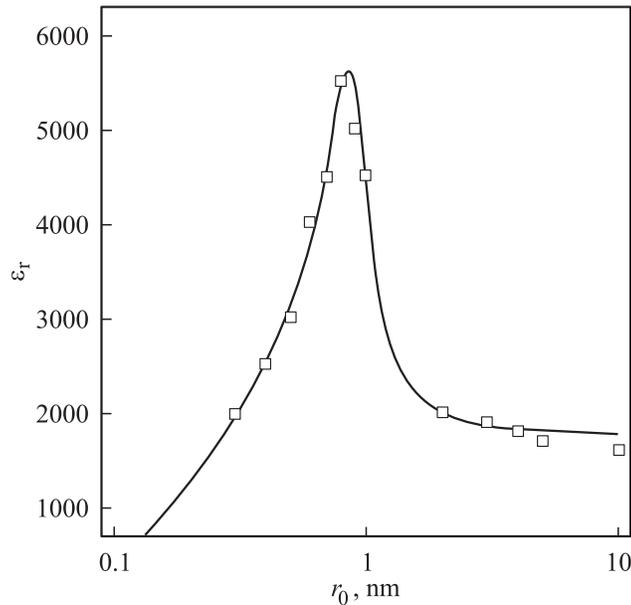


Рис. 8. Статическая диэлектрическая проницаемость как функция среднего размера зерна керамики BaTiO₃. Квадраты — экспериментальные данные [14], сплошная линия — теоретическая зависимость (19) при $\Delta r/r_0 = 0.1$, $\Delta\epsilon_{\infty} = 3500$, $\delta = 0.25$, $\beta_c = 0.1$ nm, $\beta_s = 0.9$ nm.

может повлиять на значение критического размера, полученное в упомянутых выше работах из термодинамической феноменологической теории.

Развитую модель также можно применить для описания экспериментальных данных, представленных в работе [22]. Авторы этой работы исследовали ЯМР спектры ядер ¹⁷O и ²⁵Mg нанокристаллического MgO с размерами кристаллитов от 1.8 до 35 nm (согласно оценкам методом порошковой рентгеновской дифракции). Было показано, что за счет химического сдвига наблюдается гауссова форма линий спектра. Для ядер ¹⁷O спектр обнаружил весьма примечательные изменения с уменьшением размеров частиц. Для частиц с наибольшими размерами (13.5 и 35 nm) спектр содержит только одну линию, положение которой такое же, как и в объемной системе. При уменьшении размеров кристаллита (5, 4.5, 3, 2.5 и 1.8 nm) одна линия уширяется и расщепляется на две линии (см. на рис. 9 экспериментальный спектр [22] для частиц со средними размерами 4.5, 2.5 и 1.8 nm). Такой спектр представлен авторами [22] в виде суммы по крайней мере трех гауссовых линий (табл. 1). Частоты, соответствующие максимумам двух из этих линий, практически не зависят от размера частиц, а частота третьей линии сдвигается в сторону меньших значений при уменьшении размера. На основании этих фактов считаем, что первые две линии (*c*1 и *c*2) относятся к отклику ядра, а последняя (*s*) — оболочки. Для наименьших частиц (размером 1.8 nm) интегральная интенсивность линии *s* значительно превышает интенсивности линий *c*1 и *c*2. Это поведение

спектров находится в качественном согласии с картиной, предсказанной развитой теорией. Из сравнения экспериментальных значений интегральных интенсивностей с теоретическими была получена толщина оболочки частиц MgO $\Delta r \approx 0.48$ nm.

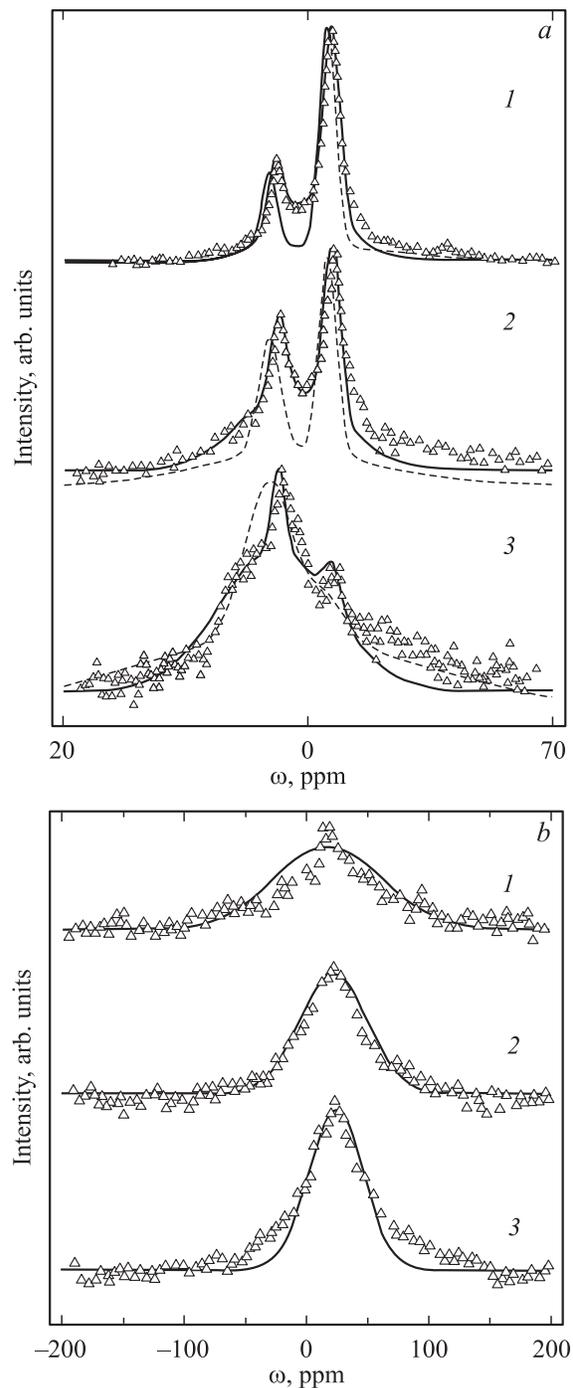


Рис. 9. ЯМР спектр ¹⁷O (a) и ²⁵Mg (b), рассчитанные из (5) и (6) (сплошные кривые) и экспериментальные данные (треугольники) из [22] для следующих размеров частиц: 4.5 (1), 5 (2), 1.8 nm (3) для ¹⁷O и 3 (1), 4.5 (2), 5 nm (3) для спектра ²⁵Mg соответственно. Значения подгоночных параметров приведены в табл. 1, 2. Штриховые кривые показывают разделение линий, использованное авторами [22].

ЯМР спектры ^{25}Mg не обнаружили явного расщепления линий, как в случае ядер ^{17}O . Наблюдались лишь сдвиг максимума и уширение линий с уменьшением размера частиц (табл. 2). Возможное расщепление может быть перекрыто за счет значительного уширения отдельных линий.

Частоты пиков, отнесенных к оболочке, показаны в зависимости от размеров частиц для ядер ^{17}O и ^{25}Mg на рис. 10. Отношение интегральной интенсивности пика s к полной интегральной интенсивности спектра ^{17}O показано на вставке к рис. 10. Видно, что теоретические зависимости достаточно хорошо совпадают с экспериментальными.

Насколько известно, отсутствуют экспериментальные данные по зависимости диэлектрических спектров от размеров частиц наноразмерных материалов. По нашему мнению, было бы интересно сравнить предсказанные данной теорией особенности с экспериментально наблюдаемыми, например в экспериментах „выжигания дыры“ [17], что может быть источником ценной информации о неоднородно уширенных диэлектрических спектрах систем наночастиц.

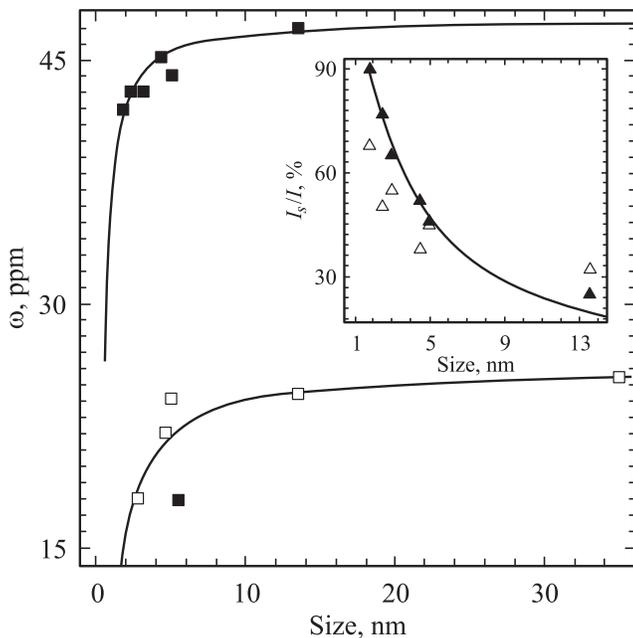


Рис. 10. Резонансные частоты ЯМР спектров ядер ^{17}O и ^{25}Mg в зависимости от размера частиц, показанные темными и светлыми квадратами соответственно — экспериментальные данные [22]. Сплошные линии — теоретические зависимости (2а) при следующих значениях параметров: для ^{17}O — $\omega_0 = 47.5$ ppm, $k = 5.25$ ppm · nm; для ^{25}Mg — $\omega_0 = 26$ ppm, $k = 10$ ppm · nm. Отношение интегральных интенсивностей поверхностной линии (I_s) к полной интенсивности (I) представлено на вставке. Сплошная кривая — теоретическая зависимость $I_s/I = 1 - (1 - \Delta r/r_0)^3$ при $\Delta r = 0.48$ nm, темные и светлые треугольники — значения подгоночных параметров, использованных нами, и экспериментальные точки из [22] для спектра ЯМР ядер ^{17}O соответственно.

Таблица 2. Размер частиц и ^{25}Mg MNR данные из [22] и наши теоретические расчеты при $\omega_s = 26 - 10/r_0$ ppm от $\nu_0 = 18.3$ MHz

| Размер (nm) $2r_0$ | ω (ppm) ± 0.5 | ω (ppm) теория | Δ (Hz) ± 50 |
|--------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|
| 35 | 25.3 | 25.4 | 450 |
| 13.5 | 24.2 | 24.5 | 610 |
| 5 | 24.1 | 22 | 965 |
| 4.5 | 22.3 | 21.6 | 1200 |
| 3 | 18.0 | 19.3 | 1935 |
| 2.5 | Не зарегистрировано | | |
| 1.8 | Не измерялось | | |

Были бы желательны как дальнейшее улучшение теории, так и углубленные экспериментальные исследования влияния поверхностных эффектов на свойства наночастиц.

Список литературы

- [1] K. Ishikawa, T. Nomura, N. Okada, K. Tokada. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **35**, 5196 (1996).
- [2] J. Rychetsky, O. Hudak. J. Phys.: Cond. Mat. **9**, 4955 (1997).
- [3] B. Jiang, L.A. Bursill. Phys. Rev. B **60**, 9978 (1999).
- [4] M.P. McNeal, Sei-Jou Jang, R.E. Newnham. J. Appl. Phys. **83**, 3298 (1998).
- [5] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. Phys. Rev. B **50**, 698 (1994).
- [6] Xiaoping Li, Wei-Heng Shih. J. Am. Cer. Soc. **80**, 2844 (1997).
- [7] J.C. Niepce. Electroceramics **4**, 5–7, 29 (1994).
- [8] R. Bottcher, C. Klimm, H.C. Semmelhack, G. Volkel, H.J. Glaeser, E. Hartmann. Phys. Stat. Sol. **215**, R3 (1999).
- [9] A.V. Ragulya. Nanostructured Mater. **10**, 3, 349 (1998).
- [10] V.M. Stoneham. Rev. Mod. Phys. **41**, 82 (1969).
- [11] М.Д. Глинчук, В.Г. Грачев, С.Б. Ройцин, Л.А. Сислин. Электрические эффекты в радиоспектроскопии. Наука, М. (1981).
- [12] Wenhui Ma, Mingsheng Zhang, Zuhong Lu. Phys. Stat. Sol. (a) **166**, 811 (1998).
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964).
- [14] P. Perriat, J.C. Niepce, G. Gaboche. J. Therm. Anal. **41**, 635 (1994).
- [15] A. Abraham. The principles of nuclear magnetism. Clarendon, Oxford (1961).
- [16] M.D. Glinchuk, V.V. Laguta, I.P. Bykov, S. Nokhrin, V.P. Bovtun, M.A. Leshenko, J. Rosa, L. Jastrabik. J. Appl. Phys. **81**, 3561 (1997).
- [17] O. Kircher, B. Schiener, R. Bohmer. Phys. Rev. Lett. **81**, 4520 (1998).
- [18] А.Г. Свешников, А.Н. Тихонов. Теория функций комплексной переменной. Наука, М. (1970).
- [19] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Физматгиз, М. (1959).
- [20] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Application of Ferroelectric and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977).
- [21] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. J. Appl. Phys. **85**, 1722 (1999).
- [22] A.V. Chadwick, I.J.F. Poplett, D.T.S. Maitland, M.E. Smith. Chemistry of Materials **10**, 3, 864 (1998).