

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра ядерно-физических методов исследования
Направление «Физика»



**Исследование фрактальных свойств ксерогелей диоксида циркония при
различных температурах отжига**

Бакалаврская работа студента

Азаровой Любови Александровны

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., проф. **Григорьев С.В.**

Рецензент:

н.с. ПИЯФ НИЦ КИ **Колица Г.Л.**

Санкт-Петербург
2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	6
1.1 Фрактальные объекты	6
1.2 Рассеяние нейтронов на фрактальных объектах	6
1.3 Диоксид циркония как объект исследования	11
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	16
2.1. Синтез образцов	16
2.2. Экспериментальная установка.....	16
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ НА ОБРАЗЦАХ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	18
3.1 Обработка экспериментальных данных МУРН	18
3.2 Обсуждение результатов.....	21
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	25
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	27

Введение

Научное сообщество заинтересовалось изучением фрактальных объектов лишь в конце 20-го века, после создания Б. Мандельбротом концепции фрактальной геометрии природы [1]. В настоящее время эта концепция находит широкое применение при исследовании структуры объектов (от нано- до макромасштабов) и временных процессов различной природы. Такой успех фрактальная концепция приобрела в связи с тем, что структура, основанная на принципе самоподобия при изменении масштаба объекта, является одной из самых распространенных типов организации объектов в пространстве и времени. На наномасштабе в неорганических объектах фрактальные структуры образуются в процессе синтеза материалов в результате химических реакций и кристаллизации. Регулируя рН и температуру во время синтеза, можно получать объекты с различными заданными параметрами, такими, например, как удельная площадь поверхности [2]. Как известно, структура материала зачастую определяет их свойства. Так, например, материалы, синтезированные на основе диоксида циркония, могут обладать фрактальной структурой, которая, в свою очередь, напрямую связана с сорбционными свойствами материала [3]. Диоксид циркония, получаемый методами «мягкой химии», с одной стороны, считается достаточно хорошо изученным материалом в отношении фрактальных свойств, однако, систематической зависимости получаемой структуры диоксида циркония от температуры и рН, при которой производился синтез, на сегодняшний день не до конца изучены. В частности остался невыясненным вопрос о моделировании частицы с поверхностным типом фрактальной организации, а так же возможности перехода частицы из состояния со структурой объемного фрактала к состоянию со структурой поверхностного фрактала.

Таким образом, исследование фрактальных свойств диоксида циркония, остается *актуальной* темой как в контексте развития фрактальной концепции

вещества, так и собственно для описания структуры материалов, синтезированных на основе диоксида циркония.

Целью работы является анализ влияния температуры отжига на фрактальную структуру гидратированного оксида циркония.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- Изучить имеющийся научный задел по этой проблеме.
- Провести эксперимент по измерению сечения малоуглового рассеяния нейтронов.
- Обработать экспериментальные данные малоуглового рассеяния нейтронов для образцов гидратированного оксида циркония, синтезированных при различных температурах отжига.
- Определить фрактальную структуру образцов и изучить влияние температуры отжига.
- Построить модель формирования фрактальной частицы, отражающую изменение фрактальной структуры в этих образцах.

В данной работе методом малоуглового рассеяния нейтронов определены параметры мезоструктуры образцов аморфного гидратированного оксида циркония и их эволюция на разных стадиях термической обработки. Установлено, что частицы аморфного диоксида циркония, формирующие структуру объемного фрактала, в процессе отжига при температурах равной или большей 400°C трансформируются в частицы с ядром и «шубой» вокруг него со структурой поверхностного фрактала. Предложена модель формирования фрактальной частицы, подразумевающей существование поверхностного фрактала на плотном ядре. Полученные результаты могут положить начало изучения перехода между объемным фракталом и поверхностным фракталом.

Список публикаций:

1. Л.А. Азарова, Г.П. Копица, Е.Г. Яшина, В.М. Гарамус, С.В. Григорьев; Исследование фрактальных свойств ксерогелей диоксида циркония при различных температурах отжига, Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС-2017), 11-16 марта 2017 г., Санкт-Петербург: [сборник тезисов].

На *защиту выносятся* следующие положения:

- 1) Обнаружен структурный переход частицы из состояния со структурой объемного фрактала к состоянию со структурой поверхностного фрактала в ксерогелях диоксида циркония при повышении температуры отжига;
- 2) Предложена модель превращения частиц с разным типом фрактальной структуры, описывающая формирование внутри частицы со структурой объемного фрактала плотного ядра, которое, обуславливает появление частицы с характеристиками поверхностного фрактала.

1. Исследование фрактальных свойств диоксида циркония

1.1 Фрактальные объекты

В современной науке часто для описания различных процессов используют теорию фракталов, созданную Бенуа Мандельбротом в 1975 году. Все фрактальные объекты или процессы обладают свойством самоподобия, то есть их структура инвариантна на различных масштабах. Так же фракталы можно определить как объекты, обладающие дробной метрической размерностью. Фрактальная размерность D_f – размерность Хаусдорфа – Безикевича является количественной мерой геометрической сложности фрактальных объектов и показывает, насколько плотно и равномерно элементы объекта заполняют пространство. Для описания фрактальной размерности необходимо ввести меру Хаусдорфа M_D , которая определяется следующим образом: $M_D = N(\delta) \delta^D$, где δ – пространственная переменная, $N(\delta)$ – количество уменьшенных в δ^{-1} раз элементов, необходимых, чтобы заполнить исходный объект, а D – фрактальная размерность подобия $D = \frac{\ln(N(\delta))}{\ln(1/\delta)}$. Для обычных геометрических фигур (куб, квадрат, прямая) она совпадает с евклидовой размерностью. [1]

В настоящее время теория фракталов широко применяется для описания различного рода нелинейных процессов, таких как броуновское движение или изменение курса акций, а так же для описания свойств объектов живой и неживой природы – пористые структуры, кровеносная система организма, нанокластеры и др. Однако фрактальную размерность реальных систем достаточно сложно измерить. Одним из наиболее эффективных и востребованных методов определения фрактальной размерности является метод малоуглового рассеяния нейтронного или синхротронного излучения.

1.2 Рассеяние нейтронов на фрактальных объектах

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) – это неразрушающий дифракционный метод, в котором происходит упругое рассеяние нейтронов на неоднородностях образца, превышающих длину волны излучения. При этом рассеянные нейтроны отклоняются от начального направления распространения лишь на малые углы. Длина волны нейтронного излучения может варьироваться в пределах $\lambda = 0,1-2,0$ нм, а размеры исследуемых структур варьируются, соответственно, в пределах от 1 до 1000 нм. Метод МУРН активно применяется в физике конденсированного состояния для получения структурной информации о системах с хаотическим расположением неоднородностей коллоидных размеров, изучения строения биологических молекул в растворе, объёмных дефектов в кристаллических веществах, кластерной структуры жидкостей и аморфных тел, распределения пор в пористых материалах и т. д. Это все становится возможным благодаря свойствам нейтрона как элементарной частицы, таким как отсутствие электрического заряда, наличие массы покоя, сильного взаимодействия с атомными ядрами и слабого взаимодействия с электронами. Совокупность этих свойств делает нейтроны сильно проникающим видом излучения, способным рассеиваться на ядерных кластерах [4].

Эксперимент по малоугловому рассеянию нейтронов проходит следующим образом. Нейтроны из источника (реактора) проходят через селектор скоростей, который монохроматизирует пучок нейтронов, и попадают в коллимационную систему, которая коллимирует этот пучок. После этого пучок нейтронов, имеющих одинаковую скорость и направление, рассеиваются на образце, а затем регистрируется детектором. В результате эксперимента на картине рассеяния нейтронов можно наблюдать зависимость сечения рассеяния нейтронов от угла рассеяния, который легко пересчитывается в переданный импульс.

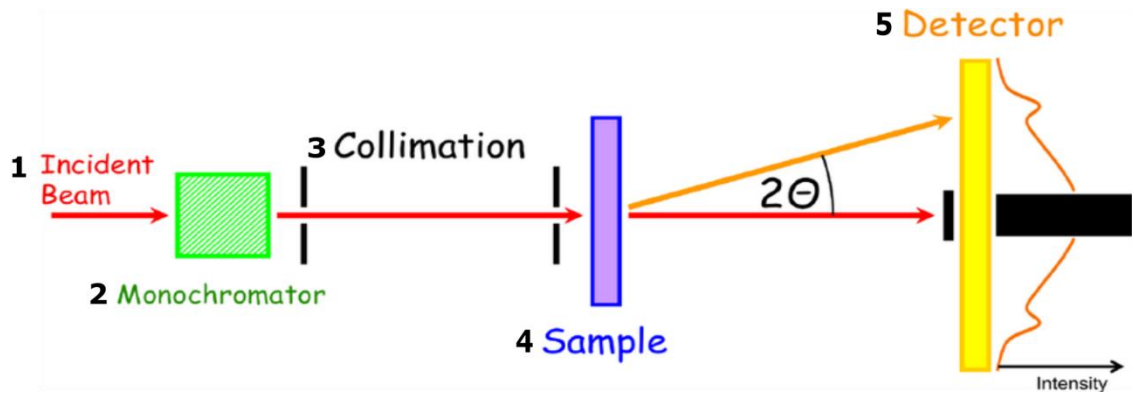


Рис. 1. Упрощенная схема установки малоуглового рассеяния нейтронов: 1 – падающий пучок нейтронов, 2 – монохроматор, 3 – коллимационная система, 4 – образец, 5 – детектор.

Сечение рассеяния нейтронов связано с флуктуациями рассеивающей плотности $\rho(\vec{r})$, и равна Фурье-образу корреляционной функции объекта $\gamma(\vec{r})$, которая определяется как свёртка рассеивающей плотности с самой собой.

В случае МУРН сечение рассеяния (на атом образца) равно

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \int_V \exp(i\vec{Q}\vec{r}) \sum_{i=1}^N b_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) d\vec{r} \right|^2 = \frac{1}{N} \left| \int_V \exp(i\vec{Q}\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2, \quad (1)$$

где, N – число атомов, V объем образца, b_i – амплитуда ядерного когерентного рассеяния нейтронов i -го атома в точке \vec{r} . Величина $\rho(\vec{r})$ – рассеивающая плотность :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N b_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}). \quad (2)$$

Эта функция позволяет описать распределение неоднородностей, имеющих разное значение средней амплитуды рассеяния в образце.

Усреднение по всем ориентациям рассеивателей приводит к выражению

$$I(Q) = 4\pi \int_0^{\infty} |p(r)| \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (3)$$

где,

$$p(r) = r^2 \Delta \rho^2(r) = r^2 V \gamma(r) \quad (4)$$

γ - корреляционная функция. Функция $p(r)$ - функция парных расстояний. Обратное преобразование формулы (3) приводит к

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I(Q) Q r \sin(Qr) dQ \quad (5)$$

или

$$V \cdot \gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I(Q) Q^2 \frac{\sin Qr}{Qr} dQ \quad (6)$$

Функция $p(r)$ число пар с взаимным расстоянием находящимся в промежутке $(r ; r + dr)$.

$$V \cdot \gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I(Q) Q^2 \frac{\sin Qr}{Qr} dQ . \quad (7)$$

Таким образом, для того, чтобы описать рассеяние на фрактальном объекте необходимо знать его корреляционную функцию. Сечение рассеяния может быть определено однозначно, если известна функция рассеивающей плотности $\rho(r)$. Тем не менее, зачастую функция плотности неизвестна и необходимо решать обратную задачу, т.е. по сечению рассеяния восстанавливать функцию плотности. Однако в данной задаче существует так называемая «фазовая» проблема, т.е. решение обратной задачи не приводит к однозначному ответу, поскольку сечение рассеяния зависит от

модуля плотности рассеяния $|\rho(r)|$, из-за чего невозможно восстановить информацию о фазе.

В случае с фрактальными объектами предположение о рассеивающей плотности берется прямо из определения фрактала, т.е. из свойства самоподобия. Это свойство конвертируется (как степенной закон) от функции плотности в парную корреляционную функцию, а затем в сечение рассеяния. Решение обратной задачи точно и, по-видимому, однозначно воспроизводит фрактальные свойства системы – степенной закон распределения плотности.

В случае образцов с фрактальной структурой интенсивность МУРН падает с вектором рассеяния в соответствие со степенным законом:

$$I(Q) \sim Q^{-n}, \quad (8)$$

где, n – показатель Порода, равный 4 для частиц с гладкой поверхностью. Знание n позволяет определить размерность фрактальной поверхности :

$$D_s = 6 - n; \quad (9)$$

Так как для поверхностных фракталов $3 < n < 4$, то размерность фрактальной поверхности может изменяться от 2 до 3. Сечение МУРН в этом случае имеет следующий вид [5]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi\rho^2 c \xi^3}{(1 + A(Q\xi)^2)^{\frac{6-D_s}{2}}}, \quad (10)$$

где ξ -корреляционная длина, c – концентрация частиц, ρ - плотность амплитуды рассеяния, A – интерполяционный коэффициент:

$$A^{\frac{6-D_S}{2}} = \frac{2}{\Gamma(5-D_S) \sin\left(\frac{\pi}{2}(D_S-1)\right)}, \quad (11)$$

где, $\Gamma(x)$ – Гамма функция. В первом приближении величину $l = 2\xi$ можно рассматривать как размер частицы.

Если образец проявляет свойства объемного фрактала, то его размерность связана с показателем n как :

$$D_v = n; \quad (12)$$

а сечение малоуглового рассеяния нейтронов имеет следующий вид [6]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi\rho^2 c(1-c)\Gamma(D_v-1)l_0^{3-D_v} r^{D_v}}{QL(1+(QL)^2)^{\frac{D_v-1}{2}}} \sin((D_v-1)\arctan(Qr)), \quad (13)$$

где, l_0 –размер частиц, которые формируют фрактальный кластер, L – размер фрактального кластера.

1.3 Диоксид циркония как объект исследования

В наши дни диоксид циркония (ZrO_2) активно исследуется в материаловедении благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Этот материал имеет множество промышленных применений в связи с его химической и термической стабильностью, а так же благодаря уникальным проводящим и сорбционным свойствам соединений на его основе. Диоксид циркония является одним из основных материалов для компонентов датчиков, катализаторов и носителей катализаторов, мембран, твердых электролитов в твердотельных окисных топливных элементах и т.д. [7 - 14] Поэтому для различных применений важно уметь синтезировать это вещество с заранее заданными параметрами, такими как фрактальная размерность, удельная поверхность и размер частиц. Изменяя рН среды синтеза или температуру разложения, можно получать материалы с необходимыми структурными параметрами [3,4,15,16]. Хотя имеется

существенный задел в этой области, выполненный группой В.К. Иванова [3,4,15,16], однако систематические зависимости получаемой структуры диоксида циркония от температуры и рН на сегодняшний день не до конца изучены, особенно в отношении его фрактальной размерности. Таким образом, особый интерес в изучении фрактальных свойств представляет анализ влияния внешних воздействий на величину фрактальной размерности, а так же исследование различных типов фрактальной организации и переходов между этими типами.

Можно предположить, что любое воздействие на материал, приводящее к изменению его мезоструктуры, должно отражаться и на его фрактальных свойствах. В случае поверхностного фрактала в трехмерном пространстве величина фрактальной размерности поверхности ($3 > D_s > 2$) может увеличиваться или уменьшаться. Увеличение фрактальной размерности часто реализуется при эрозии поверхности материала, например, при его частичном растворении. Уменьшение значения D_s в общем случае должно происходить за счет сглаживания поверхности. В предельном случае, уменьшаясь, D_s может принимать целочисленное значение, равное 2, соответствующее исчезновению фрактальных свойств. Следует отметить, что в обоих случаях положение верхней и нижней границ диапазона самоподобия (или его фрактальных свойств) может изменяться. Наконец, исчезновение фрактальных свойств поверхности будет наблюдаться при переходе к полностью хаотическому или упорядоченному распределению элементов микроструктуры по размерам. Перечисленные варианты изменения фрактальных свойств были обнаружены экспериментально [7 – 14], однако систематические исследования в этом направлении до сих пор не проводились, а анализ влияния внешних воздействий на величину фрактальной размерности можно найти лишь в некоторых публикациях [3,4,15,16].

Так в работе [3] изучались фрактальные свойства ксерогелей гидратированного диоксида циркония, синтезированных осаждением из раствора нитрата цирконила при различных значениях pH среды. Анализ данных малоуглового рассеяния нейтронов и низкотемпературной адсорбции азота выявил существенное влияние кислотности среды на фрактальную размерность ксерогелей и размер образующих их мономерных частиц. Показано, что этот эффект характерен и для ксерогелей гидратированного диоксида гафния, являющегося химическим аналогом циркония. В работе также показано, что при увеличении pH осаждения от 2.95 до нейтрального 7.09 и слабощелочного 9.05 происходит переход от пористой структуры с практически гладкими границами ($D_s \sim 2$) к структуре, состоящей из агрегатов с сильно развитой фрактальной поверхностью ($D_s = 2.3$ и 2.6 для $pH = 7.09$ и 9.05 , соответственно) с одновременным ростом размера и концентрации мономерных частиц, образующих агрегаты. Аналогичный эффект обнаружен для гидратированного диоксида гафния. Исходя из вышесказанного, сделано предположение о том, что подобное влияние может являться закономерным для целого ряда ксерогелей гидроксидов переходных элементов.

В работе [2] с помощью малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов было установлено, что аморфные ксерогели диоксида циркония и диоксида гафния обладают свойствами частиц с фрактальной поверхностью в широком диапазоне масштабов. Было впервые продемонстрировано, что мезоструктура (в том числе фрактальная структура и пористость) водного оксида циркония и ксерогелей гафния резко изменяется при увеличении pH осаждения выше изоэлектрической точки ($pH \leq 6$). Из-за схожести химических свойств циркония и гафния поверхностные фрактальные размеры ксерогелей циркония и гафния, полученные осаждением при тех же значениях pH, совпадают. Было обнаружено, что изменения фрактальной размерности и удельной площади поверхности ксерогелей диоксида циркония регулируются изменением адсорбции анионов на их поверхности.

Было показано, что размер частиц и удельная площадь поверхности нанопорошков ZrO_2 , полученных путем термического разложения ксерогелей диоксида циркония сильно зависят от мезоструктуры и условий синтеза этих ксерогелей.

В работе [15] была изучена мезоструктура аморфных ксерогелей диоксида циркония и ее зависимость от термообработки. С помощью порошковой дифракции рентгеновских лучей было показано, что с ростом температуры отжига происходит рост кристаллической фазы, начиная с $T = 380^\circ C$. Метод малоуглового рассеяния нейтронов показал, что образцы, полученные при температурах отжига ниже температуры кристаллизации, не меняют фрактальной размерности. Отжиг ксерогелей диоксида циркония при высокой температуре может быть использован для изготовления материалов с заданной фрактальной размерностью поверхности. В работе также было подтверждено, что синтез образцов при различных значениях pH также приводит к различиям в размерности фрактальной поверхности частиц.

В работе [16] представлено экспериментальное доказательство полного наследования фрактальных свойств в процессе фазового перехода первого рода из аморфной в моноклинную или тетрагональную фазу диоксида циркония в гидротермальных условиях. Это явление происходит либо при быстром нагревании в микроволновой печи либо в ходе обычного нагрева, независимо от фрактальной размерности исходных образцов. Сходство локальных структур аморфных и кристаллических оксидов циркония в совокупности со сравнительно мягкими условиями кристаллизации может быть причиной сохранения мезоструктуры в процессе фазового перехода. Полученные результаты позволяют сделать заключение, что возможен прямой синтез кристаллических наноматериалов, обладающих точно заданными фрактальными свойствами.

Несмотря на тщательность исследований фрактальной мезоструктуры аморфных ксерогелей диоксида циркония в работах [3,4,15,16], в этих

работах не было предложено модели формирования фрактальной частицы, которая соответствовала бы характерной для поверхностного фрактала зависимости интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов от переданного импульса. Предполагалось, что существует небольшая по размеру плотная (нефрактальная) наночастица, на основе которой, возможно, формируется гораздо большая частица - поверхностный фрактал. Однако каково отношение размеров одной частицы к другой, является ли малая частица частью большой или существует независимо, осталось невыясненным.

Настоящая работа, с одной стороны, является прямым продолжением работ [2,15,16], а с другой предлагает модель формирования частиц конечного размера, обладающими структурой поверхностного фрактала. Мы использовали метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для определения параметров мезоструктуры гидратированного оксида циркония, а также их эволюции на разных стадиях термической обработки. В отличие от предыдущих работ мы использовали в качестве исходной частицы - объемный фрактал, а затем формировали частицу с поверхностным фракталом в ходе термообработки. В обоих случаях информация, получаемая из экспериментов, интерпретировалась как рассеяние на одном из двух типов фрактальных частиц: либо как частица с объемными фрактальными характеристиками, либо, как частица, обладающая плотным ядром и фрактальной поверхностью.

2. Методика эксперимента

2.1. Синтез образцов

Гидратированный оксид циркония синтезировали путем осаждения концентрированного раствора гидроксида аммония из 0.2 М раствора оксихлорида циркония. После осаждения образцы шестикратно промывали большими объемами воды посредством декантации, затем шестикратно промывали с центрифугированием. Далее осадок выдерживали в чашках Петри в морозильной камере при -12°C , после размораживания вновь промывали большим количеством воды, центрифугировали и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2 суток [17]. Используемый способ получения образцов отличался от технологии, разработанной в работах [2,15,16]. Как показано ниже, полученные образцы были сформированы в виде частиц со структурой объемного фрактала, в то время как в работах [2,15,16] фрактальная мезоструктура аморфных ксерогелей диоксида циркония представляла собой поверхностный фрактал.

Полученные в работе образцы отжигали в печи при пяти различных температурах $T = 100, 400, 500, 600$ и 900°C .

2.2. Экспериментальная установка

Измерения сечения малоуглового рассеяния нейтронов были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов SANS-1 (реактор FRG1, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany), работающей в геометрии, близкой к точечной. Длину волны нейтронов установили равной $\lambda = 8.19 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$. Измерения проводили при четырех различных позициях детектора: расстояние образец–детектор установили равным 0.7, 1.8, 4.5 и 9 метров. Это позволило измерить сечение рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $4.3 \cdot 10^{-3} < q < 2.5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировали двумерным позиционно-чувствительным ^3He -детектором. Образцы гидратированного ZrO_2 помещали в кварцевую кювету толщиной 1

мм. Исходные спектры для каждого интервала переданных импульсов корректировали с применением стандартной процедуры с учетом рассеяния арматурой установки и кюветой, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены и приведены к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния 1 мм воды H_2O с учетом эффективности детектора и насыпной плотности ρ_H для каждого из образцов. Все измерения проводили при комнатной температуре [3].

Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния образец-детектор с использованием стандартной процедуры [18].

3. Результаты измерения малоуглового рассеяния нейтронов на образцах диоксида циркония

3.1 Обработка экспериментальных данных МУРН

В экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов в материалах с фрактальной структурой, как уже говорилось ранее, наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса вида $I(q) \sim q^{-n}$ ($n \leq 4$). Для объемных или массовых фракталов n совпадает с фрактальной размерностью D_V , причем $1 \leq D_V \leq 3$. Для рассеяния от трехмерных объектов с фрактальной поверхностью $3 < n = 6 - D_S \leq 4$, D_S — фрактальная размерность поверхности $2 \leq D_S < 3$.

Результаты измерений малоуглового рассеяния нейтронов образцами диоксида циркония, полученные при различных температурах отжига представлены на Рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе. На рис.2 видно, что с повышением температуры происходит рост сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ практически во всем исследуемом диапазоне переданных импульсов q , за исключением области самых больших q , где сечение рассеяния уменьшается. Важно отметить, что профиль зависимости сечения рассеяния от переданного импульса заметно меняется с температурой. Как показано ниже, при температуре 100°C кривая рассеяния описывается функцией, соответствующей объемному фракталу. Отличительной особенностью кривых рассеяния при температурах отжига $400 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ является сосуществование двух структурных уровней (т.е. рассеяние от частиц небольшого размера – первый структурный уровень, и рассеяние от некоторых агрегатов, которые состоят из частичек первого структурного уровня – второй структурный уровень) и трех разных диапазонов по q , два из которых – при больших и при малых переданных импульсах, соответствуют области Порода и один - области Гинье. При температуре отжига 900°C на картине рассеяния можно наблюдать только два режима по q – Гинье режим при малых переданных импульсах и режим Порода при больших q .

Для анализа кривых рассеяния во всем исследуемом диапазоне переданных импульсов мы использовали экспоненциальное степенное приближение, описывающее картину рассеяния для двухуровневых систем.

Данные аппроксимировались следующим выражением (модель Бикейджа) [19]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = A \exp\left(-\frac{(qRg)^2}{3}\right) + B \exp\left(-\frac{(qRgs)^2}{3}\right) \frac{1}{\tilde{q}^n} + A_s \exp\left(-\frac{(qRgs)^2}{3}\right) + B_s \frac{1}{\tilde{q}^{ns}} + I_0, \text{ где } \tilde{q} = \frac{q}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{qRg}{6^{0.5}}\right)\right]^3} \quad (14)$$

или отдельными ее частями, в зависимости от температуры отжига.

В формуле (14) первый член отвечает за режим Гинье при малых q для второго структурного уровня, который, как показано ниже, отсутствует на картине рассеяния в силу ограниченности измеряемого диапазона переданных импульсов. Второй член описывает закон Порода для второго структурного уровня, умноженный на экспоненту Гинье для первого уровня для обеспечения сшивки в районе перехода от одного структурного уровня к другому. Здесь \tilde{q} является нормированным переданным импульсом, который обеспечивает сшивку между режимами Гинье и Порода одного структурного уровня. Третий и четвертый члены в формуле отвечают режиму Гинье и Порода первого структурного уровня соответственно. Последний же член описывает фон, не зависящий от переданного импульса.

Обычно степенная зависимость сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ наблюдается при больших переданных импульсах q , а выход в режим Гинье, из которого можно получить верхнюю оценку масштаба рассеивающих неоднородностей, — в области малых q . При температурах отжига 400°C, 500°C и 600°C область Гинье на кривых рассеяния при малых q отсутствует. Это может означать, что радиус гирации R_g (в случае фрактальных систем верхняя граница самоподобия) превышает максимальный размер неоднородностей

R_{\max} , рассеяние на которых может быть зарегистрировано в эксперименте с данным разрешением прибора.

Для аппроксимации кривой при 100°C использовались два последних члена формулы (14), т.к. на Рис. 2 видна только степенная зависимость сечения рассеяния и фон. Кривые в диапазоне температур $400 \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$ аппроксимировались так же по формуле (14), не включая первый член, так как на Рис. 2 видно, что можно выделить три диапазона переданных импульсов, не включая режим Гинье для второго структурного уровня. Для кривой при температуре отжига 900°C использовались три последних члена формулы (14), соответствующие режимам Гинье и Порода, и фону.

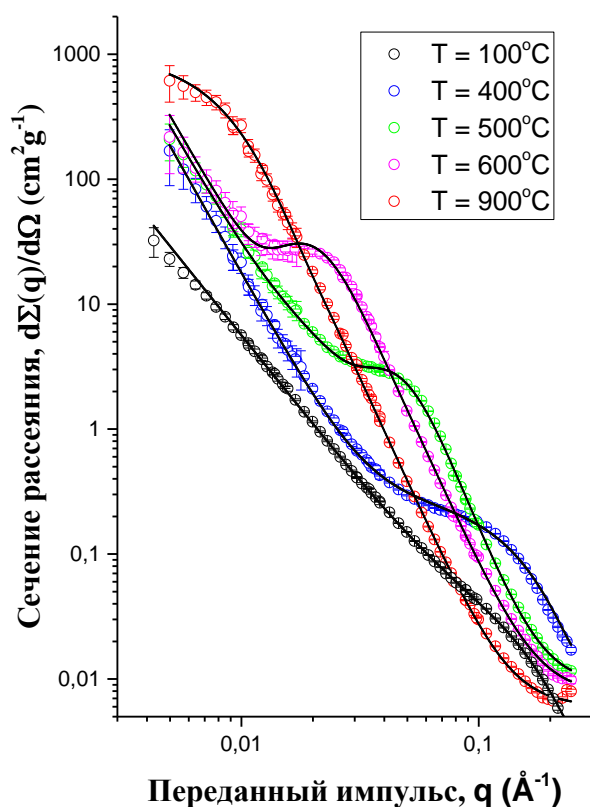


Рис.2 Сечение рассеяния гидратированного оксида циркония в зависимости от величины переданного импульса при различных температурах отжига. Черными линиями представлены результаты аппроксимации.

3.2 Обсуждение результатов

Из аппроксимации экспериментальных данных получены значения показателя фрактальной размерности агрегатов гидратированного оксида циркония D , размер ядра R_g и показатель степени в законе Порода, который связан с фрактальной размерностью ядра D_s . Зависимость этих параметров от температуры отжига представлена в Табл. 1 и на Рис.3 и Рис.4. Значения показателя степени n для агрегатов ZrO_2 , найденные из наклона прямолинейного участка экспериментальных кривых (режим Порода) $d\Sigma(q)/d\Omega$, построенных в двойном логарифмическом масштабе, показаны на Рис. 3. Оказалось, что показатель n равен 2.21 для образца, отожженного при $T = 100^\circ\text{C}$, а для остальных образцов значения показателя лежат в интервале от 3.19 до 3.48 (Рис. 3, таблица 1). Таким образом, наблюдается переход от объемного фрактала к поверхностному при увеличении температуры отжига от 100°C до 400°C что, вообще говоря, не характерно для данного соединения [2, 3, 15 – 17, 20].

Исходя из того факта, что поверхностный фрактал обусловлен формированием объемного фрактала на некоторой поверхности, мы предполагаем, что обнаруженный переход подразумевает появление плотного ядра внутри исходной структуры. Учитывая тот факт, что при температуре отжига 400°C начинается кристаллизация образцов [2,3,17], можно предположить, что при температурах отжига $400 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ в образцах формируются кластеры из частиц, состоящие из двух фаз: кристаллической и аморфной. При этом мы интерпретируем возникновение и рост «плеча» в рассеянии при больших q на Рис.2, как уплотнение и укрупнение частиц ядра, а характерную для фрактала степенную зависимость при малых q , как фрактальную аморфную «шубу» вокруг этого «ядра». Изменение фрактальной размерности поверхности с температурой может обуславливаться перекристаллизацией в образце из метастабильной

тетрагональной фазы в стабильную моноклинную фазу [17]. Следует отметить, что кристаллизация усиливается с ростом температуры отжига, что сопровождается ростом размера ядра R_g , представленного на Рис.3. При этом наблюдается рост степени в q -зависимости в области больших переданных импульсов от 4 до 4.6 (Рис. 4, таблица 1), что означает, что происходит переход от гладкой поверхности к неоднородностям с поверхностью, плотность которой меняется по степенному закону – диффузной поверхностью [21].

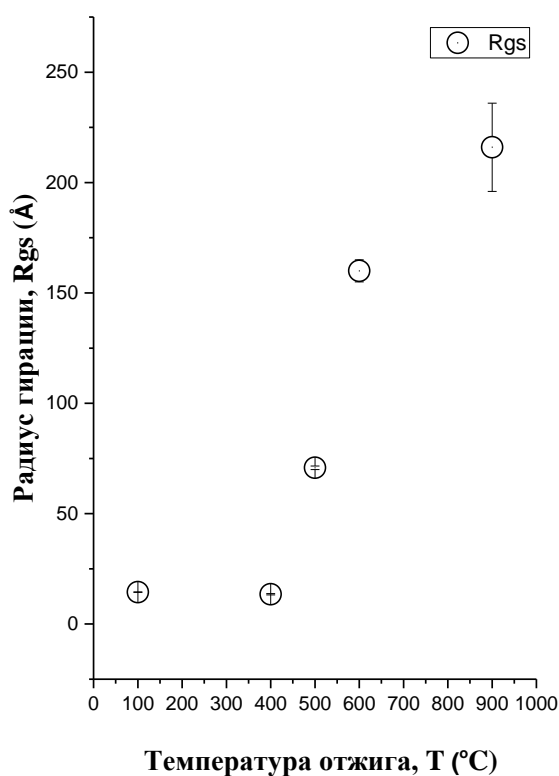


Рис.3 Зависимость радиуса гирации частиц первого структурного уровня от температуры отжига.

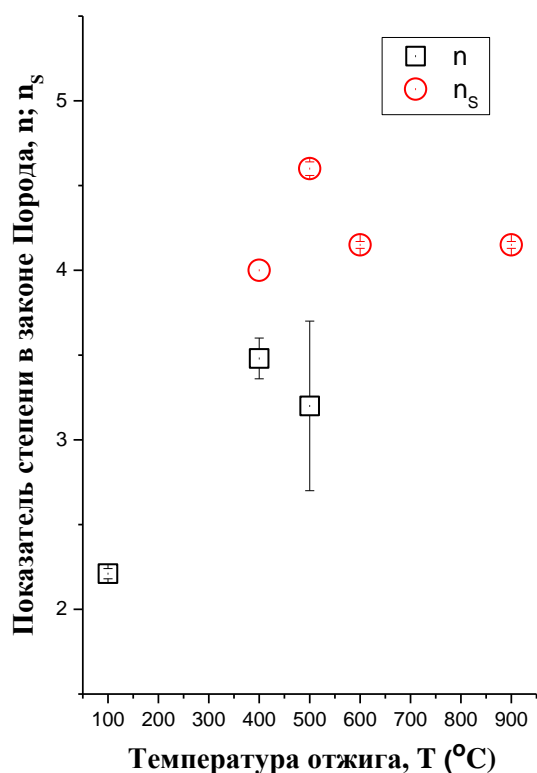


Рис.4 Зависимость показателя степени в законе Порода n (квадраты), который связан с фрактальной размерностью D второго структурного уровня, от температуры отжига. Зависимость показателя степени n_s первого структурного уровня – ядра (кружки), от температуры отжига.

В таблице представлены значения основных параметров аппроксимации.

	n	$R_{gs}, \text{Å}$	n_s
100	2.21 ± 0.03	14.46 ± 0.13	—
400	3.48 ± 0.12	13.5 ± 0.3	4 ± 0
500	3.2 ± 0.5	70.8 ± 0.8	4.6 ± 0.04
600	—	160 ± 5	4.15 ± 0.02
900	—	216 ± 20	4.15 ± 0.02

Таблица 1

Таким образом, в частицах гидратированного оксида циркония в зависимости от температуры отжига происходит структурный переход от объемного фрактала к поверхностному, который, возможно, инициирован кристаллизацией в той области частицы, которая имеет максимальную плотность вещества, однако предположение о связи с кристаллизацией материала необходимо уточнять в дальнейших исследованиях. Наночастицы размером R_g в единицы и десятки нанометров образуют ядро частицы с фрактальной поверхностью. Ядро не однородно по плотности, а обладает диффузной поверхностью.

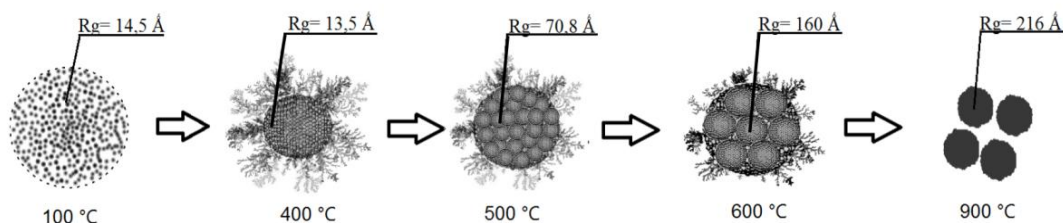


Рис.5 Предлагаемая модель формирования частиц диоксида циркония.

На рисунке 5 приведена предлагаемая модель формирования фрактальной структуры диоксида циркония. В результате, в диапазоне температур $400 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ можно наблюдать два структурных уровня, где первый структурный уровень – это растущее ядро, а вторым структурным уровнем является поверхностный фрактал, сформировавшийся на ядре. При температуре 900°C из-за ограниченного диапазона измеряемых переданных импульсов на картине рассеяния наблюдается только один структурный уровень – ядро.

Заключение

В работе были проанализированы данные по малоугловому рассеянию нейтронов от образцов гидратированного оксида циркония при различных температурах отжига. Было обнаружено, что образцы гидратированного оксида циркония, подвергнутые термической обработке при относительно малых температурах 100°C , состоят из аморфных частиц, характеризующихся структурой объемного фрактала. Поскольку диапазон наблюдения ограничен разрешением установки, на картине рассеяния наблюдаются частицы с верхней границей самоподобия фрактала около 500 \AA и нижней границей самоподобия около 14 \AA . Следует отметить, что в работах [2, 15, 16], абсолютное большинство синтезированных золь-гель методом образцов имело структуру поверхностного фрактала, из чего можно сделать предположение, что структура объемного фрактала является метастабильной для данного соединения. При повышении температуры отжига до 400°C начинается процесс кристаллизации, и частица со структурой объемного фрактала трансформируется в плотное «ядро» с размером порядка 30 \AA и поверхностным фракталом с нижней границей самоподобия - размером ядра и верхней границей более 500 \AA . Однако из-за формирования ядра внутри фрактальной структуры, фрактал становится поверхностным, что и наблюдается в эксперименте. При дальнейшем повышении температуры до 600°C образец продолжает кристаллизоваться, а ядро приобретает диффузную поверхность, и при этом растет до 200 \AA . При температуре отжига в 900°C наблюдается только ядро с диффузной поверхностью и размером 300 \AA .

Исходя из результатов анализа, предложена модель эволюции частиц с фрактальной структурой - формирование плотного ядра внутри частицы со структурой объемного фрактала, при этом частица характеризующаяся структурой объемного фрактала с появлением ядра трансформируется в

частицу – поверхностный фрактал. Для более точного описания данного перехода, а именно его структуры и механизмов, будут проводиться дальнейшие исследования.

Список литературы

- [1] B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature* (1983).
- [2] V. K. Ivanov, G. P. Kopitsa, A. Ye. Baranchikov, M. Sharp, K. Pranzas, and S. V. Grigoriev. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 54, No. 14, 2091–2106 (2009).
- [3] Г.П. Копица, В.К. Иванов, С.В. Григорьев, П.Е. Мескин, О.С. Полежаева, В.М. Гарамус. *Письма в ЖЭТФ* 85, 132 (2007).
- [4] Останевич Ю. М., Сердюк И. Н., *Нейтроннографические исследования структуры биологических макромолекул*, "УФН", (1982).
- [5] A. P. Radlinski, E. Z. Radlinska, M. Agamalian, G. D. Wignall, P. Lindner, O. G. Randl. *J. Phys. Rev. Lett.* Vol. 82, No. 15, 3078 (1999).
- [6] J.E. Martin, A.J. Hurd, *Scattering from fractals*, *J.Appl.Cryst.* 20, 61-78, 1987.
- [7] I. Beurroies, L. Duffours, P. Delord, T. Woignier, J. Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids* 241, 38 (1998).
- [8] H. Xie, J. Wang, P. Qan. *Phys. Lett. A* 218 275 (1996).
- [9] A. Emmerling, W. Lenhard, J. Fricke, G.A.L. van de Vorst. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, 837 (1997).
- [10] W.L. Huang, S.H. Cui, K.M. Liang, Z.F. Yuan, S.R. Gu. *J. Phys. Chem. Solids* 63, 645 (2002).
- [11] W.L. Huang, S.H. Cui, K.M. Liang, S.R. Gu. *J. Phys. Chem. Solids* 62, 1205 (2001).
- [12] W.L. Huang, K.M. Liang, S.R. Gu. *Matter. Lett.* 46, 136 (2000).
- [13] D. Sen, A.K. Parta, S. Mazumder, S. Ramanathan. *J. Alloys Comp.* 340, 236 (2002).
- [14] H.J. Glass, G. de With. *J. Mater. Characterization* 47, 27 (2001).
- [15] V. K. Ivanov, G. P. Kopitsa, A. E. Baranchikov, S. V. Grigor'ev, and V. M. Haramus. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, Vol. 55, No. 2, 155–161 (2010).
- [16] V.K. Ivanov, G.P. Kopitsa, O.S. Ivanova, A.Ye. Baranchikov, K. Pranzas, S.V. Grigoriev. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75, 296–299, (2014).

- [17] И.А. Стенина, Е.Ю. Воропаева, Т.Р. Бруева, А.А. Синельников, Н.А. Дроздова, В.М. Иевлев, А.Б. Ярославцев, Журнал неорганической химии 53, №6, 912-918 (2008)
- [18] W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel, J. Appl. Cryst. 7, 96 (1974).
- [19]. G. Beaucage, Combined Small-Angle Scattering for Characterization of Hierarchically Structured Polymer Systems over Nano-to-Micron Meter: Part II Theory. In: Matyjaszewski K and Möller M (eds.) Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol 2, pp. 399–409 (2012).
- [20] В.К. Иванов, Г.П. Копица, С.В. Григорьев, О.С. Полежаева, В.М. Гарамус. Физика твердого тела 52, вып. 5, 898 (2010).
- [21] Paul W. Schmidt, David Avnir, David Levy, Axel Höhr, Mathias Steine, J. Chem. Phys. 94, 1474 (1991).