

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ им. А.М. ПРОХОРОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Ермаков Роман Павлович

**ЭВОЛЮЦИЯ АНСАМБЛЯ НАНОЧАСТИЦ
ОКСИДА ИТТРИЯ В ПРОЦЕССАХ
КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук,
доцент

В.В. Воронов

Москва – 2014

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Аналитический обзор литературы	9
1.1. Структура, свойства и методы получения нанокристаллического оксида иттрия	9
1.2. Эволюция ансамбля наночастиц в результате их взаимодействия.....	13
1.2.1. Классические механизмы взаимодействия частиц в процессе их спекания.....	13
1.2.1.1. Поверхностная диффузия	15
1.2.1.2. Объемная диффузия с поверхности к перешейку	15
1.2.1.3. Перенос вещества через газовую фазу	16
1.2.1.4. Зернограничная диффузия.....	16
1.2.1.5. Объемная диффузия с межзеренной границы к перешейку.....	17
1.2.1.6. Вязкое течение	17
1.2.2. Неклассические механизмы взаимодействия частиц.....	17
1.2.3. Теоретические подходы к описанию процессов когерентного срастания кристаллитов	23
1.2.3.1. Обоснование применимости кинетики Колмогорова-Мейла-Джонсона-Аврами (КМДА)	25
1.2.3.2. Кинетическая модель, описывающая рост нанокристаллов посредством ориентационного прикрепления.	27
1.3. Выводы к литературному обзору.....	29
Глава 2. Методы анализа состояния ансамбля кристаллитов	30
2.1. Микроструктура и методы ее изучения	30
2.2. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)	30
2.3. Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).....	31
2.4. Методы термического анализа.....	31
2.5. Метод рентгенодифракционного анализа	32
2.5.1. Краткий исторический обзор развития основных порошковых рентгенодифракционных методов.....	32
2.5.2. Спецификация параметров микроструктуры наноструктурированного вещества ..	36
2.5.3. Теоретические основы порошковых рентгенодифракционных методов изучения микроструктуры	39
2.6. Метод полнопрофильного моделирования	43
2.7. Апробация методики анализа микроструктуры	50

2.8.	Выводы к главе	54
Глава 3. Синтез нанокристаллического оксида иттрия		55
3.1.	Выбор метода синтеза нанокристаллического оксида иттрия	55
3.2.	Химический синтез основного гидроксонитрата иттрия	56
3.3.	Анализ прекурсора оксида иттрия методами порошковой рентгеновской дифракции	58
3.4.	Изучение морфологии гидроксонитрата иттрия методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии	62
3.5.	Термическое разложение гидроксонитрата иттрия до получения оксида иттрия	68
3.6.	Выводы к главе	70
Глава 4. Эволюция ансамбля наночастиц оксида иттрия в процессе термического воздействия.....		71
4.1.	Реализация эксперимента термического воздействия на оксид иттрия.....	71
4.2.	Определение параметров инструментальной функции рентгеновского дифрактометра ДРОН-4.....	71
4.3.	Эволюция микроструктуры в процессе изотермического воздействия	72
4.3.1.	Эволюция ансамбля наночастиц при температуре 600°C.....	72
4.3.2.	Определение доли аморфной фазы образцов, подверженных изотермическому воздействию при температуре 600°C	80
4.3.3.	Эволюция ансамбля наночастиц при температуре 800°C.....	82
4.3.4.	Эволюция ансамбля наночастиц при температуре 900°C	89
4.3.5.	Сравнение результатов термического воздействия при разных температурах....	93
4.4.	Выводы к главе	95
Глава 5. Модель коагуляции и роста нанокристаллитов оксида иттрия в процессе изотермического воздействия.....		96
5.1.	Основные положения модели коагуляции и роста нанокристаллитов оксида иттрия	96
5.2.	Обоснования предлагаемой модели	96
5.3.	Коагуляция кристаллитов на основе уравнения Смолуховского	98
5.3.1.	Приведение параметров экспериментального распределения к модельному распределению.....	100
5.4.	Основные положения модели роста кристаллитов в процессе изотермического отжига	101

5.5. Полная модель коагуляции и роста кристаллитов в процессе изотермического воздействия	102
5.6. Сравнение результатов эксперимента и теоретической модели коагуляции и роста при термическом воздействии при различных температурах	103
5.7. Выводы к главе	108
Заключение	109
Список литературы	111
Приложение 1. установление параметров инструментальной функции методами программы pm2k	121
Приложение 2. код алгоритма для определения параметров состояния микроструктуры в программе pm2k	124

ВВЕДЕНИЕ

Эволюция ансамбля наночастиц в процессах кристаллообразования представляет значительный интерес. Согласно некоторым концепциям [1, 2], мозаичная структура кристалла является следствием взаимодействия кристаллических блоков микронного и субмикронного размера в процессе его роста. Получение прозрачной керамики лазерного качества полностью определяется особенностями эволюции ансамбля кристаллитов в процессе их спекания [3-11]. Взаимодействие нанокристаллитов важно при получении и использовании катализаторов наноразмерного масштаба [12], частиц для биомедицинских приложений [13], объектов нанофотоники [22-26].

Повышенная активность наночастиц объясняется избыточной поверхностной энергией за счет высокого значения удельной поверхности вещества в наноразмерном состоянии. Изучение особенностей эволюции ансамбля наночастиц представляет собой фундаментальную задачу науки о росте кристаллов.

Объектом изучения является механизм когерентного срастания нанокристаллитов оксида иттрия в процессе изотермического воздействия. Данный механизм рассматривается как альтернативный к классическому механизму роста кристаллов посредством Оствальдовского созревания. Отличительная особенность неклассической модели кристаллообразования состоит в постулировании возможности роста кристаллов за счет присоединения к растущей поверхности не единичных атомов, ионов или молекул, как в классической теории, а целых блоков твердой фазы. Анализ литературы показывает, что в течение последнего десятилетия наблюдается возрастающий интерес к экспериментальному обнаружению данного эффекта, обсуждению возможности его применения к созданию новых типов функциональных материалов [14, 15]. Однако в литературных источниках наблюдается пробел в вопросах теоретического осмысления данного эффекта, отсутствие модельных представлений взаимодействия кристаллитов посредством ориентационного срастания и, соответственно, возможности описания кинетики его протекания. Решение этой задачи носит разноплановый характер. Требуется определить совокупность методов, позволяющих осуществлять характеристику ансамбля кристаллитов, реализовать условия, при которых эволюция микроструктуры вещества интерпретируется надежно и однозначно.

В качестве модельного материала для анализа данного эффекта был выбран нанопорошок на основе оксида иттрия. Данный выбор обосновывался совокупностью следующих причин: во-первых, в нашей лаборатории по данному материалу имелся необходимый научный задел – на

образцах нанокристаллического оксида иттрия был предложен неклассический механизм укрупнения наночастиц путем когерентного срастания кристаллитов [16], во-вторых, отработана технология получения порошка в виде нанокристаллического оксида иттрия, и, в-третьих, оксид иттрия представляет собой перспективную матрицу для реализации керамического активного элемента лазера. Преимущества керамических активных сред перед монокристалльными подробно описаны в литературе [17, 18].

Конкурентоспособность и востребованность оксида иттрия, легированного редкоземельными ионами, как активной среды твердотельного лазера обеспечивается сочетанием спектрально-люминесцентных и теплофизических характеристик. Использование монокристаллического оксида иттрия в качестве лазерного материала встречает значительные трудности в связи со сложностями выращивания качественных монокристаллов из-за высокой температуры плавления (2430°C) и наличия полиморфного перехода вблизи температуры плавления (2277°C) [19, 20]. При этом, как показано в работе [21], керамика на основе оксида иттрия обладает высокой химической стойкостью, имеет высокую прозрачность в ИК-диапазоне длин волн, низкий коэффициент теплового расширения и высокий коэффициент теплопроводности. Учитывая приведенные преимущества керамического материала на основе оксида иттрия, а также затруднения его получения в виде монокристалла следует признать, что керамическая технология является очень перспективной для данного материала.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы состояла в том, чтобы на основе изучения динамики микроструктурных характеристик наноструктурированных порошков на основе оксида иттрия под действием температуры установить определяющие механизмы эволюции ансамбля наночастиц и предложить качественную модель наблюдаемых процессов.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Синтезировать нанокристаллические порошки на основе оксида иттрия и изучить морфологические особенности частиц в образцах;
2. Разработать методику характеристики микроструктуры нанопорошков на основе порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, позволяющую определять средний размер области когерентного рассеяния, концентрацию дислокаций и распределение областей когерентного рассеяния по размерам;
3. Изучить закономерности изменения размера области когерентного рассеяния, концентрацию дислокаций и распределение областей когерентного рассеяния по размерам как функции температуры и времени термического воздействия;
4. Разработать методику определения доли аморфной фазы из данных порошковой рентгеновской дифракции с применением метода Ритвельда;

5. На основе закономерностей изменения микроструктурных и морфологических характеристик частиц в процессе изотермического воздействия провести анализ эволюции ансамбля наночастиц оксида иттрия и предложить качественную модель, описывающую наблюдаемые процессы.

Объектом исследования служил механизм роста нанокристаллитов оксида иттрия посредством их ориентационного срастания в процессе изотермического воздействия. Нанопорошок на основе оксида иттрия был синтезирован автором работы в химической лаборатории на базе Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

Положения, выносимые на защиту

1. Качественная модель, описывающая эволюцию нанокристаллитов оксида иттрия в процессе изотермического воздействия посредством их ориентационной коагуляции и роста совершенства кристаллического пространства с течением времени на базе кинетического уравнения Смолуховского;

2. Методика характеристики микроструктуры нанокристаллических порошков: среднего размера области когерентного рассеяния, распределения по размерам областей когерентного рассеяния и концентрации дислокаций;

3. Совокупность экспериментальных данных по динамике микроструктуры с температурой и временем термического воздействия, подтверждающие предложенную модель.

Научная новизна работы

1. Впервые осуществлено надежное индицирование фазы основного гидроксонитрата иттрия, образующегося в результате осаждения нитратного раствора иттрия аммиаком (параметры примитивной моноклинной решетки: $a = 7,08(1) \text{ \AA}$, $b = 12,70(1) \text{ \AA}$, $c = 18,64(1) \text{ \AA}$ и $\beta = 92.51(1)^\circ$); впервые обнаружено, что пластинчатые частицы гидроксонитрата иттрия состоят из пластинчатых кристаллитов меньшего размера;

2. Впервые в наночастицах оксида иттрия, обладающих пластинчатой морфологией экспериментально зафиксировано взаимодействие кристаллитов посредством их коагуляции;

3. Впервые предложено использование кинетики на основе уравнения Смолуховского для объяснения эволюции ансамбля наночастиц в процессе термического воздействия.

Практическая значимость диссертации

1. Развитая модель может быть применена в технологии синтеза оптической керамики, а также для анализа эволюции микроструктуры нанокристаллического порошка в процессах отжига;

2. Отработана методика получения нанокристаллического оксида иттрия с учетом возможности управления морфологическими и микроструктурными особенностями образца.

3. Отработанные рентгенодифракционные методы определения размера нанокристаллитов были применены для определения размера наночастиц фторидов для медикобиологических исследований.

Личный вклад Ермакова Р.П. состоит в проведении химического синтеза исследуемых образцов оксида иттрия, изотермических отжигов, рентгенодифракционных экспериментов, разработке методики описания микроструктуры нанопорошков, численной обработке результатов, построению теоретической модели, построению модели на базе уравнения Смолуховского и его решению, а также формулировке выводов. Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: «Современные нанотехнологии для науки и производства», г. Санкт-Петербург, 2010 г.; Национальная конференция "Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-, био-, инфо-, когнитивные и социогуманитарные технологии" 4-10 ноября 2011 г., г. Москва; ежегодная всероссийская конференция «Ультрадисперсные нано- материалы», 27 января – 1 февраля 2014 г., г. Москва; 13 международная научная конференция-школа «Материалы нано , микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», 7–10 октября 2014 г., г. Саранск.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы представлены в 10 публикациях, в том числе 5 тезисов докладов и 5 статей, которые опубликованы в рецензируемых периодических научных журналах, из них 5 рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, двух приложений и списка цитированной литературы из 131 наименования. Диссертация содержит 124 страницы, включая 65 рисунков и 8 таблиц.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Структура, свойства и методы получения нанокристаллического оксида иттрия

Структура оксида иттрия. Оксид иттрия обладает кубической кристаллической решеткой с пространственной группой $Ia\bar{3}$ ($Z=16$). Параметр решетки оксида иттрия составляет $10.6020(2)\text{\AA}$ в соответствии с данными международной порошковой базы данных ICDD (PDF-2 № 86-1107). Элементарная ячейка содержит 48 атомов кислорода и 32 атома иттрия. Атомы кислорода разбивают элементарную ячейку на $4\times 4\times 4$ миникубов, в половине из которых в центре расположены атомы иттрия. При этом из 8 вершин миникуба, в центре которого расположен иттрий, только 6 заняты атомами кислорода, что представлено на рис. 1. Анионные вакансии регулярны по ячейке и составляют четверть от всех позиций. На рис. 1 для наглядности приведена только часть элементарной ячейки, состоящей из миникубов в количестве $1\times 2\times 2$.

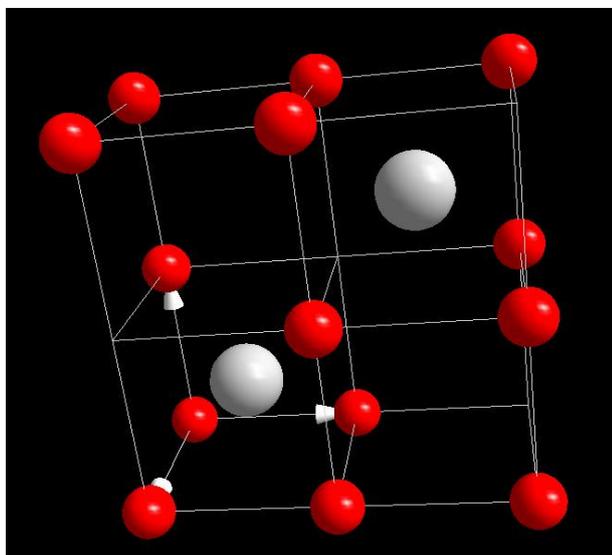


Рис. 1. Фрагмент элементарной ячейки оксида иттрия (красные шарики соответствуют атомам кислорода, а серые шарики – атомам иттрия)

Свойства оксида иттрия. В таблице 1 приведены основные физико-химические свойства оксида иттрия [27], анализируя которые можно заключить, что оксид иттрия обладает уникальными теплофизическими качествами: высокий коэффициент теплопроводности,

широкое окно прозрачности и невысокий коэффициент термического расширения. В сочетании со спектральными свойствами оксида иттрия, легированного неодимом, сравнение которых с данными алюмоиттриевого граната приведено в таблице 1 [20], можно с уверенностью сказать, что $Y_2O_3:Nd$ может обеспечить достойную альтернативу $YAG:Nd$.

Таблица 1. Основные физико-химические свойства оксида иттрия и алюмоиттриевого граната [20, 27]

Свойство	Оксид иттрия	Алюмоиттриевый гранат
Плотность при 293 К, г/см ³	5,03	4,55
Температура плавления, К	2688	2203
Показатель преломления	1,77 ($\lambda = 589$ нм)	1,82 ($\lambda = 1064$ нм)
Теплопроводность при 293 К, Вт/м*К	0,013	0,0014
Микротвердость, Н*кг/мм ²	715	-
Коэффициент термического расширения, отн. ед.	$6,66 \cdot 10^{-6}$	$7,81 \cdot 10^{-6}$
Диапазон оптической прозрачности, нм	170 – 6500	240 – 6000

Методы получения оксида иттрия. В настоящее время существует множество физических и химических методик получения оксида иттрия. Выбор соответствующей методики определяется задачей использования полученного порошка и необходимого состояния микроструктуры, а также его производительностью, сложностью и стоимостью оборудования. В настоящем обзоре проведем анализ различных методик с описанием микроструктурных особенностей получающихся образцов.

Лазерная сублимация. В основе данной методики положен эффект возгонки кристаллического вещества под действием мощного лазерного излучения. Так авторы работы [28] применили для испарения мишени CO_2 -лазер мощностью 200-500 Вт и получили порошок $Nd:Y_2O_3$ со средним размером частиц порядка 15 нм. Метод продемонстрировал хорошую производительность (25 г/ч), высокую чистоту (определяемую чистотой мишени) порошка, но, с другой стороны, требует значительных затрат, а функция распределения частиц по размерам оказывается очень широкой. В статье указывается, что диапазон размеров находится в пределах 10 – 100 нм.

Похожие результаты были получены авторами работы [29], которые также применили излучение CO_2 -лазера импульсно-периодического действия для синтеза нанопорошков

Nd:Y₂O₃, Al₂O₃. Полученные образцы на 99 мас. % состояли из сферических наноразмерных кристаллитов, а на 1 мас. % – из крупных микронных частиц. Существенным преимуществом настоящей методики являлся низкий уровень агломерации частиц.

Осаждение из растворов. Наиболее простой и часто-применяемый метод получения нанопорошков оксида иттрия состоит в осаждении из водных растворов. Особенностью данной методики является ее двухстадийная реализация: на первой стадии получают нерастворимую соль, а на второй разлагают соль при температурном воздействии.

В работе [30] нанокристаллический порошок Nd:Y₂O₃ получали путем термического разложения соли – прекурсора, образованного в результате осаждения нитратных водных растворов иттрия и неодима гидрокарбонатом аммония. В работе сравнивались различные методы отжига (линейный и нелинейный) на предмет их влияния на микроструктуру порошка. Было установлено, что нелинейным температурным воздействием можно получать более узкое распределение по размерам, меньшую степень агломерации и пониженную температуру спекания в процессе получения керамики.

Нанокристаллический оксид иттрия может быть получен термическим разложением осадка, образованного добавлением аммиака к раствору нитратов металлов. Именно таким маршрутом пошли авторы работы [31]. Размер частиц оксида иттрия, образовавшихся в результате отжига при температуре 1100°C, составлял порядка 67 нм. Попутно было обнаружено, что добавление в исходный раствор небольшого количества сульфата аммония сильно снижает степень агломерации в прекуроре.

Осаждение [32] гидрокарбонатом аммония растворов азотнокислых солей иттрия и иттербия в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволило выявить основные закономерности формирования смешанного карбоната (Y,Yb)₂(CO₃)₃*2H₂O. Прокаливание приводит к образованию порошка оксида иттрия, легированного иттербием, с размерами частиц по данным метода Брюнера-Эммета-Теллера (ВЕТ) порядка 50-70 нм.

В работе [33] описано получение оксида иттрия посредством термического разложения гидрокарбоната иттрия, который в свою очередь получали осаждением из водных растворов нитрата иттрия мочевиной. Было обнаружено, что в ходе отжига при температуре 950°C в течение суток образуется однофазный порошок оксида иттрия. Изучение размеров осуществлялось двумя методами – методом сканирующей электронной микроскопии и методом динамического рассеяния света. Сопоставлением методик было показано, что первичные частички размером 22-29 нм агломерируются в частицы 200 нм.

Высокодисперсный нанокристаллический порошок Y₂O₃ удалось получить путем прокаливании стеарата иттрия в работе [34]. Хорошей диспергированности удалось достичь, по

мнению авторов, благодаря отсутствию водной среды в процессе его получения, а, следовательно, и отсутствию водородных связей между отдельными частицами.

В работе [35] удалось осуществить гомогенное осаждение гидрокарбоната иттрия путем добавления мочевины в раствор нитрата иттрия. Нагревание раствора до 90°C приводит к гидролизу мочевины и образованию гидрокарбоната аммония, что в свою очередь влечет увеличение pH. В этот момент происходит осаждение основного карбоната иттрия. Отжиг при температуре 700°C приводит к образованию частиц Y_2O_3 сферической формы (диаметр составляет порядка 500 нм) с узким распределением по размерам и удельной площадью поверхности порядка 5 м²/г.

Чаще всего морфология получающегося образца связана с симметрией прекурсора. Так в источниках [36, 37] частицы гидроксонитрата и карбоната иттрия, полученные осаждением, представляли собой цилиндры с диаметром 200 нм и длиной 1 мкм; однако в ходе отжига морфология менялась с образованием сферических частиц с размерами порядка 75 нм.

Гидротермальный метод. Данный метод основан на свойстве воды при высоких значениях температуры и давления растворять вещества, которые в обычных условиях нерастворимы.

В работе [38] авторы подвергали $Y(OH)_3$ обработке в автоклаве при 200-270°C в течение разного времени. При этом образовывались сферические частицы при температуре процесса менее 200°C и частицы в форме иголок – при температуре более 200°C.

Авторы работы [39] получили порошки оксида иттрия из осадка, полученного в результате реакции хлорида иттрия и гидроксида аммония с оксидом иттрия в качестве затравки. Гидротермальная обработка в автоклаве привела к образованию первичных частичек оксида иттрия размером около 45 нм, состоящих из малых кристаллитов.

Существенным недостатком данного метода является техническая сложность организации постоянного давления и температуры, а также повышенные требования к технике безопасности проведения работ.

Золь-гель метод. В рамках этого метода исходный истинный раствор соли переводят в состояние золя (коллоидный раствор), в котором частицы свободно перемещаются под действием броуновского движения, а затем в гель – раствор, в котором частицы образуют пространственную сетку – каркас. Далее растворитель удаляют и получают сухую массу.

Интересная возможность получения нанокристаллического оксида иттрия наблюдается в работе [40], где нанокристаллический оксид иттрия, легированный Eu, получен методом М. Печини [41]. В рамках этого метода нитраты металлов иттрия и европия использовали в реакции образования металлцитратного комплекса путем добавления к имеющейся смеси солей лимонной кислоты. После добавления в металлцитратный комплекс этиленгликоля

образовывался вязкий прозрачный клей, прокаливание которого при температурах 700°C-1000°C, приводило к образованию нанокристаллических частиц оксида иттрия, легированных европием. В работе было показано, что между температурой отжига и средним размером ОКР существует линейная связь и в указанном диапазоне температур размер ОКР менялся от 7 нм до 21 нм.

В работах [42, 43] авторы получали прекурсоры при разных комплексообразователях: уксусной, щавелевой, винной, лимонной и малоновой кислот. В ходе работы было обнаружено, что варьированием концентрации комплексообразователя можно изменять форму получающихся частиц: пластины, иглы и др. Порошок на основе оксида иттрия образуется после отжига. Влияние морфологии частицы на качество спекаемости было исследовано в работе [44].

Золь-гель метод позволяет получить заданный гранулометрический состав и обладает хорошей производительностью и в целом может быть использован для получения прекурсора керамики.

1.2. Эволюция ансамбля наночастиц в результате их взаимодействия

1.2.1. Классические механизмы взаимодействия частиц в процессе их спекания

Сложную последовательность процессов спекания обычно разделяют на три стадии, положив в основу деления чисто геометрический признак. Подразумевая под порошком совокупность порошинок, приведенные в контакт друг с другом, данные стадии можно описать следующим образом [45]:

- 1) На первой стадии порошинки находятся в контакте друг с другом с четко различимыми границами. Площадь контакта порошинок или кристаллитов в них является маленькой по сравнению с размерами порошинок. Перешеек не наблюдается. Уменьшение свободной энергии протекает вследствие уменьшения пористости прессовки.
- 2) На второй стадии наблюдается образование перешейков между соседними порошинками или кристаллитами. Поры при этом не замкнуты и имеют развитое сообщение друг с другом. В процессе изотермического отжига на второй стадии увеличивается диаметр перешейка, в силу чего уменьшается свободная энергия образца.
- 3) Третья стадия характеризуется образованием замкнутых пор. Для порошков данный процесс возможен только при повышенных температурах, близких к температуре плавления. В ряде работ показано, что для нанокристаллических порошков температуру плавления можно существенно снизить за счет размерного эффекта.

Безусловно, что данное разделение носит весьма условный характер. К примеру, в отжигаемом образце, в целом соответствующему третьей стадии, могут встречаться отдельные участки, соответствующие первой стадии.

Рассмотрим вопрос о механизмах спекания в его историческом развитии. Первой теоретической работой в данном направлении можно считать работу Френкеля Я.И. "О вязком течении твердых тел" [46], в которой спекание рассматривается как уплотнение твердого тела, обусловленное тенденцией к уменьшению избыточной поверхностной энергией. Кинетика спекания определяется скоростью вязкого течения среды, в которой расположены поры. Процесс осуществляется под влиянием лапласовского давления, приложенного к участкам поверхностей с ненулевой кривизной. Развитая идея имеет макроскопическую аналогию: слияние двух капель жидкости в случае их контакта.

Позже Б.Я. Пинесом был предложен конкретный молекулярный диффузионный механизм «залечивания» поры в твердом теле [47, 48]. Согласно предполагаемому механизму «залечивание» осуществляется путем испарения пустоты в кристалл посредством вакансий. Избыточная концентрация вакансий возникает вблизи поры. Далее вакансии диффундируют в кристалле до достижения внешней поверхности твердого тела.

В настоящее время твердо установленными являются шесть механизмов спекания [45, 49-51]: поверхностная диффузия, объемная диффузия с поверхности крупинки, перенос вещества через газовую фазу, зернограничная диффузия, объемная диффузия с границ зерен и вязкое течение. Характерные схемы каждого из механизмов приведены на рис 7. (стрелками показаны характерные пути диффундирующей материи). Классификация данных механизмов возможна по признаку того, что является источником материи для спекания, а что – стоком материи.

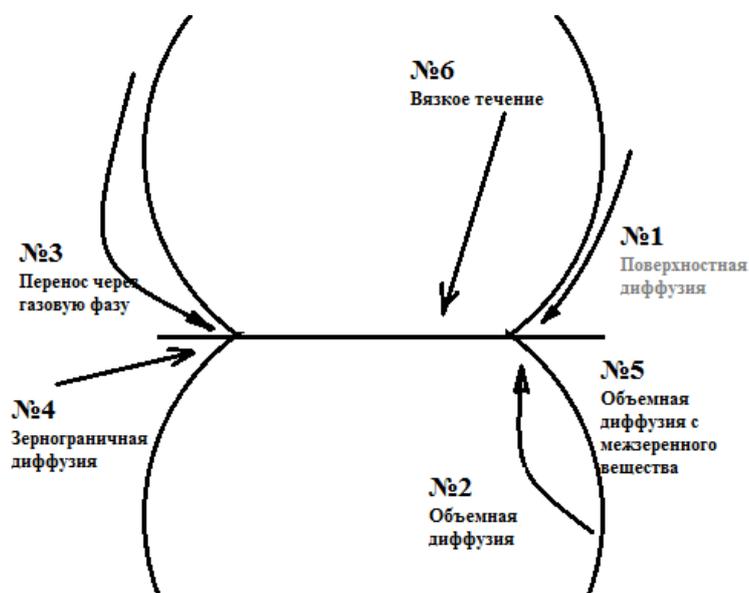


Рис. 7. Характерные пути диффузии для различных механизмов спекания порошка [45].

Соответствующие данные, позволяющие произвести классификацию механизмов спекания, приведены в таблице 2. Из таблицы 2 видно, что спекание фактически сводится к наложению различных механизмов роста перешейка между двумя контактирующими зернами.

Таблица 2. Классификация механизмов спекания порошка [45].

№ пункта	Путь переноса материи	Источник материи	Сток материи
1	Поверхностная диффузия	Поверхность	Перешеек
2	Объемная диффузия	Объем кристаллита	Перешеек
3	Перенос через газовую фазу	Поверхность	Перешеек
4	Зернограничная диффузия	Граница между зернами	Перешеек
5	Объемная диффузия	Граница между зернами	Перешеек
6	Вязкое течение	Дислокации	Перешеек

1.2.1.1. Поверхностная диффузия

В рамках настоящего механизма материалом переноса являются атомы, находящиеся на поверхности частицы чаще всего в состоянии адсорбции. При переходе от частицы к перешейку меняется кривизна поверхности, влекущая за собой образование градиента химического потенциала. В силу данного обстоятельства адатомы перемещаются по поверхности частицы из области приконтактной поверхности в область контакта частиц.

В работе [52] было обнаружено, что при микроволновом отжиге компактов на основе диоксида циркония, частично легированного оксидом иттрия, в процессе холодного изостатического прессования определяющим механизмом спекания является механизм поверхностной диффузии с энергией активации, равной 230 кДж/моль.

Однако чаще всего поверхностная диффузия реализуется совместно с другими механизмами. Так в работе [53] компакт Cr_2AlC получался спеканием двух порошков CrC_x и Al . Основными механизмами спекания были при этом поверхностная диффузия и жидкофазная диффузия по поверхности.

1.2.1.2. Объемная диффузия с поверхности к перешейку

Механизм объемной диффузии с поверхности к перешейку обусловлен образованием избыточной концентрации вакансий в области контакта частиц за счет вогнутой поверхности перешейка. Стоком этих вакансий является поверхность частицы. Направленное движение или

диффузия вакансий на поверхность частицы эквивалентна объемной диффузии вещества с поверхности к перешейку.

Пример данного механизма можно найти в работе [54], где в рамках мезоскопического подхода изучалась система $Zr_2O_3 - 3$ мольных % Y_2O_3 . При этом в процессе отжига порошка на основе приведенного состава можно было выделить три характерных этапа спекания. На первом этапе при температурах $350^\circ C - 400^\circ C$ проходило расслоение кристаллизованных областей, далее при температурах $400^\circ C - 600^\circ C$ осуществлялось ориентированное сращивание кристаллических частиц, обусловленное электростатическими силами и на заключительном этапе при температурах $600^\circ C - 1000^\circ C$ рост частиц осуществлялся посредством механизма диффузии вакансий по кислородным позициям.

1.2.1.3. Перенос вещества через газовую фазу

Равновесное давление газа над частицей зависит в частности и от кривизны поверхности частицы. Следовательно, равновесное давление над выпуклой частью частицы будет отличаться от давления над вогнутой частью частицы. Механизм переноса вещества через газовую фазу обусловлен разностью этих давлений. Над выпуклой поверхностью давление существенно выше, чем над вогнутой, что и обуславливает приток вещества к перешейку и, соответственно, его рост. Следует отметить, что реализация данного механизма не приводит к сближению центров спекаемых частиц.

Интересная реализация данного механизма осуществлена в работе [55], где изучена возможность получения наноразмерных монокристаллических нанотрубок на основе германия. В целом эксперимент осуществлялся следующим образом. В кварцевую трубку с одной стороны помещался ориентированный монокристалл германия, покрытый золотом толщиной $30 - 100 \text{ \AA}$, а с другой стороны порошок на основе германия. Далее трубка прогревалась до температуры $1000^\circ C$. Рост частиц через газовую фазу приводил к образованию нанотрубок.

1.2.1.4. Зернограничная диффузия

Процессы зернограничной диффузии в ходе спекания порошков в значительной степени определяются микроструктурой порошка. Огромное значение имеет структура перешейка, состояние и характерные размеры межзеренной границы. В случае, если перешеек является кристаллическим, скорость роста перешейка за счет зернограничного механизма будет определяться величиной коэффициента диффузии из аморфной части в кристаллическую и, безусловно, наличием аморфизированного межзеренного вещества. В другом случае, когда перешеек аморфизирован, то он является идеальным стоком для вакансий и рост зерна, скорее

всего, будет определяться другими механизмами, в частности механизмами объемной диффузии. В целом, в случае реализации данного механизма происходит сближение центров порошинок.

1.2.1.5. Объемная диффузия с межзеренной границы к перешейку

Объемная диффузия с межзеренной границы также приводит к развитию контактного перешейка только за счет межзеренного вещества. В том случае, когда межзеренное вещество находится в аморфизированном состоянии, движущей силой может быть стремление к понижению свободной энергии за счет перехода в кристаллическое состояние развивающегося перешейка.

1.2.1.6. Вязкое течение

Множество процессов, в числе которых сток дислокаций на поверхность или в область контактного перешейка, направленный поток атомов из объема частицы в область перешейка, называется вязким течением. Увеличение подвижности дислокаций с повышением температуры, а также значительное воздействие со стороны лапласовского давления могут сделать механизмы вязкого течения определяющими в процессах спекания порошка или компакта.

Обычно главный вклад в механизм спекания дают диффузионные механизмы, описание которых можно найти в работах [56, 57], но также существуют системы (например, порошок на основе оксида урана), в которых главным механизмом спекания является механизм вязкого течения [58].

1.2.2. Неклассические механизмы взаимодействия частиц

Наряду с классическими диффузионными механизмами роста кристаллитов в процессе спекания, в литературе имеются многочисленные сведения в пользу протекания неклассического механизма роста кристаллитов. В отличие от процессов, рассмотренных выше, где рост частиц осуществлялся через увеличение размера перешейка посредством диффузионного переноса вещества в область контакта двух частиц, в рамках неклассического подхода постулируется возможность роста кристаллов за счет присоединения к растущей поверхности блоков кристаллической фазы, ориентированных подходящим образом.

В числе первых работ, посвященных анализу неклассического механизма роста кристаллов, выделяются работы академика Шубникова [1] и Шаскольской [59], где было

установлено на примере алюмокалиевых квасцов, что кристаллиты срачиваются друг с другом путем срастания по параллельным плоскостям. Шубниковым была предложена схема роста кристаллов из лабильного раствора (рис. 8): пересыщение раствора снимается образованием субмикронных кристаллитов, взаимодействие которых с кристаллической подложкой «а-в» приводит к срастанию по параллельным плоскостям. В рамках этой модели блочность кристалла объясняется неодинаковыми размерами исходных «строительных единиц» – кристаллитов.

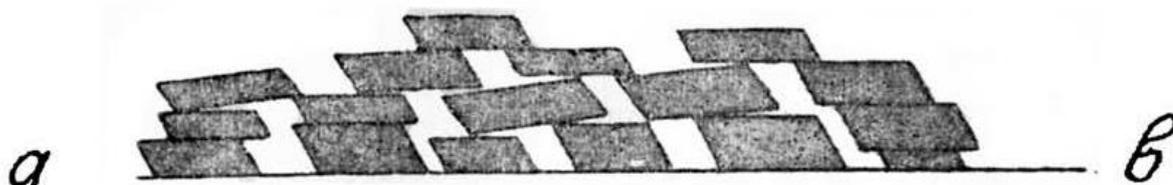


Рис. 8. Схема роста кристаллов из лабильного раствора по модели Шубникова

Теория кристаллизации гидроксосоединений переходных металлов по механизму «ориентационного наращивания» была разработана Буяновым и Криворучко [60, 61]. Согласно их представлениям, осаждаемые из растворов солей частицы имеют аморфное строение и не способны взаимодействовать друг с другом. Старение растворов приводит к перестройке структур частиц и образованию частично и полностью прокристаллизованных агломератов. Полностью прокристаллизованные частицы являются центрами кристаллизации и не взаимодействуют друг с другом. Частично прокристаллизованные частицы называются зародышами. Зародыши присоединяются к центрам кристаллизации и за счет остаточной лабильности имеют возможность прирастать к структуре. Различные нарушения в процессе роста объясняют блочность кристаллов.

Возможность мозаичного роста кристаллов высказывалась исследователями Суито и Уеда [62] при исследовании золь золотa [63] и серебра [64] методом ПЭМ. Было установлено, что коллоидные частицы содержат двойниковые дефекты, образование которых связано с взаимодействием первичных зародышей.

Реализация эффекта когерентного срастания кристаллитов во многих случаях предполагает возможность поворота кристаллита к растущей грани. Экспериментально эффект поворота отчетливо наблюдался в работах [65, 66], где проводилось изучение влияния отжига на ансамбль идентичных сферических кристаллических частичек на монокристаллической медной подложке. Анализ описанного образца проводился методами порошковой рентгеновской дифракции. Образование текстурированности у рассматриваемого образца в

процессе длительного отжига однозначно свидетельствует о существовании механизма поворота крупинок.

Авторам работ [67-70] удалось зафиксировать механизм срастания кристаллитов диоксида титана с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Было обнаружено [67], что исходные наночастицы TiO_2 способны срастаться ориентированно (рис. 9а). Сращивание происходит либо полностью когерентно, либо с образованием двойников (рис. 9б). В работе [68] продемонстрирована последовательность стадий роста кристаллитов и приведена схема роста частиц.

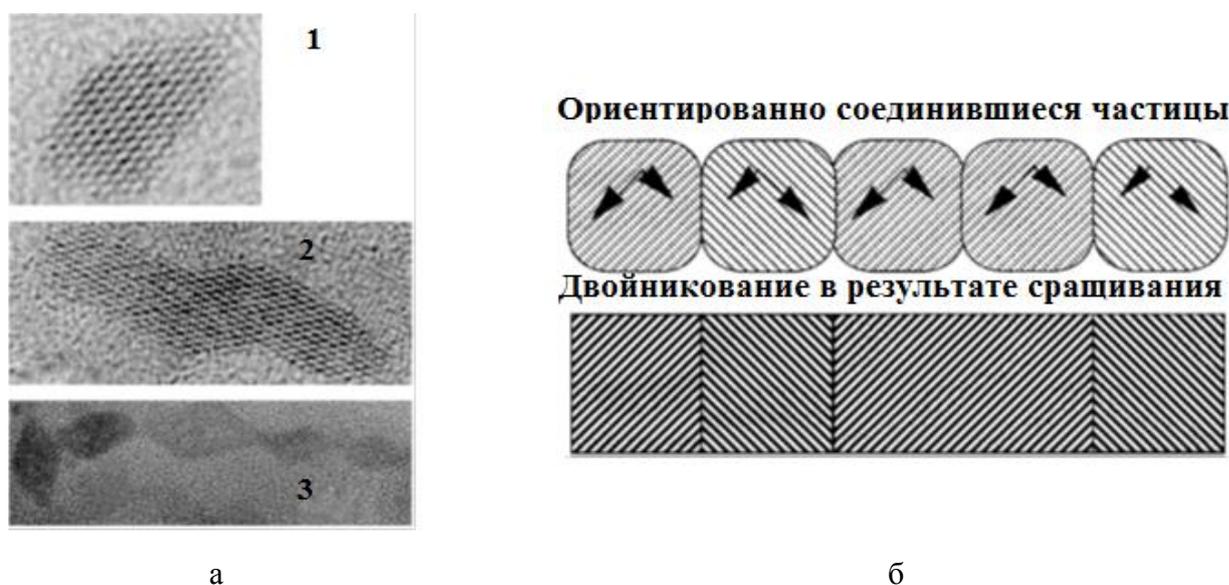


Рис. 9. Механизмы ориентированного сращивания кристаллитов. а [68] – образование цепочек сросшихся наночастиц анатаза: 1 – первичный кристаллит TiO_2 ; 2 – четыре первичных кристалла, сформировавшие монокристалл по механизму ориентированного сращивания; 3 – пять сросшихся кристаллитов. б [67] – схема ориентированного сращивания с образованием двойниковых дефектов.

В работе [71] исследованию подверглись наночастицы диоксида церия методом анализа картин малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Нанопорошки подвергались гидротермально-микроволновой обработке при 120-210°C в течение 0.25-3 ч. При этом на распределении по размерам частиц образовывался второй пик, положение которого отвечало удвоенному значению размеров частиц первого максимума, что может быть проинтерпретировано как запуск процессов коагуляции, в элементарном акте которого характерный размер частиц изменяется дискретным образом. Наиболее вероятной схемой реализации процесса коагуляции является механизм когерентного срастания кристаллитов.

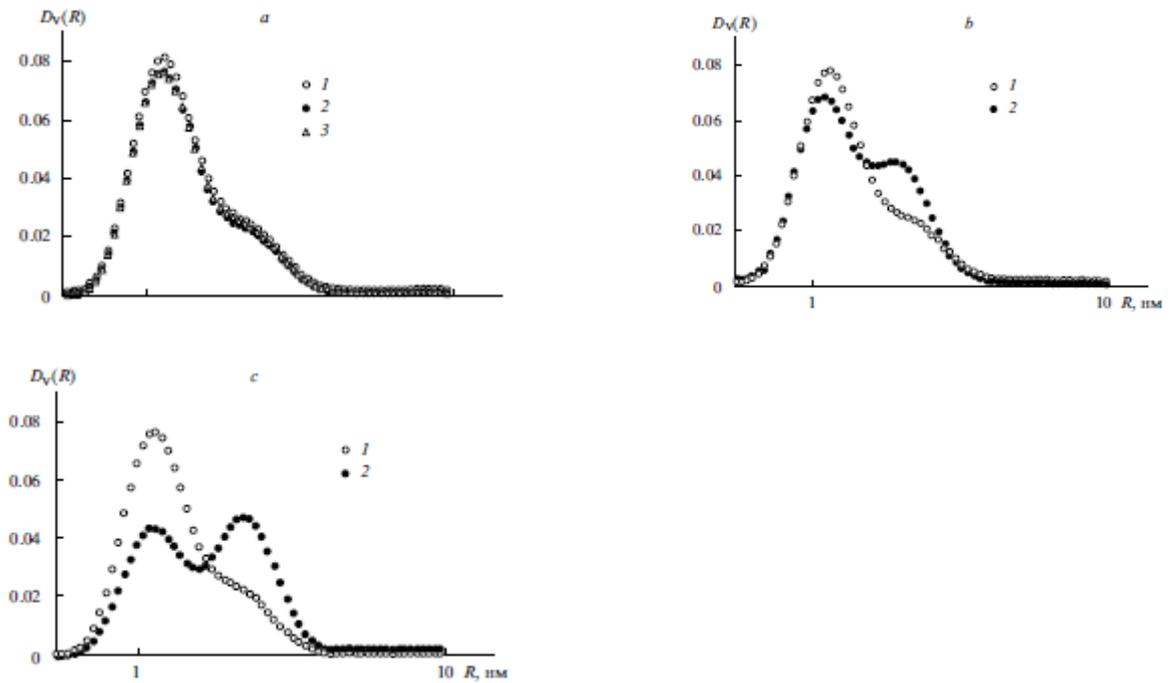


Рис. 10. Функция распределения по размерам частиц для образцов CeO_2 , синтезированных при различных температурах и продолжительностях гидротермально-микроволновой обработки. а – исходный образец (1), обработка при 120°C в течение 0.25 (2) и 3 ч (3); б – обработка при 120°C в течение 0.25 ч (1) и при 210°C в течение 0.25 ч (2); с – обработка при 120°C в течение 3 ч (1) и при 210°C в течение 3 ч (2).

В работе [16] авторы осуществляли отжиг над образцами наноструктурированного оксида иттрия, в результате которого наблюдался ступенчатый рост средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Характерные результаты приведены на рис. 11. Разносторонний анализ образцов показал, что данную ступенчатость сложно интерпретировать иначе, чем проявление механизма когерентного срастания кристаллитов.

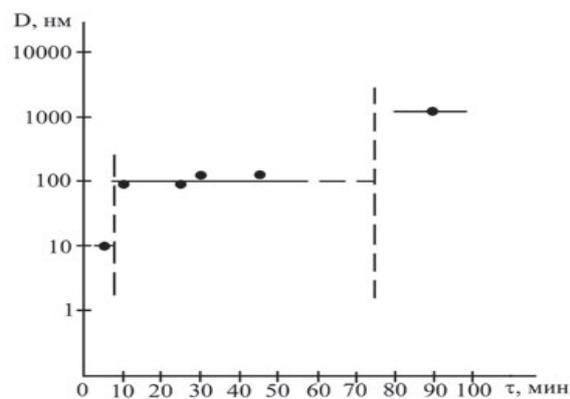


Рис. 11. Изменение величин ОКР во времени в процессе изотермического отжига при температуре 1000°C [16].

Авторы [72] доказали факт существования механизма когерентного срастания наночастиц оксида церия на основе данных порошковой рентгеновской дифракции, а также описали кинетику процесса, провели расчет энергии активации. Объектом изучения в данной работе были ксерогели оксида церия, полученные золь-гель методом. Проводя отжиг образцов при температурах (300°C, 350°C и 400°C), измеряли методом порошковой дифракции средний размер кристаллитов (рис. 12 а) и их распределение по размерам (рис. 12 б).

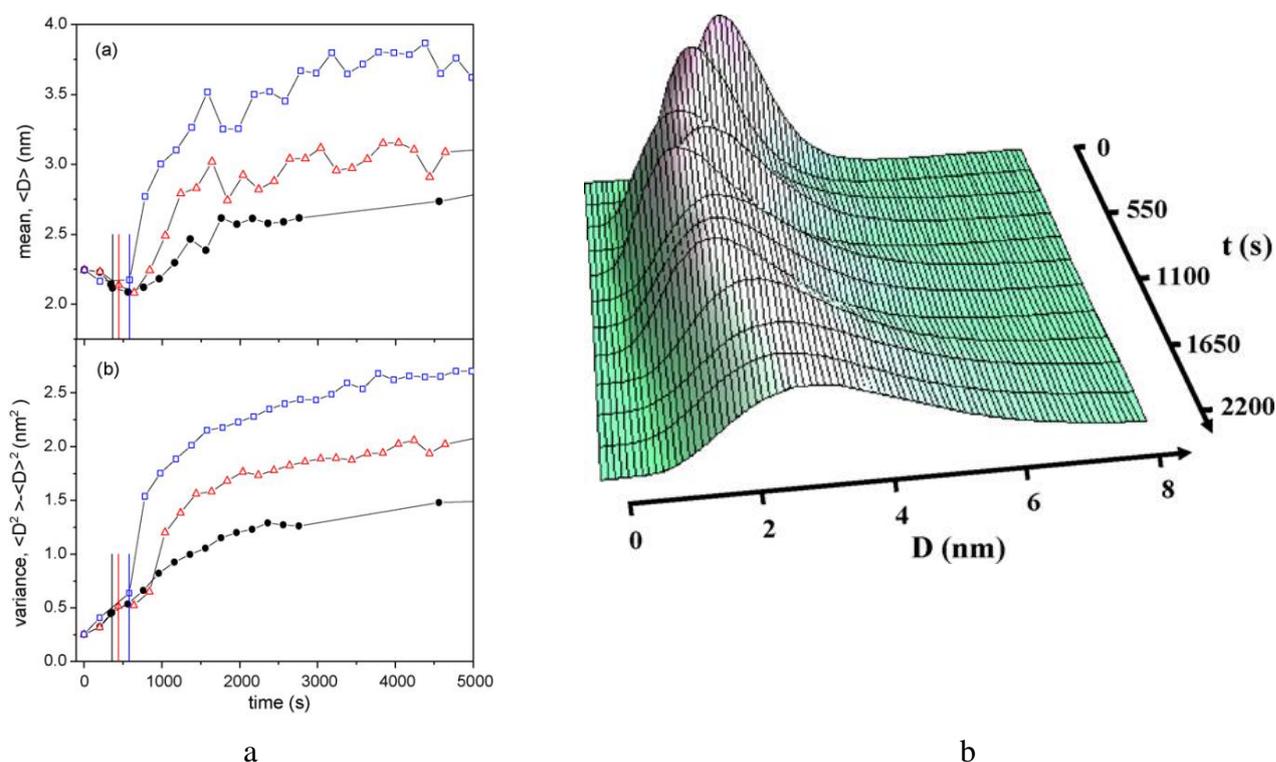


Рис. 12. Изучение эффекта когерентного срастания кристаллитов методом порошковой рентгеновской дифракции. а – изменение среднего размера кристаллита (а.а) и дисперсии (а.б) в процессе изотермического отжига при температуре 300°C (черная кривая), 350°C (красная кривая), 400°C (синяя кривая); б – эволюция распределения по размерам кристаллитов в процессе изотермического отжига при температуре 400°C [72].

Из рис. 12а можно увидеть, что средний размер кристаллита после небольшого уменьшения на начальном этапе начинает интенсивно расти в процессе изотермического отжига. Характер кинетик роста отражает асимптотичность процесса: для всех температур отжига наблюдается предел размера кристаллита. Дисперсия размера кристаллита (рис. 12а.б) неуклонно увеличивается в процессе отжига, что свидетельствует об увеличении разброса размеров – уширении функции распределения, эволюция которой приведена на рис. 12б. Авторы предлагают следующее объяснение данному эффекту: одновременно развиваются два конкурирующих процесса: образование малых кристаллитов, объясняющее подъем левой части

функции распределения и рост крупных частиц за счет эффекта когерентного срастания кристаллитов, приводящий к увеличению правого крыла функции распределения.

Особенности реализации эффекта когерентного срастания были выявлены авторами работы [73] с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. В частности, было установлено, что ориентированное сращивание может реализовываться по двум принципиально разным схемам:

- путем взаимного вращения кристаллитов с целью уменьшения их разориентации (рис. 13);

- путем поатомной переориентации за счет перемещения границы зерен (рис. 14).

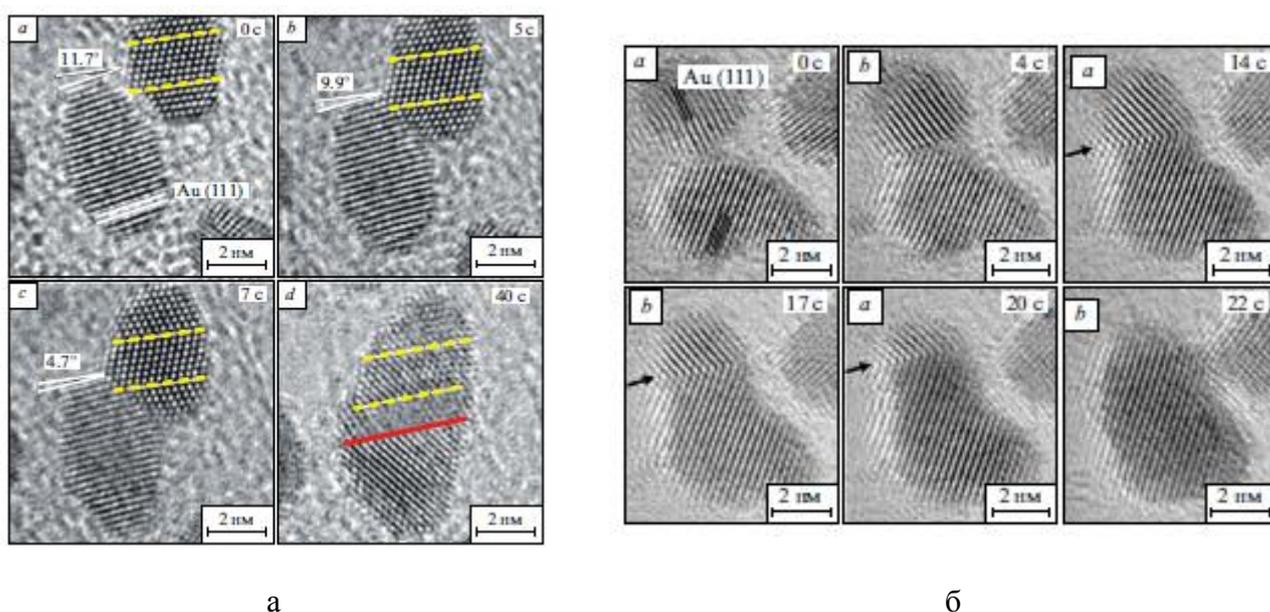


Рис. 13. Два типа механизма когерентного срастания кристаллитов. а – микрофотографии, демонстрирующие сращивание наночастиц золота, которое сопровождается их вращением. а – две наночастицы в контакте друг с другом, b-d – вращение наночастиц, ведущее к уменьшению их взаимной разориентации; б – микрофотографии, иллюстрирующие сращивание наночастиц золота, которое сопровождается перемещением границы зерен. а – сближение двух частиц, б – образование перешейка между частицами, c-f – перемещение границы зерен по направлению к краю частицы [73].

В завершении настоящего раздела можно отметить, что наиболее полный обзор литературы на предмет неклассического механизма взаимодействия кристаллитов путем их когерентного срастания приведен в [74, 75].

1.2.3. Теоретические подходы к описанию процессов когерентного срастания кристаллитов

Авторы работы [72], основываясь на работах [76 – 78] утверждают, что рост кристаллитов не может осуществляться диффузионным способом, поскольку коэффициенты диффузии при данных температурах очень малы. Следовательно, рост кристаллитов осуществляется путем реализации механизма сращивания. Методами ПЭМ удалось зафиксировать результат данного механизма, отраженный на рис. 14.

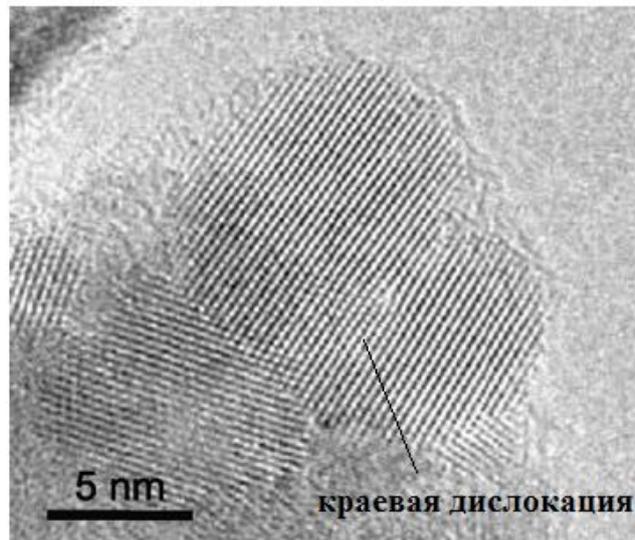


Рис. 14. Результат когерентного срастания двух частичек оксида церия с образованием краевой дислокации, обнаруженный методами ПЭМ. [72]

На рис. 14 различима краевая дислокация в наночастице CeO_2 . Авторы работы утверждают, что образование этой дислокации связано со слиянием двух наночастиц путем когерентного срастания. Кроме того, авторами предпринята попытка описать кинетику роста частиц по описываемому механизму с помощью модели Колмогорова-Мерла-Джонсона-Аврами [79 – 82]. Рассматриваемый механизм возможно может быть описан кинетикой Колмогорова-Мерла-Джонсона-Аврами (КМДА) в том случае, когда механизмы диффузии еще не запущены в силу малости коэффициента диффузии (как правило, низкотемпературные области отжига). В рамках данной теории главной величиной, отражающей кинетику процесса, является доля объема, завершившего процесс перестройки к моменту времени t :

$$\theta(t) = \frac{\langle V_t \rangle - \langle V_0 \rangle}{\langle V_\infty \rangle - \langle V_0 \rangle} \quad (1)$$

где $\langle V_t \rangle$, $\langle V_0 \rangle$ и $\langle V_\infty \rangle$ – объем среднего кристаллита к моменту времени t , объем начального кристаллита и объем кристаллита, асимптотически достигающийся в процессе продолжительного отжига.

С другой стороны в рамках теории КМДА данная величина определяется температурой и длительностью процессов отжига:

$$\theta = 1 - \exp(-[k(T)t]^n) \quad (2)$$

где k – коэффициент пропорциональности, определяемый температурой и зависящий от нее по закону Аррениуса, n – коэффициент, определяющий механизм процесса.

В качестве доказательства применимости методики авторы работы приводят линейризацию коэффициентов k и n с величиной $1/T$, на основе которой осуществляется нахождение энергии активации, зная значение которой возможно управление размерами частиц на этапе отжига порошка путем подбора температуры и времени выдержки образца. Безусловно, слабой стороной данной работы является недостаточная обоснованность применимости кинетики КМДА к описанию процессов рекристаллизации посредством механизма ориентационного упорядочения.

В работе [83] также наблюдали эффект когерентного срастания на примере наночастиц диоксида церия. Авторы предполагают, что силы ориентационного упорядочения обусловлены зарядовым состоянием поверхности малых частиц. Наночастицы, находясь в близости друг от друга, могут взаимодействовать посредством кулоновских сил таким образом, что реализуется разворот частиц и сращивание их по соответствующим плоскостям. Схема реализации такого механизма, а также частица как результат его реализации приведены на рис. 14b. В работе [83] придерживаются специально разработанной теории для описания кинетики процессов ориентационного упорядочения [84]. Некоторые положения упомянутой теории приведены в разделе 1.2.3.2.

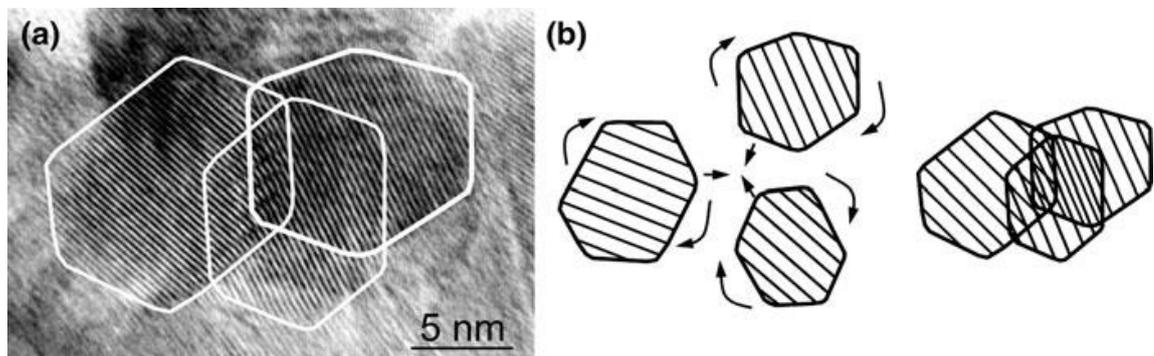


Рис. 15. а – кристаллическая наночастица, образованная по механизму ориентационного упорядочения, б – схема реализации приведенного механизма [83].

1.2.3.1. Обоснование применимости кинетики Колмогорова-Мейла-Джонсона-Аврами (КМДА)

Главный вывод кинетики КМДА [85] в самой обобщенной форме имеет следующий вид временной зависимости области объема порошка, не подвергающегося изменениям:

$$q(t) = \exp\left(-\int_0^t \alpha(\xi) V(R(\xi, t)) d\xi\right) \quad (3)$$

где $q(t)$ – доля объема порошка, не подвергающегося перестройке к моменту времени t ($q(t) = 1 - \theta(t)$); ξ – переменная времени, меньшая t ; $\alpha(\xi)$ – интенсивность образования центров перестройки в порошке в единицу времени на единицу объема; $R(\xi, t)$ – радиус домена новой структуры к моменту времени t при том условии, что "рождение" кристаллита произошло в момент ξ ($\xi < t$); $V(R)$ – объем кристаллита, обладающий радиусом R .

Выражение (3) является логическим следствием следующих положений:

1. Неограниченный объем.

Процессы перестройки осуществляются в большом объеме. Размер образующихся доменов новой структуры бесконечно мал по сравнению с размерами изложницы.

2. Пуассоновский закон рождения центров кристаллизации.

Центры перестройки возникают в маточной среде случайно и равномерно с интенсивностью $\alpha(t)$ (количество центров перестройки в единице маточного объема в единицу времени), зависящей только от времени. Вероятность образования одного центра в промежутке времени dt относительно t в объеме V равна $\alpha(t)Vdt$.

3. Геометрическое подобие зародышей.

Каждый зародыш независимо от места и даты "рождения" растет в виде домена новой структуры определенной, единой для всех зародышей выпуклой формы.

4. Единство скорости роста.

В каждый момент времени скорости роста одинаковы для всех имеющихся в этот момент зародышей.

Каждое из приведенных положений является необходимым, а их совокупность достаточна для вывода выражения (3). Особенность применяемого подхода состоит в том, что в рамках указанных предпосылок, предполагается фиктивный механизм роста частиц. Данный механизм состоит в том, что центры кристаллизации возникают везде: в области порошка, не подвергнувшегося изменению и в области, прошедшей кристаллизацию. При этом, если центр кристаллизации возникает в кристаллите, то его вклад не учитывается.

Вывод выражения (3) станет очевидным, если вспомнить из теории вероятностей лемму о катастрофах. Рассмотрим поток некоторых событий – "катастроф". Пусть $\mu(\xi)d\xi + o(d\xi)$ – условная вероятность того, что во временном интервале $(\xi, \xi + d\xi)$ "катастрофа" произойдет, если до момента ξ их не было. Тогда вероятность того, что до момента t катастроф не будет равна:

$$q(t) = \exp\left(-\int_0^t \mu(\xi)d\xi\right) \quad (4)$$

Особое значение имеет функция $R(\xi, t)$, отражающая закон роста частиц. Данная функция должна быть введена на основе предположений или определена экспериментально. Аналогичные соображения можно высказать относительно функции $\alpha(t)$. Объем частицы связан с ее радиусом соотношением $V = cR^n$, где c – константа формы частицы, а n – размерность измерения, в котором рассматривается рост частиц.

Рассмотрим некоторые характерные случаи. Предположим, что сферические частицы ($V = \frac{4}{3}\pi r^3$, $c = \frac{4}{3}\pi$, $n = 3$, $R(\xi, t) = v(t - \xi)$) растут с постоянной интенсивностью ($\alpha = const$). Тогда выражение (47) примет следующий вид:

$$q(t) = \exp\left(-\int_0^t \alpha(\xi)V(R(\xi, t))d\xi\right) = \exp\left(-\int_0^t \alpha \frac{4}{3}\pi v^3 (t - \xi)^3 d\xi\right) = \exp\left(-\frac{\pi}{3}\alpha v^3 t^4\right) \quad (5)$$

что полностью совпадает с выражением, полученным Мейлом и Джонсоном в работе [80].

Приведем частные примеры кинетики КМДА. Частные случаи образуются путем формирования смысла интенсивности центров кристаллизации. Если предположить, что центры кристаллизации образуются с постоянной интенсивностью ($\alpha = const$, $v = const$) на протяжении всего процесса, то получается так называемая α -модель:

$$q(t) = \exp(-c\alpha v^n t^{n+1} / (n+1)) \quad (6)$$

Возможна и такая ситуация (β – модель), когда все центры кристаллизации появляются в начальный момент, практически мгновенно. Тогда интенсивность образования центров кристаллизации равна:

$$\alpha(t) = \beta \cdot \delta(t) \quad (7)$$

где $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака, а β – плотность центров на единицу объема. А уравнение (3) примет вид $q(t) = \exp(-c\beta v^n t^n)$, а величина $\theta(t)$ соответственно:

$$\theta(t) = 1 - \exp(-c\beta v^n t^n) \quad (8)$$

С учетом сказанного становится понятным факт схожести уравнений (2) и (8). Авторы работы [72] использовали β – модель уравнения Колмогорова. В рамках работы [72]

предполагалось, что рассматриваемый порошок оксида церия изначально прокристаллизован и развиваются процессы рекристаллизации, протекающие либо диффузионным путем, либо путем когерентного срастания. Оставляя показатель степени n , отвечающий размерности процессов, величиной уточняемой экспериментально, исследователи пытались определить характер процесса роста кристаллитов. В частности, оказалось, что процессы одномерные. Более того, размерность процессов носит линейную зависимость с температурой. Авторы не проводят детального объяснения получившихся результатов, что, безусловно, составляет существенный недостаток работы.

1.2.3.2. Кинетическая модель, описывающая рост нанокристаллов посредством ориентационного прикрепления.

Как указывалось выше, согласно классическим представлениям о росте кристаллов механизм роста имеет диффузионный характер и носит название «Оствальдовского созревания». Кинетическая модель, отвечающая данному механизму, активно развивалась в работах Лифшица, Слезова [86] и Вагнера [87]. В данных работах показано, что радиус частицы меняется следующим образом:

$$r^n - r_0^n \approx t \quad (9)$$

В работе [84] рассматривается такой случай, когда рост частицы из раствора протекает не по механизму «Оствальдовского созревания», а путем когерентного срастания. При этом обращает на себя внимание тот факт, что кинетически взаимодействие частиц в некотором смысле аналогично протеканию химической реакции: при взаимодействии двух частиц образуется третья. Схема этого процесса приведена на рис. 16.

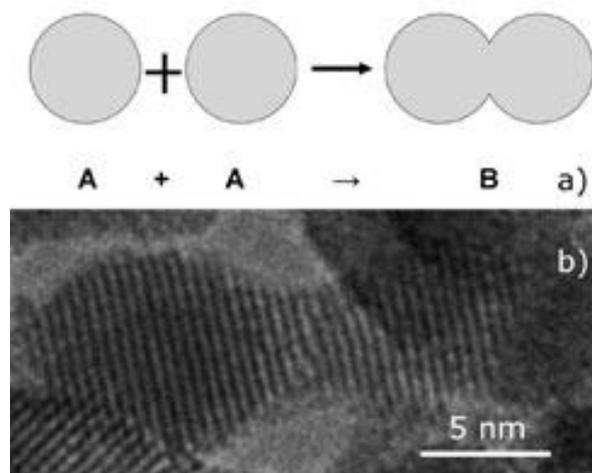


Рис. 16. а – схема процесса кристаллизации, б – результаты ПЭМ, демонстрирующие реализацию данной схемы [84].

Схематическое изображение процесса соответствует реакции $A + A \xrightarrow{k} B$, где A – исходный кристаллит, B – конечный кристаллит, k – константа скорости реакции. Соответствующее уравнение кинетики примет вид: $v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$. Следует учесть, что механизм когерентного срастания устроен сложнее, чем приведенная реакция. Прежде всего, частицы должны состоять в контакте или в непосредственной близости друг с другом. Необходимо учесть в кинетике процесса акт приведения частиц. Кроме того, частицы могут и разойтись, особенно если они находятся в растворе. Далее, частицы должны, в общем случае, развернуться и подстроиться друг под друга таким образом, чтобы появилась возможность сращивания. Участие ориентации частиц также должно быть отражено в кинетике. С учетом сказанного можно записать более подробную схему реакции:



Описывая кинетику процессов уравнений (10) и решая соответствующие кинетические уравнения, можно прийти к выражению (11):

$$r_{eq}^3 - r_i^3 = \frac{a \cdot t}{1 + a \cdot t} \cdot r_i^3 \quad (11)$$

где a – константа, определяемая температурой, вязкостью среды, исходной концентрацией кристаллитов; r_{eq} – радиус частицы к моменту времени t ; r_i – радиус исходной частицы.

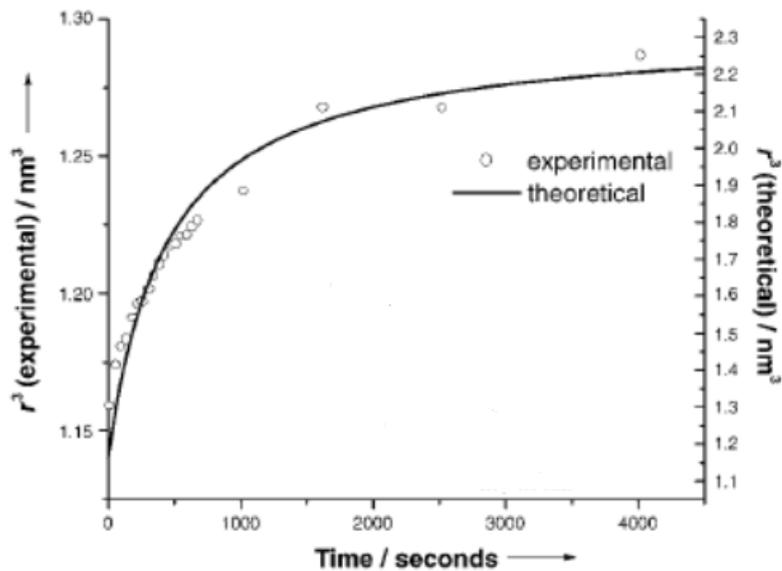


Рис. 17. Сравнение кинетик роста нанокристаллитов оксида олова, полученных по формуле (52) (сплошная линия) с экспериментальными данными (точки) [84].

На рис. 17 приведена кинетика роста частиц оксида олова. Точками обозначены экспериментальные данные, а сплошной линией теоретическая кривая кинетики, рассчитанная по уравнению (11). В работе указывается, что величина a может быть вычислена теоретически для данной среды и температуры. Анализ рис. 16 позволяет выявить значительную разницу в абсолютных величинах r_{eq}^3 между теоретической и экспериментальной кривой, что авторы объясняют ограниченностью теоретической модели. Однако кривизна экспериментальных и теоретических кинетик имеет хорошее соответствие, что косвенно указывает на присутствие механизма когерентного срастания.

1.3. Выводы к литературному обзору

В результате проведения анализа литературы можно сделать следующие выводы:

-Показано, что морфологическое и микроструктурное состояния наночастиц оксида иттрия определяется технологией и параметрами синтеза;

-Выявлено, что одним из наиболее подходящих методов получения наноструктурированного порошка на основе оксида иттрия является метод осаждения из водных растворов; данный метод позволяет в широком диапазоне менять состояние микроструктуры путем вариации параметров синтеза, обладает простым аппаратным оформлением и отвечает экологическим требованиям;

-Проанализированы классические и неклассические механизмы спекания кристаллитов в процессе термического воздействия; показано, что классические механизмы взаимодействия кристаллитов чаще всего реализуются при температурах, близких к температурам плавления, а неклассические механизмы, напротив – при невысоких температурах отжига;

-Показано, что механизм когерентного срастания может реализовываться двумя путями: либо посредством ориентационного подстраивания, либо через рекристаллизацию;

-Рассмотрены теоретические модели, описывающие кинетику когерентного срастания кристаллитов и основывающиеся на модели КМДА и модели химических реакций; выявлены недостатки кинетики КМДА для описания когерентного срастания кристаллитов.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТОЯНИЯ АНСАМБЛЯ КРИСТАЛЛИТОВ

2.1. Микроструктура и методы ее изучения

Изучение эволюции ансамбля нанокристаллитов в процессах кристаллообразования предполагает наличие возможности достаточно полной характеристики данного ансамбля, позволяющей выявить механизмы взаимодействия частиц. В рамках настоящей работы объектом изучения являлся механизм когерентного срастания кристаллитов наноструктурированного порошка. При этом для порошков и сплошных твердотельных материалов наиболее подходящей терминологией, отражающей состояния ансамбля частиц, из которых состоит тело, является микроструктура. Следуя [88], микроструктура включает в себя композиционную неоднородность, количество и распределение фаз в материале, средний размер и форму зерен, распределение зерен по размерам, концентрацию и распределение дефектов в кристаллической структуре (вакансии, дислокации, двойники, искажения решетки посредством микро- и макронапряжений), распределение зерен по ориентациям (текстура), долю кристаллической и аморфной фаз. Ни один из существующих методов изучения микроструктуры не в состоянии дать полное описание всех ее параметров, ввиду чего чаще всего требуется привлечение совокупности методов. Задачей настоящей главы являлось определение минимального количества методов, анализ с помощью которых достаточен для решения обозначенной задачи – выявление механизмов взаимодействия кристаллитов.

Для выполнения настоящей работы потребовалась реализация множества методик: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенодифракционный анализ с применением полнопрофильного моделирования, а также термогравиметрический анализ.

2.2. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Одна из важнейших задач настоящей работы, состоящая в определении морфологических особенностей наноструктурированного образца, была успешно выполнена методом СЭМ. Принцип работы растрового микроскопа состоит в возможности сканирования сфокусированным электронным зондом поверхность анализируемого образца. В результате взаимодействия между электронным зондом и образцом генерируются вторичные электроны,

которые собираются детектором вторичных электронов. Интенсивность сигнала детектора пропорциональна удаленности исследуемого участка образца (топографии поверхности) и природе участка образца (в меньшей степени). Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта, возможно получить карту рельефа проанализированной зоны. Анализ характеристического рентгеновского излучения, возникающего в результате взаимодействия электронного зонда и вещества образца, позволяет получить карту распределения элементов.

На этапе отработки методики на основе фторидных образцов использовался микроскоп Carl Zeiss NVision 40, а выполнение работы осуществлялось в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН к.х.н. Баранчиковым А.Е. Анализ морфологии наноструктурированных порошков на основе оксида иттрия осуществлялся в Московском государственном университете печати им. Ивана Федорова к.х.н. Нагорновой И.В.

2.3. Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Одна из задач настоящей работы – установление внутренней субструктуры морфологически однородных объектов была успешно выполнена методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В рамках данного метода возможны различные режимы работы прибора. В режиме прямого изображения позиционно чувствительный детектор улавливает электроны, прошедшие через образец. Интенсивность сигнала в пикселе пропорциональна числу прошедших электронов через заданный участок и, соответственно, толщине данного участка образца. Таким образом, формируется карта рельефа исследуемой области образца. В режиме дифракционного контраста анализу подвергаются упруго рассеянные электроны.

На этапе отработки методики на основе фторидных образцов использовался микроскоп Carl Zeiss Libra 200FE, а выполнение работы осуществлялось в центре коллективного пользования ИОФ РАН м.н.с. Уваровым О.В. Анализ субструктуры порошков на основе оксида иттрия осуществлялся в НИТУ «МИСИС» к.ф.-м.н. Миловичем Ф.О.

2.4. Методы термического анализа

Термоаналитические методы служат для исследования химических реакций и физических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях. Термические процессы (химические реакции, изменение агрегатного состояния, превращение фазы) сопровождаются изменениями внутреннего теплосодержания системы. Превращение влечет за собой поглощение тепла (эндотермические превращения) или выделение тепла (экзотермические превращения).

Анализ образцов выполнялся в МИТХТ им. М.В. Ломоносова на дериватографе Q-1500D к.х.н. Волчковой Е.В.

2.5. Метод рентгенодифракционного анализа

Метод порошковой рентгеновской дифракции основан на возможности дифракционного рассеяния рентгеновского излучения кристаллической решеткой. Характеристическое рентгеновское излучение, возникающее в рентгеновской трубке, падает на порошковый образец, представляющий собой совокупность разориентированных кристаллитов. Часть кристаллитов ориентирована таким образом, что выполняются условия дифракции Вульфа-Брегга. В результате рассеяния рентгеновского излучения на порошковом образце образуется система конусообразных колец, сканирование по углу которых с помощью детектора позволяет получить рентгенограмму. Положения пиков рентгенограммы отвечают соответствующей решетке Браве, а интенсивности пиков – особенностям расположения атомов внутри ячейки. Форма рентгенодифракционных профилей и характер уширения связаны с микроструктурой порошка. Практически все параметры микроструктуры, о которых упоминалось в параграфе 2.1., имеют свое отражение на рентгенограмме, однако их количественное определение связано с большими численными трудностями, что влечет за собой применение сложных программных комплексов, реализующих LPA-анализ.

Теоретические основы методов анализа рентгенодифракционного профиля – LPA-анализа (Line Profile Analysis) – были заложены в начале XX века и развивались на всем его протяжении. В настоящее время с развитием быстродействующих компьютеров стала возможна реализация таких расчетов на практике. В русскоязычной литературе такие методики практически не рассматриваются, что дает основание остановиться на данном вопросе подробнее.

Анализ образцов выполнялся в ИОФРАН на дифрактометрах ДРОН-4 и Bruker D8 ADVANCE.

2.5.1. Краткий исторический обзор развития основных порошковых рентгенодифракционных методов

Эпопея, связанная с анализом состояния микроструктуры методами порошковой рентгеновской дифракции, началась в 1918 г, когда Пауль Шеррер опубликовал работу [89], в которой впервые была установлена связь (12) между средним размером кристаллита D (размером ОКР) и полной шириной пика на середине его максимальной интенсивности (полушириной) FWHM (Full Width at Half Maximum):

$$FWHM = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{D \cos(\theta)} \quad (12)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;

D – размер ОКР в направлении, перпендикулярном серии отражающих плоскостей, нм;

$FWHM$ – полная ширина рентгенодифракционного профиля на середине от максимума, рад;

θ – угол положения дифракционного максимума рентгеновского профиля, рад.

Намереваясь определить размер частиц золота и серебра, находящихся в коллоидном растворе, Шеррер при выводе формулы (12) неявно предполагал, что рентгенодифракционный профиль аппроксимируется функцией Гаусса. Величина $2\sqrt{\ln 2/\pi}$ в выражении (12) фактически представляет собой коэффициент перехода от полуширины FWHM к интегральной ширине β (отношение площади пика к его максимуму) в функции Гаусса. Позже данную величину заменили на константу, значение которой связывало величину D и корень кубический от объема кристаллита заданной формы.

Следующий логический шаг сделал Макс фон Лауэ в 1926 г [90]. Он рассмотрел дифракцию монохроматического рентгеновского излучения на кристаллической решетке конечных размеров. Если обозначить параметры решетки через \vec{a}, \vec{b} и \vec{c} , а число ячеек вдоль параметров через N_1, N_2, N_3 соответственно, то интенсивность рассеянного излучения кристаллита I_p как функция от направления падающего \vec{s}_0 и дифрагированного \vec{s}_1 луча равна ($|\vec{s}_0| = |\vec{s}_1| = 1$):

$$I_p = I_e F^2 \frac{\sin^2\left(\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(\vec{s}_1 - \vec{s}_0) \cdot N_1 \vec{a}\right)}{\sin^2\left(\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(\vec{s}_1 - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(\vec{s}_1 - \vec{s}_0) \cdot N_2 \vec{b}\right)}{\sin^2\left(\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(\vec{s}_1 - \vec{s}_0) \cdot \vec{b}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(\vec{s}_1 - \vec{s}_0) \cdot N_3 \vec{c}\right)}{\sin^2\left(\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(\vec{s}_1 - \vec{s}_0) \cdot \vec{c}\right)} \quad (13)$$

где F^2 – структурный фактор, значение которого определяется составом элементарной ячейки и пространственным расположением атомов в ней, отн. ед.;

I_e – интенсивность рассеяния одним электроном (соответствующее выражение можно найти в [91]), отн. ед.

Выражение (13) предсказывает форму рентгенодифракционного профиля в случае рассеяния монохроматического рентгеновского излучения на кристаллите в виде параллелепипеда. В частности, получается, что с уменьшением числа ячеек в кристаллите профиль уширяется, а его максимальная интенсивность падает. Уширение профиля с уменьшением размера кристаллита предсказывается и формулой Шеррера (12), что косвенно

указывает на связь соотношений. Такая связь действительно может быть выявлена, если аппроксимировать осциллирующий множитель выражения (13) функцией Гаусса.

Следующий важнейший этап в развитии методов ЛРА состоял в осознании роли инструментальной функции в эффекте уширения профиля. Джонс в 1938 г опубликовал работу [92], где впервые было записано, что наблюдаемая функция рентгенодифракционного профиля $h(2\theta)$ является сверткой двух функций: физической $f(2\theta)$, форма которой связана с особенностями образца, и инструментальной $g(2\theta)$, форма которой связана с измерительным прибором – дифрактометром:

$$h(2\theta) = f(2\theta) \oplus g(2\theta) \quad (14)$$

Примерно в это же время появляются исследования [93], в результате которых устанавливается еще один важнейший источник уширения рентгенодифракционного профиля – микродеформация $e = \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle$. Данная величина отражает относительные среднестатистические отклонения межплоскостных расстояний, обусловленные самыми различными факторами: точечные, одно- и двумерные дефекты, неоднородность химического состава, двойникование, ошибки упаковки и др. При этом, следует помнить, что уширения, обусловленные микродеформациями обычно проявляются одновременно с уширениями, обусловленными малыми ОКР:

$$f(2\theta) = f_s(2\theta) \oplus f_D(2\theta) \quad (15)$$

где $f_s(2\theta)$ – физическая функция, уширенная из-за малости размеров ОКР;

$f_D(2\theta)$ – физическая функция, уширенная из-за присутствующих микродеформаций.

Выражение, связывающее величину микродеформаций e и соответствующее уширение, можно получить путем дифференцирования соотношения Вульфа-Брэгга. Обозначив через β_D , β_e , β_f , β_g , β_h интегральные ширины, обусловленные малостью размера ОКР, микродеформациями, присутствием физической и инструментальной функций, а также наблюдаемого профиля соответственно, можно легко получить, что

$$\beta_e = 4 \cdot e \cdot \operatorname{tg}(\theta) \quad (16),$$

а выражение (12) в соответствии с принятыми обозначениями следует переписать в виде:

$$\beta_D = \frac{K\lambda}{D \cos(\theta)} \quad (17),$$

где K – константа формы кристаллической частицы (для частиц сферической формы $K = 0.89$).

В связи со сказанным выше становится понятным, что реальный наблюдаемый профиль является сверткой множества источников, каждый из которых действует уникальным образом и

имеет свою угловую зависимость, что лежит в основе всех методик изучения микроструктуры вещества.

Одной из первых методик изучения микроструктуры (разделения вкладов в уширение от ОКР и микродеформаций) вещества является методика Уильямсона-Холла, предложенная в 1949 году [94]. В основе этой методики лежит ряд довольно сильных упрощающих предположений. В частности, полагается, что все профили (ОКР, микродеформации, физический и наблюдаемый) аппроксимируются функцией Лоренца, кристаллиты имеют сферическую форму и обладают изотропным распределением микродеформаций. В связи с тем, что свертка двух функций Лоренца является функцией Лоренца, интегральная ширина которой равна сумме интегральных ширин составляющих функций, то можно записать:

$$\beta_f \cdot \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{D} + 4 \cdot e \cdot \sin(\theta) \quad (18)$$

Выражение (18) линеаризуется в координатах $\sin(\theta)$ - $\beta_f \cdot \cos(\theta)$. Причем наклон этой прямой пропорционален величине микродеформаций, а отрезок, отсекаемый от начала координат по оси ординат – обратно пропорционален размеру ОКР.

Изучая различные металлы в соответствии с описываемой методикой, а также сравнивая результаты с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), Холл и Вильямсон обнаружили [95], что получающиеся размеры соответствуют средним расстояниям между дислокациями.

Учет инструментальной функции в соответствии с данной методикой осуществляется с помощью формулы (14):

$$\beta_f = \beta_h - \beta_g \quad (19)$$

Слабой стороной метода Уильямсона-Холла является именно то обстоятельство, что все функции аппроксимируются функцией Лоренца, чего на практике осуществить невозможно. Чаще всего, профиль имеет более сложную форму. В результате данная методика часто приводит не просто к количественным ошибкам в значениях ОКР и микродеформаций, но и к неправильной качественной интерпретации динамики микроструктуры вещества. Стремление обойти эти ошибки способствовало развитию новых методик, в основе которых лежат менее сильные упрощения. В настоящее время метод Уильямсона-Холла следует рассматривать как историческую веху, положившую начало огромной деятельности, связанной с ЛРА-анализом.

В 1948 году Стоксом была развита идея вычитания инструментальной функции без каких-либо эмпирических предположений [96]. Он воспользовался тем математическим фактом, что Фурье-образ свертки двух функций является продуктом произведения их компонент Фурье.

$$H(n) = F(n) \cdot G(n) \quad (20)$$

где $H(n)$, $F(n)$ и $G(n)$ – Фурье образы функций $h(2\theta)$, $f(2\theta)$ и $g(2\theta)$ соответственно, n – номер гармоники.

Идеи, заложенные Стоксом, как уже было сказано ранее, должны были служить для вычисления физического профиля без упрощающих предположений, однако в действительности такими вычислениями никто не занимался. Метод Стокса следует рассматривать как теоретическую основу современных методик.

2.5.2. Спецификация параметров микроструктуры наноструктурированного вещества

Рассмотрим кристаллит как совокупность столбиков ячеек, перпендикулярных отражающим плоскостям, как это сделал Берто [97] в 1949 г. В качестве примера на рис. 18а приведен сферический кристаллит диаметром D_0 , имеющий на расстоянии r_0 от центра столбик ячеек длиной L_0 . Для данного кристаллита можно ввести понятие распределения длин столбиков $p(L)$.

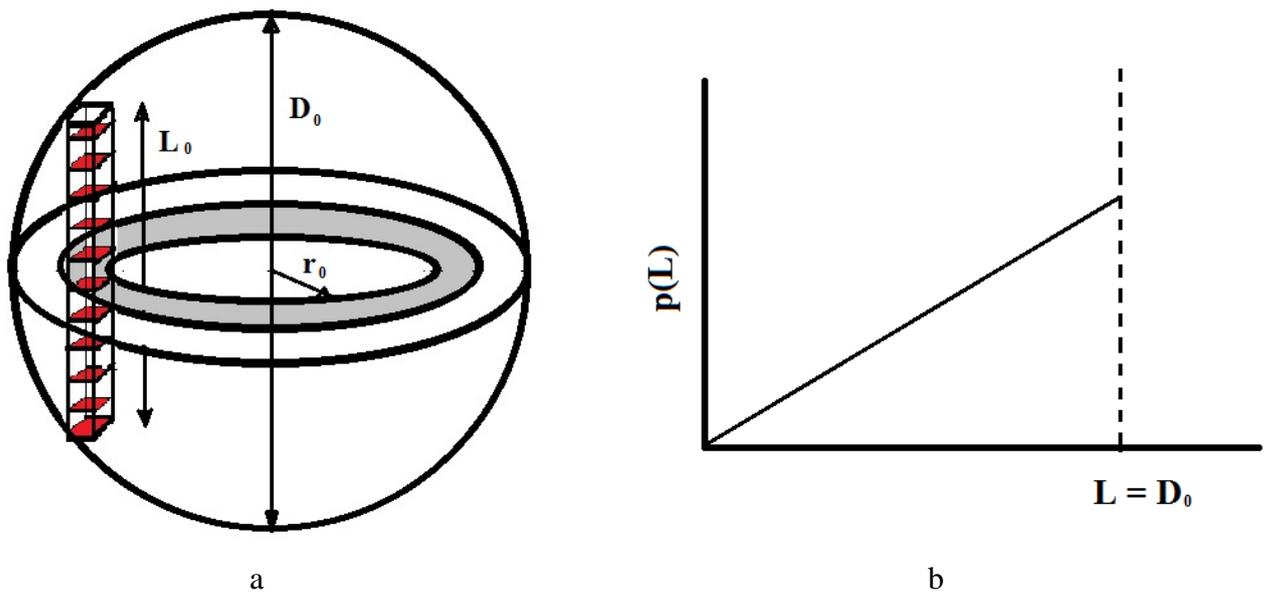


Рис. 18. а – сферический кристаллит диаметром D_0 состоит из столбиков элементарных ячеек, имеющих длину L_0 на расстоянии r_0 , б – распределение длин столбиков $p(L)$ для сферического кристаллита диаметром D_0 .

Величина $p(L_0)dL$ отвечает числу столбиков данного кристаллита, длина которых лежит в диапазоне от L_0 до $L_0 + dL$. С другой стороны, число столбиков есть отношение площади серого участка рис. 18а к площади проекции одного столбика δa на этот участок:

$$p(L_0)dL = \frac{2\pi r_0}{\delta a} dr \quad (21)$$

Учитывая связь между величинами $L_0^2 + 4r_0^2 = D_0^2$, взятие дифференциала от которой приводит к соотношению (22) (пренебрегаем минусом в правой части уравнения ввиду его физической бессмысленности):

$$L_0 dL = 4r_0 dr \quad (22)$$

Подставляя результат (22) в уравнение (21), получим распределение длин столбиков для сферического кристаллита в явном виде [98], схематический вид которого приведен на рис. 18b:

$$p(L, D_0) = \frac{\pi}{2 \cdot \delta a} L, L \leq D_0 \quad (23)$$

Далее необходимо установить связь между распределением длин столбиков ячеек и распределением кристаллитов по размерам $g(D)$, ведь на практике специалистов интересует именно последняя величина. Кроме того, следует различать величины средних размеров ОКР, которые получаются с помощью различных методик. В частности, в методике Уильямсона-Холла получается величина ОКР, усреднение которой осуществлено по объемам частиц (17) в отличие от усредненной по числу частиц:

$$\langle D \rangle_{num} \equiv \frac{\int_0^{\infty} D g(D) dD}{\int_0^{\infty} g(D) dD} = \langle D \rangle \quad (24)$$

По аналогии с (24) можно составить величину, которая отражает усреднение по объему кристаллитов. Распределение по объемам имеет вид $k \cdot D^3 \cdot g(D)$, где k – геометрический фактор (для сферы $k = \frac{\pi}{6}$). Тогда для объемно-усредненной величины D , соответственно, получим:

$$\langle D \rangle_{vol} \equiv \frac{\int_0^{\infty} D [k \cdot D^3 \cdot g(D)] dD}{\int_0^{\infty} k \cdot D^3 \cdot g(D) dD} = \frac{\langle D^4 \rangle}{\langle D^3 \rangle} \quad (25)$$

Другой возможный способ усреднения является усреднение по площади кристаллитов. Иными словами усреднение осуществляется следующим способом – все отражающие кристаллиты в направлении плоскостей отражения имеют некоторую площадь, по которой и осуществляется усреднение.

$$\langle D \rangle_{area} \equiv \frac{\int_0^{\infty} D [k \cdot D^2 \cdot g(D)] dD}{\int_0^{\infty} k \cdot D^2 \cdot g(D) dD} = \frac{\langle D^3 \rangle}{\langle D^2 \rangle} \quad (26)$$

Чтобы лучше установить разницу между всеми величинами, приведем графическое положение каждого из значений на заданной логарифмической нормальной функции распределения, приведенной на рис. 19.

Демонстрационный пример одномодового распределения, приведенный на рис. 19, показывает, что разница между различными способами усреднения значений ОКР может достигать 2÷3 раз.

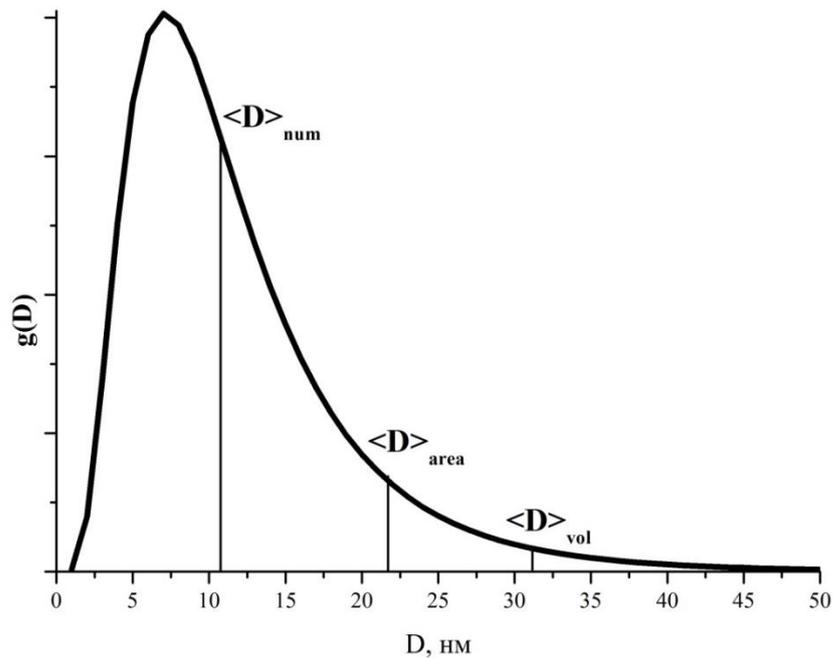


Рис. 19. Характерное распределение нанокристаллитов в наноструктурированных материалах (логарифмическое нормальное распределение). Усреднение по числу частиц $\langle D \rangle_{num}$, по площади $\langle D \rangle_{area}$ и объемное усреднение $\langle D \rangle_{vol}$ соответствуют разным положениям на кривой распределения.

Установим связь между распределением длин атомных колонок кристаллита $p(L)$ и распределением кристаллитов по размерам $g(D)$. Безусловно, такая связь может существовать только для определенной формы кристаллита. В том случае, когда кристаллиты обладают сферической формой, имеет место следующее соотношение:

$$p(L) = \int_0^{\infty} p(L, D) g(D) dD \quad (27),$$

где $p(L, D)$ имеет смысл распределения длин атомных колонок L в сферическом кристаллите диаметром D , а $p(L)$ – распределение колонок длиной L во всем наноструктурированном образце.

Подставляя в (27) результат, полученный для сферических кристаллитов в (23), обнаружим:

$$p(L) = \frac{\pi}{2} \int_0^{D_0} L \cdot g(D) dD, L \leq D_0 \quad (28)$$

Выражение (28) устанавливает аналитическую связь между двумя важнейшими характеристиками микроструктуры наноструктурированного вещества: распределением длин атомных колонок $p(L)$ и распределением кристаллитов по размерам $g(D)$ (при условии морфологической схожести кристаллитов). Конечно, на практике специалистов интересует скорее распределение кристаллитов по размерам $g(D)$, чем длин атомных колонок $p(L)$. Однако, как будет показано далее, методами порошковой рентгеновской дифракции возможно экспериментальное установление функции $p(L)$, знание которой позволяет определить величину $g(D)$ с использованием (28).

2.5.3. Теоретические основы порошковых рентгенодифракционных методов изучения микроструктуры

Метод Уоррена–Авербаха [99] или метод гармонического анализа вместе с методом Стокса представляют собой теоретическую основу современных методик полнопрофильного анализа и полнопрофильного моделирования. Без четкого понимания этих методик проведение микроструктурного анализа на базе современного программного обеспечения совершенно невозможно, в силу чего попытаемся в рамках настоящей главы остановиться на ключевых моментах рассматриваемой методики.

Рассмотрим основное уравнение рентгенодифракционного анализа – уравнение Вульфа–Брегга в векторном виде:

$$\frac{\vec{s}_1 - \vec{s}_0}{\lambda} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3 \quad (29)$$

где $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ – вектора обратной решетки, $1/\text{Å}$; h_1, h_2, h_3 – индексы Миллера плоскости.

Подставляя (29) в (13) получим выражение для интенсивности дифракции рентгеновского излучения как функции от положения точки в пространстве обратной решетки (необходимо сделать так, чтобы индексы h_1, h_2, h_3 могли приобретать непрерывные значения) для кристаллита конечных размеров:

$$I_{eu}(h_1, h_2, h_3) = F^2 \frac{\sin^2(\pi N_1 h_1)}{\sin^2(\pi h_1)} \frac{\sin^2(\pi N_2 h_2)}{\sin^2(\pi h_2)} \frac{\sin^2(\pi N_3 h_3)}{\sin^2(\pi h_3)} \quad (30)$$

Функция (30) называется интерференционной функцией. Располагая выражением (30), можно легко вывести главную теорему «мощности» для рентгеновской дифракции: мощность рассеяния рентгенодифракционного профиля пропорциональна интегралу от интенсивности дифракционного пика по пространству обратной решетки. Аналитически данная теорема представима в следующем виде:

$$\int f(\theta) d(2\theta) = \frac{I_e R^2 M \lambda^3 p(h, k, l)}{4v_a} \iiint \frac{I_{eu}(h_1, h_2, h_3)}{\sin(\theta)} dh_1 dh_2 dh_3 \quad (31),$$

где v_a – объем элементарной ячейки в обратном пространстве, Å^{-3} ; R – расстояние от образца до детектора, мм; M – число кристаллитов в образце, $p(h, k, l)$ – фактор повторяемости грани (h, k, l) (полностью определяется симметрией элементарной ячейки).

В рамках настоящего вывода будем предполагать, что кристаллит представляет собой ограниченную кристаллическую решетку, узлы которой подвержены смещениям в соответствии с некоторым полем смещения $\vec{\delta}(m_1, m_2, m_3)$, значение которого определяется положением узла решетки m_1, m_2, m_3 :

$$\vec{R} = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c} + \vec{\delta}(m_1, m_2, m_3) \quad (32)$$

Рассмотрим отражение типа $(00l)$ в решетке с ортогональными трансляциями. В соответствии с выражением Дебая [100] интенсивность дифракции с такого кристаллита вычисляется путем суммирования по всем парам центров рассеяния:

$$I = I_e F^2 \sum_m \sum_{m'} \exp(\{2\pi i / \lambda\} (\vec{s} - \vec{s}_0) (\vec{R}_{m'} - \vec{R}_m)) \quad (33)$$

С учетом того, что смещение можно представить в виде $\vec{\delta}(m_1, m_2, m_3) = X_{m_1} \vec{a} + Y_{m_2} \vec{b} + Z_{m_3} \vec{c}$, а скалярное произведение вектора дифракции от отражения $(00l)$ на данное смещение оставит только lZ_{m_3} , выражение (33) можно переписать с учетом разложения всех векторов:

$$I(h_1, h_2, h_3) = I_e F^2 \sum_m \sum_{m'} \exp(2\pi i \{ (m'_1 - m_1) h_1 + (m'_2 - m_2) h_2 + (m'_3 - m_3) h_3 + l(Z_{m'} - Z_m) \}) \quad (34)$$

В рамках настоящих предположений малое смещение по узлу обратной решетки можно представить в виде:

$$dh_3 = \frac{\cos(\theta) d(2\theta)}{\lambda |\vec{b}_3|} \quad (35)$$

Подставляя (35) в (31) получим соотношение вида:

$$f(\theta) = \frac{I_e MR^2 \lambda^2 p(hkl) \cos(\theta)}{4v_a |\vec{b}_3| \sin(\theta)} \iint I_{eu}(h_1, h_2, h_3) dh_1 dh_2 \quad (36)$$

Введя обозначения $f'(\theta) = \frac{f(\theta)}{2\pi R \sin(2\theta)}$ и $K = \frac{I_e R \lambda^2 p(hkl)}{16\pi v_a |\vec{b}_3|}$ и подставляя выражение для

интенсивности (34) под знак интеграла в (36) получим:

$$f'(\theta) = \frac{KMF^2}{\sin^2(\theta)} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \sum_{m_3'} \exp(2\pi i l [Z_{m_3'} - Z_{m_3}]) \cdot \exp(2\pi i [m_3' - m_3] h_3) \quad (37)$$

Выражение (37) устанавливает связь между формой рентгенодифракционного профиля и кристаллитом, так как суммирование проводится по всем парам элементарных ячеек внутри столбика, перпендикулярного отражению $(00l)$ для заданных m_1, m_2 . Представление кристалла в виде столбиков элементарных ячеек вдоль направления \vec{c} приведено на рис 20. Из данного рисунка видно, что расстояние между двумя любыми ячейками из одного столбика можно измерить с помощью величины $n |\vec{c}|$, где $n = m_3' - m_3$ (обозначим также $Z_n = Z_{m_3'} - Z_{m_3}$).

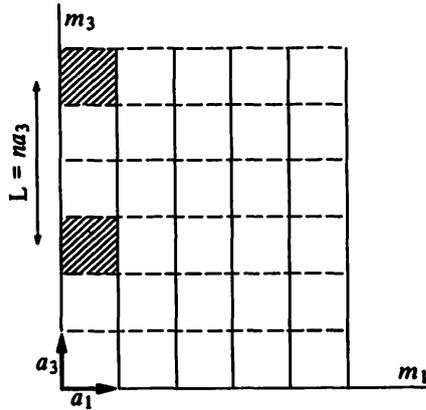


Рис. 20. Представление кристаллита в виде столбиков элементарных ячеек вдоль направления \vec{c} .

Для заданного значения n обозначим через N_n^{sample} величину числа ячеек, имеющих n -го соседа в таком же столбике для всего образца. Тогда суммирование в (37) по всем столбикам можно заменить на суммирование по всем n по всем кристаллитам M :

$$f'(\theta) = \frac{KF^2}{\sin^2(\theta)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} N_n^{sample} \cdot \langle \exp(2\pi i l Z_n) \rangle \exp(2\pi i n h_3) \quad (38).$$

Введем для упрощения некоторые дополнительные обозначения:

N - общее число ячеек во всем образце;

N^{col} - число колонок в образце;

$N/N^{col} = N_3$ - среднее число ячеек в колонке;

$N_n^{sample} / N^{col} = N_n$ - среднее число n -пар в одной колонке

С учетом приведенных обозначений выражение (38) можно переписать в следующем виде:

$$f'(\theta) = \frac{KNF^2}{\sin^2(\theta)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{N_n}{N_3} \cdot \langle \exp(2\pi i l Z_n) \rangle \exp(2\pi i n h_3) \quad (39)$$

Расписывая каждую мнимую экспоненту уравнения (39) по формуле Муавра, а также учитывая, что $Z_{-n} = -Z_n$, можно обнаружить, что разложение физической функции в ряд Фурье имеет вид:

$$f'(\theta) = \frac{KNF^2}{\sin^2(\theta)} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \{A_n \cos(2\pi n h_3) + B_n \sin(2\pi n h_3)\} \quad (40)$$

где

$$A_n = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle \quad (41)$$

$$B_n = -\frac{N_n}{N_3} \langle \sin(2\pi l Z_n) \rangle$$

Из соотношений (41) видно, что A_n является продуктом произведения двух величин, одна из которых зависит только от размера и формы кристаллита, а другая – от поля смещений внутри кристаллита. С другой стороны, в соответствии с выражением (15) физическая функция является сверткой двух вкладов. Первая составляющая данного вклада обусловлена малостью размера ОКР, а другая присутствием микродеформаций. И по аналогии с выражением (20) можно записать:

$$A_n = A_n^S A_n^D \quad (42)$$

где $A_n^S = \frac{N_n}{N_3}$, а $A_n^D = \langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle$.

Величину A_n возможно измерить экспериментально, раскладывая физический профиль в его ряд Фурье. Однако, используя выражение (42) затруднительно извлечь важную микроструктурную информацию относительно размера ОКР и микродеформаций, в силу чего для превращения произведения (42) в сумму двух членов (для дальнейшей линеаризации) его подвергают логарифмированию:

$$\ln A_n(l) = \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \quad (43)$$

Установление величины A_n^S возможно графическим методом путем построения зависимости $\ln A_n(l) = f(l^2)$ как линейной функции от l^2 при различных n . Аппроксимация данной прямой до пересечения с осью ординат позволяет найти величину $\ln A_n^S$ для различных n . Наклон этой прямой позволяет выявить значение $\langle Z_n^2 \rangle$, связанное с микродеформациями кристаллитов.

Обозначив через $p(L)$ долю столбиков длиной L , можно показать, что коэффициент A_n^S имеет аналитическую связь с $p(L)$ следующего вида:

$$A_n^S = \frac{N_n}{N_3} = \frac{1}{N_3} \int_{L=n}^{\infty} (L-n)p(L)dL \quad (44)$$

Полученное соотношение имеет большой потенциал применения в различных методиках экспериментальной обработки данных. Учитывая теорему о дифференцировании интеграла с переменным пределом легко получить связь между первой производной Фурье коэффициента A_n^S и средней длиной колонки (точнее средним числом ячеек в колонке) по всему образцу:

$$\left. \frac{dA_n^S}{dn} \right|_{n \rightarrow 0} = -\frac{1}{N_3} \lim_{n \rightarrow 0} \int_{L=n}^{\infty} p(L)dL = -\frac{1}{N_3} \quad (45)$$

Вторая производная коэффициента A_n^S по n имеет прямую связь с величиной распределения столбиков по размерам $p(L)$:

$$\frac{d^2 A_n^S}{dn^2} = \frac{p(L)}{N_3} \quad (46)$$

Соотношение (46) имеет определяющее значение в вопросах анализа распределения кристаллитов по размерам. Анализ кривизны кривой $A_n^S = f(n)$ позволяет установить распределение вида $p(L)$.

2.6. Метод полнопрофильного моделирования

В рамках предыдущего раздела была установлена теоретическая связь между функцией распределения частиц по размерам, полем смещений внутри кристаллической решетки и формой рентгенодифракционного профиля. Прямой анализ картин дифракции и рентгенодифракционных профилей в порошковых методах встречает значительные трудности, обусловленные в первую очередь систематическими ошибками, возникающими при осуществлении гармонического анализа над экспериментальными данными. Другой сложностью, связанной с прямой обработкой рентгенограмм по методике Уоррена – Авербаха, является необходимость проведения извлечения отдельных пиков из рентгенограммы и

эмпирической методикой удаления фона, что содержит в себе определенный произвол и, соответственно, ошибку систематического характера. В силу вышеприведенных обстоятельств в последнее время получили широкое развитие методики полнопрофильного анализа (полнопрофильная подгонка (WPPF) и полнопрофильное моделирование (WPPM)), философия которых полностью соответствует методу Ритвельда [101, 102]. В рамках полнопрофильного подхода экспериментальная рентгенограмма воспринимается как график, содержащий две основные сущности: фон и пики. Каждая из сущностей в процессе анализа аппроксимируется аналитической функцией путем циклического метода наименьших квадратов. В методах полнопрофильного моделирования пики аппроксимируются не просто колокообразными аналитическими функциями типа Гаусса, Коши, Фойгта и т.д., а путем подгона параметров, имеющих физическое содержание, отражающее то или иное состояние микроструктуры образца. В настоящее время наиболее широкое распространение получила методика WPPM, реализованная в программном комплексе PM2K [103]. В рамках данной методики расшифровка рентгенограммы подразумевает установление следующих параметров микроструктуры образца: распределение кристаллитов по размерам, величины микродеформаций, выраженной в терминах концентрации дислокаций, доли краевых и винтовых дислокаций, концентрацию и характер дефектов двойникования, степень релаксации поверхности зерен, степень стехиометрической флуктуации и т.д.

В основе метода WPPM лежит предположение о том, что интенсивность рентгенодифракционного профиля в соответствии с выражениями (14) и (15) является продуктом свертки различных вкладов, среди которых можно выделить следующие: инструментальный, вклад и физический, обусловленный полидисперсной системы малых размеров ОКР, присутствием дефектов в виде дислокаций, неоднородностью химического состава, двойникованием и т.д. Соответствующее математическое выражение, представленное в пространстве углов дифракции, имеет следующий вид:

$$h(2\theta) = g(2\theta) \oplus f_s(2\theta) \oplus f_D(2\theta) \oplus f_F(2\theta) \oplus f_{APB}(2\theta) \oplus f_{CF}(2\theta) \oplus \dots \quad (47)$$

где $g(2\theta)$ – инструментальный вклад в наблюдаемую функцию; $f_s(2\theta)$ – вклад, обусловленный малостью ОКР; $f_D(2\theta), f_F(2\theta), f_{APB}(2\theta), f_{CF}(2\theta)$ – вклады, обусловленные дислокациями, ошибками упаковки, двойникованием и неоднородностью химического состава, соответственно.

Согласно теореме о Фурье преобразовании свертки многих функций, выражение (47) можно переписать для Фурье-трансформированных переменных – радиус-вектор в пространстве обратной решетки $d^* = 2\sin(\theta)/\lambda$. Интенсивность как функция длины радиус вектора в пространстве обратной решетки имеет вид [88, 104 - 111]:

$$I(d^*) = k(d^*) \int_{-\infty}^{+\infty} C(L) \exp(2\pi i L d_{hkl}^*) dL \quad (48)$$

где $k(d^*)$ – различные геометрические и структурные факторы, зависимость от d^* у которых является известной функцией; $C(L)$ – продукт произведения Фурье-образов каждого из составляющих вкладов в выражении (47):

$$C(L) = T^{IP}(L) A_{hkl}^S(L) A_{hkl}^D(L) \langle \exp(2\pi i \phi_{hkl}(L)) \rangle \dots \quad (49)$$

где $T^{IP}(L)$ – Фурье – образ инструментальной функции $g(2\theta)$, $A_{hkl}^S(L)$ – Фурье –образ физической функции, уширение которой обусловлено малостью размера ОКР и полидисперсностью частиц; $A_{hkl}^D(L)$ – Фурье –образ физической функции, уширение которой обусловлено искажениями решетки (дислокациями); $\langle \exp(2\pi i \phi_{hkl}(L)) \rangle$ – Фурье –образ физической функции, уширение которой обусловлено дефектами упаковки. Многоточие в конце выражения (49) означает возможность учета дополнительных вкладов.

Каждый из перечисленных в (49) вкладов имеет свое аналитическое выражение, разбору которых посвящена оставшаяся часть раздела.

Инструментальное уширение

Источниками инструментального уширения являются множество факторов, среди которых конечная ширина эмиссионного профиля, конечная ширина приемной щели детектора, естественная горизонтальная и радиальная расходимость рентгеновского пучка, aberrации на поверхности образца и проникновение излучения вглубь образца. Кроме того, щели Соллера уникальным образом искажают форму рентгенодифракционного профиля. В настоящее время с высокоразвитыми программными комплексами возможен в принципе учет каждой из составляющих инструментального уширения. Такой подход называется методом фундаментальных параметров [112] и получил широкое распространение в анализе структуры вещества из данных порошковой дифракции.

В задачах, связанных с изучением микроструктуры используют преимущественно аппроксимационный подход. Для реализации такого подхода требуется некоторый стандарт-порошок, кристаллиты которого монодисперсны по размерам, а размер их должен составлять более 300 нм. Кроме того, кристаллическая решетка гранул образца должна быть свободна от микронапряжений. Лучше всего для этих целей использовать стандарт NIST SRM 660a (LaB₆). Далее образец подвергается измерениям на используемом порошковом дифрактометре в тех режимах, при которых планируется осуществлять стандартные измерения. Полученная рентгенограмма подвергается анализу. В частности, каждый пик рентгенограммы

аппроксимируется функцией псевдо-Войгта (взвешенная сумма функций Коши и Гаусса). Угловая зависимость полуширины аппроксимируемых пиков и их коэффициент смешиваемости подчиняются эмпирическому правилу Каглиотти:

$$FWHM^2 = W + V \cdot tg(\theta) + U \cdot tg^2(\theta) \quad (50.1)$$

$$\eta_{Lorentz} = a + b\theta_{deg} + c\theta_{deg}^2 \quad (50.2)$$

где $\eta_{Lorentz}$ – доля вклада функции Лоренца в функцию псевдо-Войгта; W, V, U, a, b, c – уточняемые параметры, описывающие инструментальные особенности порошкового дифрактометра.

В соответствии со сказанным выше $T^{IP}(L)$ представляет собой Фурье-образ функции псевдо-Войгта:

$$T^{IP}(L) = (1 - k) \exp\left(\frac{\pi^2 \sigma^2 L^2}{\ln 2}\right) + k \exp(-2\pi\sigma L) \quad (51)$$

где σ – полуширина функции псевдо-Войгта; $k = \frac{1}{1 + \frac{1 - \eta_{Lorentz}}{\eta_{Lorentz} \sqrt{\pi \ln 2}}}$.

Выражение (51) является конечным и применяется в явном виде.

Физическое уширение, обусловленное малостью размера ОКР

Установление вида функции распределения кристаллитов по размерам из данных порошковой рентгеновской дифракции является важнейшей задачей современного материаловедения ввиду ее колоссальной важности в вопросах отработки технологии получения того или иного вещества. Следует отметить, что другие методы извлечения такой информации являются крайне затруднительными. Так, в [113] утверждалось, что получение объективного распределения частиц по размерам из данных просвечивающей микроскопии требует более 100 часов эксплуатации прибора. Методы динамического светорассеяния также не позволяют выявить подобную величину ввиду другого физического принципа. Возможности данного метода ограничены определением распределения частиц (порошинок) исследуемого образца, а не кристаллитов. Известно, что размер кристаллита не всегда равен размеру частицы, т.к. частица может содержать некоторый агрегат кристаллитов.

Фурье-образ от физической функции, уширение которой обусловлено малостью размеров кристаллитов и их полидисперсностью в явном виде был получен в предыдущем параграфе в выражении (44). Было показано, что вторая производная по числу ячеек в столбике имеет прямую связь к распределению столбиков по размерам.

Анализ распределения кристаллитов по размерам обычно осуществляется путем постулирования, что распределение аналитическое выражение. Чаще всего берут так называемое логорифмически нормальное распределение:

$$g_{\ln}(D) = \frac{1}{D\sigma_{\ln}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \mu_{\ln})^2}{2\sigma_{\ln}^2}\right) \quad (52)$$

где σ_{\ln} , μ_{\ln} – параметры данного распределения.

Подставляя (52) в (28), и вычисляя результат по формуле (44) можно получить явное выражение Фурье-образа физической функции для сферических кристаллитов, распределение по размерам которых отвечает выражению (52). В работе [108] подобная процедура была проделана, в результате которой было установлено:

$$A^S(L) = \sum_{n=0}^3 H_n^c \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{\ln(LK^c) - \mu_{\ln} - (3-n)\sigma_{\ln}^2}{\sigma_{\ln} 2^{1/2}}\right] \frac{M_{l,3-n}}{2M_{l,3}} L^n \quad (53)$$

где H_n^c – коэффициент формы кристаллита, $M_{l,3}$ – момент распределения кристаллитов.

Безусловно, подход, представленный с помощью формулы (53) значительным образом облегчает анализ микроструктуры образцов на предмет установления распределения частиц по размерам, но с другой стороны позволяет выделить только одну моду распределения. На рис. 21 в демонстрационных целях представлены различные исходные распределения вида (52) с различными параметрами, откуда видно, что различным распределения по размерам отвечают различные распределения длин столбиков и, соответственно, различные Фурье-образы физической функции. Увеличение параметра σ_{\ln} приводит к значительному уширению распределения и небольшому подъему Фурье-образа физической функции $A^S(L)$. Увеличение параметра μ_{\ln} приводит к резкому смещению в область больших размеров и одновременному уширению распределения. Фурье-образ от данного распределения поднимается резко вверх.

В целом связь между распределением и Фурье-образом физической функции очень сильная. Этим обстоятельством можно воспользоваться при выявлении распределения кристаллитов по размерам в процессе численного полнопрофильного моделирования, при котором распределение является гистограммой, каждый столбик которой уточняется независимо от других.

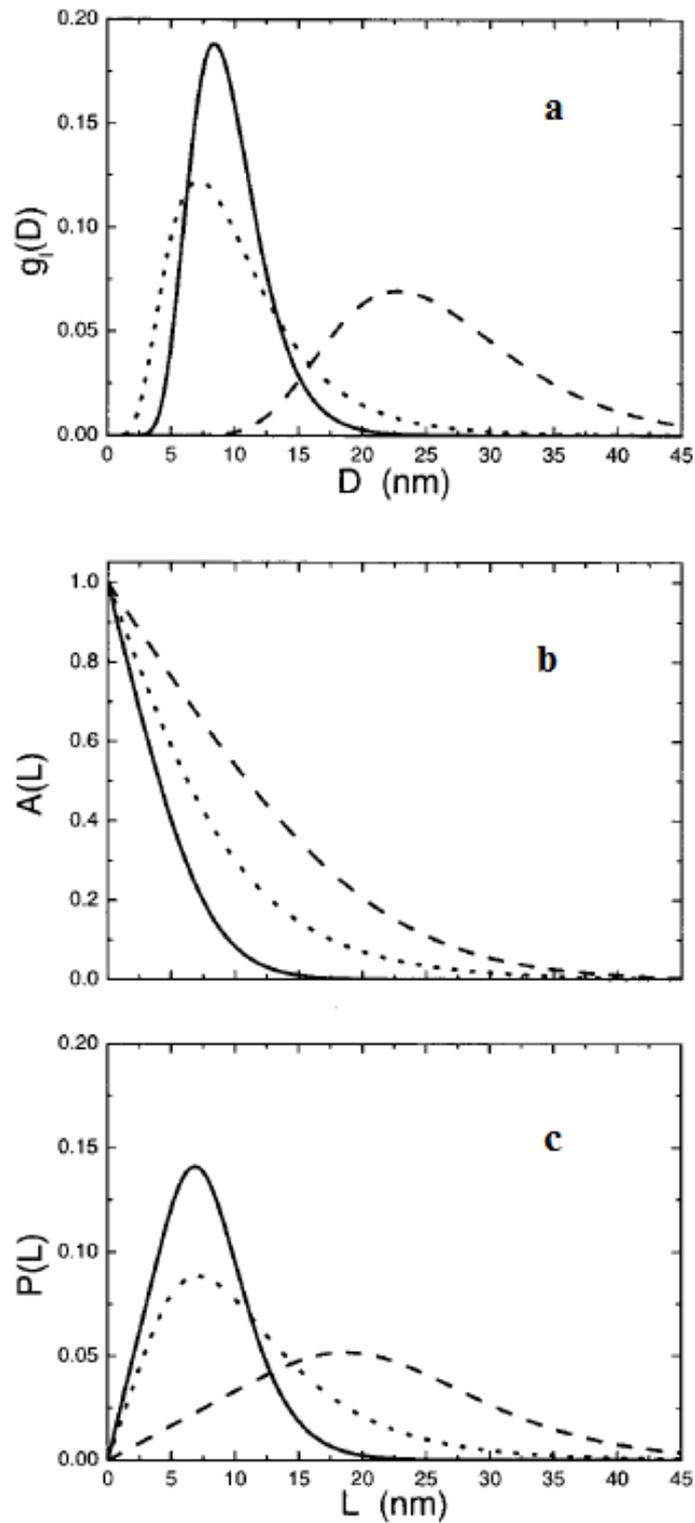


Рис. 21. Связь между возможным распределением кристаллитов по размерам и данными рентгенодифракционного профиля. а) Логаримически нормальное распределение диаметров системы сферических кристаллитов, б) Соответствующий Фурье-образ заданного распределения, с) Распределение длин столбиков для различного выбора параметров логарифмически нормального распределения ($\mu_{ln} = 2, \sigma_{ln} = 0.3$ – линия; $\mu_{ln} = 2, \sigma_{ln} = 0.5$ – точечная; $\mu_{ln} = 3, \sigma_{ln} = 0.3$ – пунктирная) [108].

Физическое уширение, обусловленное присутствием дислокаций

В работе [107] показано, что величину Фурье-образа физической функции, уширение которой обусловлено присутствием дислокаций, $A_{hkl}^D(L)$ из выражений (42) и (49) можно определить следующим образом:

$$A_{hkl}^D = \exp(-2\pi \langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle) \quad (54)$$

где $\langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle$ – величина среднеквадратичных микродеформаций, отн. ед.

Теоретические исследования, проведенные М.А. Кривоглазом и К.П. Рябошапкой [114, 115], а также продолженные Вилкенсом [116], позволяют выявить дислокационный вклад в уширения рентгеновского профиля. В частности, в результате данных исследований стало возможным микродеформации выражать через концентрацию дислокаций при условии, что вектор Бюргерса \vec{b}_B для заданной решетки известен, и задана система скольжения дислокаций $\langle UVW \rangle \{HKL\}$:

$$\langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle = \frac{\rho \bar{C}_{hkl} b_B^2}{4\pi} f^* \left(\frac{L}{R_e} \right) \quad (55)$$

где ρ – плотность дислокаций, m^{-2} ; $f^* \left(\frac{L}{R_e} \right)$ – монотонно убывающая функция, полученная Вилкенсом в [116], \bar{C}_{hkl} – фактор контрастности данного вещества с заданной системой скольжения $\langle UVW \rangle \{HKL\}$ и вектором Бюргерса \vec{b}_B .

Вычисление фактора контрастности \bar{C}_{hkl} является очень сложной процедурой, связанной с определением полей смещений вокруг дислокационной трубки (примеры проведения вычислений фактора контрастности приведены в источниках [88, 107, 111]). Его появление в формуле (55) обусловлено тем обстоятельством, что в веществе распределение дислокаций по решетке имеет «анизотропный» характер. Иными словами, не любые системы скольжения $\langle UVW \rangle \{HKL\}$ равновероятны для данного вещества с заданной кристаллической решеткой. В частности, вектор дифракции по разному ориентирован относительно вектора Бюргерса, что может привести к анизотропии ширин рентгенодифракционных профилей от различных отражений.

В заключение настоящего раздела приведем некоторые результаты, полученные с применением вышеописанной методики. В работе [106] анализу подверглись наночастицы оксида церия, полученного перемалыванием в шаровой мельнице. В результате исследований было получено распределение частиц по размерам с помощью различных методов: ПЭМ и РФА. На рис. 22 представлены результаты такого анализа: гистограмма отражает результаты

исследований на ПЭМ (исследованию подверглись 853 частицы), пунктирная линия – результат полнопрофильного эмпирического подхода, сплошная линия распределения – результат полнопрофильного моделирования. Как видно из данного рисунка наилучшее совпадение с прямыми данными ПЭМ удастся достичь только методами полнопрофильного моделирования.

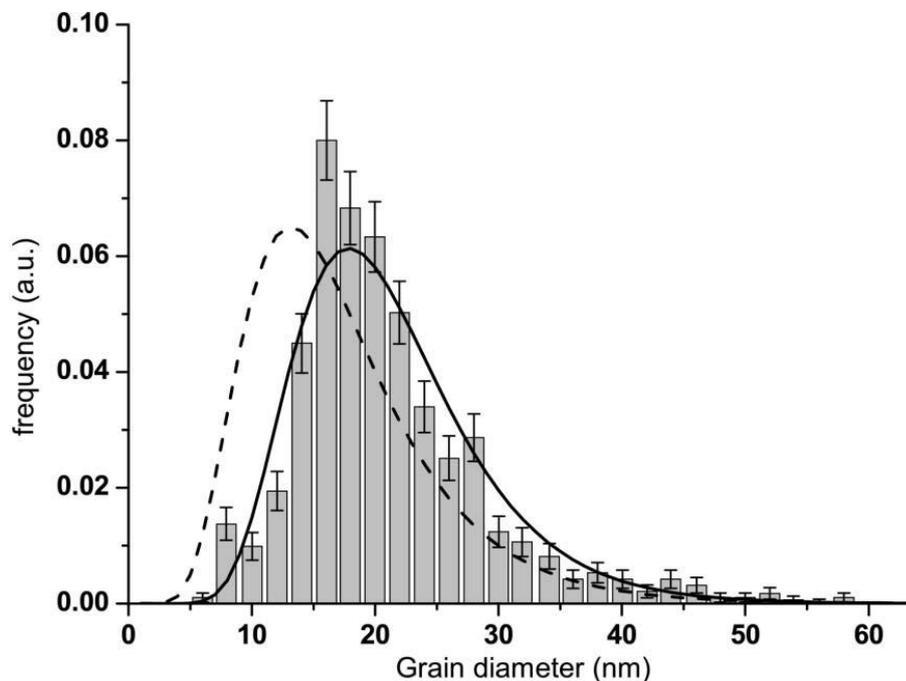


Рис. 22. Распределение частиц оксида церия по размерам, полученное с помощью различных методик: гистограмма – результат анализа просвечивающей электронной микроскопии, линия – рентгенодифракционный анализ путем проведения полнопрофильного моделирования, пунктирная кривая – рентгенодифракционный анализ путем проведения полнопрофильной подгонки данных [109].

2.7. Апробация методики анализа микроструктуры

С целью апробации новой методики анализа микроструктуры были выбраны модельные образцы на основе фторидов. Из данных РФА рассчитывались средние размеры ОКР и величины микродеформаций вместо концентрации дислокаций. Данное упрощение было сделано ввиду того обстоятельства, что вычисление фактора контрастности для указанных составов представляет значительные трудности, а фактической необходимости не несет. Порошки на основе фторида стронция, активированного ионами Yb, Er, Tm с целью получения ап-конверсионного люминофора белого света [117], были изучены методами СЭМ и РФА с целью установления состояния микроструктуры и ее динамики при технологической обработке. В таблице 3 представлены величины параметров решетки, ОКР и микродеформаций. Данные рентгенофазового анализа, приведенные на рис. 23, образующие порошки являются

однофазными со структурой флюорита. Состояние микроструктуры в значительной степени определяется составом образца и температурой отжига. Результаты СЭМ, приведенные ниже на рис. 24, в целом подтверждают данные, приведенные в таблице 3. В частности, можно заключить, что отжиг исходного агрегированного порошка приводит к образованию сферических кристаллитов с размером порядка 75 нм.

Таблица 3. Результаты апробации методики анализа микроструктуры на примере образцов $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$.

№ опыта*	Фторирующий агент	Номинальный состав образца	Результаты		
			$a, \text{Å}$	$D, \text{нм}$	$e \cdot 10^{-4}$
F588a	NH_4F (изб. 114%)	$\text{Sr}_{0,885}\text{Yb}_{0,100}\text{Er}_{0,010}\text{Tm}_{0,005}\text{F}_{2,115}$	5,763(1)	18	47
F588б			5,7671(8)	26	38
F588			5,752(1)	75	14
F684a	NH_4F (изб. 114%)	$\text{Sr}_{0,780}\text{Yb}_{0,200}\text{Er}_{0,010}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_{2,220}$	5,733(2)	17	55
F684			5,722(1)	71	16

*Примечание: номер опыта с буквой «а» обозначает образец, высушенный при 30-35°C, с буквой «б» – после прокалики при 400°C, без буквы – прокалика 600°C.

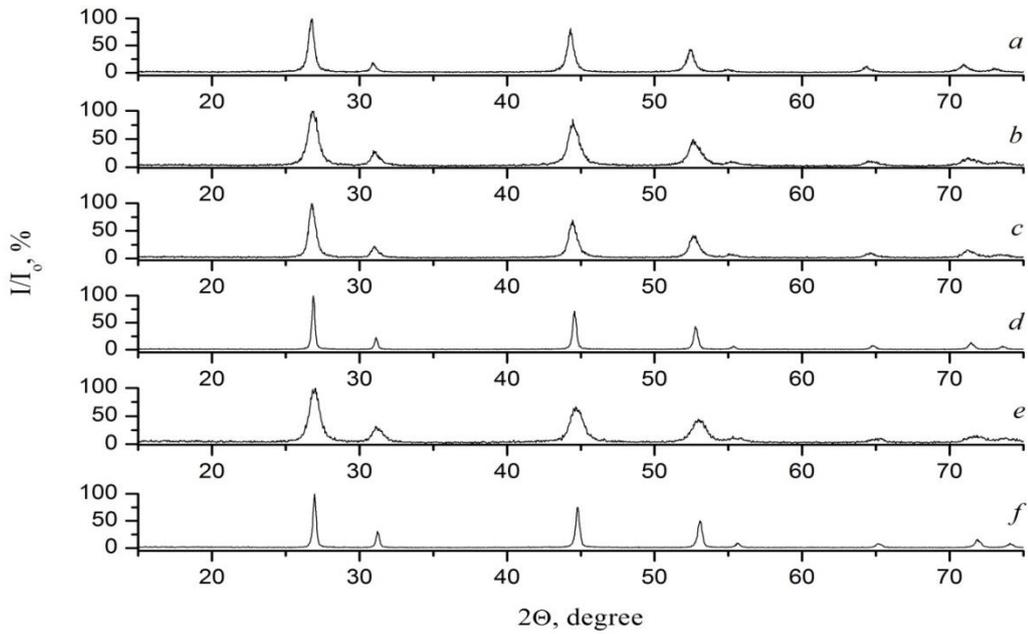


Рис. 23. Рентгенограммы образцов: порошок SrF_2 , высушенный при 35°C (а); порошок с номинальным составом $\text{Sr}_{0,885}\text{Yb}_{0,100}\text{Er}_{0,010}\text{Tm}_{0,005}\text{F}_{2,115}$, высушенный при 35°C (б), термообработанный при 400°C (с) и при 600°C (д) (образцы F588а, F588б и F588, представленные в табл. 3); порошок с номинальным составом $\text{Sr}_{0,780}\text{Yb}_{0,200}\text{Er}_{0,010}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_{2,220}$, высушенный при 35°C (е) и термообработанный при 600°C (ф) (образцы F684а и F684, представленные в табл. 3).

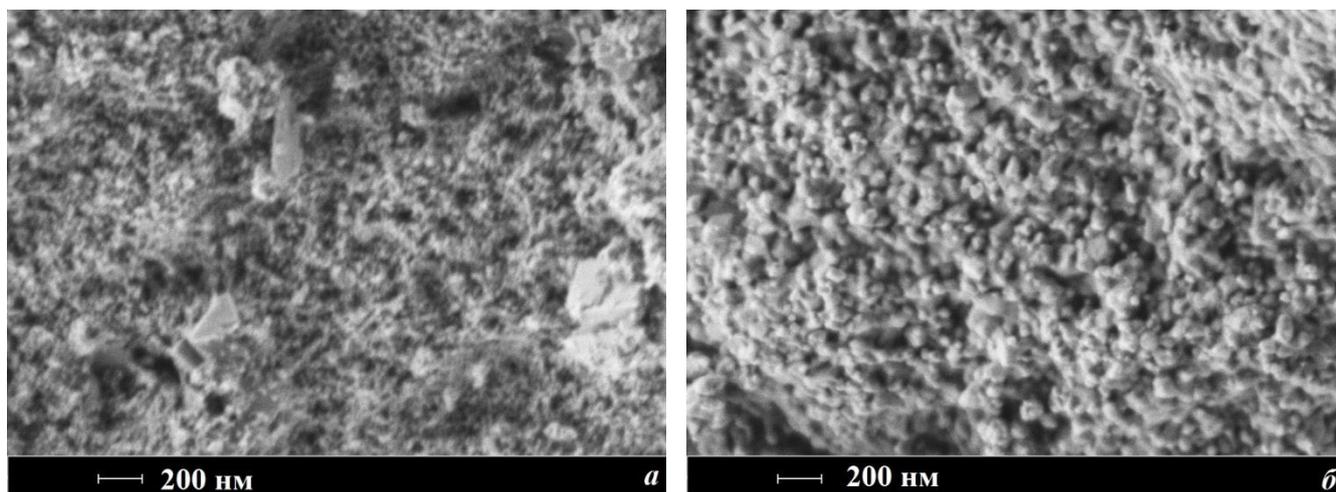


Рис. 24. Изображение СЭМ образца номинального состава $\text{Sr}_{0,885}\text{Yb}_{0,100}\text{Er}_{0,010}\text{Tm}_{0,005}\text{F}_{2,115}$: а – порошок, высушенный при 35°C (опыт F588а), б – порошок, термообработанный при 600°C (опыт F588).

Порошки нанодисперсного люминофора $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ для биомедицинских приложений [118] также были изучены методами СЭМ и РФА. Результаты величин параметров решетки, ОКР и микродеформаций представлены в таблице 4. Результаты СЭМ приведены на рис. 25. Сопоставляя результаты таблицы 4 и рис. 25 можно установить, что порошок состоит из крупных частиц порядка 300-600 нм, которые в свою очередь представляют собой агломераты кристаллитов размером порядка 94 нм. Также на рис. 25 различимы мелкие кристаллиты с размерами порядка 10 нм, не выявленные методами РФА.

Таблица 4. Результаты апробации методики анализа микроструктуры на примере образцов состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$.

№ опыта	Концентрация раствора	Результаты		
		a , Å	D , нм	$e \cdot 10^{-4}$
F248B	0,05 М	5,513	77	25
F248D	0,1 М	5,507	110	58
F239	0,15 М	5,497	63	10
F248A	0,25 М	5,496	77	>10
F248C	0,35 М	5,479	94	20
F322	0,5 М	5,484	300	>10

Различные фторидные ксерогели [119] были изучены методами СЭМ и РФА. В таблице 5 представлены результаты величин параметра решетки и ОКР. Результаты СЭМ, приведенные

на рис. 26, подтверждают данные таблицы 5. На рис. 26 различимы сферические кристаллические частицы с размером порядка 20 нм.

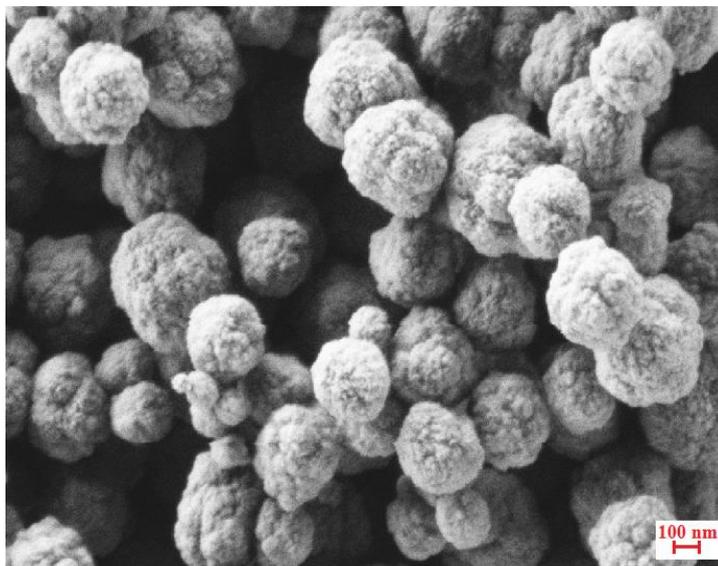


Рис. 25. Изображение СЭМ образца номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при концентрации исходного раствора 0,35 М.

Таблица 5. Результаты апробации методики анализа микроструктуры на примере образцов ксерогелей.

Номинальный состав	Симметрия, параметр решетки, Å	D, нм
$\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Bi}$ (1 мол. %)	Кубическая: $a = 5,965$	25
$\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Yb}$ (1 мол. %)	Кубическая: $a = 5,905$	26
NdF_3	Гексагональная: $a = 7,031, c = 7,204$	29
PrF_3	Гексагональная: $a = 7,052, c = 7,220$	22
CeF_3	Гексагональная: $a = 7,123, c = 7,149$	19
$\text{SrF}_2 - \text{YF}_3$ (40 мол. %)	Кубическая: $a = 5,709$	20

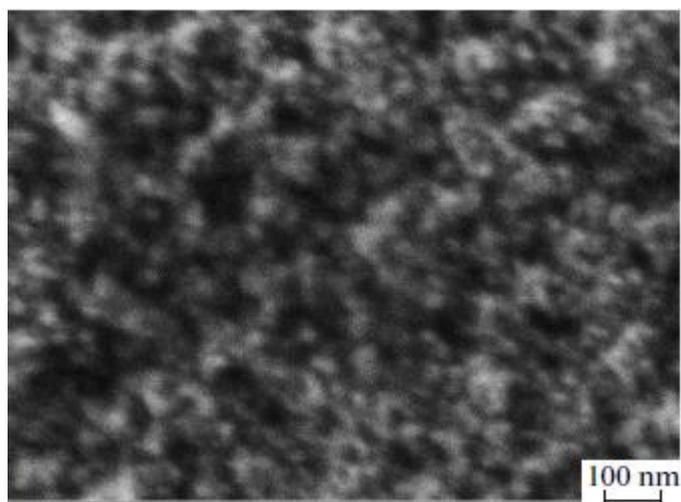


Рис. 26. Изображение СЭМ образца с номинальным составом CeF_3 .

2.8. Выводы к главе

В результате проведения анализа литературы можно сделать следующие выводы:

-Установление параметров состояния микроструктуры требует привлечения совокупности методов анализа вещества, важнейшими среди которых являются методы СЭМ, ПЭМ и порошковой рентгеновской дифракции;

-Методом порошковой рентгеновской дифракции достижима наиболее полная характеристика микроструктуры образца за счет макроскопического усреднения ансамбля кристаллитов;

-На основе методов порошковой рентгеновской дифракции показана возможность извлечения таких важнейших параметров микроструктуры как распределение кристаллитов по размерам и средняя концентрация дислокаций;

-Проведена апробация методики на примере порошков на основе фторидов, выбранных в качестве модельных образцов. Показано соответствие данных СЭМ и рентгенодифракционного анализа.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ИТТРИЯ

3.1. Выбор метода синтеза нанокристаллического оксида иттрия

В качестве способа синтеза нанокристаллического оксида иттрия был выбран метод осаждения аммиаком кислых нитратных водных растворов. Как было показано в литературном обзоре в разделе 1.1. данная методика позволяет получить нанокристаллический порошок на основе оксида иттрия, морфология и микроструктура которого может быть изменена в широком диапазоне путем вариации параметров синтеза. Дополнительным плюсом настоящей методики является простота ее аппаратного оформления.

Особенность предлагаемой методики получения наноструктурированного оксида иттрия состоит в ее многостадийности. Прежде всего, проводится подготовка необходимых растворов: раствор нитрата иттрия получается растворением оксида иттрия в азотной кислоте, водный раствор аммиака образуется растворением аммиачного раствора в дистиллированной воде. Далее проводится осаждение прекурсора оксида иттрия путем титрования нитратного раствора

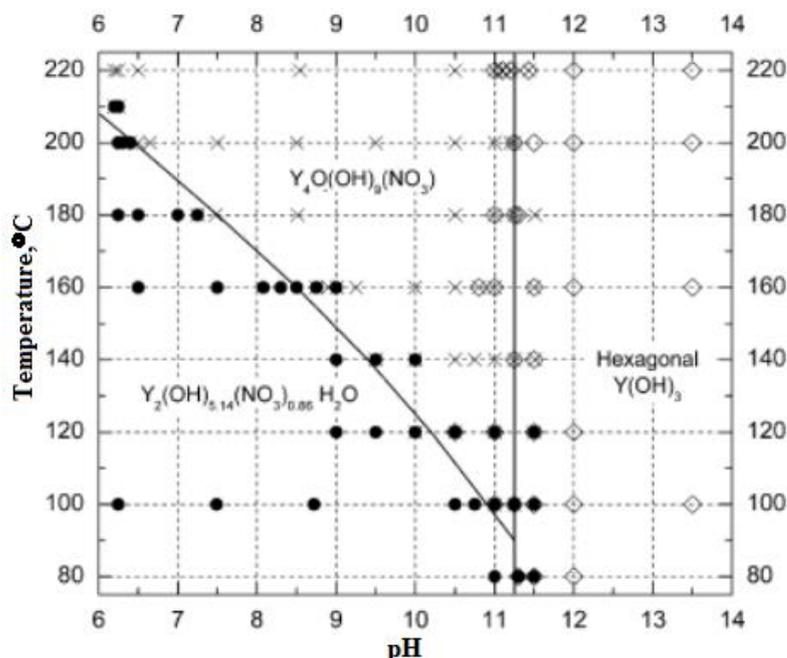


Рис. 27. Распределение фаз на диаграмме температура – рН при титровании водного раствора нитрата иттрия аммиаком: ● - $Y_2(OH)_{5,14}(NO_3)_{0,86} \cdot H_2O$ (JCPDS – 32-1435), × - $Y_4O(OH)_9(NO_3)$ (JCPDS – 79-1352), ◊ - $Y(OH)_3$ (JCPDS – 83-2042) [31].

аммиаком. Из литературных источников [31] известно, что состав получающегося осадка определяется значением рН проведения осаждения и температурой осаждения. На рис. 27 приведена диаграмма распределения фаз в координатах рН – Т при осаждении водного раствора нитрата иттрия аммиаком. Из приведенного рисунка видно, что диаграмма распределена на три области характерного состава. Границы этих областей нечеткие в силу неравновесности процессов осаждения. Температуры осаждения в экспериментах работы [31] значительно превышают комнатные, однако, в соответствии с экспериментом следует ожидать, что при комнатных температурах и значениях рН, не превышающих 11.5, образующийся прекурсор будет гидроксонитратом иттрия следующего состава: $Y_2(OH)_{6-x}(NO_3)_x \cdot nH_2O$, где точное значение x определяется режимами осаждения.

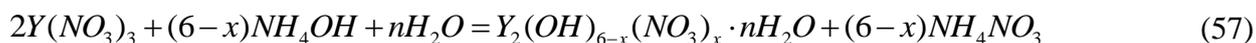
3.2. Химический синтез основного гидроксонитрата иттрия

Как было указано в предыдущем разделе гидроксонитрат иттрия представляет собой прекурсор для наноструктурированного оксида иттрия. Его получение осуществлялось в два этапа. На первом этапе происходило растворение коммерчески доступного оксида иттрия чистотой 99,9 % в азотной кислоте марки ОСЧ 18-4 в соответствии со следующей реакцией:



Следующим шагом являлась подготовка раствора аммиака марки ЧДА путем его разбавления в бидистиллированной воде до доведения его значения рН до заданного. Экспериментально установлено, что наиболее технологичные образцы гидроксонитрата иттрия, представляющие собой однородные рассыпчатые порошки с низкой степенью агломерированности, получают после значительного разбавления аммиака и доведения рН до значений 10 – 11 ($pH(NH_4OH_{исходный_ЧДА}) = 13.5$), что согласуется с литературными данными [31]. При этом концентрация раствора аммиака получается порядка 1.3 массовых %.

Следующей стадией подготовки прекурсора оксида иттрия является покапельное добавление подготовленного раствора аммиака в раствор нитрата иттрия. Титрование протекает при непрерывном перемешивании получающегося раствора и периодическом измерении значения его рН. При достижении определенных значений рН образуется осадок в виде хлопьев. Данный экспериментальный факт зафиксирован на фотографии, приведенной на рис. 28. Соответствующая реакция, протекающая на этапе титрования, предположительно имеет следующий вид:



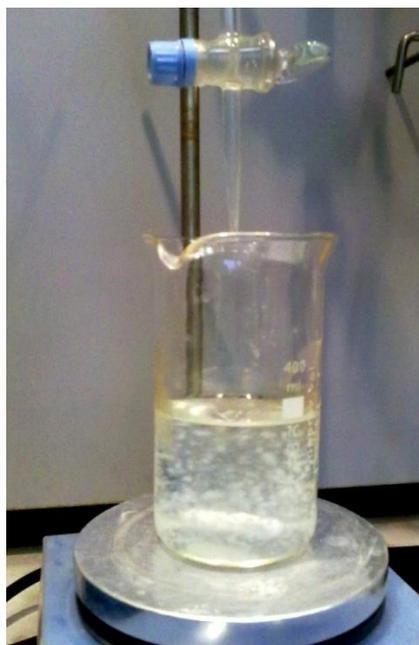


Рис. 28. Образование «хлопьев» основного гидроксонитрата иттрия

В результате протекания данной реакции образуется белый студенистый осадок состава $Y_2(OH)_{6-x}(NO_3)_x \cdot nH_2O$ (точные значения x и n определяются величиной pH, при которых происходит осаждение). Типичная кривая титрования реакции (57) приведена на рис. 29.

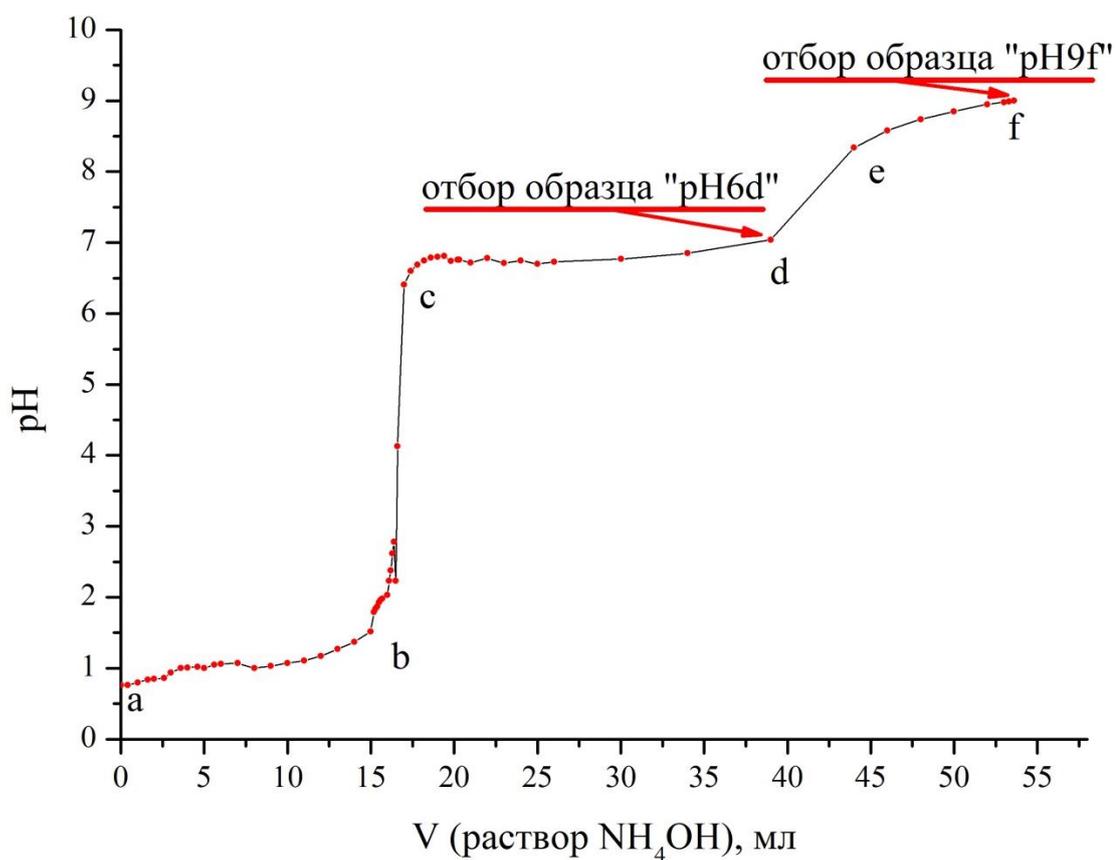


Рис. 29. Типичная кривая титрования, протекающая по реакции (57)

Из рис. 29 видно, что кривая титрования имеет двухступенчатый характер с осаждением, протекающим при различных значениях pH. Исходный раствор нитрата иттрия имеет $\text{pH} < 1$. По капельное добавление раствора аммиака на начальном этапе (участок «а»–«б») не приводит к значительному изменению pH. После доведения объема титранта до точки «б» наблюдается скачок pH на кривой титрования, следом за которым начинается процесс выпадения осадка на всем горизонтальном участке «с»–«д». Осадок образуется в виде белых «хлопьев», что изображено на рис. 28. В точке «д» кривая титрования претерпевает второй скачок. Участок «е»–«ф» также представляет собой область выпадения осадка. Ввиду того, что выпадение осадка осуществляется при различных значениях pH составы осадков в точках «д» и «ф» должны отличаться. В частности, может оказаться, что образующиеся осадки имеют различный фазовый состав. Ввиду данного затруднения было решено проводить анализ двух осадков, один из которых соответствовал точке «д» – «рН6д», а другой точке «ф» – «рН9ф». Получение осадков в указанных точках кривой на рис. 29 проводилось следующим образом: титрование проходило до точки «д», после чего осадок отфильтровывался и промывался. В очищенном растворе продолжалось титрование до точки «ф», в которой новый осадок также подвергался отфильтровыванию. Рентгенофазовый анализ не позволяет сделать однозначного вывода относительно фазового состава образцов «рН6д» и «рН9ф», но, исходя из схожести рентгенограмм, с уверенностью можно отметить, что решетки основных фаз обоих осадков имеют подобное кристаллографическое строение. В процессе проведения настоящего эксперимента обнаружилось дополнительное отличие макроскопического характера: порошок образца «рН9ф» был рассыпчатым и не образовывал агрегированных комочков, в то время как порошок образца «рН6д» напротив, оказался склонен к образованию твердых макроскопических агломератов, разрушение которых представляло значительные технологические трудности.

Дальнейший экспериментальный материал настоящей диссертационной работы приведен для образца типа «рН9ф». Образец «рН6д» не проявил существенных отличий во всех нижеприведенных экспериментах.

3.3. Анализ прекурсора оксида иттрия методами порошковой рентгеновской дифракции

С целью установления фазового состава и особенностей микроструктурного состояния образец «рН9ф» был изучен методом порошковой рентгеновской дифракции. Измерения проводились на установке ДРОН-4 CuK_α -излучение ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) в стандартной установке Брегга-Брентано с графитовым монохроматором.

Результаты рентгенофазового анализа образца «rH9f» приведены на рис. 30. Из данных рентгенофазового анализа видно, что положения рентгенодифракционных максимумов гидроксонитрата иттрия $Y_2(OH)_{5,14}(NO_3)_{0,86} \cdot H_2O$ (JCPDS – № 32-1435) хорошо совпадают с положениями пиков образца. К сожалению, данные карточки JCPDS – № 32-1435 не являются проиндексированными, что ставит под сомнение однофазность исследуемого образца. На рентгенограмме, приведенной на рис. 30а различимы пики в области $2\theta = 21^\circ$ и $2\theta = 31^\circ$, которым не соответствуют пики приведенной на рис. 30b карточки, что также может быть следствием как ненадежных данных указанной карточки (JCPDS– № 32-1435), так и – неоднородности образца. Попытка проведение самостоятельного индексирования позволяет определить тип решетки образующегося осадка – основного гидроксонитрата иттрия. Гидроксонитрат иттрия обладает моноклинной решеткой со следующими параметрами: $a = 7,08(1) \text{ \AA}$, $b = 12,70(1) \text{ \AA}$, $c = 18,64(1) \text{ \AA}$ и $\beta = 92.51(1)^\circ$. Описание рентгенограммы по методу Ле-Бейла [120] позволяет объяснить все пики рентгенограммы (рис. 27), что дает основания полагать, что образец является однофазным. Также однофазность указанного образца подтверждается литературными источниками [31]. Структурный анализ гидроксонитрата иттрия к настоящему времени не осуществлен, что связано с технологической сложностью получения кристаллита большего размера для данного соединения.

Другая важная особенность рентгенограммы, хорошо различимая на рис. 30, состоит в ярко выраженной анизотропии ширин пиков. Первый пик значительно шире, чем третий пик ($2\theta = 28$) и четвертый ($2\theta = 29$). Такая особенность не характерна для порошковых рентгенограмм – ширина пика увеличивается с углом дифракции ввиду дифракционной расходимости различных длин волн пакета CuK_α излучения. Анизотропия ширин пиков в данном случае однозначно свидетельствует об анизотропии формы когерентно рассеивающего кристаллита. Данное положение было положено в основу модели, расчет которой был осуществлен с применением методики Ле-Бейла [120] и с использованием методики фундаментальных параметров [112]. На рис. 31 приведены результаты такого анализа. В различных направлениях показаны величины ОКР, в соответствии с которыми построен соответствующий многогранник, отвечающий возможной форме рассеивающего кристаллита. Из рис. 31 видно, что характерная форма кристаллита представляет собой параллелепипед высотой порядка 13 нм и шириной (длиной) порядка 30-45 нм. Иными словами, параллелепипед обладает пластинчатой морфологией, при котором один из размеров превышает другие в несколько раз.

Результаты настоящего раздела неоднократно подтверждались (более 10 раз) экспериментально и являются воспроизводимыми данными при сохранении условий синтеза.

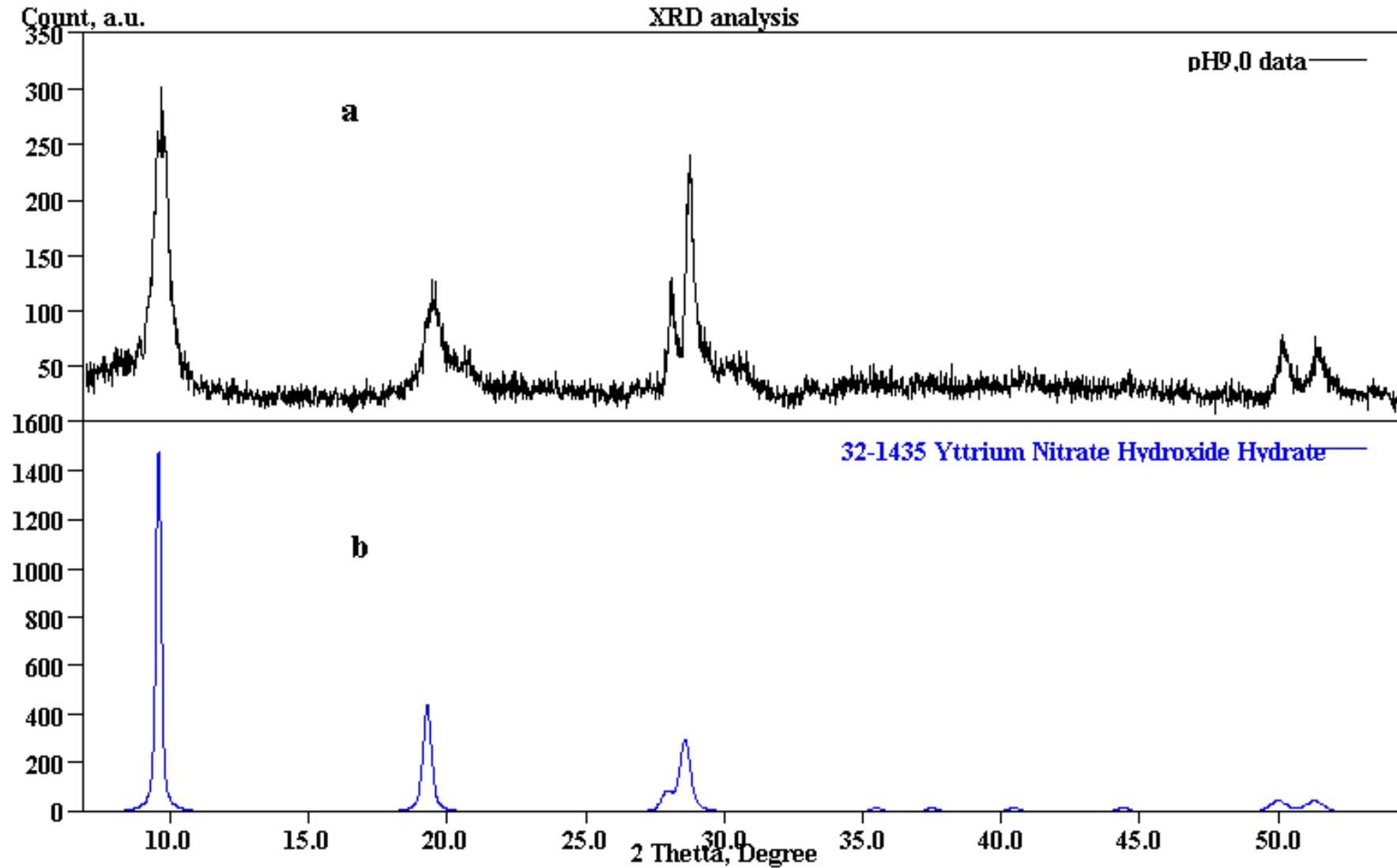


Рис. 30. Результат рентгенофазового анализа образца «pH9f»; а – экспериментальная рентгенограмма образца, б – карточка из базы данных JCPDS – 32-1435, соответствующая соединению $Y_2(OH)_{5,14}(NO_3)_{0,86} \cdot H_2O$

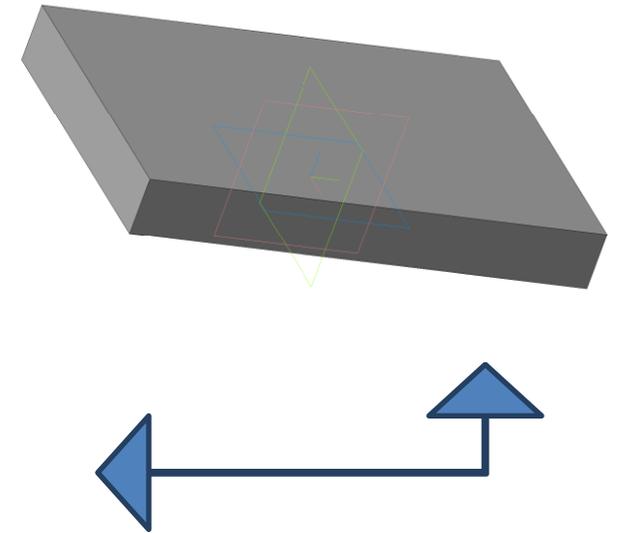
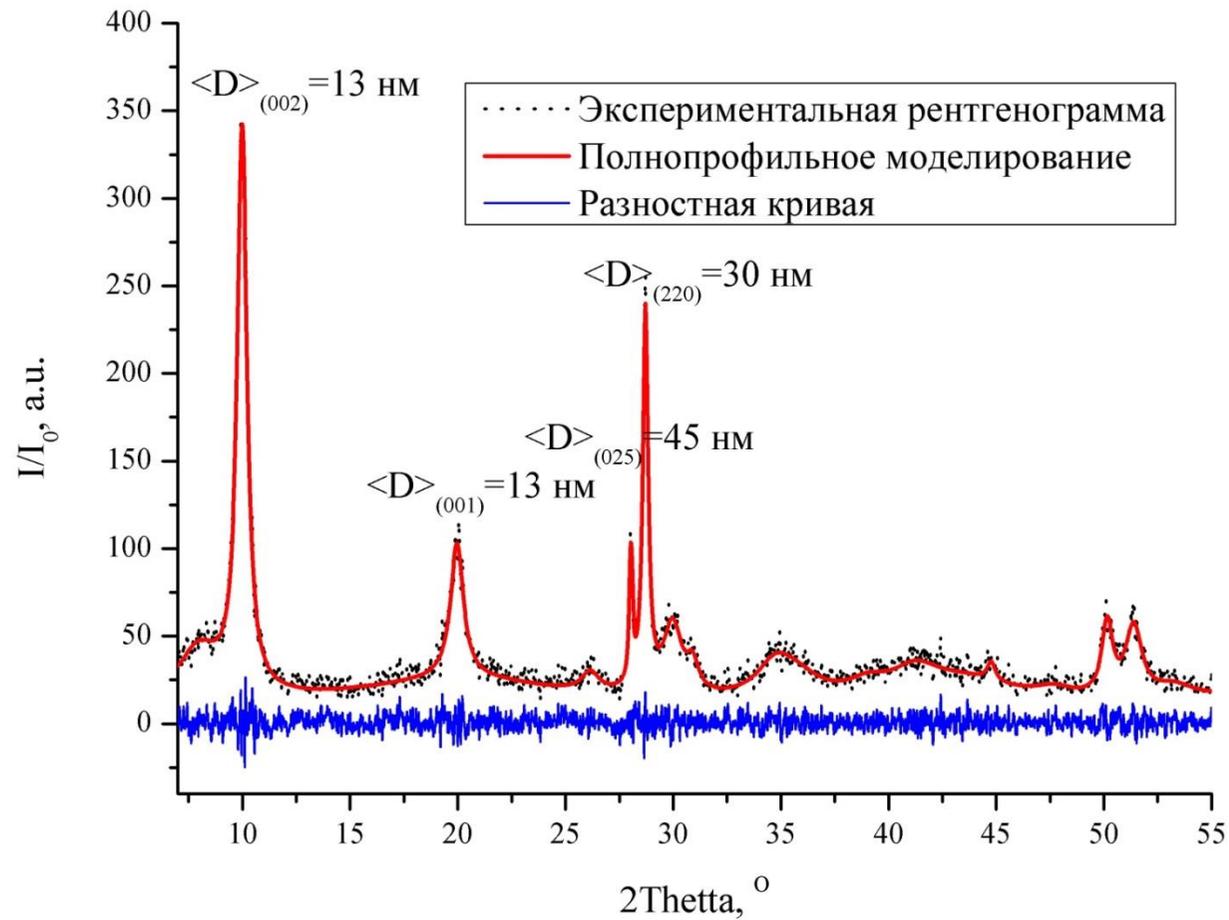


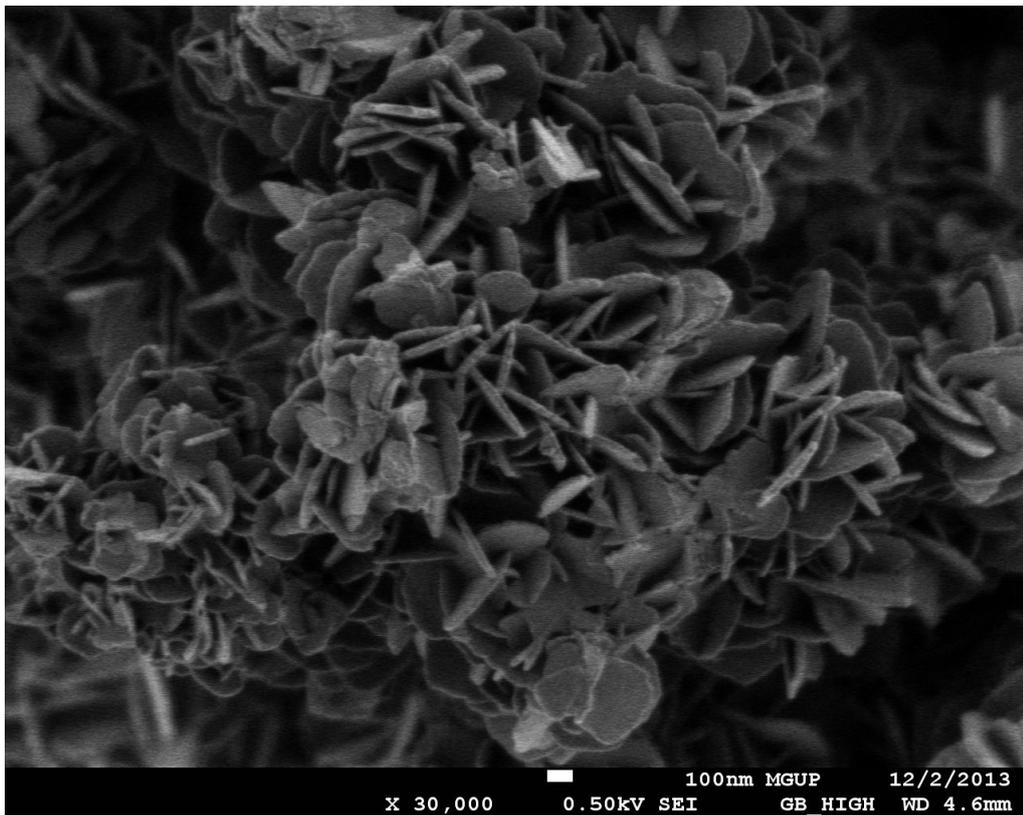
Рис. 31. Результат полнопрофильного моделирования с применением методики фундаментальных параметров – теоретическая, экспериментальная и разностная кривая анизотропной модели ОКР (справа приведена соответствующая форма кристаллита).

3.4. Изучение морфологии гидроксонитрата иттрия методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии

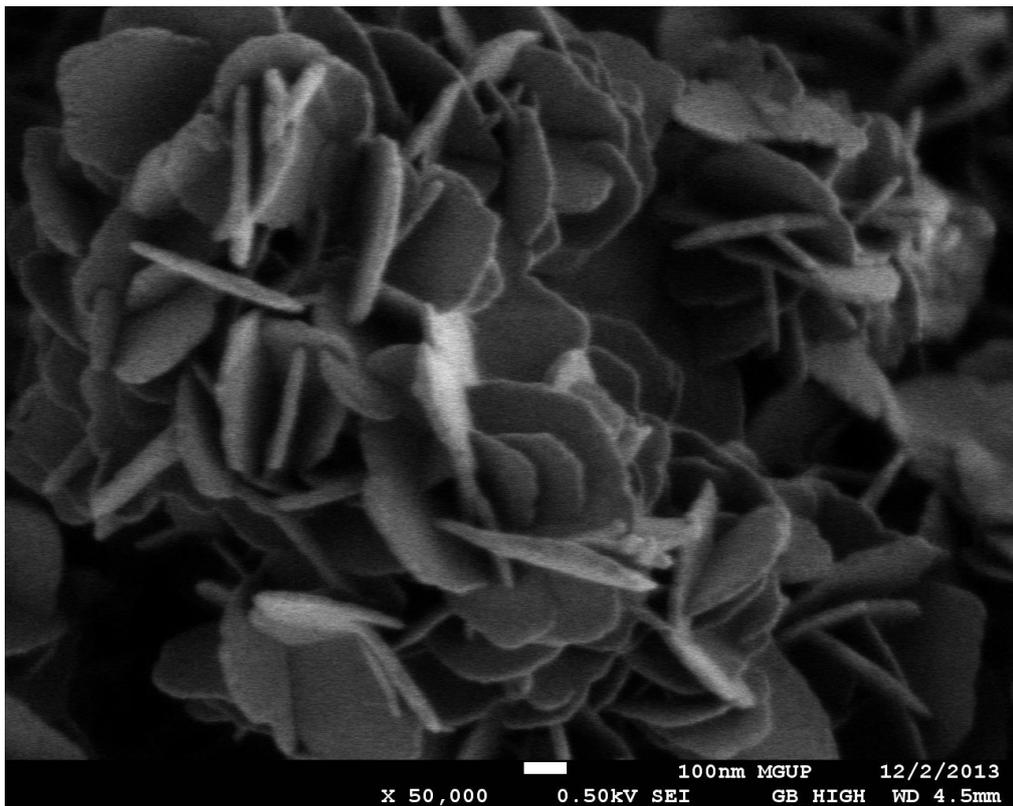
С целью определения характерных морфологических особенностей образцов, полученных в результате синтеза по описанной выше методике, было решено провести исследование образцов методами СЭМ и ПЭМ. Из литературных источников [16] известно, что гидроксонитрат иттрия, полученный описанным выше способом, формируется преимущественно пластинчатой формы.

Сканирующая электронная микроскопия осуществлялась на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе JSM 7500F (JEOL) в режиме детектирования вторичных ионов с использованием методики торможения пучка (Gentle Beam Mode). Ускоряющее напряжение составляло 500В, а ток пучка – $2 \cdot 10^{-11}$ А. Напыление платиной толщиной 10 нм осуществлялось с помощью магнетронной установки Auto Fine Coater JFC-1600 (JEOL) при давлении менее 10^{-1} Па. На рис. 32 приведены микрофотографии данных СЭМ прекурсора оксида иттрия с различными разрешениями. Из данных, приведенных на рис. 32а видно, что частицы гидроксонитрата иттрия обладают преимущественно пластинчатой морфологией, что соответствует результатам рентгенодифракционного полнопрофильного анализа. На рис. 28б удается различить форму отдельных пластинок. Пластинки имеют преимущественно цилиндрическую форму с высотой порядка 50 нм и диаметром порядка 500 нм. Обращает внимание на себя тот факт, что приведенные значения находятся в резком «противоречии» с результатами порошковой рентгеновской дифракции (рис. 31). С целью устранения подобного противоречия были проведены прецизионные измерения размеров пластинок путем поиска с помощью электронного микроскопа пластинок, ориентация которых либо перпендикулярна, либо параллельна электронному пучку микроскопа. Результаты более точного измерения характерных размеров пластинок приведены на рис. 33. Пластинки гидроксонитрата иттрия в диаметре составляют 300-500 нм (рис. 33а), толщина пластинок составляет 33-40 нм (рис. 33б). Из совокупности экспериментальных результатов (рентгенодифракционных и данных СЭМ) следует сделать вывод, что пластинки представляют собой поликристаллический агрегат из кристаллических пластинок меньшего размера. Прямое подтверждение данной мысли может быть осуществлено с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

С целью изучения субструктуры пластинок гидроксонитрата иттрия образец подвергли анализу методом просвечивающей электронной микроскопии. Проведение микроструктурных исследований осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 высокого разрешения, фирмы JEOL, Япония. Микроскоп JEM 2100 имеет разрешение по



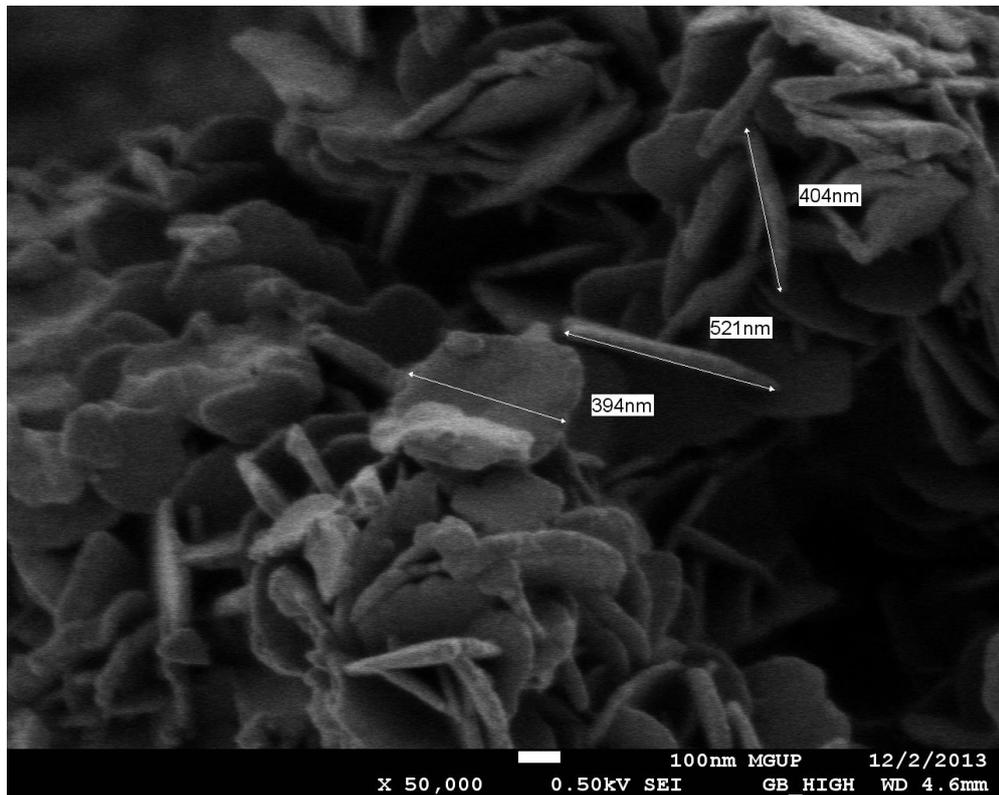
а)



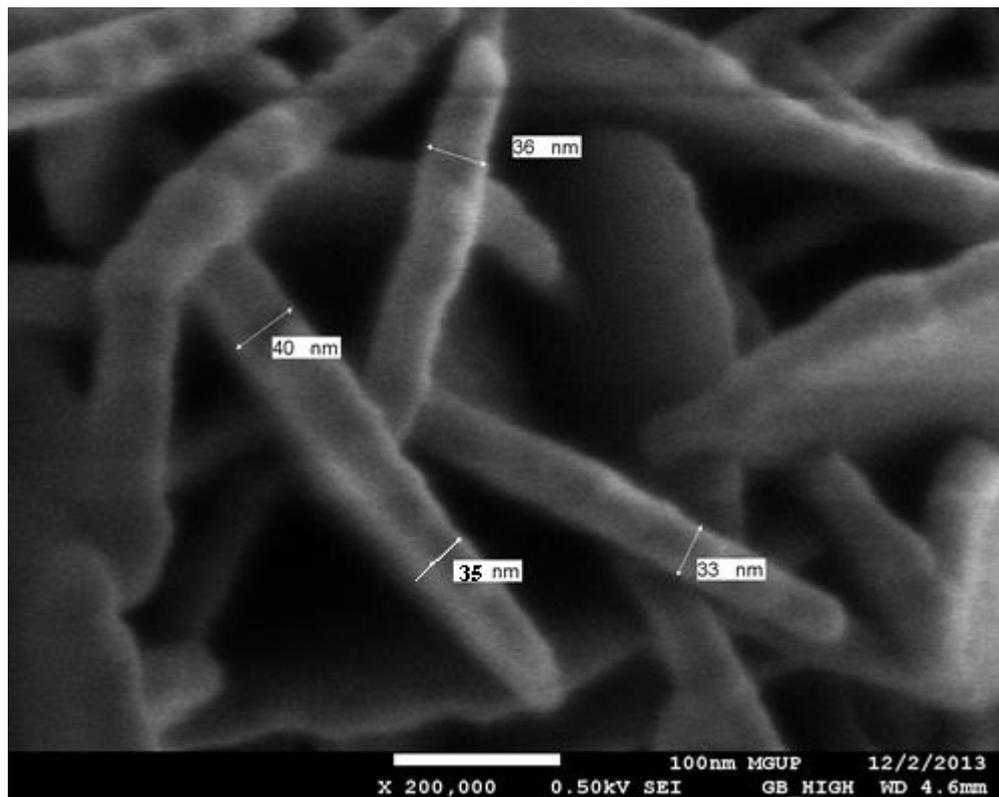
б)

Рис. 32. СЭМ изображение образца «pH9f»

- а) Характерная пластинчатая морфология гидроксонитрата иттрия;
- б) Морфологические особенности отдельных пластинок.



a)



б)

Рис. 33. Характерные размеры «пластинок» гидроксонитрата иттрия (образец «pH9f»)

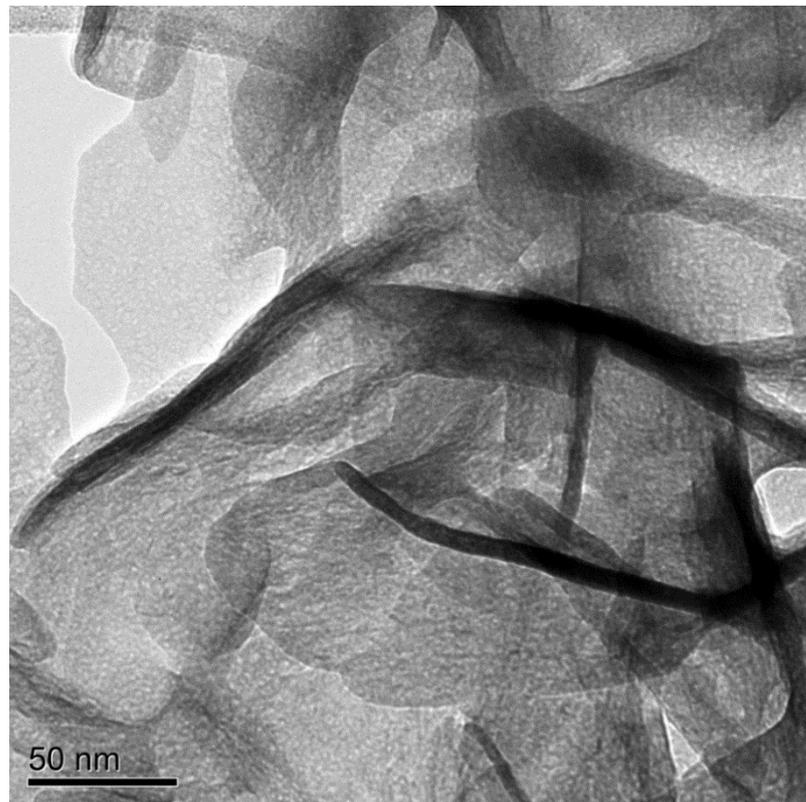
а) продольные размеры «пластинки» гидроксонитрата иттрия

б) поперечные размеры «пластинки» гидроксонитрата иттрия

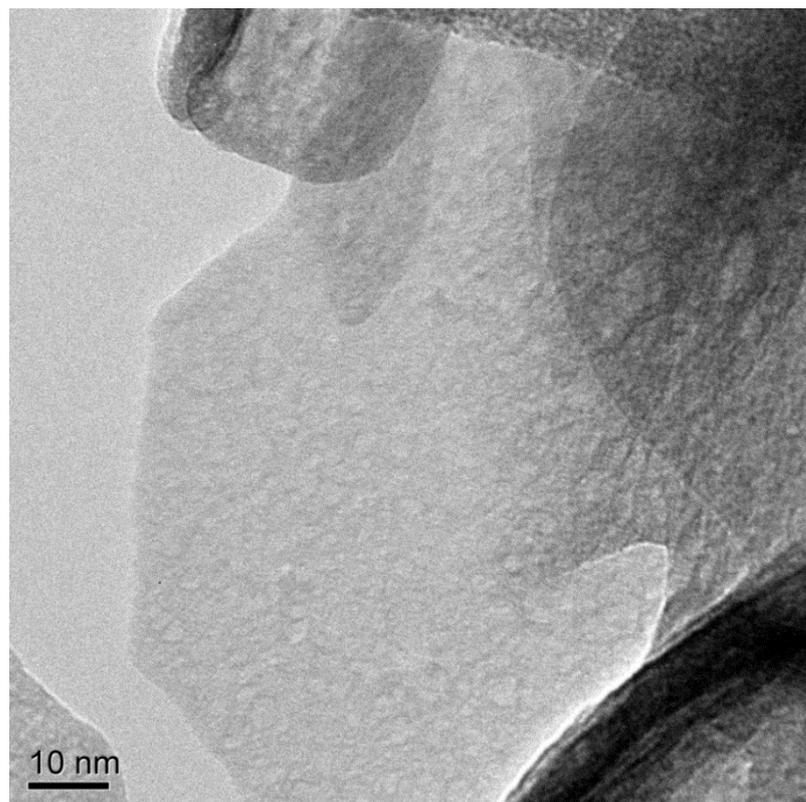
точкам $2,3 \text{ \AA}$ и по линиям – $1,4 \text{ \AA}$, максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ и прямое увеличение составляет до 1,5 млн. раз. В качестве источника электронов используется катод LaB_6 . Минимальный диаметр электронного пучка в режиме просвета составляет 20 нм, что позволяет в этом режиме получить дифракционную картину с области такого же диаметра. Гониометрический столик позволяет позиционировать образец с точностью до нанометров и наклоняет образец по оси $x - \pm 60^\circ$, и по оси $y - \pm 25^\circ$ (угол наклона зависит от типа держателя).

Результаты проведения анализа микроструктуры и морфологии пластинок гидроксонитрата иттрия образца «pH9f» методами ПЭМ продемонстрированы на рис. 34. Рис. 34а подтверждает пластинчатую морфологию частиц гидроксонитрата иттрия. Различно наложение пластинок друг на друга. Темные и светлые области соответствуют неоднородностям по толщине образца. Темным областям соответствует большая толщина пластинок ввиду наложения пластинок в виде параллельных слоев. Другое объяснение темных областей, состоящее в неоднородности химического состава по пластинке, не находит здесь подтверждения ввиду четких границ между областями. Рис. 34б усиливает настоящее предположение о химической однородности отдельно взятой пластинки. Одиночная пластинка, на которую удалось навестить (рис. 34б) при проведении данных экспериментов, имеет однотонное изображение, отвечающее химически однородной пластинке одинаковой толщины. Подобных пластинок в рассматриваемом эксперименте было найдено более десяти штук, а также результат воспроизводился на других образцах, из чего можно предположить, что пластинчатая морфология характерна для образцов гидроксонитрата иттрия, пластинки, скорее всего, однородны по химическому составу и обладают одинаковой толщиной по всей своей площади.

Результаты анализа субструктуры пластинок приведены на рис. 35. На рис. 35а содержит область, в пределах которой различима однонаправленность линий атомных рядов плоскостей кристаллитов гидроксонитрата иттрия. Размер структурной совершенной области составляет порядка 10 нм, что сопоставимо с одним из размеров ОКР из данных рентгеновской дифракции. Встречаются локальные области, искажающие направленность плоскостей. Безусловно, что искажения такого рода должны являться границей ОКР. На рис. 35б напротив в качестве примера приведена область в таком же масштабе, в которой не соблюдается равнонаправленность атомных плоскостей. Кристаллиты с заданным межплоскостным расстоянием разориентированы друг относительно друга. Обращает внимание на себя тот факт, что на поверхности пластинок наблюдаются только заданные межплоскостные расстояния. Иными словами, кристаллиты из которых состоит пластинка «выходят» на поверхность пластинки строго определенной гранью. В связи с этим нельзя исключать того, что пластинка является текстурированной.



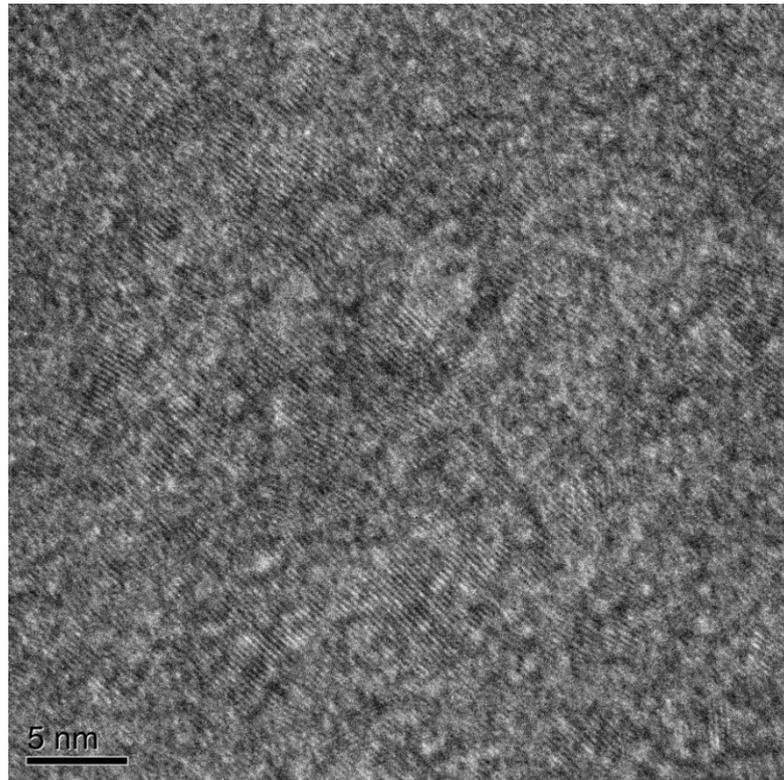
а)



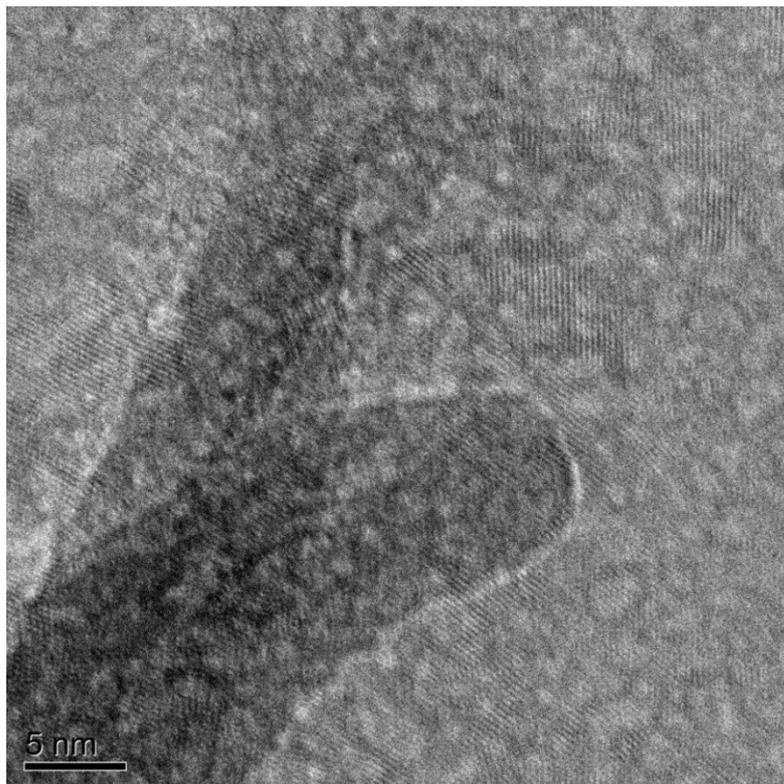
б)

Рис. 34. ПЭМ изображение образца «pH9f»

- а) Пластинчатая микроструктура частиц гидроксонитрата иттрия.
- б) Химическая однородность пластинок гидроксонитрата иттрия



а)



б)

Рис. 35. ПЭМ изображение субструктуры пластинок гидроксонитрата иттрия для образца

«pH9f»

- а) Область с равнонаправленными плоскостями кристаллитов на поверхности пластинок.
- б) Область с разориентированными плоскостями кристаллитов на поверхности пластинок.

3.5. Термическое разложение гидроксонитрата иттрия до получения оксида иттрия

Из литературных источников [16, 31] известно, что, подвергая гидроксонитрат иттрия термическому воздействию, в результате твердотельных реакций образуется оксид иттрия в процессе ухода из системы легколетучих элементов. В рамках настоящей работы задача изучения особенностей протекания термохимических реакций не ставилась, однако требовалось определить температуры образования оксида иттрия, в связи с чем был проведен термогравиметрический анализ образца «pH9f». Над образцом «pH6d» также проводились термогравиметрические исследования, в результате которых существенных отличий выявлено не было.

Дериватограммы снимали на дериватографе Q – 1500 D со скоростью нагрева 10 град/мин. при одновременной записи кривых нагревания (Т и ДТА) и убыли массы (TG) в кварцевых тиглях, на воздухе. Навески образцов составляли 50÷100 мг (погрешность взвешивания $\pm 0,4$ мг). Температуру измеряли термопарой платина–платинородий (ПП-1) с погрешностью $\pm 2^\circ\text{C}$ в интервале температур от 20 до 1000 $^\circ\text{C}$.

На рис. 36 представлены результаты термогравиметрического анализа образца «pH9f». Кривая TG, представленная на рис. 36 сверху, является убывающей функцией в диапазоне температур от комнатных до 550 $^\circ\text{C}$. Следовательно, 550 $^\circ\text{C}$ является температурой образования оксида иттрия при скорости нагрева 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Проводя аналогичные эксперименты для ряда образцов, отличающихся условиями осаждения, было установлено, что температура образования оксида иттрия практически не зависит от скорости нагрева. На кривой DTG, представляющей собой скорость ухода массы, различимы шесть пиков, каждой из которых отвечает определенная изгиб на кривой TG (пики и соответствующие им изгибы помечены на рис. 36 вертикальными линиями). Кривая ДТА подтверждает данные DTG (также различимо шесть пиков). Каждый пик кривой ДТА направлен вниз, что указывает на эндотермический характер всех термических превращений.

Располагая приведенным на рис. 36 экспериментальным материалом затруднительно описать соответствующие реакции. Сравнение данных литературы [31] с данными эксперимента по термическому разложению над образцом «pH9f», приведенное на рис. 37, позволяет выявить присутствие корреляции – во-первых, экспериментальная кривая TG также имеет трехступенчатый характер разложения, во-вторых, соответствующие изгибы кривых TG реализуются при одинаковых температурах. Наблюдаемое отличие по уходу массы образцов (экспериментальная кривая TG лежит значительно ниже литературной кривой), скорее всего, объясняется разницей в исходном химическом составе основного гидроксонитрата иттрия.

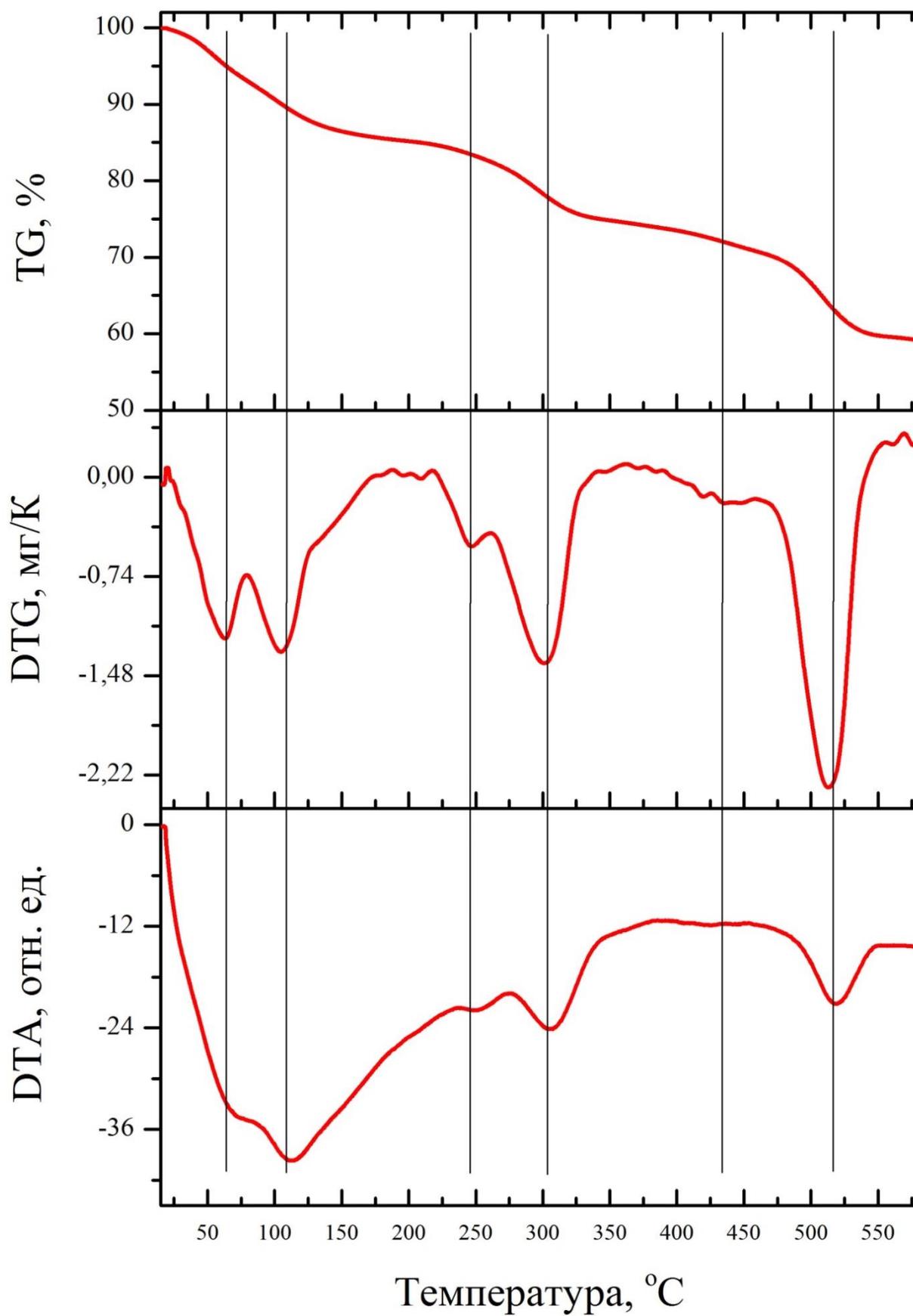


Рис. 36. Результат термогравиметрического анализа образца «pH9f». Области помечены интервалы температур, при которых реализуются схожие термоактивированные твердофазные реакции.

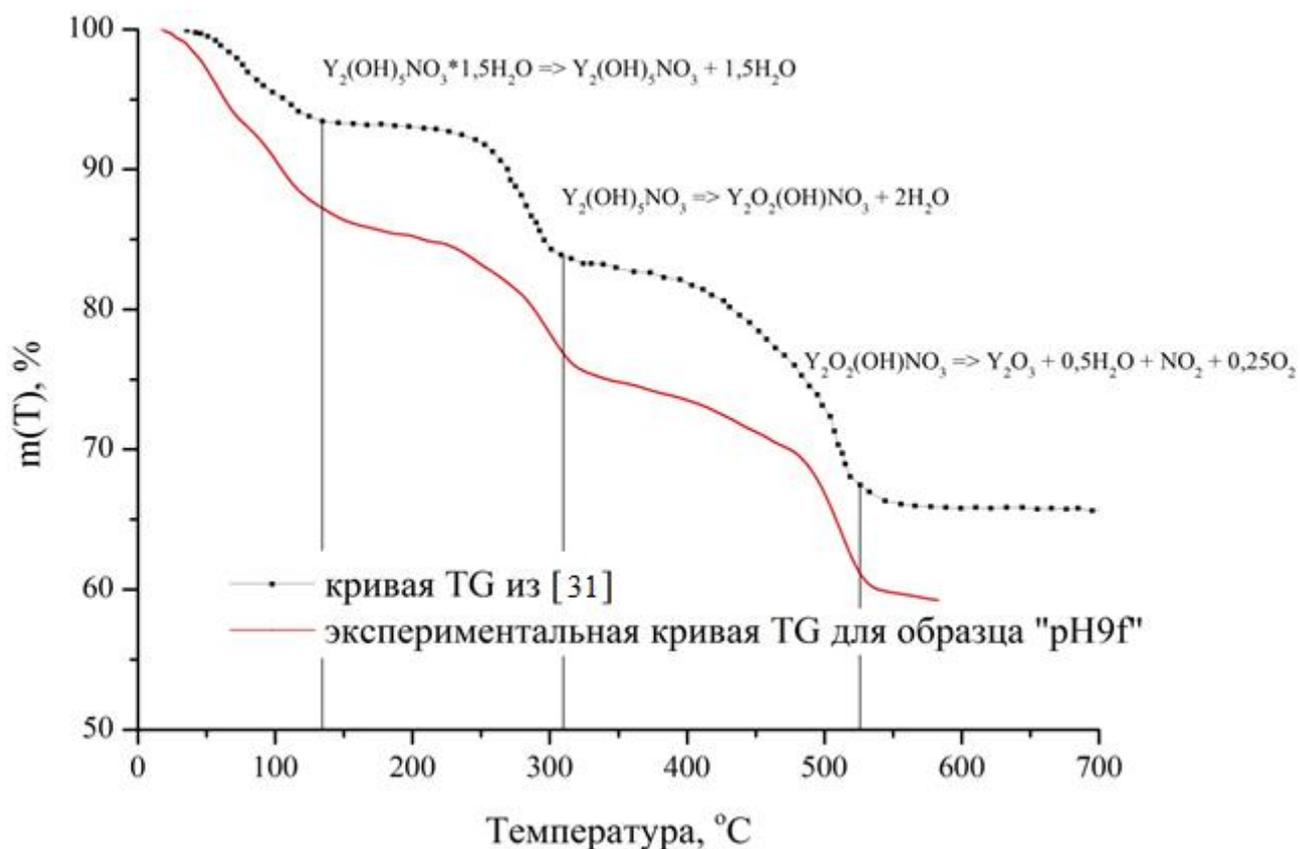


Рис. 37. Сравнение литературных данных [31] термического разложения гидроксонитрата иттрия (черные квадраты) с экспериментальными для образца «pH9f» (красные кружки).

3.6. Выводы к главе

В заключении настоящей главы можно сделать следующие выводы:

1. Подтверждена пластинчатая морфология частиц гидроксонитрата иттрия, получающегося в результате титрования водного раствора нитрата иттрия гидроксидом аммония;
2. Пластинки гидроксонитрата иттрия имеют продольные размеры порядка 400 нм, поперечные размеры порядка 35 нм и состоят из нанокристаллитов. Нанокристаллиты обладают пластинчатой морфологией с размером вдоль оси \vec{c} порядка 13 нм, а в перпендикулярном направлении порядка 30-45 нм;
3. Установлено, что гидроксонитрат иттрия кристаллизуется в моноклинной решетке с параметрами: $a = 7,08(1) \text{ \AA}$, $b = 12,70(1) \text{ \AA}$, $c = 18,64(1) \text{ \AA}$ и $\beta = 92.51(1)^\circ$.

ГЛАВА 4. ЭВОЛЮЦИЯ АНСАМБЛЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ИТТРИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

4.1. Реализация эксперимента термического воздействия на оксид иттрия

Эксперимент по установлению влияния температуры и времени изотермического воздействия на микроструктуру осуществлялся следующим образом: печь сопротивления прогревалась без образца до температур (600, 800 или 900°C), после чего в печь помещались образцы основного гидроксонитрата иттрия. В течение нескольких минут образец гидроксонитрата иттрия превращался в оксид иттрия. Далее наноструктурированный порошок на основе оксида иттрия подвергался изотермическому отжигу в течение следующих суток. Образцы периодически изымались из печи (характерные времена отжига составляли: 5, 10, 30, 75, 120, 300, 600, 900, 1200 и 1440 мин) и остывали до комнатной температуры. Цель настоящего эксперимента состояла в установлении эволюции количественных характеристик микроструктуры.

4.2. Определение параметров инструментальной функции рентгеновского дифрактометра ДРОН-4

Изучение микроструктуры наноструктурированного порошка оксида иттрия осуществлялось путем анализа формы рентгенодифракционного профиля. Один из вкладов изменения формы рентгенодифракционного профиля имеет инструментальное происхождение. Анализ микроструктуры методами полнопрофильного моделирования с привлечением программного комплекса РМ2К возможен только после установления параметров инструментальной функции. Как указывалось в разделе 2.6., определение параметров инструментальной функции осуществляется путем аппроксимации пиков эталонного вещества, свободного от микронапряжений и малых размеров ОКР, аналитической функцией псевдо-Войгта. В рамках программы РМ2К аппроксимация инструментальной функции осуществляется путем подгонки параметров W, V, U, a, b, c из формул (50-51) по циклическому методу наименьших квадратов. Текст алгоритма обработки экспериментальных рентгенографических данных эталонного профиля приведен в Приложении 1. Параметры инструментальной функции приведены в таблице 6.

Таблица 6. Значения параметров инструментальной функции для дифрактометра ДРОН-4

Параметр	Значение
U	$7.064 \cdot 10^{-3}$
V	$-3.702 \cdot 10^{-3}$
W	$8.683 \cdot 10^{-3}$
a	$2.334 \cdot 10^{-1}$
b	$8.391 \cdot 10^{-3}$
c	0.000
Доля компонента $K\alpha_2$	$5.29 \cdot 10^{-1}$

4.3. Эволюция микроструктуры в процессе изотермического воздействия

4.3.1. Эволюция ансамбля наночастиц при температуре 600°C

Последовательность фазовых и микроструктурных превращений во времени в процессе термического воздействия при 600°C отражена на рентгенограммах, приведенных на рис. 38. Из рисунка видно, что уже через одну минуту отжига фаза гидроксонитрата иттрия превращается в новую фазу, устойчивую в течение двух следующих минут. По истечению 5 мин отжига происходит еще одно превращение с образованием устойчивой фазы. Результаты рентгенофазового анализа для образующейся фазы, приведенные на рис. 39, позволяют сделать вывод, что данная фаза является фазой оксида иттрия. Пики рентгенодифракционных профилей фазы оксида иттрия являются сильно уширенными. В процессе отжига ширина пиков уменьшается, а интенсивность – увеличивается, что может являться следствием протекания множества процессов: увеличение среднего размера ОКР, рост совершенства кристаллической решетки, кристаллизация аморфной части образца, выравнивание концентрационной неоднородности и т.д.

Результат полнопрофильного моделирования (рис. 40) для образца, время отжига которого составляло 5 мин, позволяет выявить главный источник уширения – малый размер ОКР и значительные концентрации дислокаций. В образце оксида иттрия исчезла анизотропия ширины рентгенодифракционных профилей, что в данном случае свидетельствует об исчезновении ярко-выраженной анизотропии формы кристаллита. Хорошего согласования теоретических и экспериментальных данных удастся достичь, если предположить что кристаллит обладает сферической формой. На рис. 41 приведено распределение по диаметрам сферических кристаллитов в виде гистограммы. Другие параметры состояния микроструктуры приведены в таблице 7. Текст программы расчета по комплексу РМ2К приведен в приложении 2.

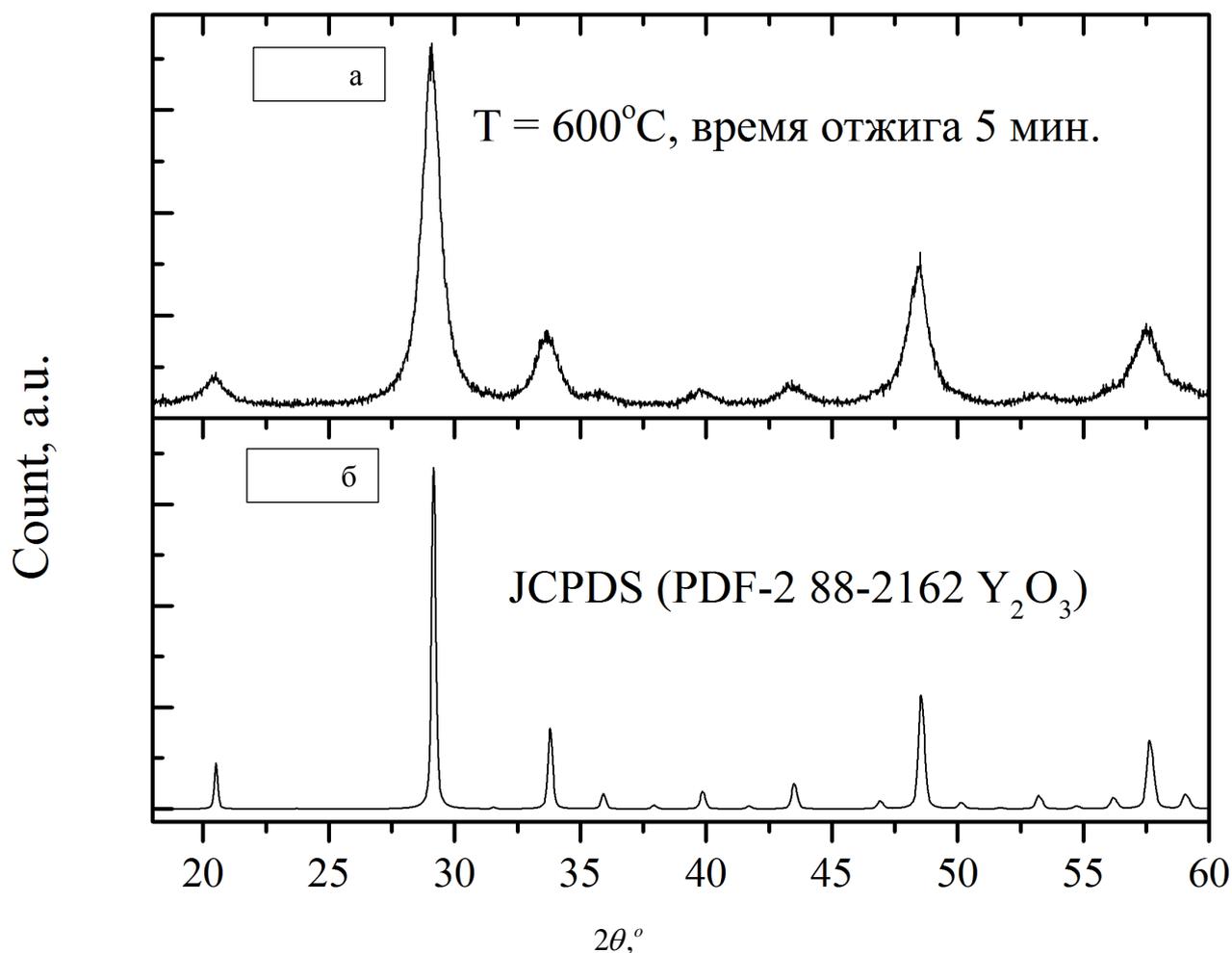


Рис. 39. Рентгенограмма образца гидроксонитрата иттрия, подвергнутого отжигу при температуре 600°C в течение 5 минут («а» – рентгенограмма образца, «б» – карточка из базы данных JCPDS (PDF-2 № 88-2162))

Динамика изменения среднего размера ОКР и средней концентрации дислокаций приведены на рис. 42. Средний размер кристаллитов (рис. 42) увеличивается практически в два раза, а средняя концентрация дислокаций уменьшается за 24 часа отжига в два раза.

Располагая приведенными на рис. 42 экспериментальными данными, довольно затруднительно предлагать механизмы увеличения среднего размера ОКР. Ограниченность кривой динамики размера ОКР сверху даже при продолжительном отжиге означает исчерпанность всех механизмов роста при заданной температуре.

На рис. 43 представлена эволюция распределения кристаллитов по размерам в процессе отжига при температуре 600°C в течение 24 часов. Из рисунка видно, что исходное узкое распределение с течением времени уширяется. Фиксируется подъем правого крыла распределения (увеличивается число кристаллитов большого размера) и опускание левого крыла распределения (уменьшается число кристаллитов малого размера). Также на рис. 43

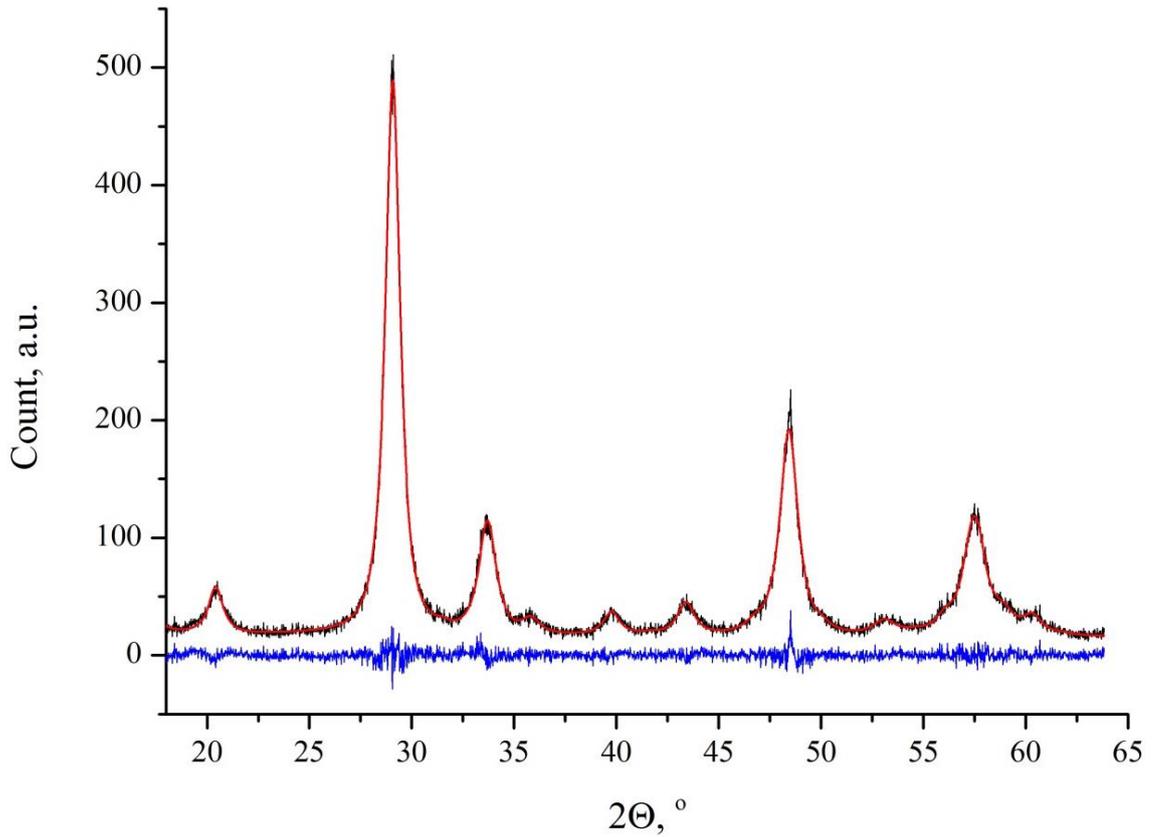


Рис. 40. Результаты полнопрофильного анализа образца оксида иттрия, подверженного термическому воздействию в течение 5 мин при температуре 600°C (черная кривая – экспериментальная рентгенограмма; красная кривая – рентгенограмма, вычисленная теоретически; синяя кривая – разностная кривая)

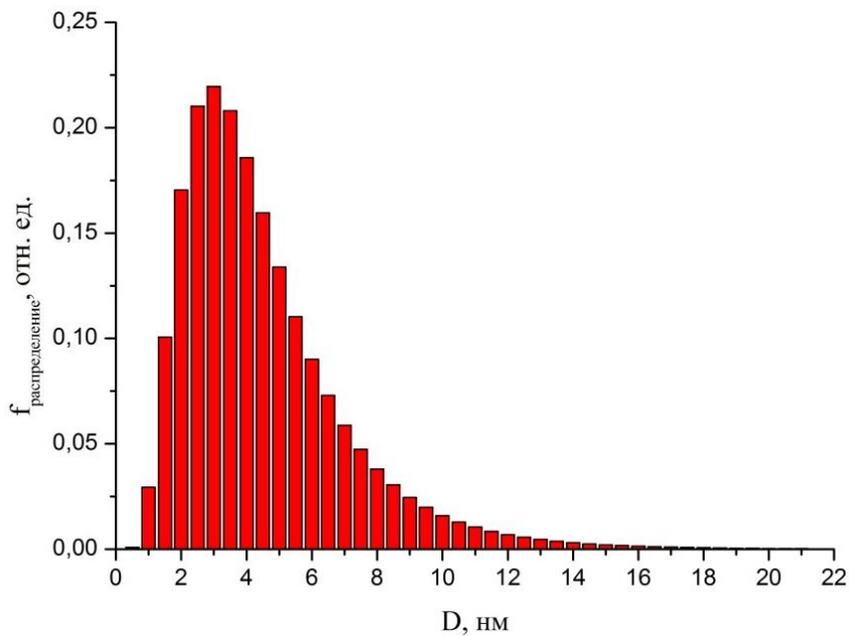


Рис. 41. Распределение сферических кристаллитов по диаметрам для образца, рентгенограмма которого приведена на рис. 39а и 40.

Таблица 7. Состояние параметров микроструктуры для образца, отожжённого в течение 5 мин при температуре 600°C

Параметр микроструктуры	Значение
Параметр решетки оксида иттрия, Å	10,6281(5)
Средний размер ОКР, нм	4,5
Среднеквадратичное отклонение от ОКР, нм	2,6
Концентрация дислокаций, м ⁻²	9,12*10 ¹⁴

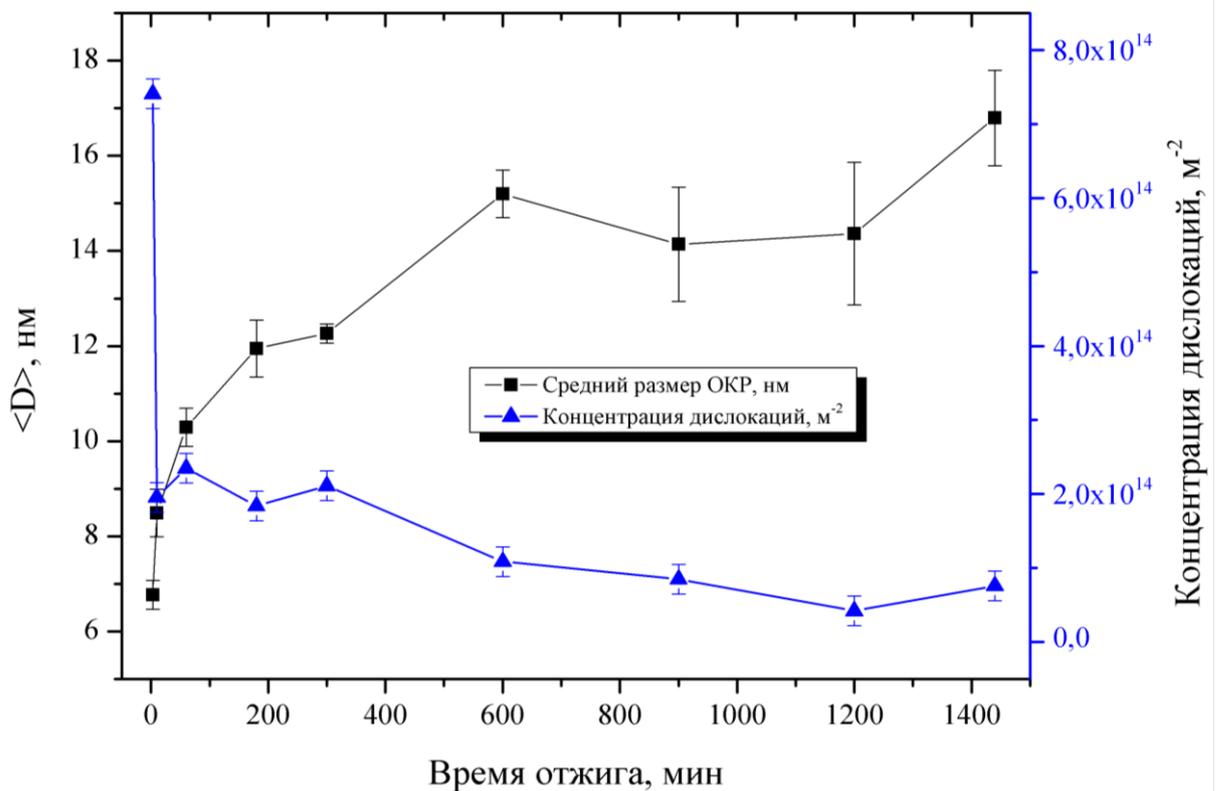


Рис. 42. Эволюция параметров микроструктуры в процессе отжига при температуре 600°C (изменение среднего размера ОКР и концентрации дислокаций)

наблюдается исчезновение кристаллитов с наименьшими размерами (левый край распределения смещается в область больших размеров) и общее непрерывное смещение максимума распределения в область больших размеров.

На рис. 44 представлена микрофотография СЭМ образца оксида иттрия, полученного отжигом при температуре 600°C в течение 5 минут. При сравнении данных СЭМ изображения с изображениями исходного прекурсора (рис. 32, 33) видно, что наблюдается эффект памяти формы, т.е. сохранения пластинчатой морфологии прекурсора оксида иттрия. Проанализируем морфологическую эволюцию образца от начального до конечного этапов отжига. Из рис. 44

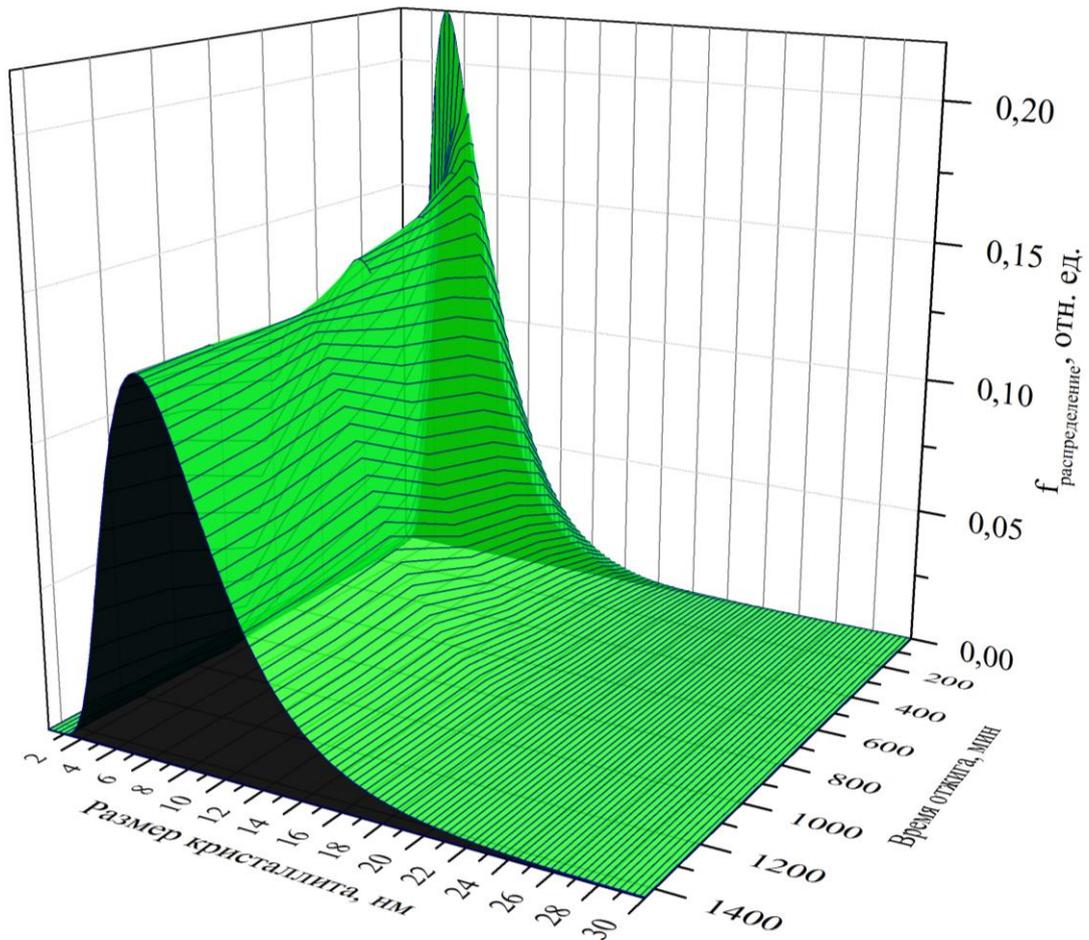
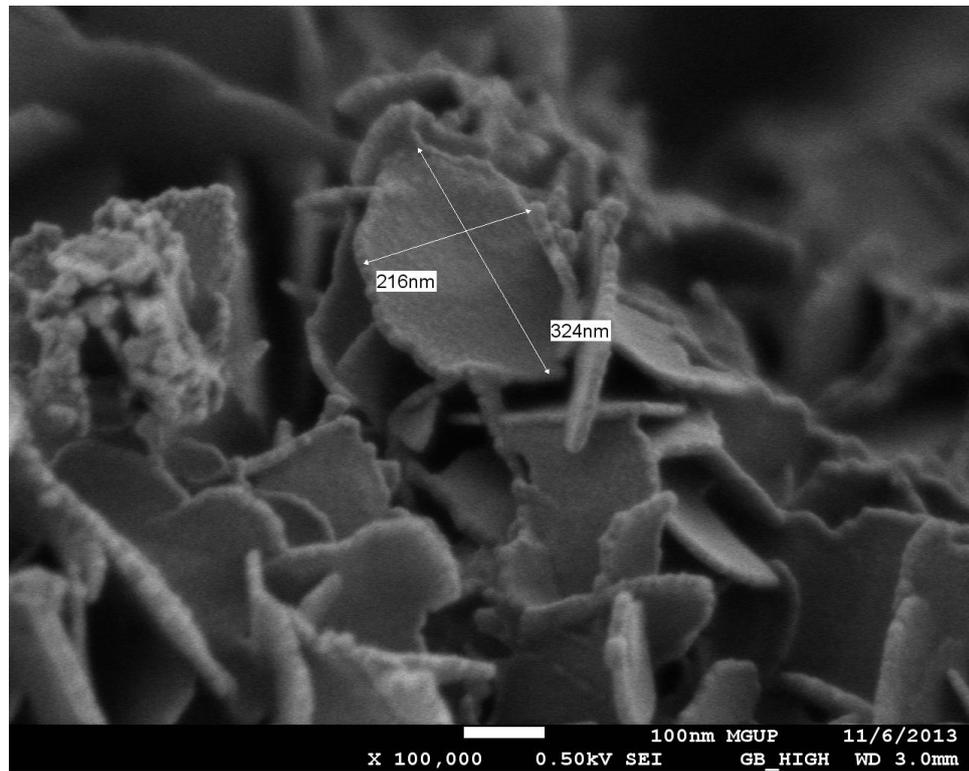


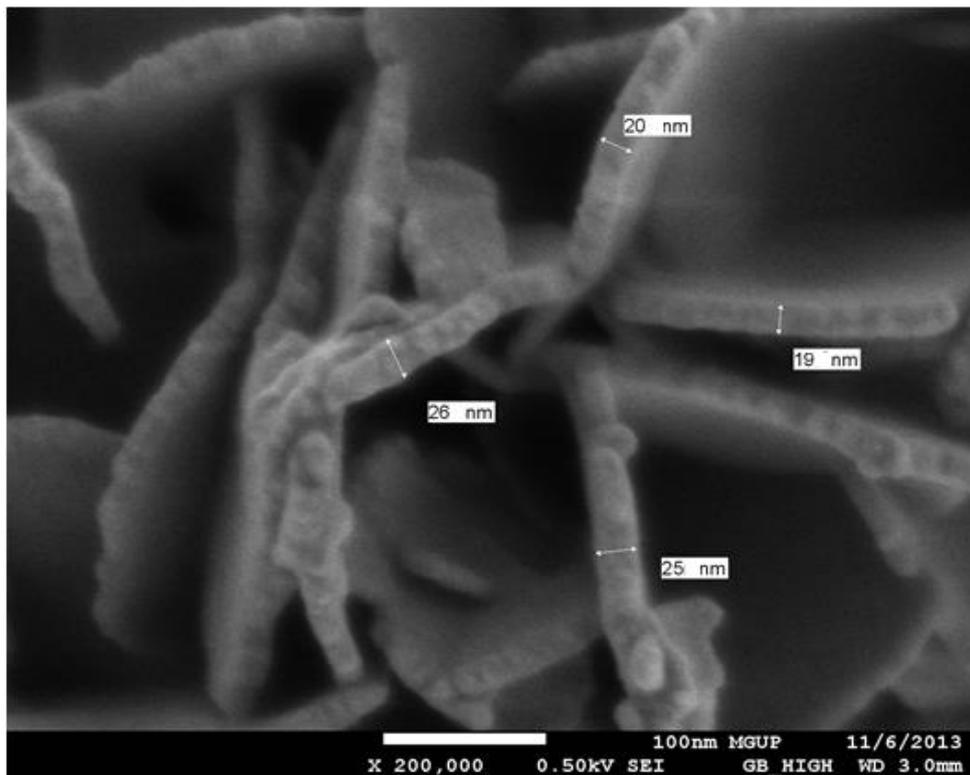
Рис. 43. Эволюция распределения кристаллитов по размерам в процессе отжига при температуре 600°C

видно, что продольные размеры пластинок составляют порядка 200÷350 нм, а поперечные – 20÷30 нм в то время как средний размер ОКР для данного образца составляет порядка 5 нм (в четыре-пять раз меньше толщины пластинок), что влечет за собой вывод о неоднородности по толщине пластинки. Пластинки состоят из малых сферических кристаллитов. Из рис. 44б видно, что пластинки не однородны по толщине и в целом результаты рентгеновской дифракции и СЭМ не противоречат друг другу.

На рис. 45 приведены данные СЭМ образца, продолжительность отжига которого составляла 900 минут при температуре 600°C. Из данного рисунка, прежде всего, видно, что пластинчатая морфология оксида иттрия сохранилась и на заключительном этапе отжига. В частности, можно заметить, что размеры пластинок не претерпели значительных изменений. Из рис. 45б видно, что поперечный вид стал более однородным. Размеры кристаллитов на данном этапе отжига из данных рентгеновской дифракции составляют порядка 9 нм (в три раза меньше толщины пластинки). Очевидно, что между кристаллитами в одной пластинке произошло

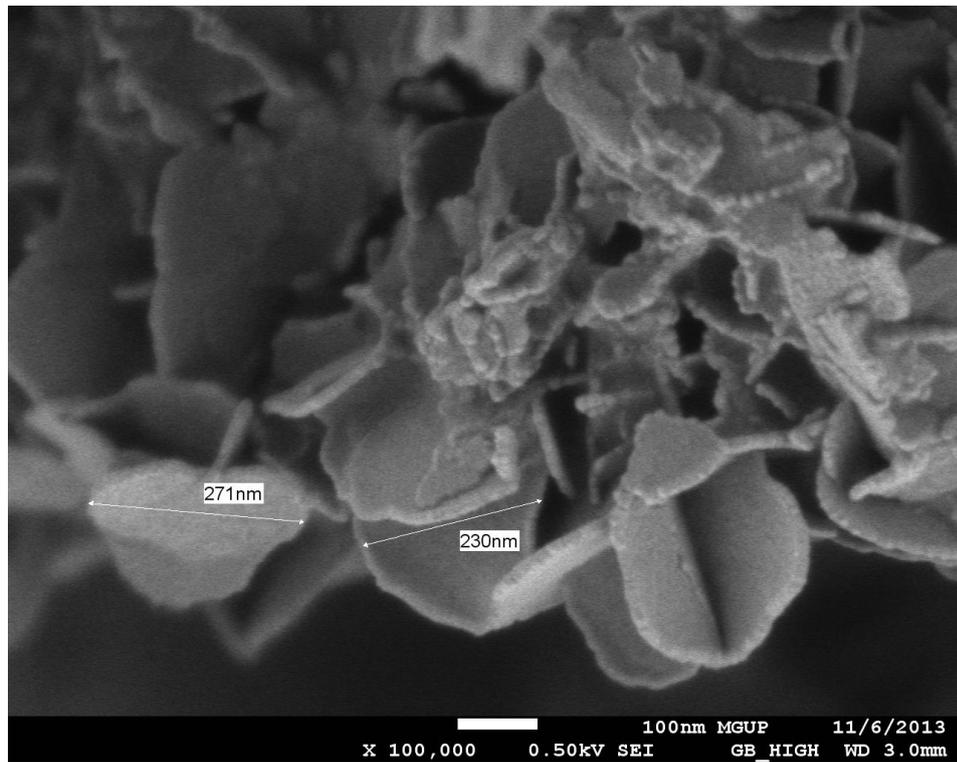


а

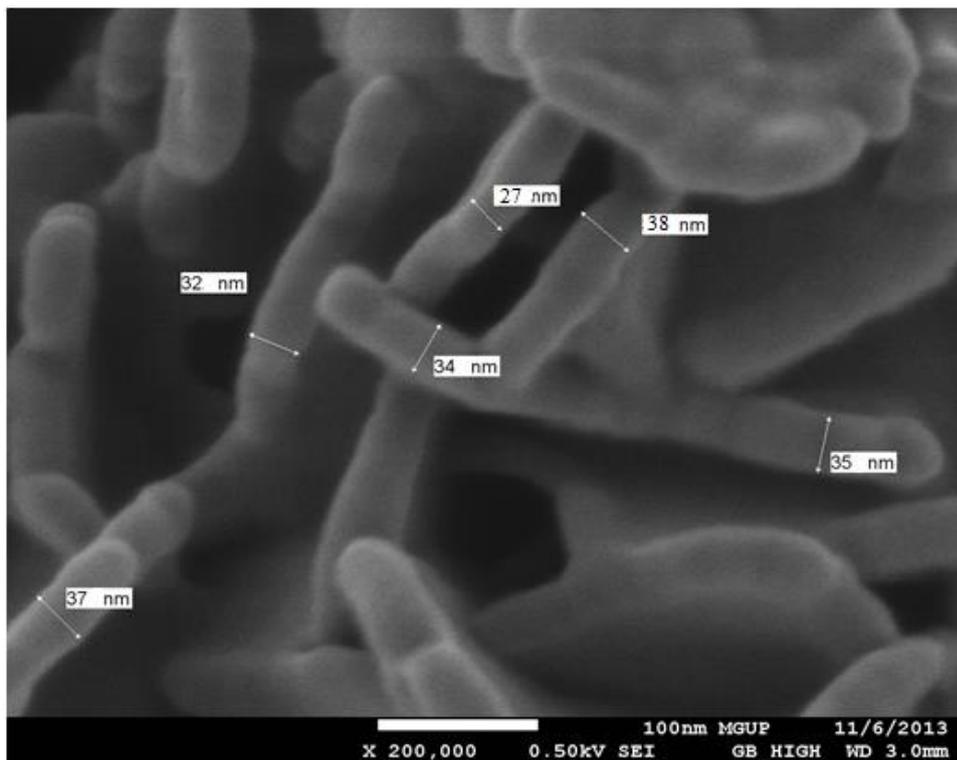


б

Рис. 44. СЭМ изображения образца оксида иттрия, полученного при отжиге при температуре 600°C в течение 5 мин: а – продольные размеры пластинок, б – поперечные размеры пластинок



а



б

Рис. 45. СЭМ изображения образца оксида иттрия, полученного при отжиге при температуре 600°C в течение 900 мин: а – продольные размеры пластинок, б – поперечные размеры пластинок

взаимодействие, в результате которого увеличились размеры кристаллита. Не исключено, что эволюция функции распределения кристаллитов связана с увеличением размеров кристаллитов за счет роста из аморфной фазы. Отработка данной возможности требует отдельного эксперимента.

4.3.2. Определение доли аморфной фазы образцов, подверженных изотермическому воздействию при температуре 600°C

Надежное определение массовой доли аморфной фазы (ошибка ~1%) может быть выполнено с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции с применением подхода Ритвельда путем подмешивания известного количества кристаллического порошка-эталоны.

Алгоритм методики состоит из следующих пунктов: исследуемый образец взвешивается с точностью 10^{-3} мг, после чего к нему подмешивается определенное количество (желательно около 30%) эталонного порошкообразного кристаллического вещества (про эталон должно быть известно, что он не содержит аморфизированного вещества, а также его кристаллическая структура (в настоящем эксперименте эталоном был порошок кремния), после перемешивания смеси до однородной массы образец подвергается рентгенодифракционному эксперименту. Далее осуществляется количественный фазовый анализ по методу Ритвельда, и, основываясь на невязках (разнице между результатами анализа по методу Ритвельда и по навескам порошков), можно установить долю аморфной фазы.

На рис. 46 представлены результаты рентгенодифракционного эксперимента для образцов оксида иттрия, отжиг которых осуществлялся при температуре 600°C в течение 3, 5, 300 и 900 минут. Количество добавляемой фазы эталонного порошка кремния было различным для всех образцов, что отражается на рентгенограммах – узкие пики фазы кремния на рентгенограммах а, б, в, г, и д рис. 46 имеют различные интенсивности. Однако количественный анализ по методу Ритвельда позволил установить, что доля аморфной фазы порошка оксида иттрия составляет порядка 2% (массовых), что сопоставимо с ошибкой эксперимента. Ввиду этого, можно заключить, что аморфной фазы в образце оксида иттрия пренебрежимо мало и, следовательно, можно пренебречь ее влиянием на процессы спекания.

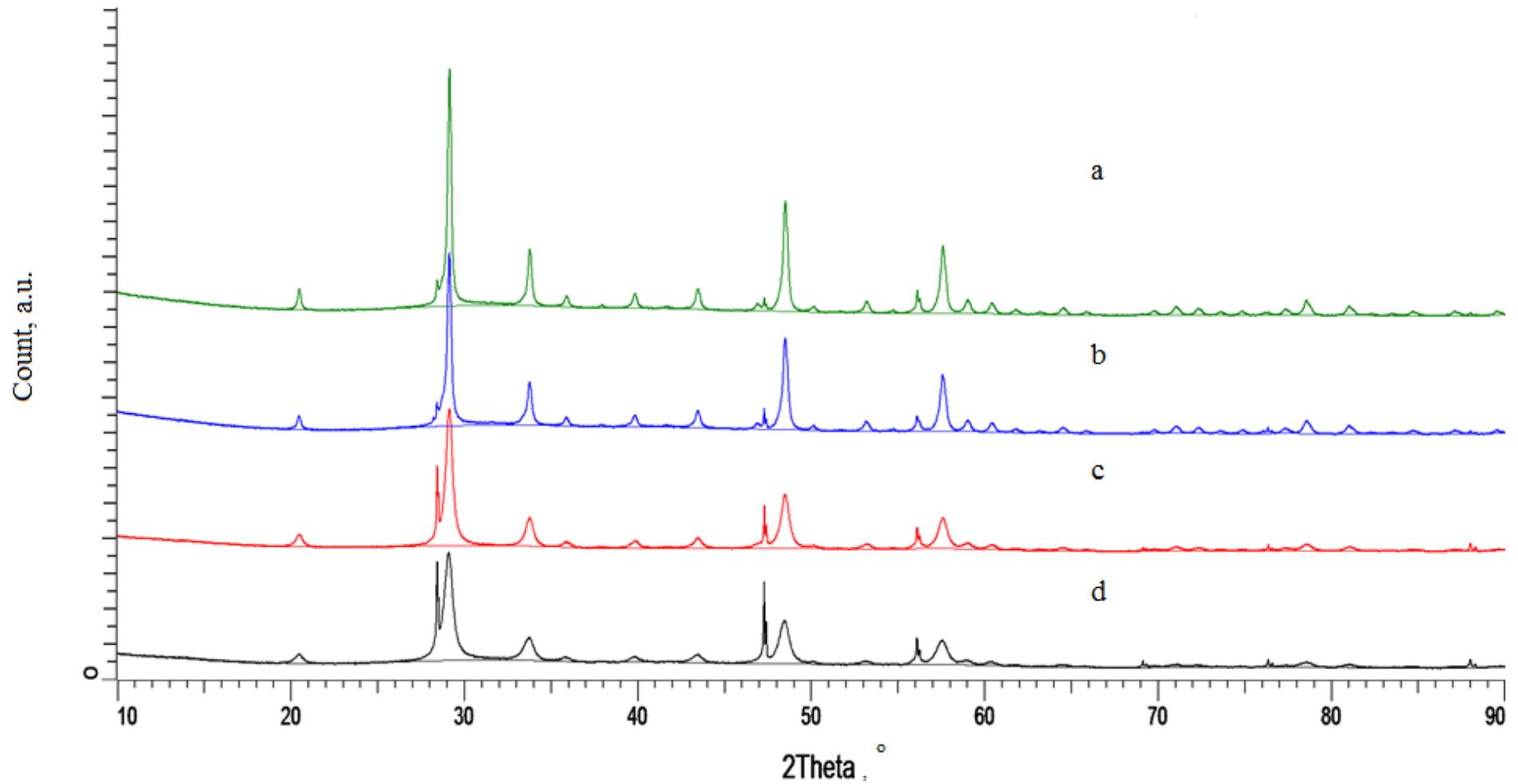


Рис. 46. Эксперимент по определению доли аморфной фазы путем анализа по методу Ритвельда смеси двух образцов: оксида иттрия (отжиг при 600°C в течение 3, 5, 300 и 900 минут) и определенного количества кремния (узкие пики на рентгенограммах).

a – отжиг в течение 900 мин, b – отжиг в течение 300 мин, c – отжиг в течение 5 мин, d – отжиг в течение 3 мин.

4.3.3. Эволюция ансамбля наночастиц при температуре 800°C

Качественная характеристика микроструктурных и фазовых изменений в процессе отжига при температуре 800°C представлена на рис. 47 в виде динамики формы рентгенограмм. Из рисунка видно, что образование оксида иттрия из гидроксонитрата иттрия происходит уже через 3 минуты отжига. Далее наблюдается та же динамика, что наблюдалась в отжиге при температуре 600°C (ширина пика уменьшается, а высота – увеличивается).

Отличительная особенность данного отжига относительно отжига при температуре 600°C состояла в морфологических преобразованиях, особенности которых отображены на рис. 48-51. На начальном этапе отжига наноструктурированный оксид иттрия обладает пластинчатой морфологией (рис. 48) с характерными продольными размерами пластинок порядка 400 нм и поперечными – 16-26 нм. Согласно данным рентгенодифракционного анализа характерный размер ОКР составляет порядка 7 нм, что в 2-3 раза меньше толщины пластинки. Через 60 мин отжига для образца еще характерна пластинчатая морфология (рис. 49). Из микрофотографий на рис. 49 видно, что пластинки не однородны по толщине (рис. 49б). На рисунках различимы «трещины» в пластинках, свидетельствующие о ее поликристалличности. Толщины пластинок составляют 23-30 нм. Размеры ОКР на данном этапе составляют порядка 10 нм, что также в 2-3 раза меньше толщин пластинок. Увеличение толщины пластинок коррелирует с увеличением размера ОКР, что однозначно свидетельствует о процессах срастания кристаллитов.

Отжиг при температуре 800°C в течение 10 часов приводит к запуску процессов разрушения пластинок (рис. 50). На рис. 50а наблюдаются сферические агломераты, диаметр которых сопоставим с толщинами пластинок и составляет порядка 30 нм. Характерным является уменьшение диаметра оставшихся пластинок до 250–300 нм, что косвенно указывает на механизм разрушения пластинок посредством ее «разламывания» с краев пластинки. На рис. 50б продемонстрирована морфология оставшихся пластинок – пластинки не однородны по толщине. Средний размер ОКР на данном этапе составляет порядка 15 нм, что менее чем в 2 раза меньше толщин пластинок.

По истечению 20 часов отжига при температуре 800°C пластинчатая морфология перестает быть характерной для образца (рис. 50). Пластинки «сливаются» в некоторый агрегат сложной формы, на поверхности которого существуют остаточные пластинчатые частицы. Размер ОКР на заключительном этапе составляет порядка 17 нм.

Анализ данных рентгеновской дифракции и микрофотографий СЭМ позволяет выявить стремление ОКР увеличиться до размеров толщин пластинок. Однако к тому времени, когда это

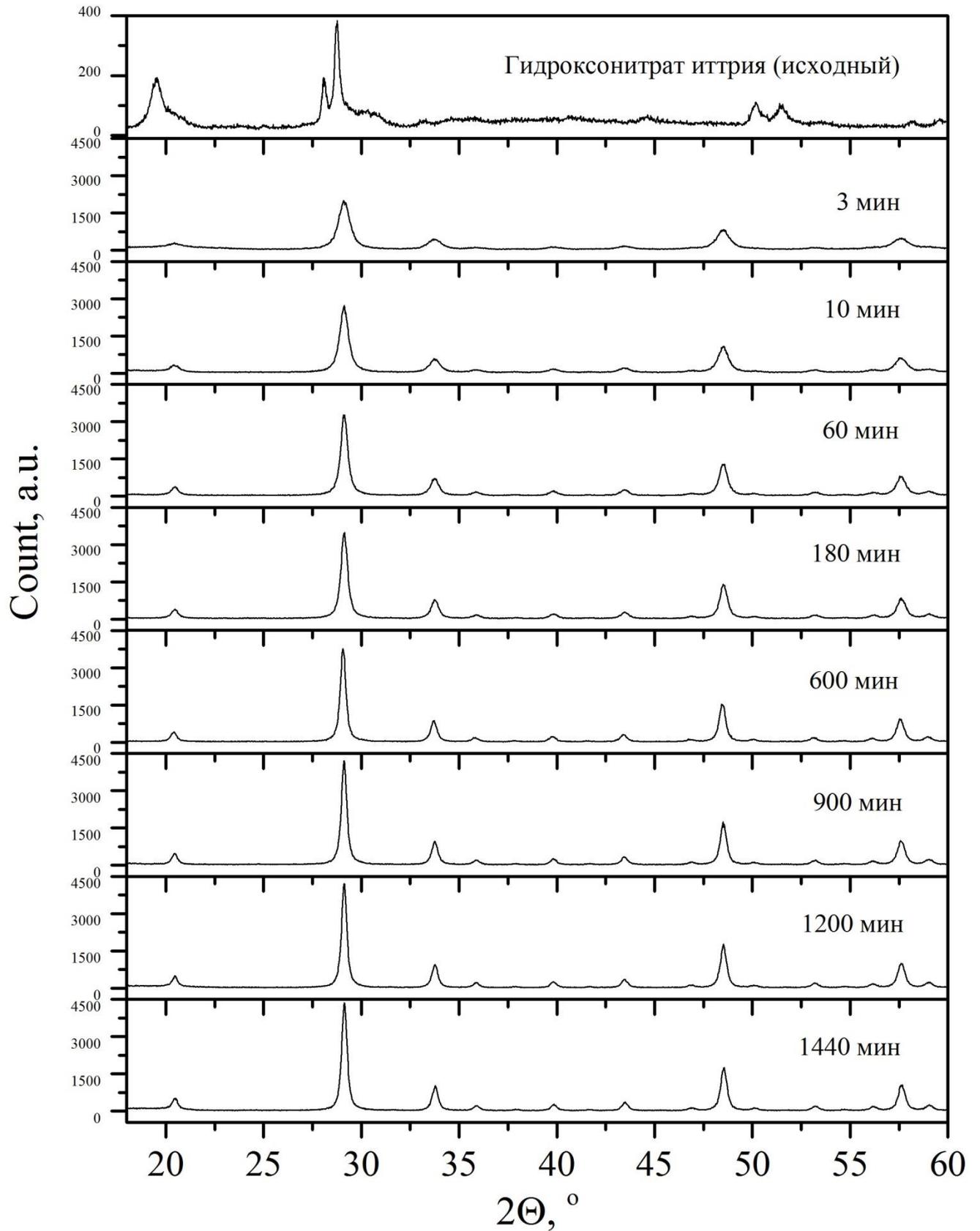
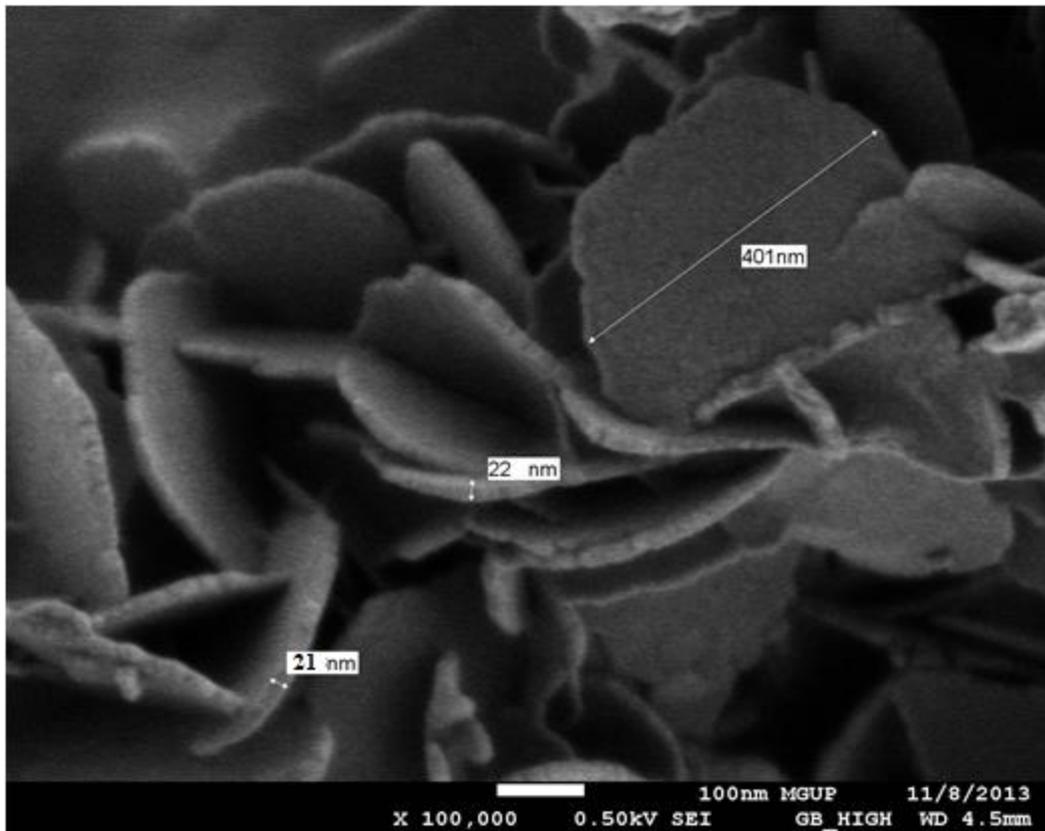
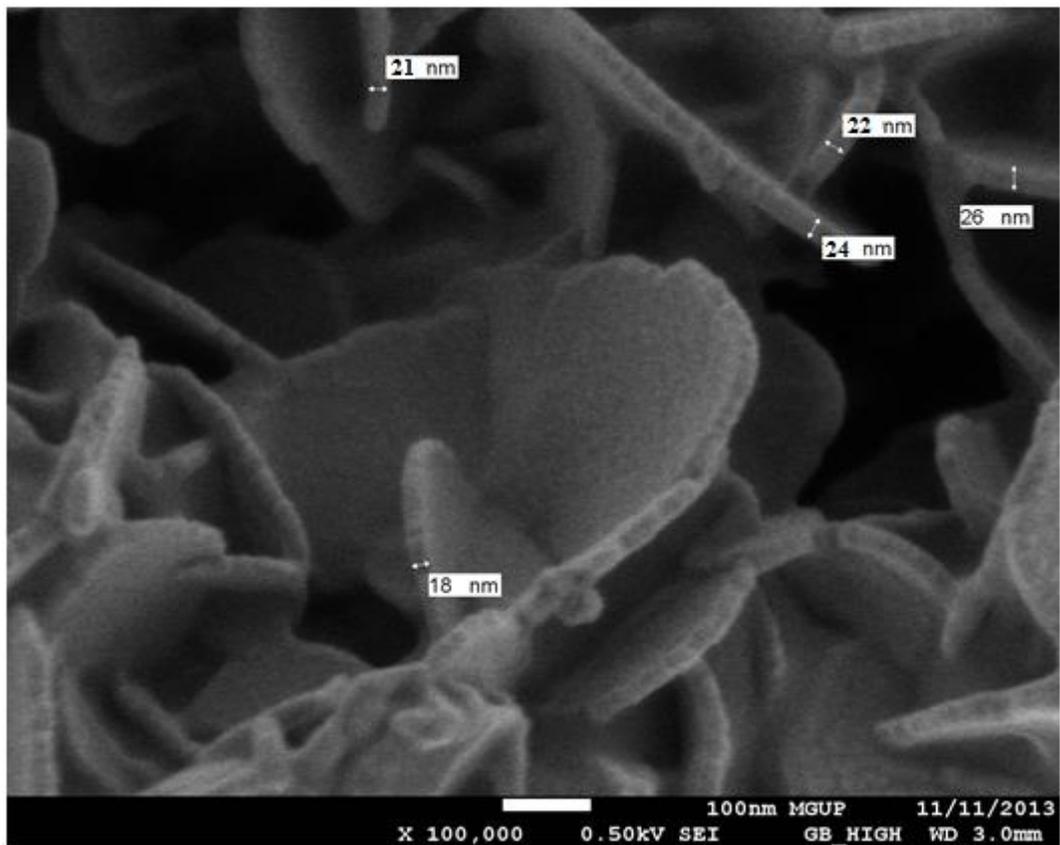


Рис. 47. Динамика фазовых и микроструктурных превращений при температуре отжига 800°C (рентгенограммы оксида иттрия приведены к одинаковому масштабу по интенсивности).

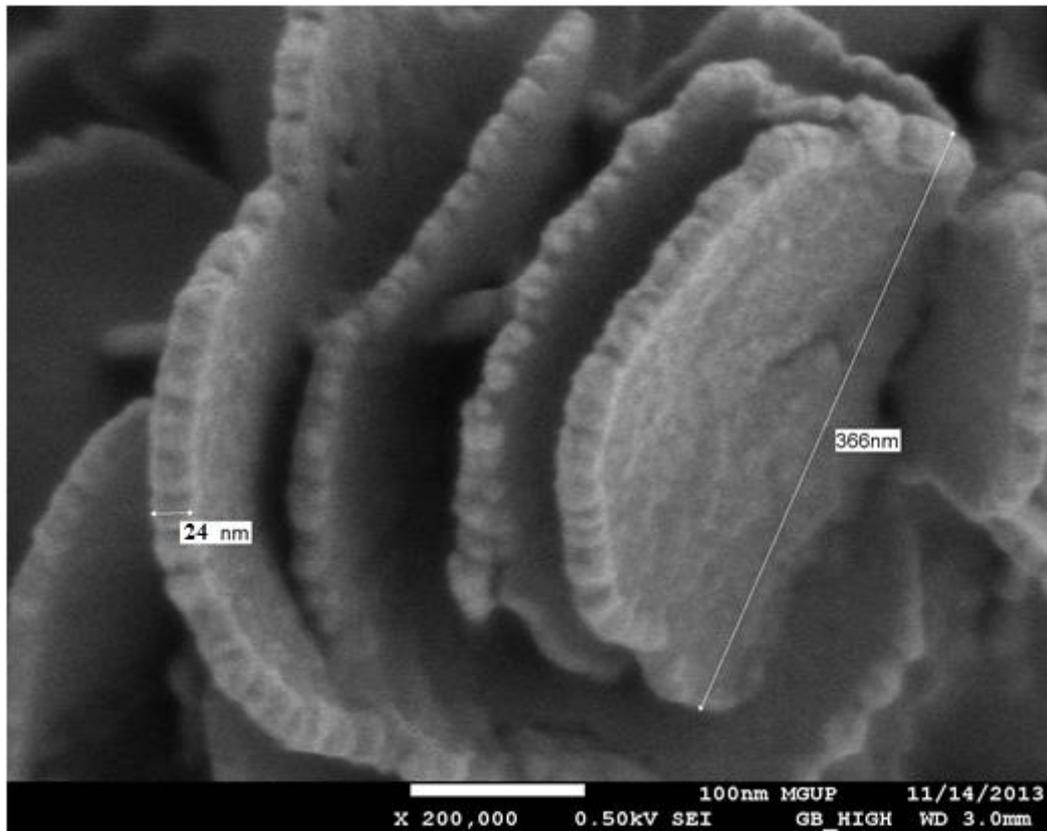


а

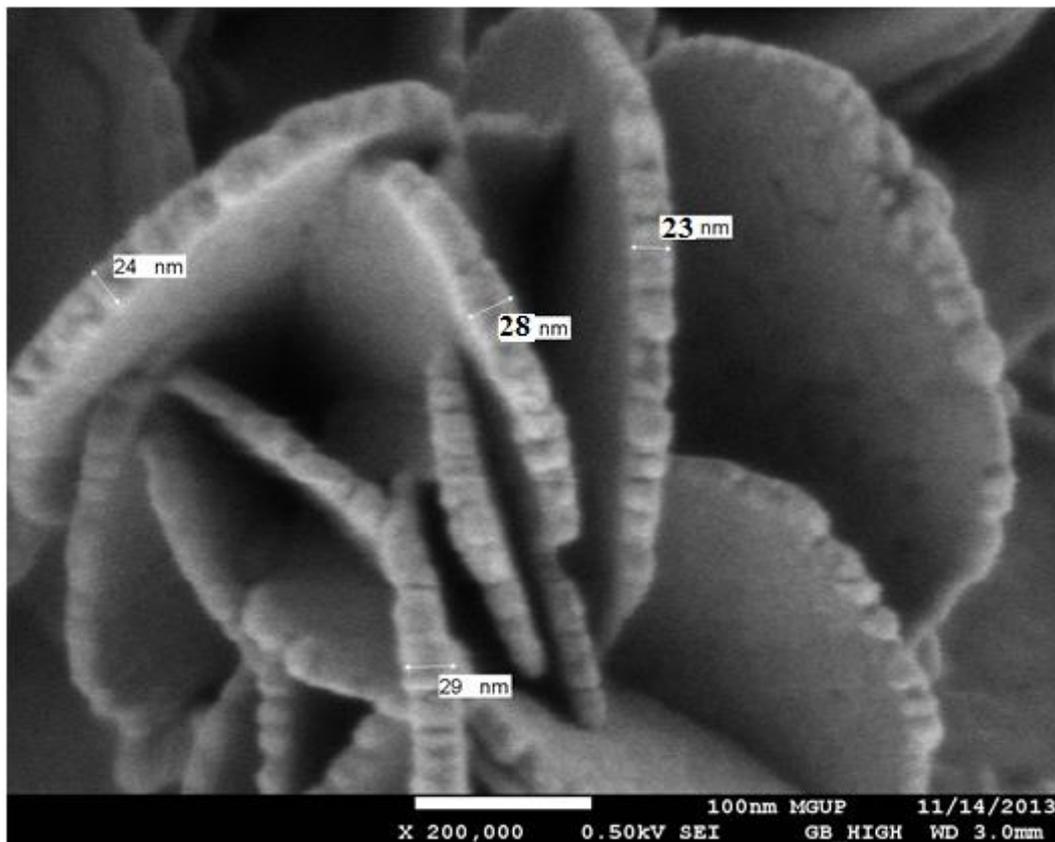


б

Рис. 48. СЭМ изображения образца оксида иттрия, полученного отжигом при температуре 800°C в течение 3 мин: а – продольные размеры пластинок, б – поперечные размеры пластинок

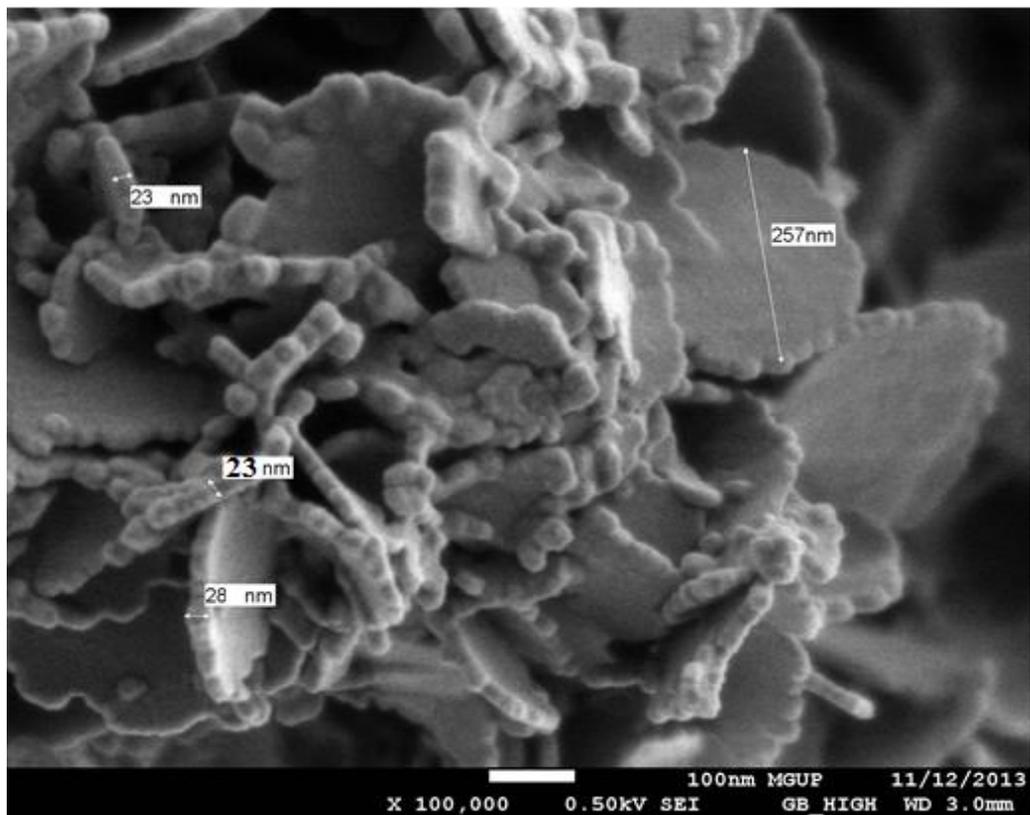


а

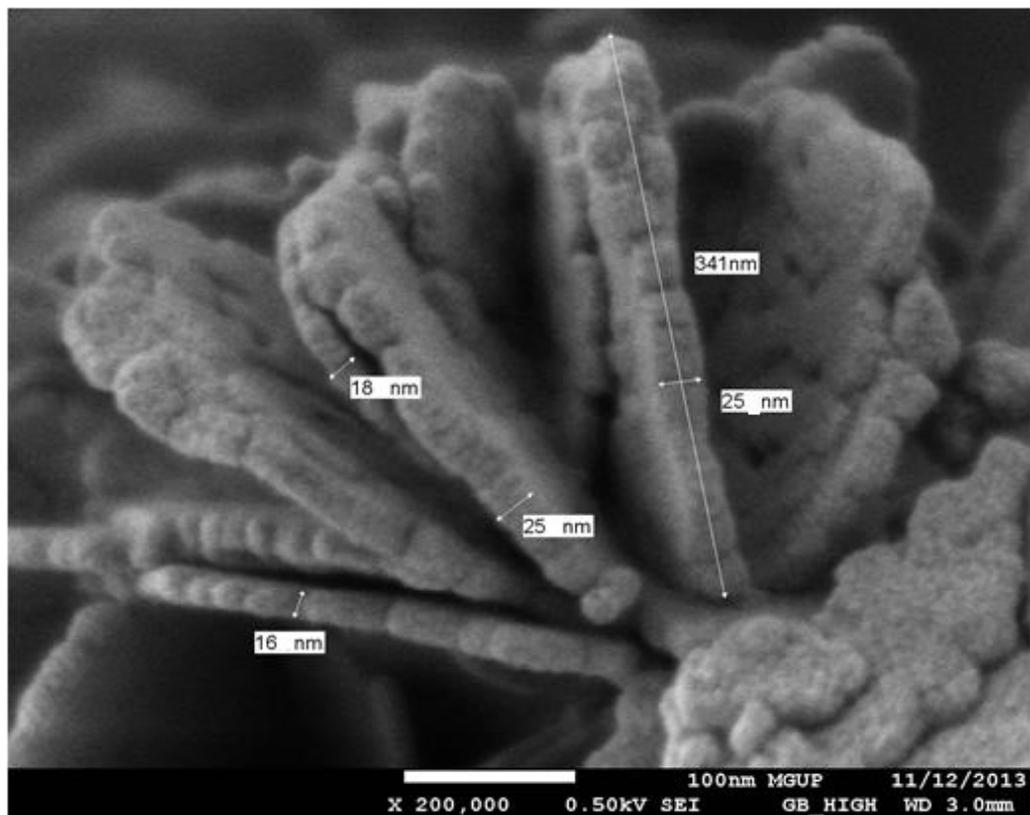


б

Рис. 49. СЭМ изображения образца оксида иттрия, полученного отжигом при температуре 800°C в течение 60 мин: а – продольные размеры пластинок, б – поперечные размеры пластинок

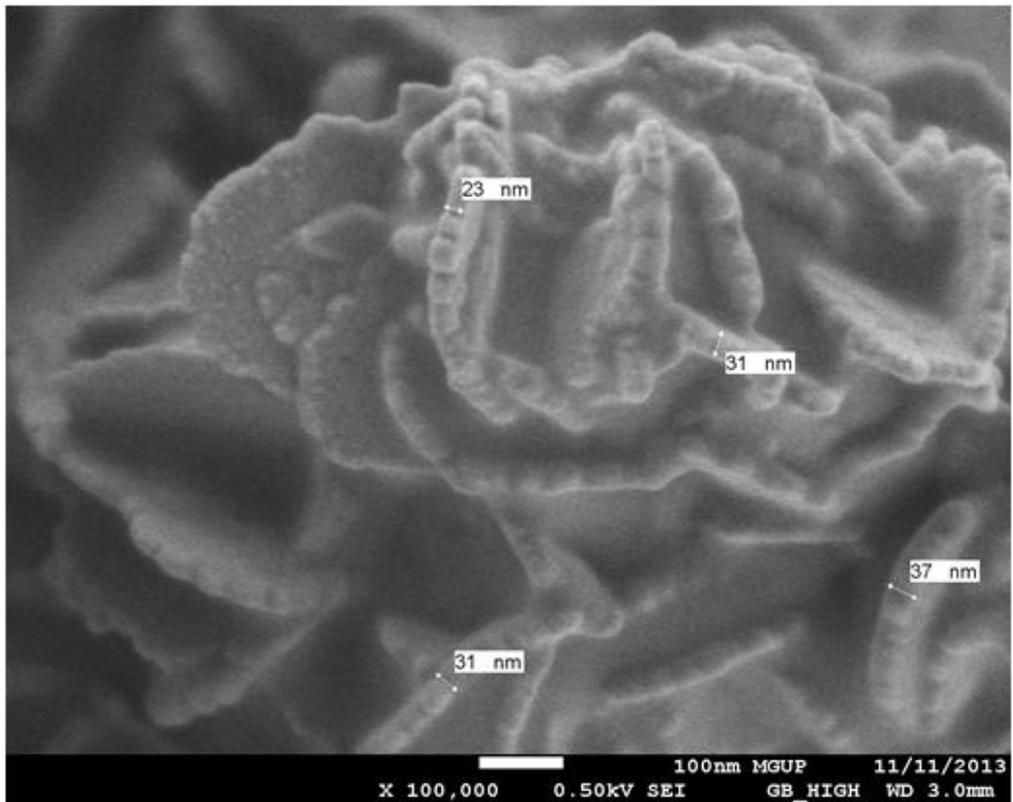


а

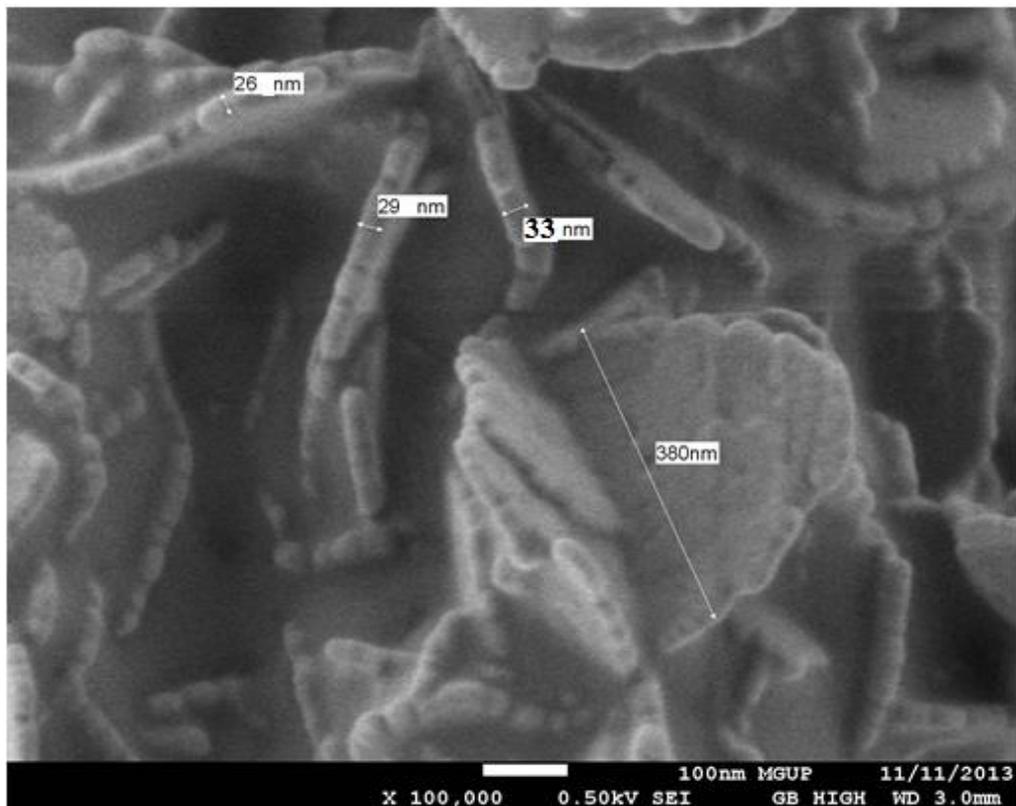


б

Рис. 50. СЭМ изображения образца оксида иттрия, полученного отжигом при температуре 800°C в течение 600 мин: а – начальный этап обрушения пластинок, б – размеры остаточных пластинок



а



б

Рис. 51. СЭМ изображения образца оксида иттрия, полученного отжигом при температуре 800°C в течение 1200 мин: а – характерные поперечные размеры спекающихся пластинок, б – продольный размер разрушающихся пластинок

становится возможным, пластинчатая морфология перестает быть характерной для образца.

Эволюция микроструктуры из данных рентгеновской дифракции приведена на рис. 52. Средний размер ОКР увеличивается более, чем в 2 раза от 7 до 16 нм. Концентрация дислокаций в процессе отжига уменьшается в 4 раза. На кривой изменения ОКР в процессе отжига также различим выход на «плато», свидетельствующий об исчерпанности механизмов роста кристаллитов при заданной температуре.

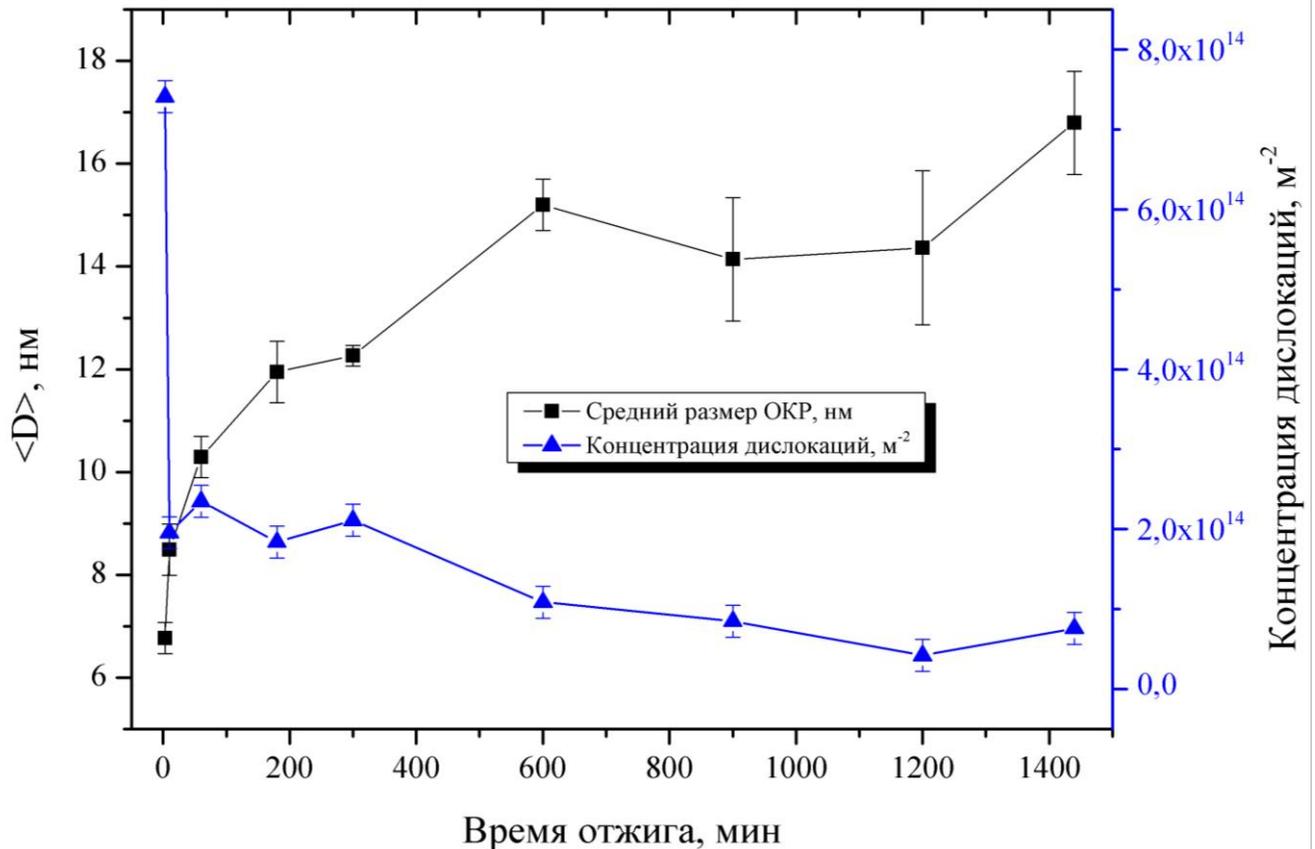


Рис. 52. Изменение среднего размера ОКР и концентрации дислокаций в процессе изотермического отжига при температуре 800°C

Эволюция распределения кристаллитов по размерам в процессе термического воздействия при температуре 800°C приведена на рис. 53. Общий характер эволюции ансамбля нанокристаллитов оксида иттрия аналогичен предыдущему случаю: функция распределения по размерам претерпевает значительное уширение и смещается в область больших размеров. Смещение распределения носит скорее непрерывный характер, отвечающий увеличению размеров кристаллитов непрерывным образом. С учетом того, что содержанием аморфной фазы можно пренебречь уширение функции распределения по размерам сложно объяснить иначе как взаимодействие между кристаллитами путем их слияния в более крупные кристаллиты. Процессы изменения морфологии – разрушения пластинок не имеют ярко-выраженного

проявления на функции распределения кристаллитов, что означает независимость взаимодействия кристаллитов друг с другом от особенностей морфологии частиц.

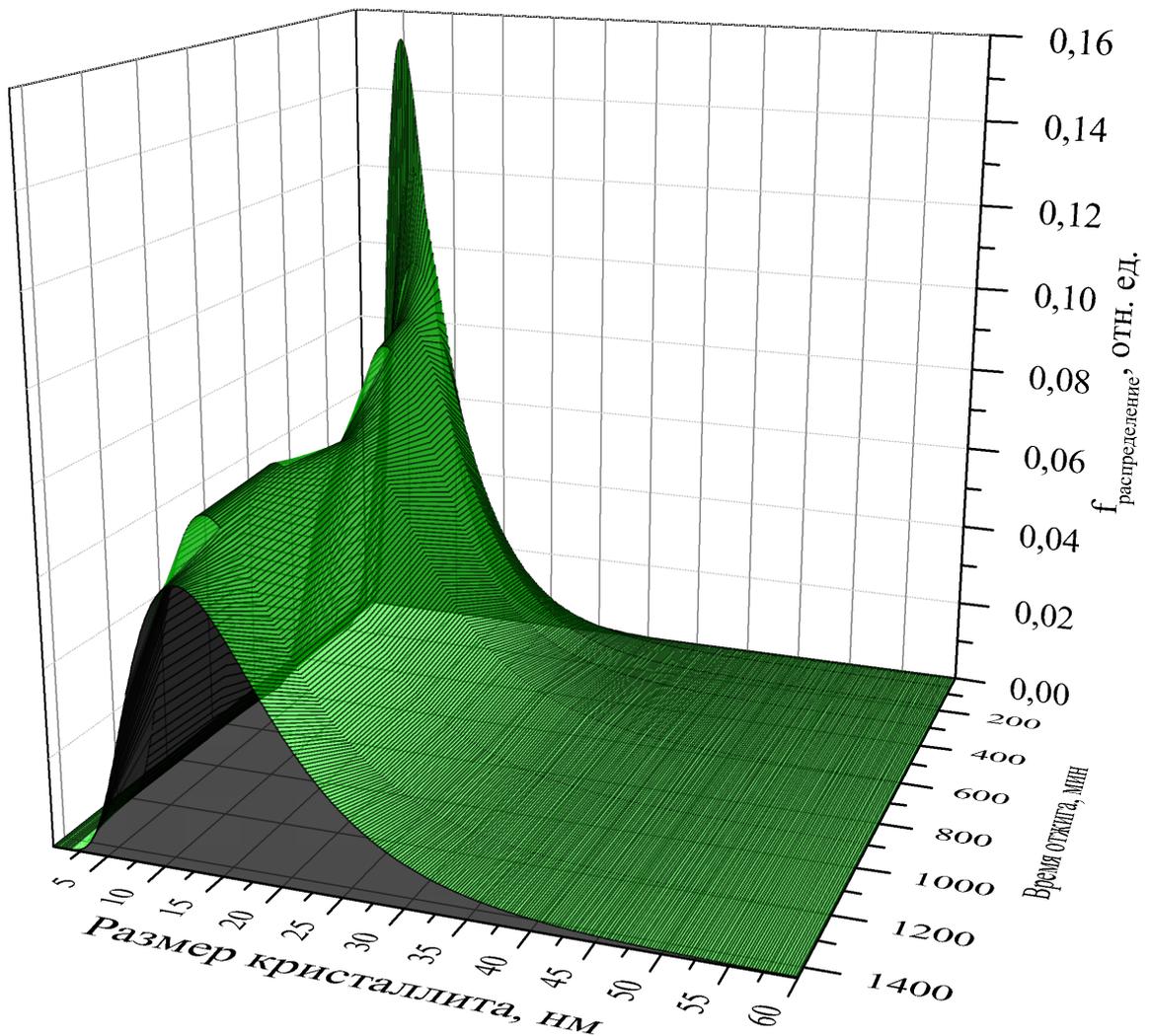


Рис. 53. Динамика распределения кристаллитов по размерам в процессе термического воздействия при температуре 800°C

4.3.4. Эволюция ансамбля наночастиц при температуре 900°C

Результат эволюции ансамбля наночастиц оксида иттрия в процессе изотермического отжига при температуре 900°C приведена на рис. 54 в виде последовательности рентгенограмм, отвечающих различным временам отжига. По аналогии с отжигами при температурах 600 и 800°C формы рентгенодифракционных профилей с течением времени уменьшаются в полуширине и увеличиваются по интенсивности. Из данных рентгеновской дифракции были рассчитаны параметры микроструктуры, динамика которых приведена на рис. 55. Из рисунка видно, что размеры ОКР достигают 30 нм, а концентрация дислокаций уменьшается практически до нулевых значений.

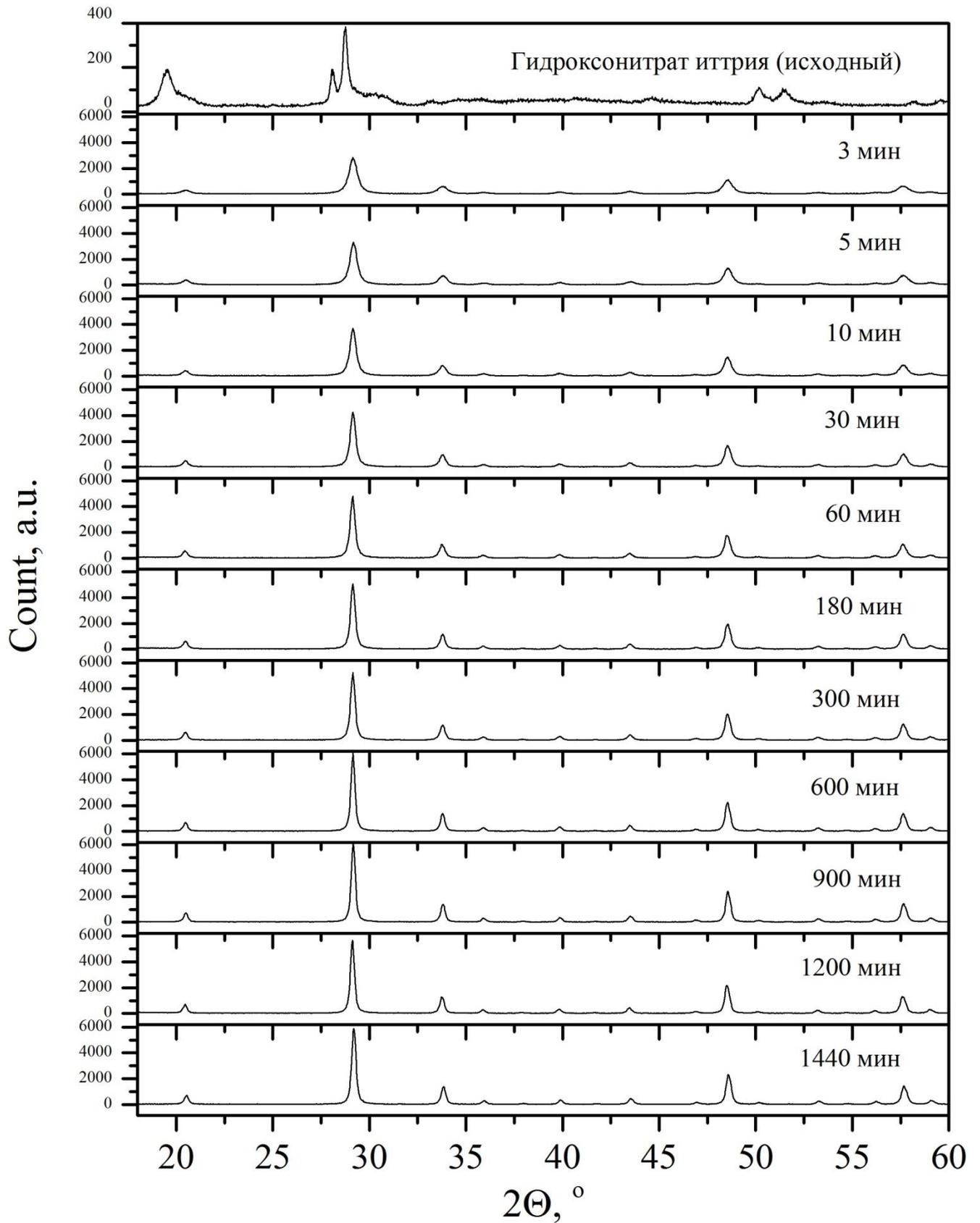


Рис. 54. Динамика фазовых и микроструктурных превращений при температуре отжига 900°C (рентгенограммы оксида иттрия приведены к одинаковому масштабу по интенсивности)

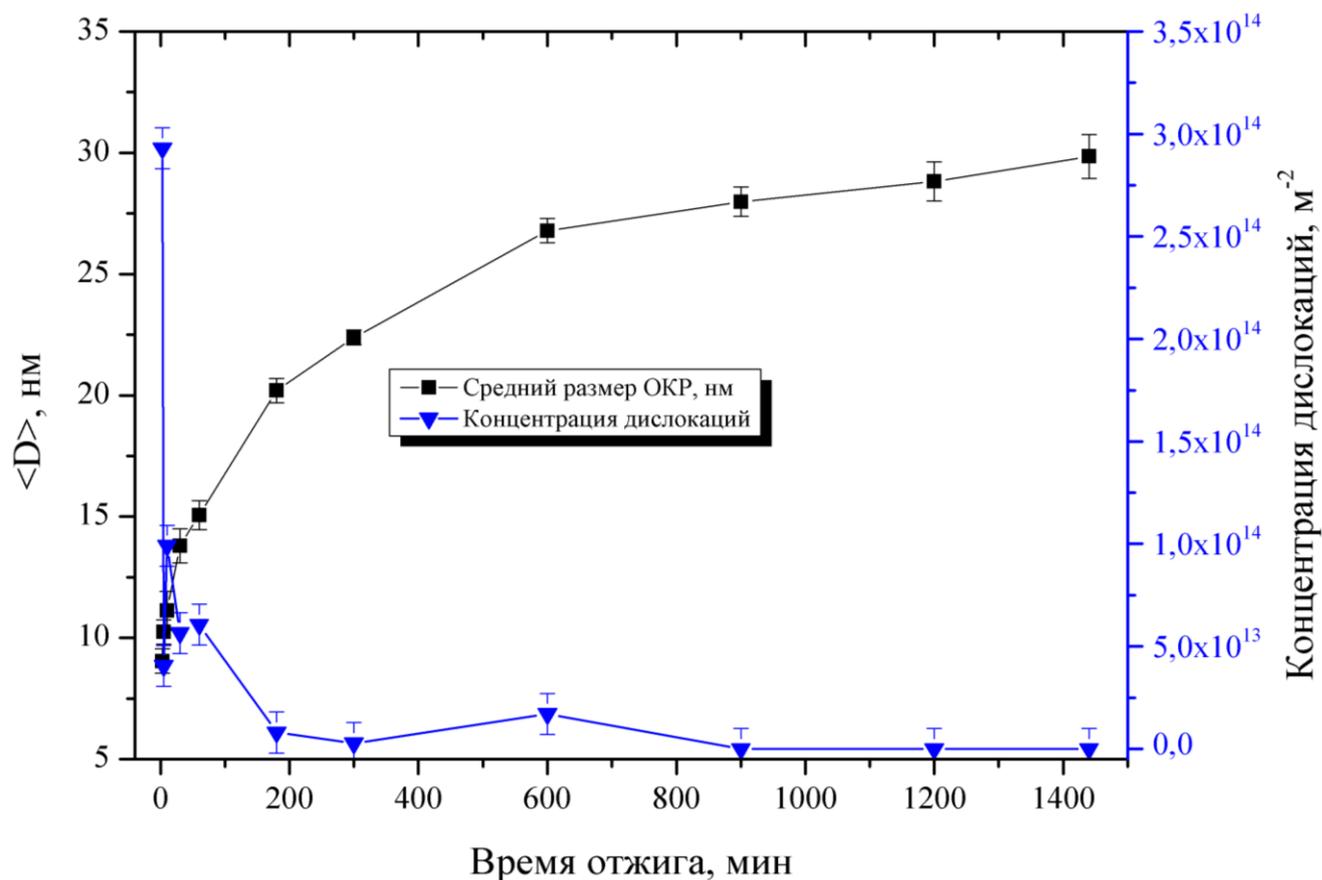
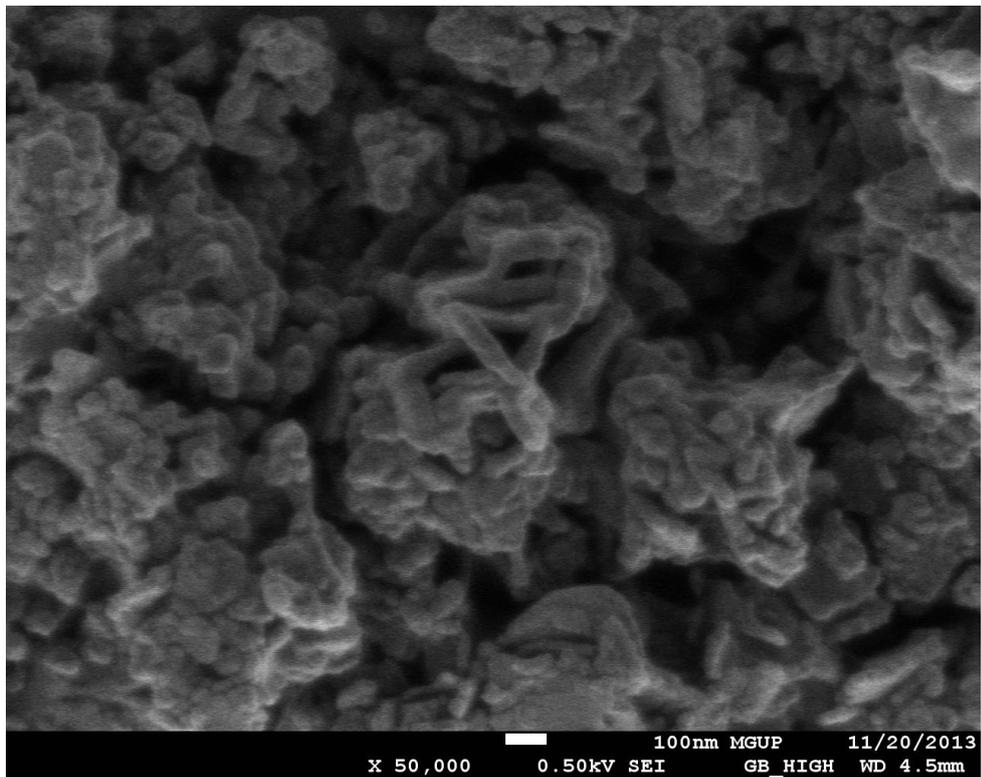


Рис. 55. Изменение среднего размера ОКР и концентрации дислокаций в процессе изотермического отжига при температуре 900°C

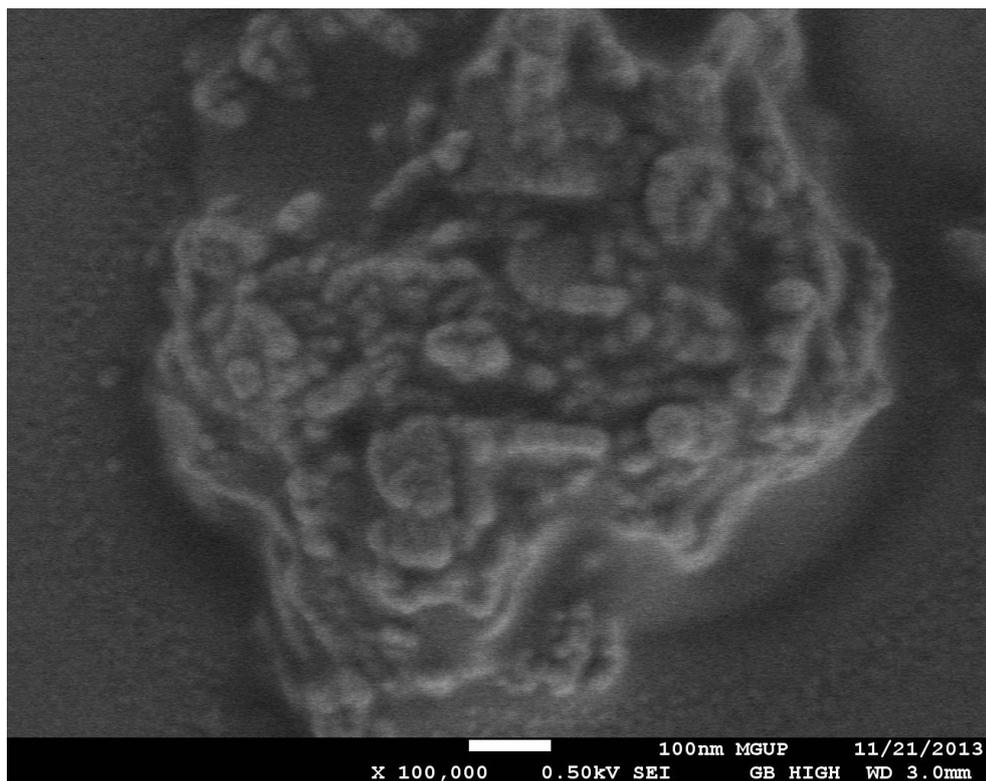
Из рисунка 55 видно, что также как и при других температурах отжига увеличение размера ОКР в процессе термического воздействия осуществляется с выходом на «плато».

Результаты морфологических исследований, полученные с помощью методов СЭМ, приведены на рис. 56. Из приведенных микрофотографий видно, что через 3 минуты отжига при температуре 900°C пластинки претерпевают значительное разрушение, образуются агломераты, между которыми происходит активное взаимодействие. Через 30 минут отжига наблюдается процесс слияния отдельных пластинчатых поликристаллических агломератов в образования произвольной формы. Несмотря на то, что внешне это напоминает «расплавление» кристаллитов и их взаимодействие через расплав, из данных рентгеновской дифракции следует, что средний размер кристаллитов только увеличивается. А, следовательно, процессы слияния осуществляются путем взаимодействия кристаллитов друг с другом.

Эволюция функции распределения кристаллитов по размерам в процессе термического воздействия приведена на рис. 57. По аналогии с предыдущими режимами отжига, функция распределения кристаллитов по диаметрам претерпевает значительные изменения: смещение в область больших размеров и уширение.



а



б

Рис. 56. СЭМ изображения образца оксида иттрия, полученного отжигом при температуре 900°C: а – разрушение пластинчатой морфологии гидроксонитрата иттрия после 3 минут изотермической выдержки при температуре 900°C, б – спекание пластинок в поликристаллический агломерат после 30 минут отжига

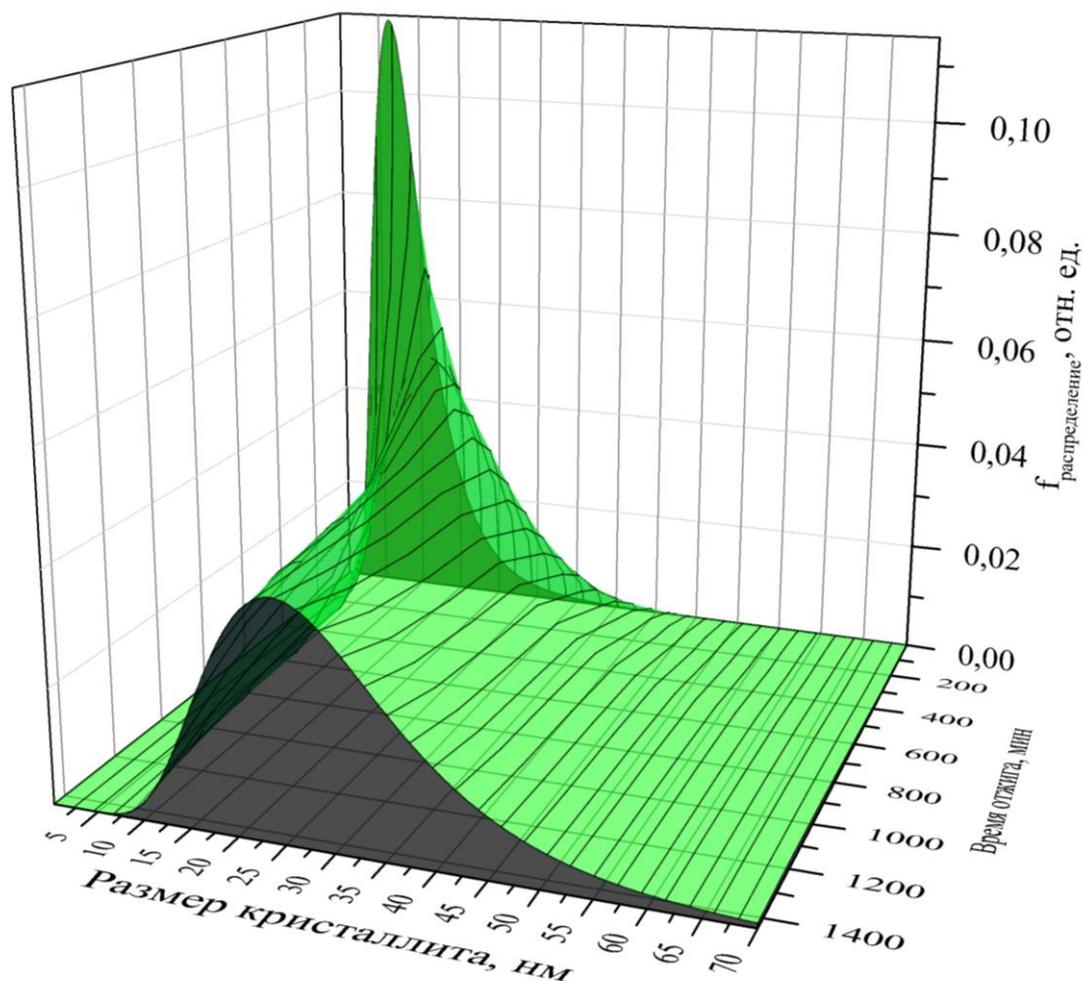


Рис. 57. Динамика распределения кристаллитов по размерам в процессе термического воздействия при температуре 900°C

Смещение максимума распределения в область больших размеров носит непрерывный характер, отвечающий непрерывному росту размера ОКР. Также наблюдается уширение функции распределения кристаллитов по размерам, что как указывалось выше, скорее всего, является следствием реализации процессов когерентного срастания кристаллитов.

4.3.5. Сравнение результатов термического воздействия при разных температурах

Динамики среднего размера ОКР имеют очень похожий вид (рис. 58). В частности, значительное укрупнение происходит на начальном этапе отжига, после чего кривая среднего размера кристаллита выходит на «плато». Уровень плато полностью определяется температурой отжига. Показано, что рост кристаллитов осуществляется не за счет аморфной фазы, а, следовательно, за счет взаимодействия кристаллитов друг с другом.

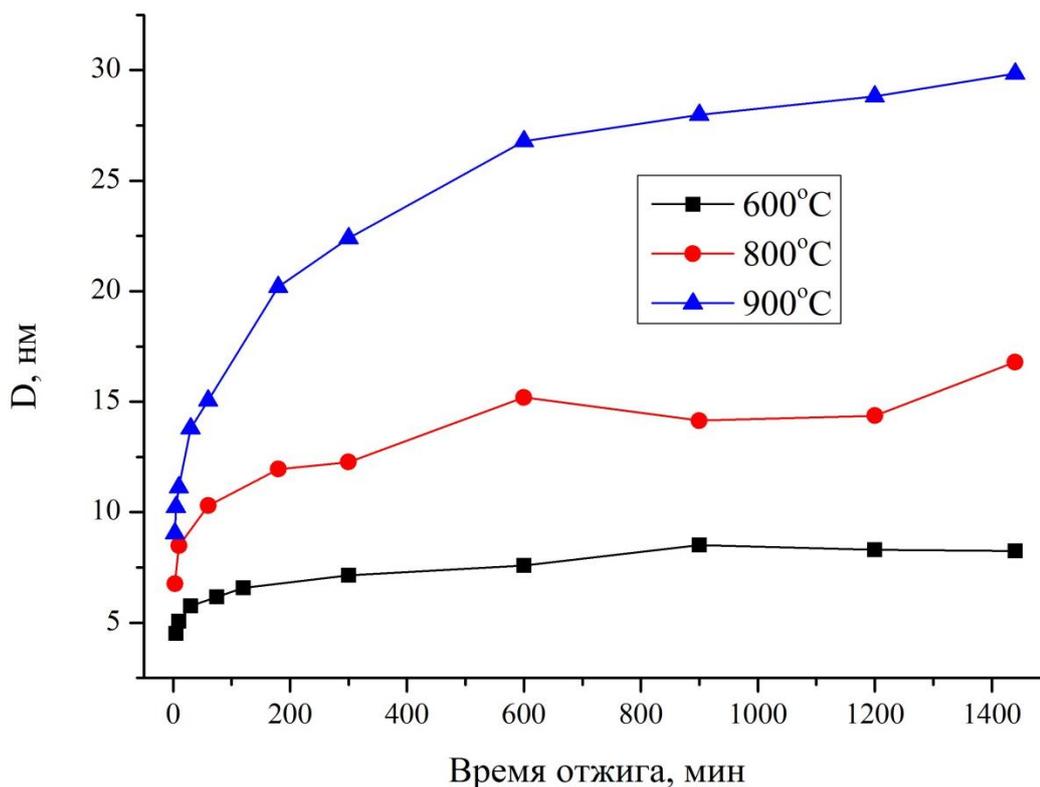


Рис. 58. Сравнение динамик среднего размера ОКР в процессе изотермического отжига при различных температурах

Исходная функция распределения кристаллитов по размерам является узкой (кристаллиты почти монодисперсные). Изотерический отжиг приводит к двум эффектам: функция распределения по диаметрам претерпевает уширение и смещение в область больших размеров. Из совокупности представленных экспериментальных данных видно, что характер смещения функции имеет непрерывный вид, а смещение распространяется тем дальше и тем интенсивнее, чем выше температура отжига. Можно предположить, что данное поведение обусловлено увеличением совершенства кристаллитов, ввиду которого ОКР распространяются на большие расстояния.

Уширение функции распределения кристаллитов по диаметрам объясняется взаимодействием между кристаллитами, приводящее к их укрупнению. Из косвенных признаков следует, что взаимодействие носит не диффузионный характер — малое значение коэффициента диффузии [121] не может привести к увеличению диаметра в два раза за такое короткое время отжига [122]. Из литературных данных известно, что, скорее всего, реализуются процессы когерентного срастания кристаллитов. Особенно показательны процессы срастания кристаллитов для эксперимента с отжигом при температуре 600°C, в котором рост размера ОКР осуществлялся в пределах одной пластинки. Уширение функции распределения отвечает появлению кристаллитов большего размера за счет взаимодействия кристаллитов малого

размера. Результаты настоящего эксперимента опубликованы в рецензируемых журналах ВАК [123, 124].

4.4. Выводы к главе

1. При изотермическом отжиге гидроксонитрата иттрия наблюдается эффект «памяти формы», отражающийся в сохранении пластинчатой морфологии частиц при их превращении в оксид иттрия.
2. Для образцов оксида иттрия оценено содержание доли аморфной фазы, составляющей порядка 2 ± 1 массовых %, что является пренебрежимо малым для влияния на процессы спекания кристаллитов.
3. Анализ эволюции функции распределения кристаллитов по размерам и величин концентраций дислокаций позволяет сделать предположения относительно механизмов спекания: реализуются процессы увеличения размера ОКР за счет роста совершенства кристаллического пространства и реализуются процессы когерентного срастания кристаллитов.

ГЛАВА 5. МОДЕЛЬ КОАГУЛЯЦИИ И РОСТА НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ОКСИДА ИТТРИЯ В ПРОЦЕССЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

5.1. Основные положения модели коагуляции и роста нанокристаллитов оксида иттрия

В настоящей главе приведена попытка построения математической модели эволюции ансамбля нанокристаллитов оксида иттрия в процессе изотермического отжига посредством коагуляции и роста кристаллитов. Цель настоящей модели состоит в установлении возможности объяснения динамики функции распределения в процессе отжига коагуляцией кристаллитов.

Основные положения модели:

- порошкообразный образец представляет собой ансамбль сферических нанокристаллитов, приведенных в контакт друг к другу и разориентированных друг относительно друга произвольным образом (не исключена агрегация кристаллитов в частицу);

- два соседних кристаллита могут коагулировать посредством ориентационного срастания, если угол разориентации их соответствующих плоскостей мал или равен нулю;

- два соседних кристаллита могут коагулировать посредством процессов рекристаллизации;

- с течением времени в процессе отжига во всех кристаллитах растет совершенство кристаллической области, ввиду чего увеличивается размер ОКР; все кристаллиты ансамбля растут одинаковым образом – быстро на начальном этапе отжига и медленно на конечном этапе, когда размеры кристаллитов достигают естественных границ;

- кристаллиты растут таким образом, что среднестатистический кристаллит стремится к определенному значению.

Методы анализа материалов и основные положения модели были опубликованы в ряде работ [127-131].

5.2. Обоснования предлагаемой модели

Обоснованием первого пункта положений модели является специально проведенное исследование на предмет обнаружения наличия аморфной фазы в образце, в результате

которого было установлено, что присутствием аморфной фазы в образцах оксида иттрия можно пренебречь.

С целью надежного обоснования второго и третьего пунктов приведен рис. 59, на котором изображены функции распределения кристаллитов в различные моменты времени отжига, осуществляющегося при температуре 600°C. Из рис. 59 видно, что функция распределения уширяется в процессе отжига (доля малых кристаллитов уменьшается, а доля больших кристаллитов увеличивается), что может быть следствием парных взаимодействий кристаллитов. Из литературных источников, приведенных в разделе 1.2., известно, что взаимодействия кристаллитов могут осуществляться одним из следующих способов: ориентационное сращивание или рекристаллизация. Механизм диффузионных превращений, при которых вещество перетекает с кристаллита на кристаллит, маловероятен ввиду отсутствия появления малых кристаллитов (левое крыло распределения также должно подниматься, чего в эксперименте не фиксируется).

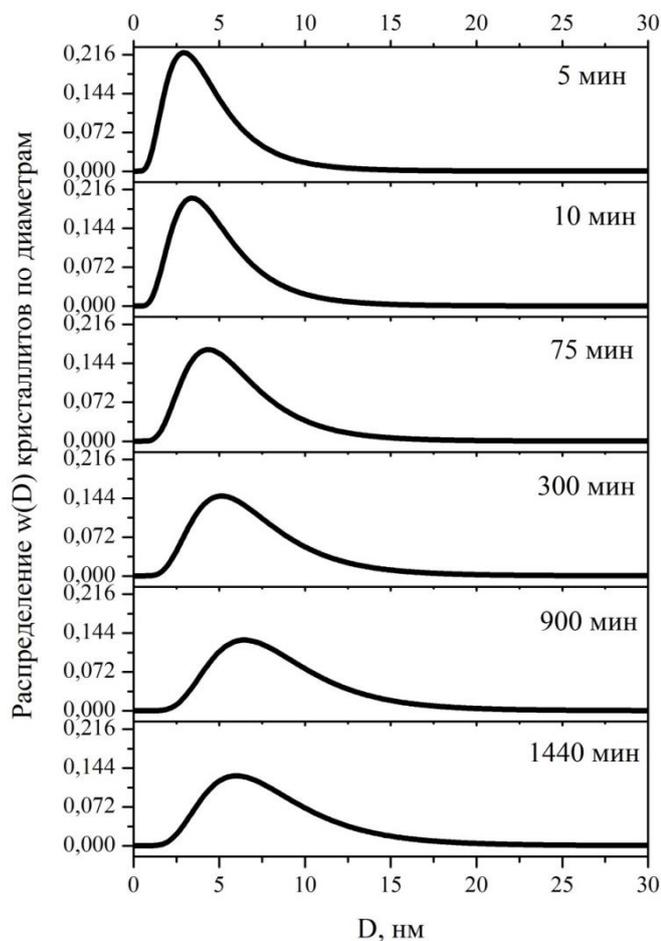


Рис. 59. Эволюция распределения кристаллитов по размерам в процессе изотермического воздействия при температуре 600°C в некоторые моменты времени.

Четвертый пункт модели обосновывается «плавным» смещением максимума распределения в область больших размеров (рис. 59). Причем подобное смещение наблюдается при всех температурах отжига. Чем больше температура, тем интенсивнее смещение. Факт роста совершенства кристаллической области наблюдается экспериментально на рис. 42, 52 и 55.

Последнее положение модели носит эмпирический характер, основанный на экспериментальных данных, приведенных также на рис. 42, 52 и 55.

5.3. Коагуляция кристаллитов на основе уравнения Смолуховского

В работе [84] авторы нашли сходство между взаимодействием молекул в химической реакции и взаимодействием кристаллитов при спекании. Продолжая аналогию, авторы описали кинетику роста кристаллитов с помощью кинетики химической реакции. В химической реакции скорость образования нового вещества пропорциональна вероятности контакта молекул (атомов, ионов) исходных веществ в элементе реакционной смеси. В рассматриваемых процессах взаимодействия кристаллитов скорость образования нового кристаллита должна быть пропорциональна вероятности контакта двух взаимодействующих кристаллитов.

Предположим, что акт взаимодействия кристаллитов посредством их коагуляции протекает по схеме, приведенной на рис. 60. Два сферических кристаллита в процессе термического воздействия срачиваются друг с другом с образованием единого кристаллического пространства.

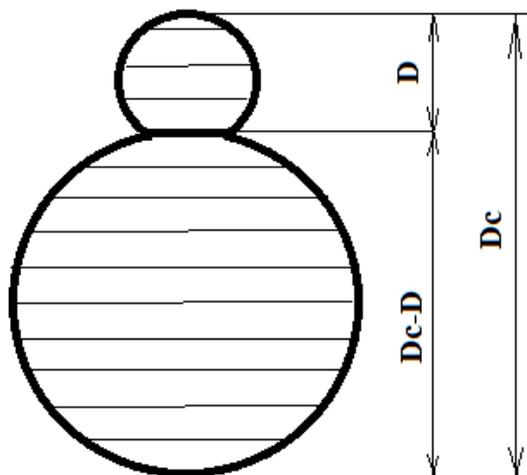


Рис. 60. Модель ориентационной коагуляции двух кристаллитов размерами $D_c - D$ и D

Пусть $n(D, t)dD$ – число кристаллитов в единице объема в момент времени t , диаметр которых лежит в диапазоне от D до $D + dD$. Рассмотрим кристаллиты, размер которых равен

D_C . Во-первых, кристаллиты с размером D_C появляются из других кристаллитов по схеме, приведенной на рис. 60. Скорость образования кристаллитов размером D_C по определению равна $\frac{\partial n(D_C, t)}{\partial t}$. Для осуществления процессов слияния кристаллитов размерами $D_C - D$ и D необходимо существование участка, в котором такие кристаллиты находятся в контакте. Вероятность контакта пропорциональна как концентрации кристаллитов с размером $D_C - D$: $n(D_C - D, t)$ и концентрации кристаллитов с размером D : $n(D, t)$. Следовательно, скорость образования кристаллитов размером D_C пропорциональна величине $b \cdot n(D_C - D, t) \cdot n(D, t) \cdot dD$, где b – вероятность слияния кристаллитов в единицу времени в единице объема порошка. С другой стороны, кристаллиты с размером D_C исчезают за счет взаимодействия с другими кристаллитами размером D . И, соответственно, скорость исчезновения кристаллитов с размером D_C пропорциональна величине $b \cdot n(D_C, t) \cdot n(D, t) \cdot dD$. В соответствии со сказанным кинетическое уравнение можно записать в виде:

$$\frac{\partial n(D_C, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^{D_C} b n(D_C - D, t) n(D, t) dD - \int_0^{\infty} b n(D_C, t) n(D, t) dD \quad (58)$$

Уравнение (58) носит название кинетического уравнения Смолуховского [125] и описывает эволюцию функции распределения частиц с течением времени посредством их коагуляции. Данное уравнение является интегро-дифференциальным, а коэффициент b является ядром этого уравнения. Подробные методы решения данного уравнения можно найти в [126].

Основные условия, при которых данное уравнение имеет смысл, можно сформулировать следующим образом:

-дисперсная система является настолько разреженной, что можно рассматривать лишь парные взаимодействия частиц, а тройными и т.д. можно пренебречь;

-характерное время акта коагуляции значительно ниже характерного времени изменения спектра по размерам кристаллитов;

-существует элемент случайности в дисперсной системе такое, что поведение частиц между актами коагуляции является статистически независимым.

Данные условия для системы кристаллитов в виде наночастиц порошка выполняются с достаточной точностью, что дает право использовать уравнение (58) для описания процессов эволюции частиц.

5.3.1. Приведение параметров экспериментального распределения к модельному распределению

Функция распределения, получающаяся из эксперимента, по умолчанию, является логарифмически нормальной. Интегрирование данной функции при любых допустимых параметрах μ и σ по всей области размеров кристаллитов D равно единице. Интегрирование же распределения $n(D, t)$ по всей области размеров кристаллитов D равно числу кристаллитов:

$$N(t) = \int_0^{\infty} n(D, t) dD \quad (59)$$

где $N(t)$ – число кристаллитов в момент времени t .

Данное обстоятельство делает невозможным прямую подстановку данных из полученного из эксперимента распределения в уравнение (58) для рассмотрения процессов эволюции кристаллитов. В соответствии со сказанным перейдем к новому распределению $w(D, t)$, отнормированному на число кристаллитов в данный момент времени:

$$w(D, t) = \frac{n(D, t)}{N(t)} \quad (60)$$

Для перехода к новому распределению проинтегрируем уравнение (58) по всем размерам D_C . Приведем результат для каждого из членов уравнения в отдельности. Интегрирование правой части уравнения (58) приводит к скорости изменения числа кристаллитов в единице объема порошка:

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial n(D_C, t)}{\partial t} dD_C = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} n(D_C, t) dD_C = \frac{dN(t)}{dt} \quad (61)$$

Проведем интегрирование первого слагаемого правой части уравнения:

$$\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} bn(D_C - D, t) n(D, t) dD dD_C = \frac{1}{2} bN^2(t) \quad (62)$$

Интегрирование второй части уравнения дает следующий результат:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} bn(D_C, t) n(D, t) dD dD_C = bN^2(t) \quad (63)$$

Подставляя (61)-(63) в (58), получим дифференциальное уравнение:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{1}{2} bN^2(t) \quad (64)$$

Дифференциальное уравнение (64) является уравнением с разделяющимися переменными. Решение данного уравнение приведено в (65):

$$N(t) = \frac{2N_0}{2 + bN_0t} \quad (65)$$

где N_0 – число кристаллитов в начальный момент времени.

Подставляя (65) в (60) получим связь между двумя типами распределений кристаллитов по размерам. Располагая такой связью, можно перейти к новому типу распределения и переписать уравнение (58) в следующем виде:

$$\frac{\partial w(D_c, t)}{\partial t} = \frac{b}{2} N(t) \left(\int_0^{D_c} w(D_c - D, t) w(D, t) dD - w(D_c, t) \right) \quad (66)$$

Уравнение (66) должно описывать эволюцию распределения по размерам кристаллитов в процессе отжига с течением времени при условии, что взаимодействие кристаллитов осуществляется только по механизму коагуляции.

5.4. Основные положения модели роста кристаллитов в процессе изотермического отжига

Увеличение размера кристаллита вследствие роста совершенства кристаллического пространства – непременно должно быть отражено в модели эволюции ансамбля наночастиц оксида иттрия. Существенная трудность данной модели состоит в том, что в рассмотрении участвуют ансамбли частиц, каждая из которых в реальности может иметь свои особенности роста. Ввиду этого, предполагается, что все частицы увеличиваются в размере одинаковым образом, например, так, как увеличивается среднестатистический кристаллит. Как уже сообщалось в предыдущей главе, кристаллит среднего размера дорастает до некоторого значения D_{\max} , после чего рост прекращается.

Предположим, что мы располагаем ансамблем кристаллитов, каждый из которых не взаимодействует с другими кристаллитами путем коагуляции, а только под действием изотермического отжига увеличивает размер совершенной кристаллической области в соответствии с кинетикой, описанной выше. С учетом того, что диаметр кристаллита становится не независимой переменной, а неизвестной функцией времени, можно записать:

$$\frac{\partial w(D, t)}{\partial t} = \frac{\partial w(D, t)}{\partial D} \frac{dD}{dt} \quad (67)$$

Далее, поскольку мы предполагали, что все кристаллиты ансамбля претерпевают одинаковые изменения, величина $\frac{dD}{dt}$ должны быть пропорциональна $D_{\max} - \langle D \rangle$.

Следовательно, можно записать:

$$\frac{dD}{dt} = k(D_{\max} - \int_0^{\infty} Dw(D,t)dD) \quad (68)$$

где k – константа кинетики роста кристаллитов.

Подставляя (68) в (67), получим кинетику роста кристаллитов при условии отсутствия их взаимодействия и независимого роста:

$$\frac{\partial w(D,t)}{\partial t} = k \frac{\partial w(D,t)}{\partial D} (D_{\max} - \int_0^{\infty} Dw(D,t)dD) \quad (69)$$

5.5. Полная модель коагуляции и роста кристаллитов в процессе изотермического воздействия

Рассматривая эволюцию ансамбля нанокристаллитов оксида иттрия в процессе отжига с учетом двух механизмов роста частиц, необходимо записать сумму двух членов из правых частей уравнений (66) и (69):

$$\frac{\partial w(D_c,t)}{\partial t} = \frac{b}{2} N(t) \left(\int_0^{D_c} w(D_c - D,t)w(D,t)dD - w(D_c,t) \right) + k \frac{\partial w(D_c,t)}{\partial D_c} (D_{\max} - \int_0^{\infty} Dw(D,t)dD) \quad (70)$$

где b , k и D_{\max} – являются подгоночными параметрами к экспериментальным данным.

Выражение для числа частиц $N(t)$ в уравнении (70) было найдено в (65). Начальным условием рассматриваемой задачи будет определенное экспериментально логнормальное распределение вида:

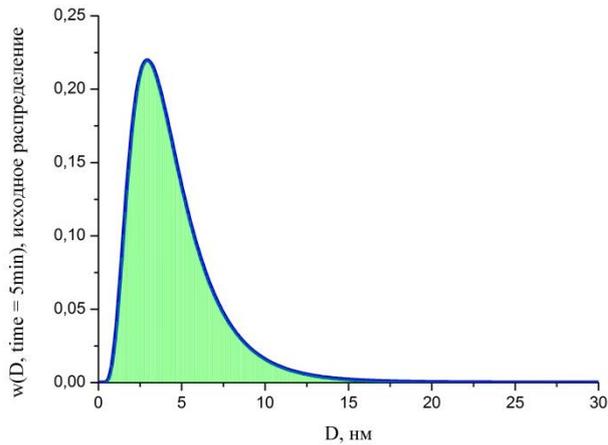
$$w(D,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\ln(D) - \mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (71)$$

где μ и σ – определяемые из эксперимента параметры.

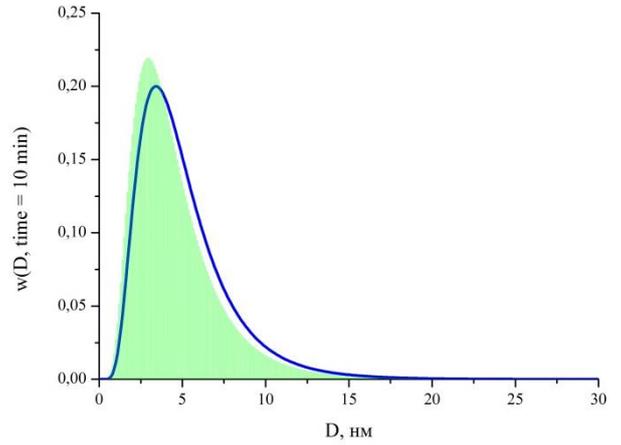
Уравнение (70) является интегро-дифференциальным уравнением, аналитическое решение которого с начальным условием в виде (71) невозможно. В силу того, что уравнение (70) является уравнением в частных производных, где дифференцирование и интегрирование осуществляется по разным переменным, его можно решить численно с применением алгоритма Рунге-Кутты четвертого порядка. Программа написана на языке программирования C# с компиляцией, проделанной в доступной среде Microsoft Visual Studio 2010 Express.

5.6. Сравнение результатов эксперимента и теоретической модели коагуляции и роста при термическом воздействии при различных температурах

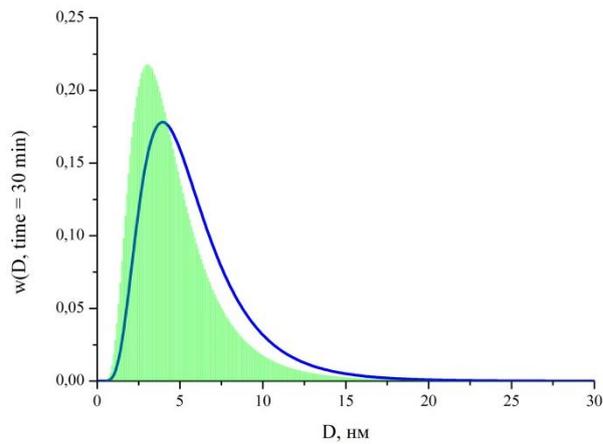
Рассмотрим совокупность экспериментальных данных, отражающих эволюцию распределения кристаллитов по размерам в процессе термического воздействия при температуре 600°C , приведенную на рис. 61. Непрерывная кривая синего цвета в виде



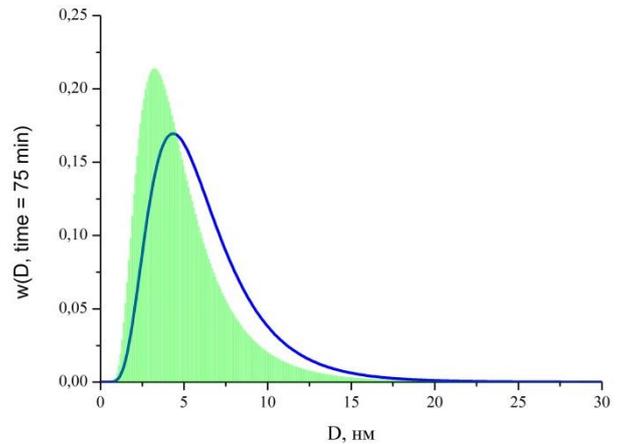
а



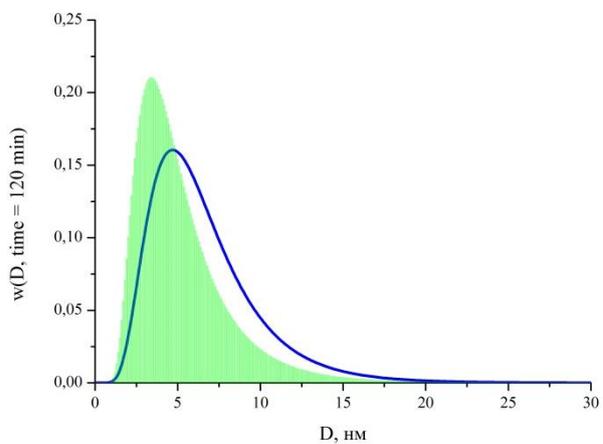
б



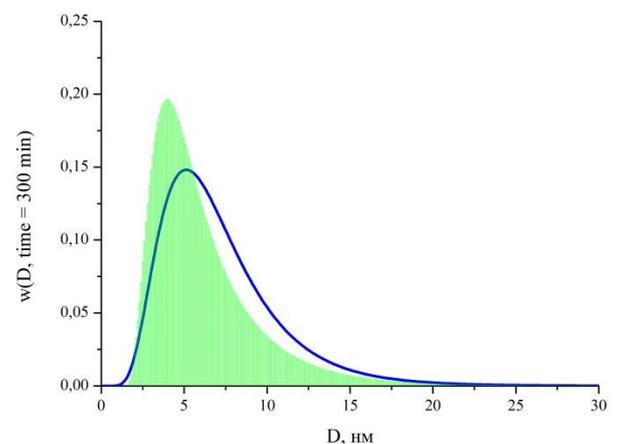
в



г



д



е

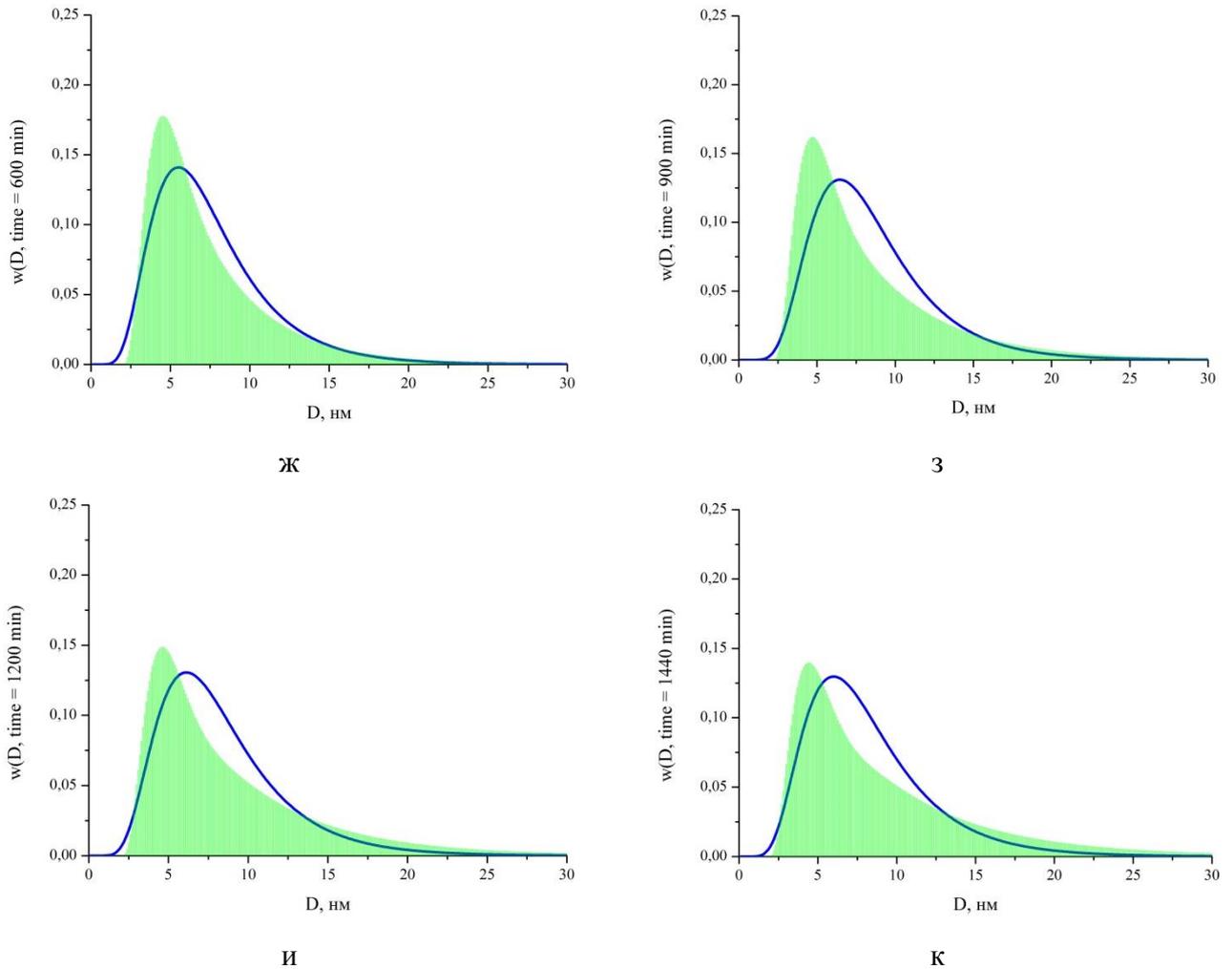


Рис. 61. Эволюция спектра кристаллитов оксида иттрия по размерам в процессе изотермического воздействия при температуре 600°C в течение следующих времен: а – 5 мин, б – 10 мин, в – 30 мин, г – 75 мин, д – 120 мин, е – 300 мин, ж – 600 мин, з – 900 мин, и – 1200 мин, к – 1440 мин.

логнормального распределения на рис. 61 (а-к) является экспериментальным результатом рентгенодифракционного анализа, а гистограмма зеленого цвета – результат расчета по предлагаемой модели в соответствии с формулой (70). Начально условие задавалось в виде гистограммы. Анализируя приведенный материал, можно заметить, что полной сходимости между теоретическими и экспериментальными данными не наблюдается. Как уже указывалось ранее, в первую очередь это связано с тем обстоятельством, что экспериментальное распределение априори ищется в виде (71). Однако данное уравнение не является решением (70). Также нельзя не учитывать, что модель является довольно грубой. В частности, не учитывается влияние размера кристаллита на его способность к коагуляции.

Качественная корреляция между теоретическими и экспериментальными данными прослеживается совершенно четко. С течением времени теоретическое распределение

смещается в область больших размеров, а также наблюдается его уширение. Из гистограмм, приведенных на рис. 61ж – к видно, что уширение связано в первую очередь с образованием второго и третьего пиков. Нельзя исключать возможность их реальных образований и наблюдений в случае использования более подходящих экспериментальных данных, например, данных малоуглового рассеяния.

Значения уточняемых параметров для отжига при 600°C приведены в таблице 8.

Рассмотрим эволюцию функции распределения кристаллитов по размерам при термическом воздействии при 800°C . В соответствии с предлагаемой моделью отличие должно касаться только уточняемых параметров, которые зависят от температуры. Механизмы же роста и взаимодействия кристаллитов как было показано в предыдущей главе имеют такой же характер. Соответствующие спектры в разные моменты отжига приведены на рис. 62.

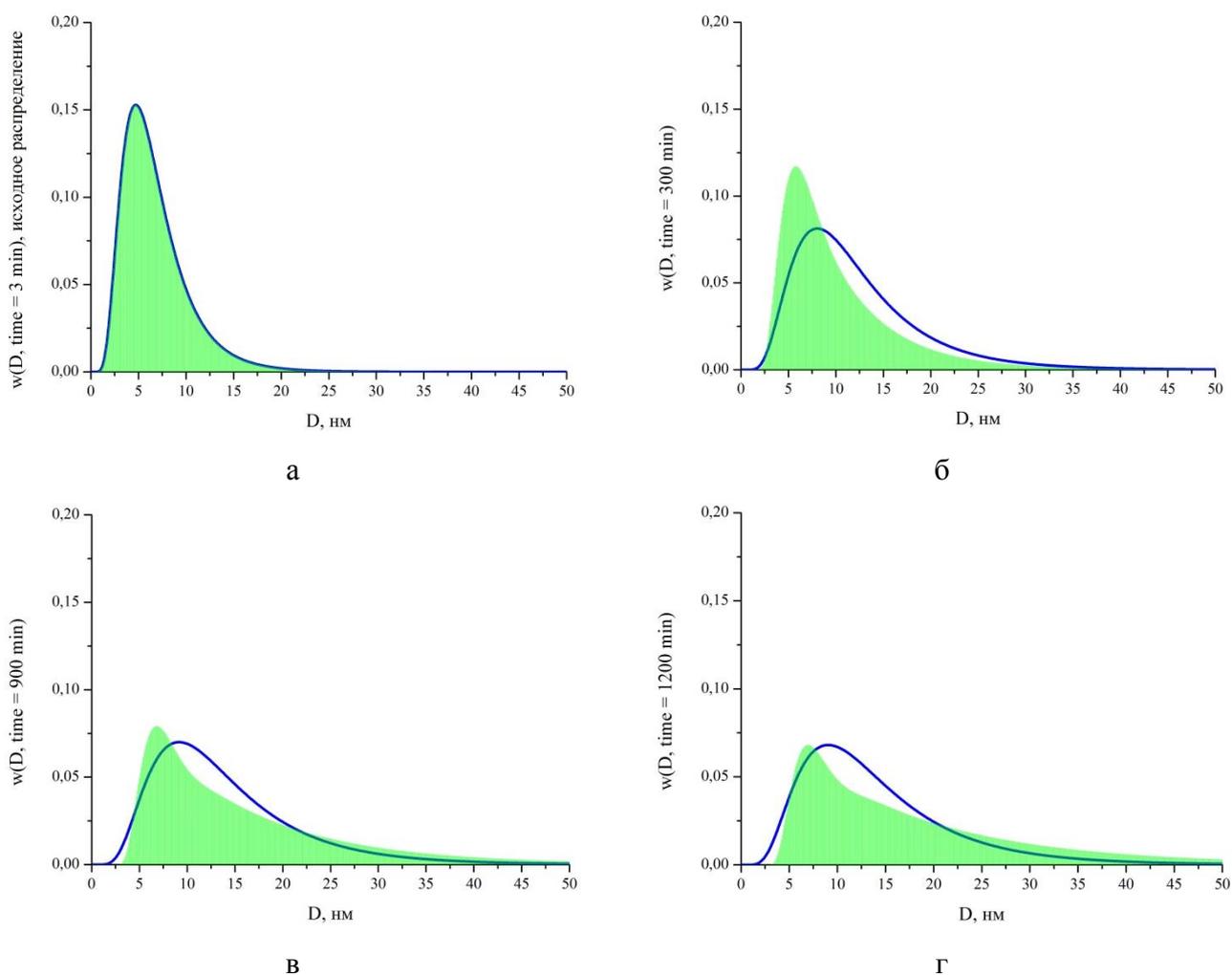


Рис. 62. Эволюция спектра кристаллитов оксида иттрия по размерам в процессе изотермического воздействия при температуре 800°C в течение следующих времен: а – 3 мин, б – 300 мин, в – 900 мин, г – 1200 мин

Из рис. 62 видно, что корреляция между данными, предсказанными теорией и экспериментальными кривыми, присутствует. Соответствующие значения уточняемых параметров приведены в таблице 8.

В завершении настоящего раздела приведены аналогичные данные относительно отжига при температуре 900°C (рис. 63).

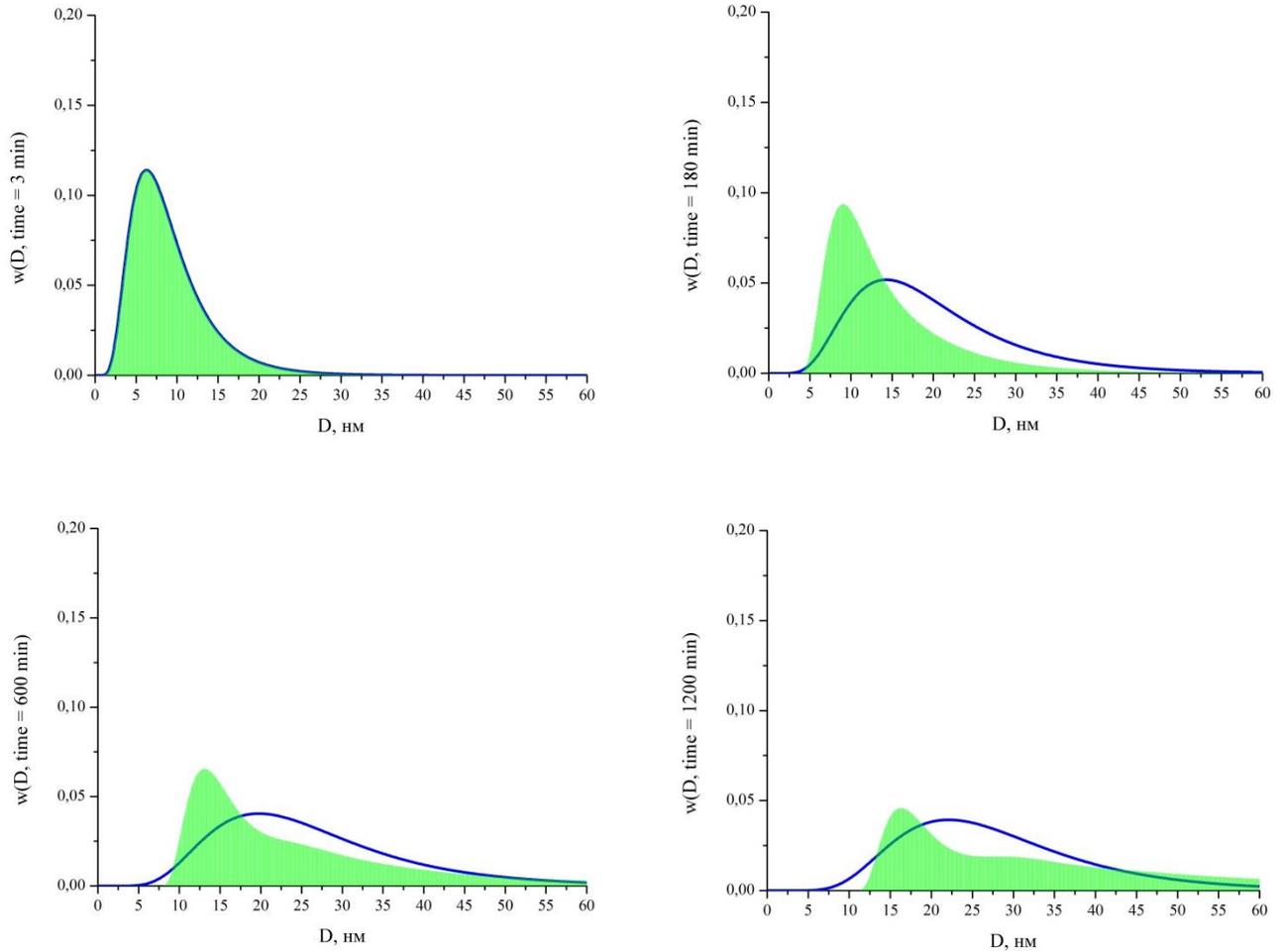


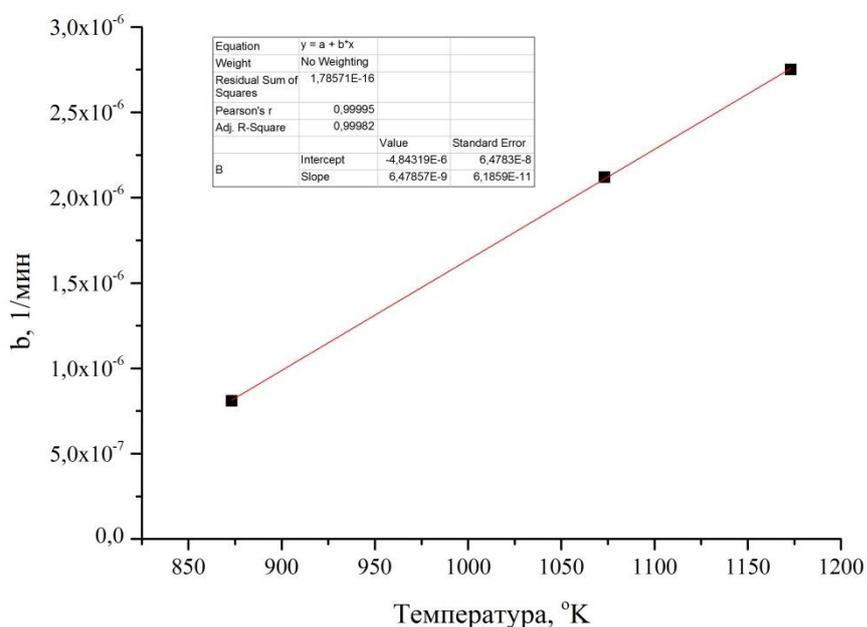
Рис. 63. Эволюция спектра кристаллитов оксида иттрия по размерам в процессе изотермического воздействия при температуре 900°C в течение следующих времен: а – 3 мин, б – 180 мин, в – 600 мин, г – 1200 мин

Корреляция между теоретическими данными и данными эксперимента также прослеживается и в эксперименте, при котором температура изотермического воздействия составляла 900°C . Значения уточняемых параметров для данной температуры также приведены в таблице 8.

Таблица 8. Параметры модели, уточняемые из данных эксперимента

Температура, °С	Температура, °К	$b, \frac{1}{\text{мин}}$	$k, \frac{1}{\text{мин}}$	$D_{\text{max}}, \text{нм}$
600	873	$0,81 \cdot 10^{-6}$	0,00012	8,3
800	1073	$2,12 \cdot 10^{-6}$	0,00042	16,8
900	1173	$2,75 \cdot 10^{-6}$	0,00085	30,0

Анализ значений уточняемых параметров, приведенный в табл. 8, демонстрирует, что с повышением температуры каждый из параметров увеличивается. В рамках предлагаемой модели никаких предположений относительно характера изменения данных параметров с увеличением температуры не делалось, в силу чего, располагая данным материалом, затруднительно сделать однозначные выводы. Из общих соображений, можно сказать, что вероятность коагуляции в единицу времени (параметр b) должна увеличиваться с температурой только за счет облегчения акта слияния при повышенных значениях температуры. Данное утверждение подтверждается экспериментально, что продемонстрировано на рис. 64.

Рис. 64. Температурная зависимость коэффициента b

Параметр k , отвечающий за рост совершенства кристаллической области, напротив, имеет пороговый характер, и, соответственно, должен нелинейно возрастать с температурой (при низких температурах совершенство кристаллита не меняется). На рис. 65 приведен график зависимости параметра k от температуры в предположении, что коэффициент k меняется с

температурой в соответствии с уравнением Аррениуса. Расчет показывает, что энергия активации данного механизма составляет порядка 55 кДж/моль.

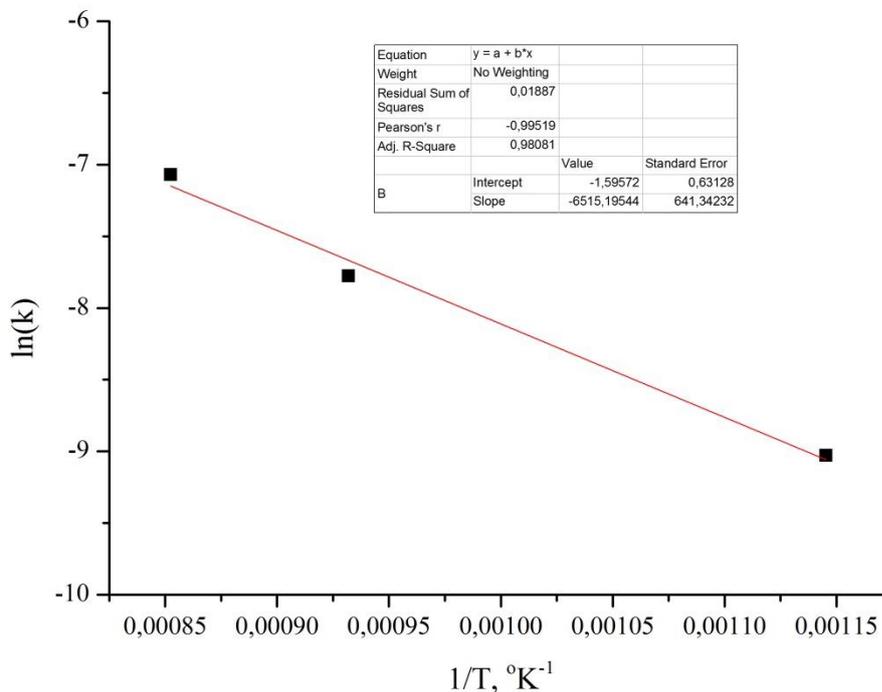


Рис. 65. Температурная зависимость коэффициента k

5.7. Выводы к главе

4. Сформулированы положения математической модели эволюции ансамбля нанокристаллитов оксида иттрия, подвергающегося изотермическому воздействию в течение продолжительного времени;

5. Модель предполагает существование двух механизмов эволюции ансамбля кристаллитов: коагуляция и рост кристаллитов в процессе отжига с течением времени;

6. Показано, что предлагаемая модель качественно правильно передает эволюцию спектра кристаллитов по размерам в процессе изотермического воздействия с течением времени;

7. Экспериментально подтверждено, что вероятность коагуляции в единицу времени линейно увеличивается с температурой, а константа скорости роста кристаллита в процессе отжига изменяется с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса с энергией активации порядка 55 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы нанопорошки оксида иттрия с контролируемой морфологией частиц. Впервые установлены тип решетки Бравэ и параметры элементарной ячейки прекурсора оксида иттрия – основного гидроксонитрата иттрия (моноклинная примитивная решетки с параметрами ячейки: $a = 7,08(1)$, $b = 12,70(1)$, $c = 18,64(1)$ Å и $\beta = 92.51(1)^\circ$).

2. Разработана методика характеристики микроструктуры нанопорошков методами полнопрофильного рентгенодифракционного анализа. Показана его применимость к широкому спектру нанопорошков оксидов и фторидов.

3. Показано как температура и длительность изотермического отжига влияют на микроструктуру нанопорошка. Характер изменения микроструктурных характеристик (средний размер области когерентного рассеяния и концентрация дислокаций) имеет вид возрастающей функции с выходом на насыщение. Функция распределения по размерам областей когерентного рассеяния претерпевает в процессе эволюции два характерных типа изменений. Во-первых, ширина функции распределения по размерам увеличивается с температурой и длительностью изотермического отжига. Во-вторых, функция распределения по размерам смещается в область больших размеров.

4. Разработана рентгенодифракционная методика определения доли аморфной фазы в порошках на основе оксида иттрия. Анализ синтезированных порошков оксида иттрия показал, что доля аморфной фазы не превышает 2 ± 1 мас.% и её влиянием на процессы спекания можно пренебречь.

5. Предложена модель ориентационной коагуляции частиц оксида иттрия в процессе изотермического отжига на основе модифицированного уравнения Смолуховского. В рамках модели предполагается, что эволюция ансамбля кристаллитов оксида иттрия осуществляется посредством коагуляции кристаллитов и увеличения совершенства их кристаллического пространства в процессе отжига. Решение уравнения Смолуховского численными методами показало качественное согласование экспериментальных результатов с предложенной моделью.

В заключении выражаю благодарность научному руководителю – кандидату физико-математических наук Воронову Валерию Вениаминовичу за конструктивную научную критику, внимательное руководство и дружескую поддержку.

За научную критику по химической составляющей работы, интересные идеи, глубину понимания вопроса и готовность прийти на помощь благодарен Кузнецову Сергею Викторовичу.

За возможность обсуждения теоретических вопросов относительно механизмов роста кристаллов, а также особенностей применения и решения уравнения Смолуховского выражаю благодарность Федорову Павел Павловичу и Кудряшовой Ольге Борисовне.

За помощь в организации экспериментальной части работы особую благодарность выражаю Лугининой Анне Александровне, Рожновой Юлии Александровне, Маяковой Марии Николаевне и Ясыркиной Дарье Семеновне.

За проведение исследований методами СЭМ и ПЭМ выражаю благодарность Нагорновой Ирине Викторовне и Миловичу Филиппу Олеговичу.

За возможность проведения исследований выражаю благодарность академику Осико Вячеславу Васильевичу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шубников, А.В. Как растут кристаллы: серия научно-популярная / А.В. Шубников. – Москва, Ленинград: Изд-во АН СССР, 1935. – 176с.
2. Юшкин, Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах / Н.П. Юшкин. – Сыктывкар: Коми: Изд-во Ин-та геологии КФ АН СССР, 1971. – 49с.
3. Hatch, S.E. Hot-Pressed Polycrystalline $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ Laser / S.E. Hatch, W.F. Parsons, R.J. Weagley // *Applied Physics Letters*. – 1964. – V.5. – p.153-154.
4. Егоров, А.С. Твердотельные лазеры с диодной накачкой на керамике, допированной ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} [Электронное методическое пособие] / А.С. Егоров, А.П. Савикин // Нижний Новгород. – 2011. – 56 с.
5. Kopylov, Yu.L. $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanopowders for laser ceramics / Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko, A.A. Komarov, Z.M. Lebedeva, V.V. Shemet // *Optical materials*. – 2007. – 29. – P.1236-1239.
6. Huang Z. Synthesis of $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanopowders leading to transparent ceramics / Zhi Huang, Wang Guo, Yuan Liu, Qiufeng Huang, Fei Tang, C. Yongge // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – 128. – P.44-49.
7. Mingming, X. Synthesis and up conversion luminescence properties of monodisperse $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}$, Ho spherical particles. / Xing Mingming, Cao Wanghe, Zhong Haiyang, Zhang Yinghui, Luo Xixian, Fu Yao, Feng Wei, Pang Tao, Yang Xiaofei // *Journal of alloys and compounds* – 2011. – 509. – P.5725-5730.
8. Huang Y. Synthesis of mono-dispersed spherical $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ powder for transparent ceramics / Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Huang // *Ceramics International*. – 2011. – 37. – P.3523 - 3529.
9. Rekha, M. Novel amorphous precursor densification to transparent $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Ceramics / Mann Rekha, Laishram Kiranmala, Ashfaq Sheikh, Malhan Neelam // *Ceramics International*. – 2012. – 38. – P.4131–4135.
10. Nengli, W. Fabrication of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped Y_2O_3 transparent ceramics by solid-state reaction method and its up-conversion luminescence / Wang Nengli, Zhang Xiyan, Jiang Haotian, Dong Tingting, Yang Di // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – 135. – P.709-713.
11. Bagayev, S.N. Fabrication and optical properties of Y_2O_3 -based ceramics with broad emission bandwidth / S.N. Bagayev, V.V. Osipov, V.A. Shitov, E.V. Pestryakov, V.S. Kijko, R.N. Maksimov,

- К.Е. Lukyashin, A.N. Orlov, K.V. Polyakov, V.V. Petrov // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – 32. – P.4257-4262.
12. Бухтияров, В.И. Металлические наносистемы в катализе / В.И. Бухтияров, М.Г. Слинко // *Успехи химии*. – 2001. – 70 – 2 – С.165-181.
13. Кузнецов, С.В. Синтез и люминесцентные характеристики порошков на основе фторида натрия и редкоземельных элементов для фотодинамической диагностики и терапии рака / Кузнецов С.В., Рябова А.В., Ясыркина Д.С., Воронов В.В., Федоров П.П., Осико В.В. // *Химия фтора: Тезисы 9 Всерос. Конф., М., Россия, 22-26 октября 2012.* – М. 2012 – С.22.
14. Cölfen, H. *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization* / H. Cölfen, M. Antonietti. – Wiley: Chichester, 2008. – 288p.
15. Niederberger, M. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly / M. Niederberger, H. Cölfen // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – 8 – p.3271-3287
16. Федоров, П.П. Эволюция ансамблей наночастиц оксида иттрия / П.П. Федоров, В.В. Воронов, С.В. Кузнецов и др. // *Российские нанотехнологии* – 2010. – Т.5. - № 9. – С. 77-84.
17. Denker, B. *Handbook of solid-state lasers: Materials, Systems and Applications: Monograph* / B. Denker, E. Shklovsky; edited by B. Denker. – UK: Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2013. – 647 p.
18. Greskovich, C. Improved polycrystalline ceramic lasers / C. Greskovich, J.P. Chernoch // *J. Appl. Phys.* – 1974. – V.45. – №10. – p. 4495-4502.
19. Sato, Y. Spectroscopic properties of neodymium doped Y₂O₃ ceramics / Y. Sato, S. Kurimura, T. Taira, A. Ikesue // *Optical Society of America*. – 2001. – V. 50. -
20. Пермин, Д.А. Получение особо чистых нанопорошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: канд. дис. хим. наук: 02.00.01 / Пермин Дмитрий Алексеевич. - М.: 2011. – 101с.
21. Lupei, V. Single crystal and transparent ceramic Nd-doped oxide laser materials: a comparative spectroscopic investigation / V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue // *Journal of Alloys and Compounds* – 2004. – V. 380. – 1-2. – P. 61-70.
22. Разумов, В.Ф. Прогресс в области исследования и разработок органических и гибридных материалов для нанофотоники / В.Ф. Разумов, М.В. Алфимов // *Труды МФТИ*. – 2011 – т.3 – №4 – С.22-32
23. Graeve, O.A. Synthesis and Characterization of Luminescent Yttrium Oxide Doped with Tm and Yb / O.A. Graeve, S. Varma, G. Rojas-George // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89. – № 3. – P. 926-931.

24. Solderet, D. Preparation of spherical, monosized Y_2O_3 precursor particles / D. Solderet, M. Akinc // *J. Colloid Interface Sci.* – 1988. – V.12. – P. 47-59.
25. Иванов, В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия / В.К. Иванов, А.Б. Щербаков, А.В. Усатенко // *Успехи химии.* – 2009. – Т.78. – №9. – С. 924-921.
26. Кузнецов, С.В. Синтез и люминесцентные характеристики субмикронных порошков на основе фторидов натрия и иттрия, легированных редкоземельными элементами / С.В. Кузнецов, А.В. Рябова, Д.С. Лось и др. // *Российские нанотехнологии.* – 2012. – Т.7. – №11-12. – С.99-107.
27. Выдрик, Г.А. Прозрачная керамика / Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов // Москва: Энергия, – 1980 – с. 96.
28. Kaygorodov, A.S. Fabrication of Nd:Y₂O₃ transparent ceramics by pulsed compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders / A.S. Kaygorodov, V.V. Ivanov, V.R. Khrustov, Yu.A. Kotov, et al. // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2007 – 27 – P.1165-1169.
29. Osipov, V.V. Production of nanopowders of oxides by means of fiber and pulse-periodical CO₂ lasers / V.V. Osipov, V.V. Platonov, V.V. Lisenkov, A.V. Podkin and E.E. Zakharova // *Physica Status Solidi (c).* – 2013. – V.10 – 6 – P.926-932
30. Liu, Y. Synthesis of nanostructured Nd:Y₂O₃ powders by carbonate-precipitation process for Nd:YAG ceramics / Y. Liu, X. Qin, H. Xin, C. Song // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2013. – V.33 – P.2625-2631.
31. Li, J. Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of Cr, Nd: YAG transparent ceramics / J. Li, W. Liu, B. Jiang, J. Zhou, W. Zhang, L. Wang, Y. Shen, Y. Pan, J. Guo // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2012. – V.515. – P.49-56.
32. Тельнова, Г.Б. Исследование процессов соосаждения и формования карбонатных соединений в нанотехнологии оптической керамики Yb:Y₂O₃ / Г.Б. Тельнова, А.А. Коновалов, Л.И. Шворнева, Н.А. Аладьев, А.С. Поликанова, К.А. Солнцев // *Перспективные материалы* – 2008 – 5 – с.31-40.
33. Мишихина, Е.А. Синтез наночастиц Y(OH)CO₃ и Y₂O₃ при использовании жидких межфазных границ и дальнейшая модификация их поверхности палладием / Е.А. Мишихина, Э.А. Христич, Е.В. Проскуракова, В.И. Попенко, Л.И. Богуславский, В.В. Фомичев, Т.М. Буслаева // *Химия и технология неорганических материалов.* – 2011. – т.6. – №6. – с.93-98.
34. Li, J.S. Synthesis of Dispersed Y₂O₃ Nanopowder from Yttrium Stearate / J.S. Li, X.D. Sun, S.H. Liu, D. Huo, X.D. Li, J.G. Li, Q. Zhu, M. Zhang // *3rd International Conference on Testing and Evaluation of Inorganic Materials Location.* – 2013. – V. 544. – P.3-7.

35. Sohn, S. Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method / S. Sohn, Y. Kwon, Y. Kim, D. Kim // Powder Technology. – 2004 – V.142 – Is.2-3. – P.136-153
36. Ikegami, T. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide / Takayasu Ikegami, Ji-Guang Li, Toshiyuki Mori and Yusuke Moriyoshi // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – V.85. – №7. – P.1725-1729.
37. Saito, N. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder / Noriko Saito, Shin-ichi Matsuda and Takayasu Ikegami // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V.81. – №8. – P.2023-2028.
38. Tomaszewski, H. Crystallization of yttria under hydrothermal conditions / H. Tomaszewski, H. Weglarz, R. De Gryze // Journal of European Ceramic Society – 1997 – 17 – P.403-406.
39. Sharma, P.K. Seeding effect in hydrothermal synthesis of nanosize yttria / P.K. Sharma, M.H. Jilia et al. // Journal of Material Science Letters – 1998 – 17 – P.823-825.
40. Михайлов, М.Д. Синтез и исследование структуры наночастиц оксидов $Y_2O_3:Eu$ / М.Д. Михайлов, А.В. Семенча, И.Е. Колесников, А.А. Маньшина // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2 – с. 10- 18
41. Sujatha Devi P. Sol–Gel Derived Oxide Powders as Precursors for Sintered Ceramics / Sujatha Devi P. // In: Handbook of Sol Gel Science & Technology. – N.-Y. Kluwer Academic Publishers. – 2005. – Vol. 3. - P.103–138.
42. Grechkovich, C. Preparation of transparent Y_2O_3 -doped ThO_2 / C. Grechkovich, C.R. O’Clair and M.J. Curran // Journal of American Ceramic Society – 1972 – 55 – 6 – P.324-328
43. Dupont, A. Size and morphology control of Y_2O_3 nanopowders via a sol-gel route / A. Dupont // Journal of European Ceramic Society – 2003 – 171 – P.152-160.
44. Heintz, J.M. Influence of the yttrium powder morphology on its densification ability / J.M. Heintz // Journal of European Ceramic Society – 2005 – 25 – P.2097-2103.
45. Гегузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – Москва: Наука, 1984. – 312 с.
46. Френкель, Я.И. О вязком течении твердых тел / Я.И. Френкель // ЖЭТВ – 1946. – Т. 16. – С. 29-
47. Пинес, Б.Я. О спекании в твердой фазе / Б.Я. Пинес // ЖТФ. – 1946. – Т.16. – С. 137 –
48. Пинес, Б.Я. Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах / Б.Я. Пинес // Успехи физических наук – 1954. – Т.17. – В.4. – С.501-559.
49. Алымов, М.И. Конструкционные порошковые наноматериалы / М.И. Алымов // Композиты и наноструктуры. – 2010. – № 2. – С. 5-11.

50. Болдин, М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания [электронное методическое пособие] / М.С. Болдин. – Нижний Новгород. – 2012. – 59С.
51. Болдин, М.С. Электроимпульсное плазменное спекание керамики на основе Al_2O_3 [электронное методическое пособие] / М.С. Болдин – Нижний Новгород. – 2011. – 47 С.
52. Vasykiv, O. Densification kinetics of nanocrystalline zirconia powder using microwave and spark plasma sintering – a comparative study / O. Vasykiv, D. Demirskyi, Y. Sakka Y, A. Ragulya, H. Borodianska // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – V. 12. – I. 6. – P. 4577-4582.
53. Panigrahi, B.B. Reaction Synthesis and Pressure less Sintering of Cr_2AlC Powder / Panigrahi Bharat Bhooshan, Chu Min-Cheol, Kim Yong-I, Cho Seong-Jai // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – V.93. – I.6. – P.1530-1533.
54. Konstantinova, T., Mesoscopic phenomena in oxide nanoparticles systems: processes of growth / T. Konstantinova, I. Danilenko, V. Glazunova, G. Volkova, O. Gorban // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – V.13. – I.9. – P.4015-4023.
55. Yiying, W. Germanium Nanowire Growth via Simple Vapor Transport / W. Yiying, Y. Peidong // *Chem. Mater.* – 2000. – V.12. – P.605 - 607.
56. Johnson, D.L. New Method of Obtaining Volume, Grain Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data / D.L. Johnson // *Journal of Applied Physics*. – 1969. – 40. – P. 192 – 200.
57. Coble, R. L. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models / R. L. Coble // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – 32. – P. 787 - 792.
58. Baranov V.G. Sintering of oxide nuclear fuel: Plastic flow mechanism / V.G. Baranov, Yu. N. Devyatko, A.V. Tenishev, A.V. Khlunov, O.V. Khomyakov // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013 – P. 432. – P. 52–56.
59. Шаскольская, М.П. О срастании кристаллов калиевых квасцов / М.П. Шаскольская, А.В. Шубников // *Z. Kristallogr.* – 1933. – 85 – №1-2 – P.69-78.
60. Буянов, Р.А. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроокисей металлов и научных основ приготовления катализаторов из веществ этого класса / Р.А. Буянов, О.П. Криворучко // *Кинетика и катализ*. – 1976 – т.17. – в.3. – с.765-775.
61. Buanov, R.A. Preparation of oxide catalysts: From the studies of the mechanisms of synthesis and crystallization towards control of properties / R.A. Buanov, O.P. Krivoruchko // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1987 – V.35. – Is.1-2. – P.293-302.
62. Suito, E. Electron Microscopy and Diffraction Studies on the Growth and Structure of Laminar Single Crystals of Colloidal Gold (Special Issue on Electron Microscopy) / E. Suito, N. Uyeda // *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, – 1965 – V.42. – Is.6. – P.511-541.

63. Uyeda, N. Nucleus interaction and fine structures of colloidal gold particles / N. Uyeda, M. Nishino, E. Suito // *J. Coll. Inst. Sci.* – 1973 – V.43 – P.264-274.
64. Uyeda, N. Substructures of Colloidal Silver Particles (Commemoration Issue Dedicated to Professor Rempei Gotoh On the Occasion of his Retirement) / N. Uyeda // *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, – 1969 – V.47. – Is.4. – P.426-436.
65. Mykura, H. Grain boundary energy and the rotation and translation of Cu spheres during sintering onto a substrate / H. Mykura // *Acta Met.* – 1979 – V.27. – Is.2. – p.243-249.
66. Sautter, H. The effect of solute atoms on the energy and structure of grain boundaries / H. Sautter, H. Gleiter, G. Baro // *Acta Met.* – 1977 – V.25. – Is.4. – P.467-473.
67. Penn, R.L. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: insights from nanocrystalline TiO₂ / R.L. Penn, J.F. Banfield // *Am. Mineralog.* – 1998. – V.83. – P.1077-1082.
68. Penn, R.L. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania / R.L. Penn, J.F. Banfield // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1999 – 63 – P.1549-1557.
69. Penn, R.L. and Banfield, J.F. () Imperfect oriented attachment: a mechanism for dislocation generation in defect-free nanocrystals. / R.L. Penn, J.F. Banfield // *Science* – 1998 – 281 – P.969-971.
70. Banfield, J.F. Aggregation-based crystal growth and microstructure in natural iron oxyhydroxide biomineralization products / J.F. Banfield, S.A. Welch, H. Zhang, T.T. Ebert, R.L. Penn // *Science* – 2000 – 289 – P.751-754.
71. Иванов, В.К. О механизме роста наночастиц диоксида церия в гидротермальных условиях / В.К. Иванов, Г.П. Копица, А.Е. Баранчиков, С.В. Григорьев, В.В. Рунов, В. Гарамус // *Журнал неорганической химии* – 2009 – Т.54. – 12 – С.1939-1943.
72. Scardi, P. In situ size-strain analysis ceria growth / P. Scardi, M. Leoni, M. Muller, R. Di Maggio // *Material Science and Engineering A.* – 2010. – 528. – P.77-82.
73. Yuk, J.M. In-Situ Imaging of Coalescence of Au Nanoparticles on Graphene: Rotation and Grain Boundary Migration / J.M. Yuk, M. Jeong, S.Y. Kim, H.K. Seo, J. Kim, J.Y. Lee // *Chem. Communications* – 2013 – 49 – P.11479-11481.
74. Федоров, П.П., Иванов В.К. Кооперативный механизм образования кристаллов путем агрегации и сращивания наночастиц / П.П. Федоров, В.К. Иванов // *Доклады академии наук.* – 2011. – 437. – №7. – с. 468-471.
75. Иванов, В.К. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов / В.К. Иванов, П.П. Федоров, А.Е. Баранчиков, В.В. Осико // *Успехи Химии* – 2014 (в печати)

76. Bayoglu, A.S. Oxygen diffusion in fcc fluorite type nonstoichiometric nuclear oxides MO_{2+x} / A.S. Bayoglu // *Solid State Ionics*. – 1984. – 12. – P.53-56.
77. Perkins, C.L. Self-diffusion in ceria / C.L. Perkins, M.A. Henderson, C.H.F. Peden, G.S. Herman // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2001. – V. 19. – P.1942-1946.
78. Gotte, A. Molecular dynamics simulations of reduced CeO_2 : bulk and surfaces / A. Gotte, K. Hermansson, M. Baudin // *Surface Science*. – 2004. – V.552. – Is.1-3. – P.273-280.
79. Kolmogorov, A.N. On the statistical theory of the crystallization of metals / A.N. Kolmogorov // *Bull. Acad. Sci. USSR Math. Ser.* – 1937. – 1. – P.355-359.
80. Johnson W.A. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth / W.A. Johnson, P.A. Mehl // *Trans. AIME* – 1939. – 135 – P.416-460.
81. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. 1. General Theory / M. Avrami // *Journal of Chemical Physics*. – 1939. – 7. – 12. – P.1103-1112.
82. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. 2. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei / M. Avrami // *Journal of Chemical Physics*. – 1940. – 8. – 2. – P.212-224.
83. Konstantinova, T., Mesoscopic phenomena in oxide nanoparticles systems: processes of growth / T. Konstantinova, I. Danilenko, V. Glazunova, G. Volkova, O. Gorban // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – V.13. – Is.9. – P.4015-4023.
84. Ribeiro, C. A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism / C. Ribeiro, E.J.H. Lee, E. Longo, E.R. Leite // *Chem. Phys. Chem.* – 2005. – 6. – P.690-696.
85. Беленький, В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации / В.З. Беленький – Москва: Наука, 1980 – 88с.
86. Lifshitz, I.M. The kinetic of precipitation from supersaturated solid solutions / I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1961. – V.19. – P.35-50.
87. Wagner, C. Theory of the aging of precipitates by dissolution-reprecipitation (Ostwald ripening) / C. Wagner // *Z. Electrochem.* – 1961. – V.65. – P.581-591.
88. Mittemeijer, E.J. Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials: Monograph / E.J. Mittemeijer; edited by P. Scardi. – Springer Series in Material Science, 2004. – V.58. – 553 p.
89. Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen / Paul Scherrer // *Göttinger Nachrichten Gesellschaft* – 1918 – 2 – P.98- 101.
90. Laue, M. Lorentz-Factor und Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer Ringer / Max von Laue // *Z. Kristallogr.* – 1926 – 64 – P.115-142.
91. Warren, B.E. X-ray diffraction / B.E. Warren. – New York: MIT, 1990. – 381P.
92. Jones, F.W. The measurement of particle size by the X-ray method / F.W. Jones // *Proc. Roy. Soc.* – 1938 – 166A – P. 16-43.

93. Jones, F.W. Atomic Rearrangement Process in the Copper-Gold Alloy CuAu. II / F.W. Jones, C. Sykes // *Proc. Roy. Soc.* – 1938 – 166A – P. 376-390.
94. Hall, W.H. X-ray line broadening in metals / W.H. Hall // *Proc. Phys. Soc. Lon.* – 1949 – A62 P. 741-746.
95. Williamson, G.K. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram / Williamson G.K., Hall W.H. // *Acta Metall.* – 1953 – V.1 – Is.1 – P. 22-31.
96. Stokes, A.R. A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs / A.R. Stokes // *Proc. Phys. Soc. Lon.* – 1948 – V.61 – N.4 – P.382 – 395.
97. Bertaut, E.F. / E.F. Bertaut // *C. R. Acad. Sci. Paris.* – 1949 – 228 – P.187-189.
98. Hary, Singh Nalwa Handbook of Nanostructured materials and Nanotechnology / Hary Singh Nalwa. – Academic Press: Nanotechnology, V.5, Is. 3 – 2000. – p.641.
99. Averbach, B.L. Interpretation of X-Ray Patterns of Cold-Worked Metals / Averbach B.L., Warren B.E. // *J. Appl. Phys.* – 1949 – V.20 – P.885
100. Debye, P. Zerstreuung von Röntgenstrahlen / P. Debye // *Annalen der Physik* – 1915 – V.351 – P.809 – 823
101. Rietveld, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H.M. Rietveld // *Acta Crystallographica* – 1967 – V. 22 – Is. 1 – P.151 – 152
102. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography* – 1969 – V. 2 – 2 – P. 65-71
103. Leoni, M. PM2K: a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling / M. Leoni, P. Scardi, T. Confente // *Z. Kristallogr. Suppl.* – 2006 – V. 23 – P. 249 – 254
104. Scardi, P. Whole powder pattern modeling / P. Scardi, M. Leoni // *Acta Crystallographica Section A* – 2002 – V. 58 – P. 190 – 200
105. Scardi, P. Whole diffraction pattern-fitting of polycrystalline fcc materials based on microstructure / P. Scardi, M. Leoni, Y.H. Dong // *The European Physical Journal B* – 2000 – V. 18 – P. 23-30
106. Scardi, P. Line profile analysis: pattern modeling versus profile fitting / P. Scardi, M. Leoni // *Journal of Applied Crystallography* – 2006 – 39 – P. 24 – 31
107. Leoni, M. Dislocation effects in powder diffraction / M. Leoni, J. Martinez-Garsia, P. Scardi // *Journal of Applied Crystallography* – 2007 – 40 – P. 719-724
108. Scardi, P. Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems / P. Scardi, M. Leoni // *Acta Crystallographica Section A* – 2001 – 57 – P.604-613
109. Leoni, M. Nanocrystalline domain size distribution from powder diffraction data / M. Leoni, P. Scardi // *Journal of Applied Crystallography* – 2004 – 37 – P. 629-634

110. Scardi, P. Diffraction whole-pattern modeling study of anti-phase domains in Cu_3Au / P. Scardi, M. Leoni // *Acta Materialia* – 2005 – 53 – P.5229 – 5239
111. Martinez-Garsia, J. A general approach for determining the diffraction contrast factor of straight-line dislocations / J. Martinez-Garsia, M. Leoni, P. Scardi // *Acta Crystallographica Section A* – 2009 – 65 – P. 109-119
112. Cheary, R.W. A fundamental parameters approach to X-ray line profile fitting / R.W. Cheary, A. Coelho // *Journal of Applied Crystallography* – 1992 – 25 – P.109-121
113. Асланов, Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля / Л.А. Асланов, Г.В. Фетисов, А.А. Ищенко – Москва: Физматлит, 2011. – 649с.
114. Кривоглаз, М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. – 375с.
115. Кривоглаз, М.А., Рябошапка К.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей кристаллами, содержащими дислокации. Случай хаотически распределенных по кристаллу винтовых и краевых дислокаций. ФШ, 1963, т. 15, № 1, с.15-31.
116. Wilkens, M. The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles / M. Wilkens // *Physica Status Solidi (a)* – 1970 – V.2 –Is.2 – P.359-370
- 117. Rozhnova, Yu.A. White light luminophores based on $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -coactivated strontium fluoride powders / Yu.A. Rozhnova, A.A. Luginina, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.V. Pomonova, V.V. Arbenina, V.V. Osiko, P.P. Fedorov // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. –V.148. – Is.1-2. – P.201-207.**
- 118. Kuznetsov, S.V. Synthesis and Luminescent Characteristics of Submicron Powders on the Basis of Sodium and Yttrium Fluorides Doped with Rare Earth Elements / S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.S. Los, P.P. Fedorov, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, V.B. Loshchenov, V.V. Volkov, A.E. Baranchikov, V.V. Osiko // *Nonatechnologies in Russia* – 2012. – V.7. – 11-12 – P.615-628.**
- 119. Mayakova, M.N. Synthesis and Characterization of Fluoride Xerogels / M.N. Mayakova, S.V. Kuznetsov, P.P. Fedorov, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, K.N. Boldyrev, O.V. Karban, O.V. Uvarov, A.E. Baranchikov, V.V. Osiko // *Inorganic Materials* – 2013. – V.49 – №11 – P.1152-1156.**
120. Le Bail, A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection / A. Le Bail // *Powder Diffraction* – 2005 – V.20. – Is.04. – P.316-326
121. Kofstad, P. Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides / Per Kofstad – New York: Wiley-Interscience, 1972 – 396
122. Muller, M. Growth mechanism of nanocrystalline ceria / M. Muller, M. Leoni, R. Di Maggio, P. Scardi // *Z. Crist. Proc.* – 2011 – 1 – P.81-86

123. Ermakov, R.P. Study of dynamics of microstructural transformation in crystalline yttria nanopowders / R.P. Ermakov, P.P. Fedorov, V.V. Voronov // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics* – 2013. – 4 – 6 – P.760-771
124. Ermakov, R.P. X-ray diffraction study of the phase and morphology changes in yttrium compound nanoparticles / R.P. Ermakov, P.P. Fedorov, V.V. Voronov // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics* – 2013. – 4 – 2 – P.196-205
125. Smoluchowsky, M. Drei Vortage uber Diffusion, Brounische Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen / M. Smoluchowsky // *Phys. Zeits.* – 1916 – Bd. 17 – P. 557-585
126. Волощук, В.М. Кинетическая теория коагуляции / В. М. Волощук. – Ленинград, Гидрометеиздат, 1984 – 282 с.
127. Воронов, В.В. Новый алгоритм определения размеров областей когерентного рассеяния и микродеформаций нанокристаллических материалов / В.В. Воронов, Р.П. Ермаков // Труды международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов», С-Петербург, 22-24 сентября 2010 года, с.542.
128. Ермаков, Р.П. Программа определения областей когерентного рассеяния и микродеформаций нанокристаллических материалов / Р.П. Ермаков // Рентгеновское Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано- Био- Инфо- Когнитивные технологии, г. Москва, 14-18 ноября 2011 г.
129. Ермаков, Р.П. Изучение фазовых и морфологических изменений наночастиц соединений иттрия методами порошковой рентгеновской дифракции / Р.П. Ермаков // Материалы конференции молодых ученых ИОФРАН, Москва, 26 апреля 2013 года, с.31.
130. Ермаков, Р.П. Эволюция ансамблей наночастиц оксида иттрия в процессах кристаллообразования / Р.П. Ермаков // Материалы конференции молодых ученых ИОФРАН, Москва, 24 апреля 2013 года, с.33.
131. Ермаков, Р.П. Эволюция ансамбля наночастиц оксида иттрия в процессе изотермического воздействия / Р.П. Ермаков, В.В. Воронов, П.П. Федоров // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение, сборник трудов 13-й международной конференции-школы, Саранск, 7-10 октября 2014 года, с.57.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. УСТАНОВЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ

ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ МЕТОДАМИ ПРОГРАММЫ RM2K

В данном приложении приведен текст алгоритма для программы RM2K, с помощью которого подбирались параметры инструментальной функции. В качестве эталона был выбран образец порошкового кремния – специализированного эталона. С целью сокращения объема приложения ниже приведен отрывок текста алгоритма для определения параметров W, V, U, a, b, c в рамках программы RM2K:

```
// Instrumental Profile
// Caglioti parameters and (fixed) wavelenghts of CuKa1 and CuKa2
par W 8.682470e-003, V -3.701891e-003, U 7.063961e-003
par a 2.333849e-001, b 8.390744e-003, !c 0
w11 = 1.54059800E-01 // in nm!
w12 = 1.54445650E-01 // in nm!
par al2 5.285496e-001
// Unit cell parameter (fixed) of SRM660a) and coefficients of tan(q) polynomial
par !abc 5.430000e-001
par ax -1.218516e-002
par bx 7.358539e-002
par cx -1.375401e-001
par dx 1.203984e-001
par ex -4.014828e-002
// 111
loadData("si-1.xy", WPPM())
addWavelength(w11, 1)
addWavelength(w12, al2)
setFTSteps(8192)
setSMax(2)
addPhase(abc, abc, abc, 90, 90, 90, "cubic")
convolveFourier(CagliotiUVWabc(U, V, W, a, b, c))
mul(LPFactorSecondary(26.57))
addPeak( 1, 1, 1, @ 4.056254e+002 min 0)
add(Chebyshev(@ 1.267089e+005, @ -8.909804e+003, @ 7.835252e+001))
shift(LaB6tancorrection(ax , bx , cx , dx, ex))
// 220
loadData("si-2.xy", WPPM())
addWavelength(w11, 1)
addWavelength(w12, al2)
setFTSteps(8192)
setSMax(2)
addPhase(abc, abc, abc, 90, 90, 90, "cubic")
convolveFourier(CagliotiUVWabc(U, V, W, a, b, c))
mul(LPFactorSecondary(26.57))
addPeak( 2, 2, 0, @ 5.992796e+002 min 0)
add(Chebyshev(@ -5.240786e+003, @ 2.102311e+002, @ -1.047533e+000))
shift(LaB6tancorrection(ax , bx , cx , dx, ex))
...
...
```

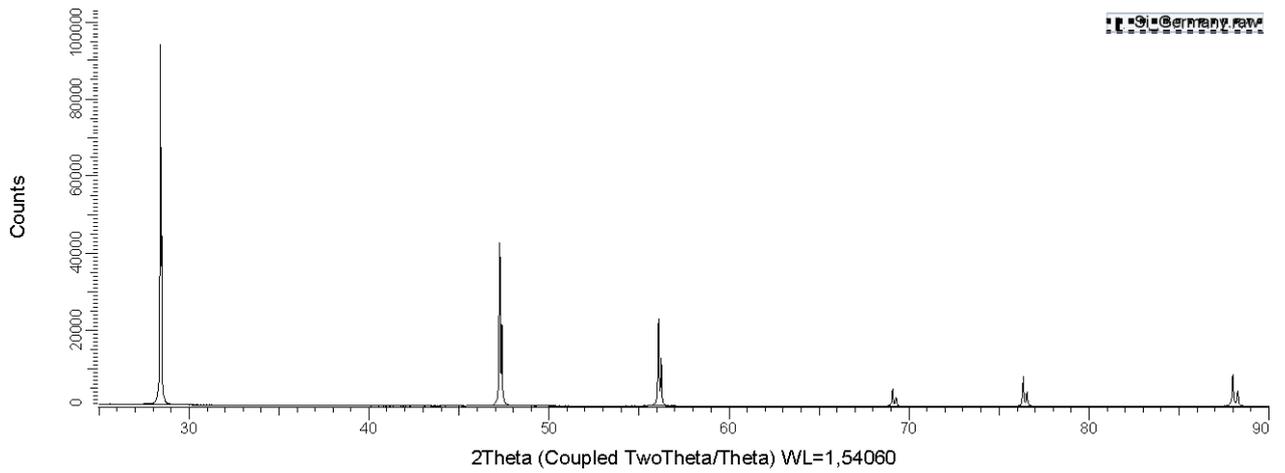
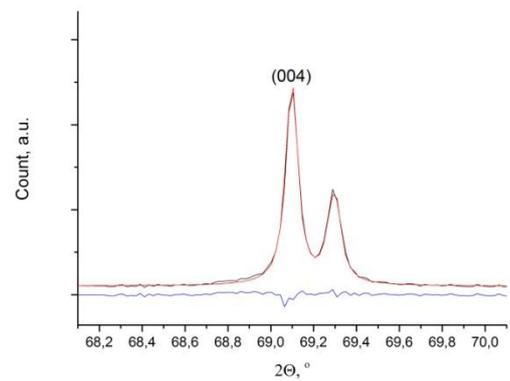
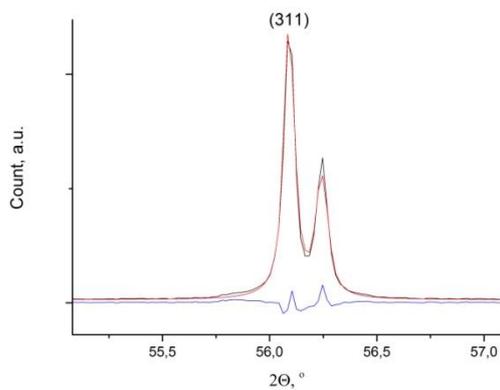
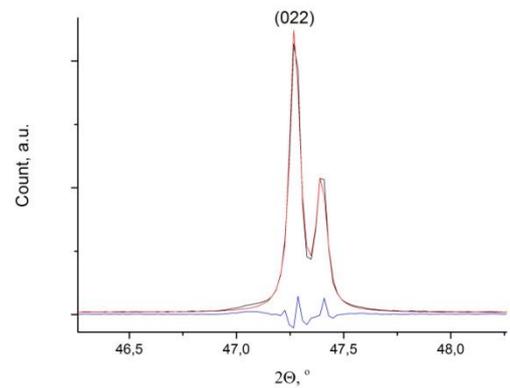
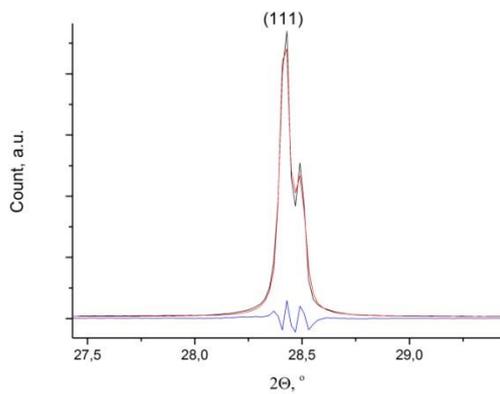


Рис. 1.1. Рентгенограмма эталонного образца кремния

Результаты анализа каждого из пиков эталонного образца приведены на рис. 1.2. Из данного рисунка различимо хорошее соответствие между экспериментальными данными (черные кривые на рис. 1.2.) и теоретическими (красная кривая на рис. 1.2.), полученными путем аппроксимации экспериментальных данных функцией псевдо-Войгта.



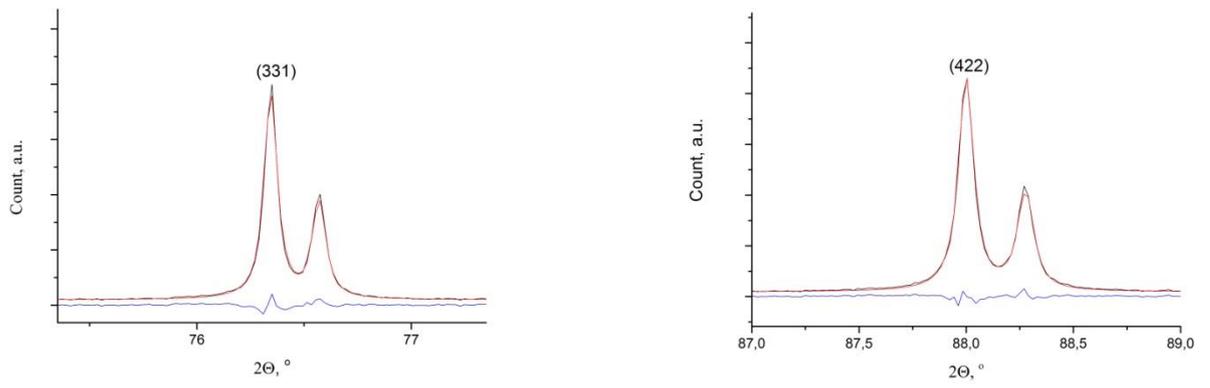


Рис. 1.2. Результат полнопрофильного анализа эталонного образца (черная кривая – экспериментальная рентгенограмма, красная кривая – теоретическая рентгенограмма, полученная циклическим методом наименьших квадратов, синяя кривая – разностная кривая)

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. КОД АЛГОРИТМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В ПРОГРАММЕ PM2K

В данном приложении ниже приведен текст алгоритма для программы PM2K, с помощью которого определялись параметры состояния микроструктуры нанокристаллического образца на основе оксида иттрия.

```

par !W 8.682470e-003, !V -3.701891e-003, !U 7.063961e-003
par !a 2.333849e-001, !b 8.390744e-003, !c 0
w11 = 1.54059800E-01 // in nm!
w12 = 1.54445650E-01 // in nm!
par !al2 5.285496e-001
par !ax -1.218516e-002, !bx 7.358539e-002, !cx -1.375401e-001, !dx 1.203984e-001, !ex -4.014828e-002
par !abc 10.6020e-001
Aedge = 0.186674
Bedge = -0.023925
Ascraw = 0.249853
Bscrew = -0.575493
loadData("T600t5min.xy", WPPM())
addWavelength(w11, 1)
addWavelength(w12, al2)
addPhase(abc, abc, abc, 90, 90, 90, "bcc")
convolveFourier(CagliotiUVWabc(U,V,W,a,b,c))
convolveFourier(SizeDistribution("sphere", "lognormal", !mu 4.00e+00 min 0.01, !sigma 1.0e-001 min 0.01 max 1))
convolveFourier(Wilkins(rho 2e-3, !Re 10, Aedge, Bedge, Ascraw, Bscrew, !mixp 0.5, burgers:=abc*sqrt(3)/2;))
addPeak(2,0,0,@ 500)
addPeak(2,1,1,@ 500)
addPeak(2,2,0,@ 500)
addPeak(2,2,2,@ 500)
addPeak(3,2,1,@ 500)
addPeak(4,0,0,@ 500)
addPeak(4,1,1,@ 500)
addPeak(0,2,4,@ 500)
addPeak(3,3,2,@ 500)
addPeak(4,2,2,@ 500)
addPeak(1,3,4,@ 500)
addPeak(1,2,5,@ 500)
addPeak(4,4,0,@ 500)
addPeak(4,3,3,@ 500)
addPeak(4,4,2,@ 500)
addPeak(6,1,1,@ 500)
addPeak(0,2,6,@ 500)
addPeak(1,4,5,@ 500)
addPeak(6,2,2,@ 500)
addPeak(1,3,6,@ 500)
addPeak(4,4,4,@ 500)
addPeak(5,4,3,@ 500)
mul(LPFactorSecondary(26.57))
shift(LaB6tancorrection(ax, bx, cx, dx, ex))
add(Chebyshev(@ 0,@ 0))
shift(SpecimenDisplacement(195, !displ 0))

```