

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА  
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця

На правах рукопису

**ПОЛІЩУК ЮЛІЯ ОЛЕГІВНА**

УДК:538.9; 54.01+06+08; 549.3; 549.5;

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРИ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ  $ZrO_2$  ТА  $ZnS$  В  
ПРОЦЕСІ СИНТЕЗУ ТА ВІДПАЛІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
(доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  
\_\_\_\_\_ Поліщук Ю.О.

Науковий керівник: Кладько Василь Петрович, член-кореспондент  
НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор

Київ-2019

## АНОТАЦІЯ

**Поліщук Ю. О. Еволюція структури високодисперсних матеріалів  $ZrO_2$  та  $ZnS$  в процесі синтезу та відпалів. – Рукопис.**

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.*

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2019 р.*

Зростання інтересу до нанорозмірних матеріалів стимулювало дослідження їх структури. Великий обсяг інформації дають, перш за все, методи високороздільної електронної мікроскопії, дифракція електронів та різні спектроскопічні методи. Однак, найбільш важливим методом визначення атомної структури був і залишається метод дифракції Х-променів, в тому числі, при дослідженні нанокристалів. Цей метод дозволяє встановити такі важливі характеристики нанокристалів як розмір кристалічних блоків, ступінь спотворення кристалічної структури (мікродеформації). В деяких випадках можна навіть встановити спосіб з'єднання кристалічних блоків, тобто наноструктуру.

Методики рентгеноструктурного аналізу стосовно нанокристалічних матеріалів активно розвиваються в даний час. Класичні методи рентгеноструктурного аналізу полікристалів, включаючи метод Рітвельда, базуються на уявленнях про тривимірну періодичну атомну структуру кристалічних матеріалів. З точки зору такого підходу, різні порушення періодичності (дефекти) є фактором, що заважає виявленню усередненої атомної структури. Для нанокристалічних матеріалів локальні порушення періодичної структури самі є елементами наноструктури, що невід'ємно наявні в даних об'єктах, або спеціально створені. Викликані такими об'єктами та їх концентрацією дифракційні ефекти являють значний інтерес як джерело інформації про структуру цих “дефектів”.

Для визначення середніх розмірів наночасток, параметрів розподілу за розмірами, величин мікродеформацій широко використовуються рентгенографічні методи дослідження реальної структури полікристалів, засновані на аналізі зміщення, розширення і форми окремих дифракційних піків. Методи повнопрофільного аналі-

зу дозволяють уточнювати атомну структуру наночасток і одночасно отримувати інформацію про їх розміри і форму, якщо наночастки в досліджуваних зразках розорієнтовані довільним чином і не мають специфічних когерентних границь стикування одна з одною (ідеальні нанопорошки). Нарешті, методи моделювання дифракційних картин для когерентних наноструктур дозволяють враховувати і аналізувати ефекти дифузного розсіяння не лише в околі брегівських максимумів, але й в областях фону. Очевидно, що найбільше інформації міститься в усьому профілі рентгенограми і необхідно розвивати методи, що здатні використовувати цю інформацію для визначення структурних характеристик нанокристалів, що вже є актуальним завданням.

Тверді розчини на основі діоксиду цирконію привертають велику увагу своїми унікальними фізичними властивостями. Вони добре витримують високі температури. Різні системи на основі діоксиду цирконію використовуються в якості покриттів, стійких до агресивних середовищ. При нормальних умовах, чистий діоксид цирконію  $ZrO_2$  має моноклінну структуру з параметрами ґратки:  $a = 0,5169 \pm 0,0008$  нм,  $b = 0,5232 \pm 0,0008$  нм,  $c = 0,5341 \pm 0,0008$  нм,  $\beta = 99^\circ 15' 10''$ . В структурі у атома цирконію є сім найближчих сусідів - атомів кисню, розташованих на відстанях від 0,204 до 0,226 нм, а наступні найближчі атоми кисню знаходяться на відстані 0,377 нм, тобто координаційне число дорівнює семи. З підвищенням температури до  $1370^\circ$  К, діоксид цирконію зазнає перетворення, в результаті якого утворюється тетрагональна кристалічна решітка. При подальшому підвищенні температури до  $2570^\circ$  К, діоксид цирконію зазнає ще одного фазового переходу, в результаті якого утворюється решітка кубічної системи типу  $CaF_2$  з постійною решітки  $a = 0,508$  нм.

Сульфід цинку (ZnS) – важливий широкозонний II–VI напівпровідник, який широко застосовується в різних пристроях: оптоелектронних, фотоелектричних та люмінесцентних [1–4]. Крім того, ZnS має високу прозорість в інфрачервоному діапазоні хвиль (8–12 мкм) і, таким чином, є гарним матеріалом для інфрачервоних вікон і куполів ракет для військової сфери. ZnS має кубічну структуру сфалериту при низькій температурі яка змінюється до гексагональної структури вюрциту при  $1020^\circ$ С. Встановлено, що наявність гексагональної вюрцитної фази знижує інфра-

червоне пропускання ZnS через двоприменезаломлення гексагональної структури та розсіювання, обумовлене різницею показника заломлення між гексагональною та кубічною фазами матриці. Загалом, монокристали германію використовуються для інфрачервоних оптичних приладів, але це дуже дорого. Для заміни германієвих монокристалів було досліджено кераміку ZnS для використання в якості інфрачервоних оптичних приладів через її хороші оптичні та механічні властивості.

В даній роботі обговорюються проблеми структурного аналізу цих нанокристалів, включаючи ті специфічні особливості, котрі пов'язані, власне, з встановленням параметрів наноструктури – взаємного просторового розташування кристалічних наночастинок. Адаптація основних рентгенографічних і рентгеноструктурних методик дослідження наносистем з врахуванням їх можливостей і обмежень є також актуальною задачею.

В дисертації викладено результати дослідження порошкоподібних структур  $ZrO_2$  та нанокристалів ZnS:Cu і ZnS:Mg. Розглянуті основні методи аналізу порошкоподібних структур. Розглянуто методи ідентифікації фаз та методи кількісного та якісного аналізу з використанням кристалографічних баз даних і методи розрахунку розмірів області когерентного розсіювання.

В роботі було досліджено вплив температури відпалу, режиму охолодження та легування різними домішками на структурні властивості порошків на основі  $ZrO_2$  та ZnS.

При аналізі порошків на основі  $ZrO_2$  було встановлено, що швидкість охолодження не має впливу на структурні особливості досліджуваних зразків. Встановлено, що при постійній температурі відпалу збільшення вмісту Y стимулює фазовий перехід від моноклінної фази, через тетрагональну до кубічної, а також призводить до зменшення розмірів нанокристалів (ОКР). У зразках на основі  $ZrO_2$  легуваних різною кількістю Cu, зміна температури відпалу стимулює проникнення міді, що відбувається внаслідок руйнування Cu-вмісних поверхневих комплексів; та вихід міді, що призводить до t-c-m перетворень та появі на поверхні зерна CuO. Ці два основні процеси також залежать від вмісту Cu.

Дослідження кристалічної структури порошків ZnS методами РД добре узгоджуються з даними методу ЕПР. При цьому було виявлено, що метод ЕПР більш чутливий до кубічної фази та дозволяє встановити наявність локального спотворення кристалічної решітки.

Для порошків на основі сульфїду цинку досліджувалися вплив співвідношенням Zn/S у шихті, та легування. Було встановлено, що розміри ОКР не залежать від складу шихти а внесок кубічної фази зростає зі збільшенням вмісту сірки в шихті.

Відпал порошків ZnS:Mn при 800°C призводить до додаткового легування зерен з металевого Mn, перерозподїлу домішки в об'ємі зерна, а також до окислення ZnS. В результаті відпалу також відбувається зміна розміру ОКР.

Досліджено вплив відпалу при 800°C на структурні характеристики порошкоподібного ZnS:Cu. Встановлено, що відпал призводить до зміни складу порошку ZnS, що залежить від часу нагрівання та температури відпалу: зменшення вмісту гексагональної фази ZnS та збільшення кубічної фази, поява і збільшення вмісту фази ZnO. Показано, що процес окислення є анізотропним і більш вираженим для гексагональної фази ZnS. Зміна розміру ОКР в обох фазах ZnS визначає анізотропний характер фазового перетворення ZnS.

**Ключові слова:** X-променева дифракція, нанорозмірні кристали, нанопорошки, фазовий аналіз, область когерентного розсіяння.

## ANNOTATION

**Polishchuk Yu. O. Structure evolution of highly-dispersed ZrO<sub>2</sub> and ZnS materials during synthesis and annealing.**

*The Ph.D thesis for a scientific degree of the candidate of science on physics and mathematics (Doctor of Philosophy), field 01.04.07 – solid state physics. V.E. Laskarev Institute of Semicon-ductor Physics NAS of Ukraine, Kiev, 2019.*

The increasing interest in nanoscale materials has stimulated research into their structure. Most of the information is provided by high-resolution electron microscopy,

electron diffraction, and various spectroscopic methods. However, the most important method for determining the atomic structure was and remains the method of X-ray diffraction, including the study of nanocrystals. This method allows to establish such important characteristics of nanocrystals as the size of crystalline blocks, the degree of distortion of the crystalline structure (micro-deformation). In some cases, you can even set a method for joining crystal blocks, that is, nanostructures. Methods of X-ray structural analysis for nanocrystalline materials are actively developing. The classical methods of X-ray structural analysis of polycrystals, including the Rietveld method, are based on the concept of a three-dimensional periodic atomic structure of crystalline materials. In terms of this approach, various periodic disturbances (defects) are a factor that impedes the detection of averaged atomic structure. For nanocrystalline materials, local disturbances of the periodic structure are themselves elements of a nanostructure that are inherently present in these objects or are specially created. The diffraction effects caused by such objects and their concentration are of considerable interest as a source of information about the structure of these "defects". To determine the average size of nanoparticles, size distribution parameters, microdeformation values, radiographic methodological studies of the real structure of polycrystals are widely used, based on the analysis of displacement, expansion, and shape of individual diffraction peaks. Methods of full-profile analysis allow to specify the atomic structure of nanoparticles and simultaneously obtain information on their size and shape, if the nanoparticles in the samples are randomly oriented and do not have specific coherent boundaries of contact with each other (ideal nanopowders). Finally, the methods of modeling diffraction patterns for coherent nanostructures allow us to take into account and analyze the effects of diffuse scattering not only in the vicinity of the Bragg maxima but also in the background regions. Obviously, most of the information is contained in the entire profile of radiographs and it is necessary to develop methods that can use this information to determine the structural characteristics of nanocrystals, which is already a pressing task.

Solid solutions based on zirconium dioxide attract a great deal of attention with their unique physical properties. They withstand high temperatures. Various systems based on

zirconium dioxide are used as coatings resistant to harsh environments. Under normal conditions, pure Zirconium dioxide  $ZrO_2$  has a monoclinic structure with lattice parameters:  $a = 0.5169 \pm 0.0008$  nm,  $b = 0.5232 \pm 0.0008$  nm,  $c = 0.5341 \pm 0.0008$  nm,  $\beta = 99^\circ 15'10''$ . The structure of the zirconium atom has seven nearest neighbors - oxygen atoms, located at distances of 0.204 to 0.226 nm, and the next closest oxygen atoms are at a distance of 0.377 nm, ie, the coordination number is seven. With increasing temperature up to  $1370^\circ K$ , zirconium dioxide undergoes a transformation, which results in the formation of a tetragonal crystal lattice. Further increasing the temperature to  $2570^\circ K$ , zirconium dioxide undergoes another phase transition, resulting in the formation of a lattice of a cubic system type  $CaF_2$  with a constant lattice  $a = 0.508$  nm. Zinc sulfide (ZnS) is an important wide-band II – VI semiconductor that is widely used in various devices: optoelectronic, photoelectric and luminescent [1–4]. In addition, ZnS has high transparency in the infrared wavelength range (8–12  $\mu m$ ) and is thus a good material for infrared windows and dome missiles for the military. ZnS has a cubic sphalerite structure at low temperature that changes to a hexagonal wurtzite structure at  $1020^\circ C$ . It is established that the presence of hexagonal wurtzite phase reduces the infra-red transmittance of ZnS due to the double-refraction of the hexagonal structure and scattering due to the difference of the refractive index between the hexagonal and cubic phases of the matrix. In general, germanium single crystals are used for infrared optical devices, but this is very expensive. For the replacement of germanium single crystals, ZnS ceramics were investigated for use as infrared optical devices due to their good optical and mechanical properties.

The dissertation presents the results of research of powder structures of  $ZrO_2$  and ZnS:Cu and ZnS:Mg nanocrystals. The basic methods of analysis of powder-like structures are considered. The methods of identification of phases and methods of quantitative and qualitative analysis with use of crystallographic databases and methods of calculation of dimensions of coherent scattering area are considered.

In this work, the influence of annealing temperature, cooling and doping regime on different impurities on the structural properties of powders based on  $ZrO_2$  and ZnS was investigated.

When analyzing powders based on  $\text{ZrO}_2$ , it was found that the cooling rate does not affect the structural features of the tested specimens. It has been established that at constant annealing temperature, the increase in Y content stimulates the phase transition from the monoclinic phase, through tetragonal to cubic, and also reduces the size of nanocrystals. In samples based on  $\text{ZrO}_2$  doped with different amounts of Cu, the change in the annealing temperature stimulates copper penetration, which occurs as a result of the destruction of Cu-containing surface complexes; and the output of copper, which leads to t-c-m transformations and the appearance on the grain surface of CuO. These two main processes also depend on the content of Cu.

The crystalline structure of ZnS powders by XRD methods was investigated. The obtained results are consistent with the research of these powders by the EPR method, in which it was found that the EPR method is more sensitive to the cubic phase and allows to establish the presence of a local distortion of the crystal lattice

The zinc sulfide based powders investigated the effect of Zn / S in the charge, and doping. It was found that the size of the grain does not depend on the composition of the charge and the contribution of the cubic phase increases with the increase in the content of sulfur in the charge.

The influence of annealing at  $800^\circ\text{C}$  on the structural characteristics of the powdered ZnS: Cu has been investigated. It has been established that annealing results in a change in the composition of ZnS powder, which depends on the heating time and annealing temperature: a decrease in the content of the hexagonal phase of ZnS and an increase in the cubic phase, the appearance and increase of the content of the ZnO phase. It is shown that the oxidation process is anisotropic and more pronounced for the hexagonal phase of ZnS. The change of the coherent domain size in both phases of ZnS determines the anisotropic nature of the phase transformation of ZnS.

Key words: X-ray diffraction, nanosized crystals, nanopowders, phase analysis, cogeneration scattering region.



**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

- [\*1.] N. Korsunska, A. Zhuk, V. Papusha, O. Kolomys, Y. Polishchuk, Y. Bacherikov, V. Strelchuk, V. Kladko, T. Konstantinova, T. Kryshchak, L. Khomenkova, "Structural and Optical Characterization of ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanopowders", in *Materials Characterization*, R. Campos, A. Cuevas and R. Munoz, Ed. Springer, 2015
- [\*2.] N. Korsunska, Y. Polishchuk, M. Baran, V. Nosenko, I. Vorona, S. Lavoryk, S. Ponomaryov, O. Marie, X. Portier, L. Khomenkova, "Peculiarities of Thermally Activated Migration of Subvalent Impurities in Cu-Doped Y-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Nanopowders Produced From Zr Oxochlorides", *Frontiers in Materials*, vol. 5, 2018.
- [\*3.] N. Korsunska, Y. Polishchuk, V. Kladko, X. Portier, L. Khomenkova, "Thermo-stimulated evolution of crystalline structure and dopant distribution in Cu-doped Y-stabilized ZrO<sub>2</sub> nanopowders", *Materials Research Express*, vol. 4, no. 3, p. 035024, 2017.
- [\*4.] Yu. Bacherikov, N. Baran, I. Vorona, A. Gilchuk, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, S. Lavorik, V. Kladko, S. Kozitskii, E. Venger, N. Korsunska, "Structural and optical properties of ZnS:Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 12, pp. 8569-8578, 2017.
- [\*5.] N. Korsunska M. Baran, I. Vorona, V. Nosenko, S. Lavoryk, Yu. Polishchuk, V. Kladko, X. Portier, L. Khomenkova, "Effect of Cooling Rate on Dopant Spatial Localization and Phase Transformation in Cu-Doped Y-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Nanopowders", *Physica Status Solidi (C)*, vol. 14, no. 12, 2017.
- [\*6.] V. Nosenko I. Vorona, V. Grachev, S. Ishchenko, M. Baran, Yu. Becherikov, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, V. Kladko, A. Selishchev, "The Crystal Structure of Micro- and Nanopowders of ZnS Studied by EPR of Mn<sup>2+</sup> and XRD", *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, 2016.
- [\*7.] N. Korsunska T. Stara, L. Khomenkova, Y. Polishchuk, V. Kladko, K. Michailovska, M. Kharchenko, O. Gorban , "Effect of Cu- and Y-Codoping on Structural and Luminescent Properties of Zirconia Based Nanopowders", *ECS Transactions*, vol. 66, no. 1, pp. 313-319, 2015.

- [\*8.] N. Korsunskaya M. Baran, Yu. Polishchuk, O. Kolomys, T. Stara, M. Kharchenko, O. Gorban, V. Strelchuk, Ye. Venger, V. Kladko, L. Khomenkova, "Structural and Luminescent Properties of (Y,Cu)-Codoped Zirconia Nanopowders", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 4, no. 9, pp. 103-110, 2015.
- [\*9.] Y. Bacherikov A. Kuchuk, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, V. Kladko, T. Kryshtab, N. Korsunskaya, "Correlation between luminescent characteristics and phase composition of ZnS:Cu powder prepared by self-propagating high temperature synthesis", *Journal of Luminescence*, vol. 145, pp. 970-975, 2014.
- [\*10.] N. Korsunskaya M. Baran, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, T. Stara, V. Kladko, Yu. Bacherikov, Ye. Venger, T. Konstantinova, L. Khomenkova, "Role of paramagnetic defects in light emission processes in Y-doped ZrO<sub>2</sub>nanopowders", *Materials Research Express*, vol. 1, no. 4, p. 045011, 2014.
- [\*11.] N. Korsunskaya Yu. Bacherikov, T. Stara, V. Kladko, N. Baran, Yu. Polishchuk, A. Kuchuk, A. Zhuk, E. Venger, "Features of ZnS-powder doping with a Mn impurity during synthesis and subsequent annealing", *Semiconductors*, vol. 47, no. 5, pp. 713-720, 2013.
- [\*12.] Yu. Polishchuk, N. Korsunskaya, I. Vorona, S. Lavoryk, S. Ponomaryov, O. Marie, X. Portier, L. Khomenkova, L. Melnichuk, O. Melnichuk. "Impact of subvalent impurities on optical and structural properties of zirconia-based nanomaterials" in *International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" abstract book*, 2018, P. 222
- [\*13.] Yu. Polishchuk, N. Korsunskaya, O. Kolomys, T. Stara, M. Kharchenko, O. Gorban, V. Strelchuk, V. Kladko, L. Khomenkova. "Structural Properties of (Y, Cu)-Codoped Zirconia Nanopowders" in *XXIII Conference on applied crystallography abstract book*, 2015, P. 41
- [\*14.] Yu. Polishchuk, L. Khomenkova, D. Lehninger, Ye. Havrilyuk, O. Gudimenko, S. Ponomaryov, V. Yukhimchuk, V. Kladko, V. Roder, J. von Borany, J. Heitmann. "Effect of Ge content on the formation of Ge nanoclusters in magnetron sputtered GeZrO<sub>x</sub>-based structures" in *International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" abstract book*, 2016, P. 106

[\*15.] Yu. Polischuk, Yu. Bacherikov, N. Baran, I. Vorona, V. Grachev, A. Zhuk, V. Kladko, S. Ishchenko, A. Selishchev. “Crystal structure of micro- and nanopowders of ZnS: studied by EPR of Mn<sup>+</sup> and XRD” in *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” abstract book*, 2016, P. 182

[\*16.] Yu. Polischuk, N. Korsunska, V. Kladko, Ye. Venger, L. Khomenkova, X. Portier. “Impurity-governed structural modification of ZrO<sub>2</sub>-based composites, doped with Cu and Y” in *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” abstract book*, 2016, P. 195

[\*17.] Yu. Polischuk, N. Korsunska, V. Kladko, Ye. Venger, L. Khomenkova, X. Portier. “Effect of raw materials on structural properties of ZrO<sub>2</sub>-based composites, doped with Cu and Y” in *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” abstract book*, 2017, P. 251

[\*18.] L. Khomenkova, L. Borkovska, O. Kolomys, Yu. Polischuk, X. Portier, J. Weimmerskirsh-Aubatin, A. Ziani, T. Kryshtab. “Structural and Optical properties of ZnO:Tb thin films grown by RF magnetron sputtering” in *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” abstract book*, 2017, P. 144

[\*19.] В. Носенко, І. Ворона, С. Іщенко, Ю. Бачеріков, А. Жук, А. Селіщев, Ю. Поліщук. “Кристалічна структура мікро- і нанопорошків ZnS”, *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників Лашкарівські читання 2017. Збірник тез*, 2017, С. 43.

[\*20.] Ю. Поліщук, Н. Корсунська, О. Коломис, Т. Стара, М. Харченко, В. Стрельчук, О. Горбань, В. Кладько, Л. Хоменкова. “Структурні властивості нанопорошків оксиду цирконію, легovanого Y та Cu”, *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників Лашкарівські читання 2016. Збірник тез*, 2016, С. 96.

[\*21.] T. Kryshtab, N. Korsunska, V. Papusha, O. Kolomys, V. Strelchuk, V. Kladko, A. Zhuk, Yu. Bacherikov, T. Konstantinova, L. Khomenkova, Yu. Polishchuk. “Light-Emitting and Structural Properties of ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanopowders,” presented at XXIII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 2014

[\*22.] T. Kryshtab, N. Korsunska, V. Papusha, O. Kolomys, V. Strelchuk, V. Kladko, A. Zhuk, Yu. Bacherikov, T. Konstantinova, L. Khomenkova. “Structural and

optical characterization of  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3-ZrO_2$  nanopowders,” presented at XXIII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 2014

[\*23.] Yu. Polischuk, N. Korsunskaya, M. Baran, T. Stara, A. Zhuk, V. Kladko, Yu. Bacherikov, Ye. Venger, T. Konstantinova, L. Khomenkova. “Effect Correlation between photoluminescence and EPR signals in the Y doped  $ZrO_2$  nanopowder” in *2nd International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” abstract book*, 2014, P. 26

[\*24.] Ю. Поліщук, В.Кладько, А.Кучук, Н.Корсунська, А.Жук, Ю.Бачеріков. “Рентгеноструктурні дослідження порошкоподібного  $ZnS$ , вирощеного методом само розповсюдженого високотемпературного синтезу і легованого  $Cu$ ”, *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників Лашкарівські читання 2014. Збірник тез*, 2014, С. 148.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	16
Вступ .....	18
Обґрунтування вибору теми дослідження .....	18
Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами .....	20
Мета, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження.....	21
Наукова новизна одержаних результатів .....	22
Практичне значення одержаних результатів. ....	23
Особистий внесок здобувача.....	24
Апробація результатів дисертації.....	24
Структура та обсяг дисертації. ....	25
РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ ТА МЕТОДИКИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	26
1.1. Нанокристал як об'єкт дослідження.....	26
1.1.1. Визначення нанокристалів .....	26
1.1.2. Класифікація нанорозмірних об'єктів.....	26
1.1.3. Відмінність нанокристалів від інших класів об'єктів дослідження.....	27
1.2 Застосування рентгенівської дифракції для дослідження нанорозмірних порошків.....	29
1.2.1. Області застосування РД.....	30
1.2.1.1. РД в матеріалознавстві.....	31
1.2.1.2. Матеріали на основі вуглецю.....	32
1.2.1.3. Матеріали на основі $ZrO_2$ .....	33
1.2.1.4. Композитні матеріали .....	33
1.2.1.5. Дослідження полімерів.....	35
1.2.1.6. Дослідження допованих нанопорошків $ZnS$ .....	36
1.3. Висновки та постановка задачі.....	36
РОЗДІЛ 2. ОСНОВИ ПОРОШКОВОЇ ДИФРАКЦІЇ .....	38
2.1. Основи X-променевої дифракції .....	38
2.2. Основні закони дифракції .....	40

	14
2.3. Експериментальні геометрії дифракції .....	43
2.3.1. $\omega/2\theta$ сканування .....	46
2.4. Кристалографічні бази даних .....	48
2.5. Ідентифікація фаз і якісний аналіз .....	49
2.5.1 Методи пошуку .....	50
2.6. Кількісний аналіз .....	54
2.6.1. Поглинально-дифракційний метод .....	55
2.6.2. Метод стандартних домішок .....	56
2.6.3. Метод внутрішнього стандарту .....	57
2.6.4. Метод корундових чисел .....	57
2.6.5. Метод Рітвельда .....	58
2.6.6. Повнопрофільний аналіз .....	58
2.7. Розміри кристалітів .....	59
2.7.1 Метод Шерера .....	59
2.7.2 Метод Вільямсона-Холла .....	59
2.8. Висновки до розділу 2 .....	60
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОПОРОШКІВ $ZrO_2$ .....	62
3.1. Дослідження нанопорошків $ZrO_2$ , синтезованих з хлорної сировини .....	62
3.1.1. Нелеговані $ZrO_2$ та леговані Y .....	62
3.1.1.1. Синтез зразків .....	62
3.1.1.2. Структурні властивості нелегованого та легованого Y нанопорошку $ZrO_2$ .....	62
3.1.1.3. Структурні властивості нелегованого та легованого Y нанопорошку $ZrO_2$ .....	62
3.1.2. Нанопорошки $ZrO_2$ , леговані Cu та Y .....	65
3.1.2.1. Синтез .....	65
3.1.2.2. Структурні особливості .....	65
3.2. Дослідження нанопорошків $ZrO_2$ , синтезованих з нітратної сировини .....	73
3.2.1. Синтез зразків .....	73
3.2.2. Дослідження структури $ZrO_2$ методом РД .....	74
3.2.3. Механізм фазового перетворення .....	83
3.2.4. Механізм вихідної дифузії Cu .....	84

	15
3.2.5. Аналіз впливу режиму охолодження .....	85
3.3. Висновки до розділу 3 .....	86
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОПОРОШКІВ ZnS.....	88
4.1. ZnS легований Cu, Co, Mn та Eu.....	88
4.1.1. Синтез .....	88
4.1.2. Структурні особливості .....	88
4.2. Вплив початкового співвідношення Zn/S в шихті на структурні особливості .	91
4.2.1. Синтез .....	91
4.2.2. Структурні особливості .....	91
4.3. Вплив часу нагрівання до температури відпалу на структурні особливості ZnS: Mn .....	93
4.3.1. Синтез .....	93
4.3.2. Структурні особливості .....	93
4.4. Вплив часу нагрівання до температури відпалу на структурні особливості порошку ZnS: Cu .....	98
4.4.1. Синтез .....	98
4.4.2. Структурні особливості .....	98
4.5. Висновки до розділу 4 .....	104
ВИСНОВКИ.....	106
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	109
ДОДАТКИ .....	126
СПИСОК РОБІТ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ .....	126

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

0D...3D	- вимірність структури
ATR	- порушене повне внутрішнє відбиття
CNB	- вуглецеві нано-бутони
CNF	- вуглецеві нановолокна
CNT	- вуглецеві нанотрубки
DSC	- диференціально-скануюча калориметрія
EDX	- енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія
FWHM	- ширина піка на половині висоти
HAADF	- висококутова темнопольна кільцева мікроскопія
ICDD	- Міжнародний комітет дифракційних даних
JCPDS	- Об'єднаний комітет стандартів порошкової дифракції
MWCNT	- багатостінні карбонові нанотрубки
PDF	- файл дифракційних даних
RIR	- метод корундових чисел
SRM	- стандартний довідковий матеріал
STEM	- скануюча трансмісіона електронна мікроскопія
AC	- активоване вугілля
ACM	- атомна силова мікроскопія
ДМА	- динамічний механічний аналіз
ЕПР, EPR	- електронний парамагнітний резонанс
ОКР	- область когерентного розсіяння
ПЧД	- позиційно-чутливий детектор
РД, XRD	- рентгенівська дифракція, X-променева дифракція
СВС	- саморозповсюджуваний температурний синтез
SEM	- скануюча електронна мікроскопія
ТЕМ	- трансмісіона електронна мікроскопія
УФ	- ультрафіолетове випромінювання
ФЛ	- фотолюмінесценція



$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  – параметри ґратки: перші три – сталі ґратки (по замовчуванню в нм), решта – кути в цій ґратці (по замовчуванню кут прямий, якщо не вказано іншого)

$d$  - міжплощинна віддаль

$\theta$  - кут падіння

$D$  - розмір ОКР в певному кристалографічному напрямку

$t_h$  - час нагрівання до температури відпалу

## Вступ

### Обґрунтування вибору теми дослідження

Зростання інтересу до нанорозмірних матеріалів стимулювало дослідження їх структури. Великий обсяг інформації дають, перш за все, методи високороздільної електронної мікроскопії, дифракція електронів та різні спектроскопічні методи. Однак, найбільш важливим методом визначення атомної структури був і залишається метод дифракції X-променів, в тому числі, при дослідженні нанокристалів. Цей метод дозволяє встановити такі важливі характеристики нанокристалів як розмір кристалічних блоків, ступінь спотворення кристалічної структури (мікродеформації). В деяких випадках можна навіть встановити спосіб з'єднання кристалічних блоків, тобто наноструктуру.

Методики рентгеноструктурного аналізу стосовно нанокристалічних матеріалів активно розвиваються в даний час. Класичні методи рентгеноструктурного аналізу полікристалів, включаючи метод Рітвельда, базуються на уявленнях про тривимірну періодичну атомну структуру кристалічних матеріалів. З точки зору такого підходу, різні порушення періодичності (дефекти) є фактором, що заважає виявленню усередненої атомної структури. Для нанокристалічних матеріалів локальні порушення періодичної структури самі є елементами наноструктури, що невід'ємно наявні в даних об'єктах, або спеціально створені. Викликані такими об'єктами та їх концентрацією дифракційні ефекти являють значний інтерес як джерело інформації про структуру цих “дефектів”.

Для визначення середніх розмірів наночасток, параметрів розподілу за розмірами, величин мікродеформацій широко використовуються рентгенографічні методи дослідження реальної структури полікристалів, засновані на аналізі зміщення, розширення і форми окремих дифракційних піків. Методи повнопрофільного аналізу дозволяють уточнювати атомну структуру наночасток і одночасно отримувати інформацію про їх розміри і форму, якщо наночастки в досліджуваних зразках розорієнтовані довільним чином і не мають специфічних когерентних границь стикування одна з одною (ідеальні нанопорошки). Нарешті, методи моделювання диф-

ракційних картин для когерентних наноструктур дозволяють враховувати і аналізувати ефекти дифузного розсіювання не лише в околі брегівських максимумів, але й в областях фону. Очевидно, що найбільше інформації міститься в усьому профілі рентгенограми і необхідно розвивати методи, що здатні використовувати цю інформацію для визначення структурних характеристик нанокристалів, що вже є актуальним завданням.

Тверді розчини на основі діоксиду цирконію привертають велику увагу своїми унікальними фізичними властивостями. Вони добре витримують високі температури. Різні системи на основі діоксиду цирконію використовуються в якості покриттів, стійких до агресивних середовищ. При нормальних умовах, чистий діоксид цирконію  $ZrO_2$  має моноклінну структуру з параметрами ґратки:  $a = 0,5169 \pm 0,0008$  нм,  $b = 0,5232 \pm 0,0008$  нм,  $c = 0,5341 \pm 0,0008$  нм,  $\beta = 99^\circ 15' 10''$ . В структурі у атома цирконію є сім найближчих сусідів - атомів кисню, розташованих на відстанях від 0,204 до 0,226 нм, а наступні найближчі атоми кисню знаходяться на відстані 0,377 нм, тобто координаційне число дорівнює семи. З підвищенням температури до 1370 К, діоксид цирконію зазнає перетворення, в результаті якого утворюється тетрагональна кристалічна решітка. При подальшому підвищенні температури до 2570 К, діоксид цирконію зазнає ще одного фазового переходу, в результаті якого утворюється решітка кубічної системи типу  $CaF_2$  з постійною решітки  $a = 0,508$  нм.

Сульфід цинку ( $ZnS$ ) – важливий широкозонний II–VI напівпровідник, який широко застосовується в різних пристроях: оптоелектронних, фотоелектричних та люмінесцентних [152, 146]. Крім того,  $ZnS$  має високу прозорість в інфрачервоному діапазоні хвиль (8–12 мкм) і, таким чином, є гарним матеріалом для інфрачервоних вікон і куполів ракет для військової сфери.  $ZnS$  має кубічну структуру сфалериту при низькій температурі яка змінюється до гексагональної структури вюрцити при  $1020^\circ C$ . Встановлено, що наявність гексагональної вюрцитної фази знижує інфрачервоне пропускання  $ZnS$  через двопроменезаломлення гексагональної структури та розсіювання, обумовлене різницею показника заломлення між гексагональною та кубічною фазами матриці. Загалом, монокристали германію використовуються для інфрачервоних оптичних приладів, але це дуже дорого. Для заміни германієвих

монокристалів було досліджено кераміку ZnS для використання в якості інфрачервоних оптичних приладів через її хороші оптичні та механічні властивості.

В даній роботі обговорюються проблеми структурного аналізу цих нанокристалів, включаючи ті специфічні особливості, котрі пов'язані, власне, з встановленням параметрів наноструктури – взаємного просторового розташування кристалічних наночастинок. Адаптація основних рентгенографічних і рентгеноструктурних методик дослідження наносистем з врахуванням їх можливостей і обмежень є також актуальною задачею.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам наукової діяльності Інституту фізики напів-провідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України і виконана у відповідності до тем:

- Державна цільова науково-технічна програма «Державна цільова науково-технічна програма розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів на 2008-2017 роки» проект «Розроблення і створення високороздільних рентгенівських методів і обладнання для сертифікації нанорозмірних матеріалів» (№ державної реєстрації 0108U003196) – (виконавець);
- Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень «Нанофізика, наноматеріали та нанотехнології» (№ державної реєстрації 0103U006315) – (виконавець);
- Цільова програма ВФА НАН України «Фізичні механізми впливу деформацій і процесів релаксації на формування і характеристики напівпровідникових наноструктур із складною кристалічною ґраткою» (№ державної реєстрації 0111U002512) – (виконавець);
- Цільова програма ВФА НАН України «Високороздільна X-променева діагностика одномірних та планарних наноструктур GaN на підкладках кремнію» (№ державної реєстрації 0113U004863) – (виконавець);

- Цільова програма ВФА НАН України «Іонно-модифікований синтез плівок оксидів перехідних металів (NiOx, VOx, ZnOx) та дослідження їх властивостей» (№ державної реєстрації 0117U006194) – (виконавець);

### **Мета, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження**

*Метою дисертаційної роботи є з'ясування особливостей дифракції X-променів в нанопорошках та нанокристалах; встановлення фізичних механізмів еволюції їх деформаційного та фазового станів в процесах термообробок та адаптація методик X-променевої дифрактометрії для дослідження таких структур.*

### **Для досягнення поставленої мети було визначено такі завдання:**

1. Розробити методику вимірювання параметра ґратки, деформаційного стану та розмірів областей когерентного розсіяння (ОКР), а також їх анізотропії в нанопорошках.
2. Дослідити умови структурних фазових переходів при постійній температурі відпалу в різних нанопорошках  $ZrO_2$ , а також зміни в розмірах нанокристалів.
3. Встановити вплив легування Cu на структурні властивості порошків (Cu, Y)- $ZrO_2$ , отриманих методом спільного осадження з нітратів Zr, Y та/або Cu в залежності від температури відпалу.
4. Дослідити зміни кристалічної структури порошків ZnS при легуванні Cu, Eu, Mn та Co та встановити кореляції з результатами методу ЕПР.
5. Дослідити вплив співвідношенням вихідних компонент Zn/S на фазовий склад ZnS та розмір кристалітів.
6. Встановити зміни у фазовому складі ZnS при збільшенні часу нагрівання до температури відпалу, а також його вплив на анізотропію розмірів ОКР для різних фаз.

**Об'єкт дослідження** – високодисперсні матеріали та нанокристали.

**Предмет дослідження** – закономірності дифракції X-променів в нанопорошках та нанокристалах в процесі росту та термообробок. Особливості впливу струк-

турних та фазових переходів в нанопорошках та нанокристалах на їхні оптичні та електричні властивості.

**Методи дослідження:** методи X-променевої дифрактометрії, скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), атомна силова мікроскопія (АСМ), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), теоретичне моделювання.

### Наукова новизна одержаних результатів

- *вперше встановлено*, що при постійній температурі відпалу збільшення вмісту Y в нанопорошках  $ZrO_2$  стимулює фазовий перехід – моноклінна–тетрагональна–кубічна фази, а також призводить до зменшення розмірів нанокристалів. Значення розмірів ОКР, оцінених за різними рентгенодифракційними піками, свідчить про анізотропний характер росту кристалітів, і є більш вираженим для моноклінної фази.
- *вперше показано*, що при збільшенні температури відпалу  $T_c$  спостерігаються два основні процеси: структурний – фазові перетворення (з тетрагональної в кубічну фазу і з них обох – в моноклінну), деформаційний – зсув положень дифракційних піків. Встановлено, що перехід з тетрагональної фази в кубічну має місце при  $1000^\circ\text{C}$  за рахунок контакту тетрагональної та моноклінної фаз, який виникає в процесі спікання.
- *встановлено*, що при збільшенні часу нагрівання  $ZnS:Cu$  до температури відпалу відбувається перерозподіл структурних фаз (зменшення частки гексагональної та збільшення кубічної), поява і збільшення вмісту фази  $ZnO$ , немонотонна зміна складу  $Cu_xZn_{1-x}$ . Показано, що процес окислення є анізотропним і більш вираженим для гексагональної фази  $ZnS$ . Різна залежність розміру ОКР гексагональної фази  $ZnS$  від часу нагрівання до температури відпалу  $t_h$  для різних рефлексів свідчить про анізотропний характер структурного фазового перетворення  $ZnS$ .
- *Встановлено*, що мікрочастинки  $ZnS:Cu$  та  $ZnS:Eu$  мають кубічну структуру без домішок інших фаз, мікрочастинки  $ZnS:Mn$  мають гексагональну структуру, а мікрочастинчатий порошок  $ZnS:Co$  демонструє наявність гексагональної та кубічної фаз. Отримані результати узгоджуються з дослідженнями цих порошоків

методом ЕПР, при цьому було показано, що метод ЕПР більш чутливий до кубічної фази.

- Показано, що від співвідношення Zn/S залежать вміст кубічної фази, розподіл Mn за глибиною та кількість вбудованого Mn. Встановлено, що внесок кубічної фази зростає при збільшенні вмісту сірки в шихті. Встановлено, що найбільша кількість вбудованого Mn спостерігається у ZnS, вирощеному за стехіометричним співвідношенням Zn/S, а мінімальне значення - у порошку, вирощеному з надлишком Zn.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

- Розроблено та відпрацьовано методику вимірювання параметра ґратки, деформаційного стану та розмірів областей когерентного розсіяння (ОКР), а також їх анізотропії в нанопорошках та нанокристалах.
- Виявлені контрольовані фазові переходи в нанокристалах  $ZrO_2$  при легуванні Y, Cu та варіації умов виготовлення і наступних термообробок дозволяють використовувати їх в різних галузях: в енергетиці – як киснепровідний електроліт в твердооксидних паливних елементах, електроніці – як чутливий елемент газових сенсорів. Отримані дані також можуть бути корисні в хімічній промисловості, де  $ZrO_2$  використовується як каталізатор, при виготовленні радіаційних детекторів; для біологічних маркувань; для виготовлення високотемпературних антикорозійних покриттів з нанопорошкового  $ZrO_2$ .
- Виявлені фазові переходи в нанокристалах ZnS від вмісту Eu, Cu, Mn, Co та умов виготовлення дозволяють контролювати люмінесцентні властивості широкозонного напівпровідника ZnS, який є матеріалом для оптоелектронних приладів з широким інтервалом зміни ширини забороненої зони (3.54 eV – кубічна фаза, 3.91 eV – гексагональна). Отримані результати можуть бути використані при виготовленні нових матеріалів сцинтиляційних детекторів на основі легованих нанокристалів ZnS; у термолюмінесцентній дозиметрії; як матеріал для сонячних елементів; елемент світлодіодних джерел.

### **Особистий внесок здобувача**

Особистий внесок автора дисертації полягає в одержанні експериментальних результатів за допомогою X-променевої дифракто-метрії. Також, автору дисертації належать математичні обрахунки в роботах [\*1–\*12] виконані з використанням комп'ютерного моделювання. Здобувач брав активну участь у постановці завдань, інтерпретації результатів, написанні наукових статей [\*1–\*12] та представленні результатів на конференціях [\*13–\*24]. Тексти статей написані у співавторстві з іншими авторами.

### **Апробація результатів дисертації.**

Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на українських та міжнародних конференціях:

Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «ЛІШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ – 2014». Київ, Україна. – 2-4 квітня, 2014.

2nd International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”. Lviv, Ukraine. - 27 -30August, 2014.

XXIII Conference on applied crystallography. Krynica-Zdroj, Poland. - 20 -24 September, 2015.

XXIII International Materials Research Congress. Cancun, Mexico.- 17 – 21 August, 2014

Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «ЛІШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ – 2016». Київ, Україна. – 6-8 квітня, 2016.

International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”. - Lviv, Ukraine. - 24 -27 August, 2016

International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”. Chernivtsi, Ukraine. - 23 -26 August, 2017

International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”. Kyiv, Ukraine. - 27 -30 August, 2018



### **Структура та обсяг дисертації.**

Дисертаційна робота складається із вступу, літературного огляду з теми дослідження (розділ 1) та трьох оригінальних розділів, які присвячені основним результатам роботи та методикам дослідження і розрахунків, висновків та списку цитованої літератури з 160 найменувань.

Дисертація викладена на 129 сторінках тексту, і містить 32 рисунки та 6 таблиць.

## **РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ ТА МЕТОДИКИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ**

### **1.1. Нанокристал як об'єкт дослідження**

#### **1.1.1. Визначення нанокристалів**

Близько 30 років назад в літературі вперше з'явився термін “нанокристали” для позначення цілком конкретних об'єктів – матеріалів, які складаються з атомів одного сорту, але містять два структурно різних компоненти [1]: впорядковані кристаліти нанометрових розмірів і міжкристалітні границі шириною в 2 – 3 моношари [2].

Поява поняття “нанокристал” була наслідком усвідомлення того факту, що в області нанометрових розмірів речовина знаходиться в особливому стані, принципово відмінному від об'ємної кристалічної фази.

Розгорнуте визначення нанокристалічного матеріалу представлено в [3]: “Нанокристалічні матеріали являють собою особливий стан конденсованої речовини – макроскопічні ансамблі надмалих частинок з розмірами до декількох нанометрів. Властивості цих матеріалів обумовлені як особливостями окремих зерен (кристалітів), так і їх колективною поведінкою, яка залежить від характеру взаємодії між наночастинками”.

Таким чином, мова йде не про розмірні ефекти, а про ефекти, обумовлені колективною поведінкою наночастинок та наноструктурою. Остання має бути характеризуватися параметрами кристалічної структури наночастинок, параметрами форми частинок, розподіл частинок за розмірами, взаємну просторову орієнтацію, структуру міжкристалітних границь і т.д.

#### **1.1.2. Класифікація нанорозмірних об'єктів**

Зараз до нанокристалічних матеріалів прийнято відносити системи з розмірами наночастинок, які не перевищують хоча б в одному напрямку 100 нм [4-5]. У статті Зігеля [6] розглянуто чотири типи наноматеріалів, що відрізняються

розмірністю. Класифікація за Зігелем є найбільш загальною з тих, що описані в літературі:

- 0D наноструктури являють собою системи ізольованих одна від одної наночастинок.
- Для 1D характерна наявність контактів між наноблоками в одному виділеному напрямку. При цьому розмір блоків в двох інших вимірах не має значення – це можуть бути «нескінченні» шари нанометрової товщини (багатошарові монокристалічні наноплівки), або частинки скінченних, в тому числі, нанометрових розмірів (які, однак, не контактують одна з одною в цих напрямках).
- 2D наноструктури, навпаки, характеризуються наявністю контактів наночастинок в двох вимірах (наприклад, одношарові плівки, побудовані з розорієнтованих наноблоків).
- Нарешті, 3D – це тривимірні наноструктури, в яких наночастинки стикуються одна з одною в усіх трьох вимірах.

Ця класифікація є корисною для того, щоб ясніше уявити собі задачі структурного аналізу нанокристалічних матеріалів – встановлення наноструктури це не лише встановлення атомної структури окремих наночастинок (наноблоків), але й встановлення характеру їх стикування, взаємних орієнтаційних співвідношень, типу і структури міжблокових границь.

### **1.1.3. Відмінність нанокристалів від інших класів об'єктів дослідження**

Для розуміння появи терміну «нанокристал» спробуємо ввести деяку класифікацію структурно різних об'єктів, використовуючи в якості критеріїв їхні характеристики ближнього і далекого порядку. Ближній порядок – закономірне розташування сусідніх часток речовини (атомів, іонів чи молекул) на відстанях, співрозмірних з розмірами самих частинок. Дальній порядок – закономірне розташування часток речовини в просторі на необмежено великих віддалях.

Виділимо наступні класи об'єктів, перерахувавши їх в довільному порядку:

1. Аморфні речовини.

2. Кристали.
3. Квазікристали.
4. Модульовані кристали.
5. Паракристали.
6. Низьковимірні системи
7. Нанокристали.

Аморфні речовини характеризуються наявністю лише ближнього порядку. Структурними характеристиками аморфних речовин є міжатомні відстані. Як правило, це кілька найкоротших міжатомних відстаней (в молекулах або відносно жостких атомних групуваннях).

Кристали мають дальній порядок, що поширюється на як завгодно великі відстані (наближення нескінченного континууму) і обумовлений наявністю трансляційної симетрії (кристалічної решітки). Саме наявність трансляційної симетрії є принципово важливою ознакою кристала.

Очевидно, що нанокристали не можуть бути віднесені до жодного з цих перерахованих класів в рамках даної класифікації. Для них характерна наявність кристалічної структури, тобто далекого порядку, як для кристалів. Однак в силу малих розмірів їх не можна, на відміну від кристалів, розглядати в наближенні нескінченного континууму. Нанокристали - об'єкти, у яких дальній порядок порушується стрибкоподібно, втрачається на межах кристалітів або кристалічного блоку.

Це важлива відмінність нанокристалів від інших об'єктів структурного аналізу, призводить до специфічних особливостей їх дифракційних картин. Крім того, в загальному випадку істотною характеристикою нанокристалів є також структура міжблочних границь (для ізольованих нанорозмірних частинок - структура поверхні), яка в більшій чи меншій мірі відрізняється від структури кристалічних блоків і характеризується наявністю власного ближнього порядку.

## **1.2 Застосування рентгенівської дифракції для дослідження нанорозмірних порошків.**

Рентгенівська дифракція (РД), або дифракція Х-променів, є популярним аналітичним методом, що використовується для аналізу молекулярних та кристалічних структур [7], якісної ідентифікації різних сполук та сумішей [8], кількісного аналізу [9, 10], визначення ступеня кристалічності [11], ізоморфних заміщень [12], дефектів упаковки [13], вивчення поліморфізму [8] та фазових переходів [14], визначення розмірів частинок [15], тощо.

При відбитті рентгенівського випромінювання від будь-якого кристалу формуються дифрактограми, що відображають фізико-хімічні характеристики кристалічних структур. У порошкових зразків, дифраговане випромінювання відображає його структурні фізико-хімічні властивості.

Знання на атомному рівні геометричної структури матеріалу є передумовою розуміння і прогнозування властивостей матеріалів. Геометрична структура матеріалу складається не тільки з часу і простору усередненої періодичної конформації атомів в ідеалізованій кристалічній ґратці, а й з мікроструктури, викликаною недосконалістю, дислокаціями, та іншими видами розупорядкування, які часто відповідають за незвичні властивості досліджуваного матеріалу.

Найбільш часто для визначення структури кристалу використовується аналіз монокристалу. Однак, якщо немає монокристалу відповідного розміру і якості, порошкова дифракція є найближчою альтернативою. Порошкова дифрактометрія нині є одним з найважливіших інструментів для характеристики матеріалів. Важливість порошкової дифрактометрії зростає, а області її застосування постійно розширюються, розробляються нові прилади, методи аналізу даних і моделювання стають більш потужними і точними

Таким чином, методика РД може використовуватись для аналізу структурних особливостей широкого спектру матеріалів, таких як неорганічні каталізатори, надпровідники, біомолекули, скло, полімери, тощо [16]. Аналіз цих матеріалів багато в чому залежить від дифрактограм. Кожен матеріал має свою унікальну дифрактограму, що допомагає визначати і ідентифікувати матеріал шляхом

порівняння отриманої дифрактограми з еталонними з бази даних JCPDS (Об'єднаний комітет стандартів порошкової дифракції). Також метод РД дозволяє швидко визначити, чи є досліджувані зразки матеріалів чистими або містять домішки. Таким чином, РД вже давно використовується для визначення та ідентифікації як об'ємних так і наноматеріалів, зразків судово-медичних експертиз, у промисловості та для аналізу геохімічних зразків [17-28].

На сьогоднішній день більшість статей, що знаходяться при пошуку за ключовими словами «рентгенівська дифракція в порошкоподібних матеріалах», мова йде про використання РД як інструменту в межах вирішення якоїсь певної проблеми але не глобально [29-37]. Тому розглянемо ряд областей застосування РД, як інструменту.

### 1.2.1. Области застосування РД

З розвитком нанотехнологій з'являються нові вуглецеві матеріали для застосування в різних областях, таких як наноробототехніка, електрохімічний катализ, створення мікросхем та чіпів, екологічні адсорбенти, датчики та оптоелектронні прилади.

Таблиця 1.1

Области застосування x-променевої дифракції

Области застосування рентгенівської дифракції			
Геологія	Матеріалознавство	Полімери	Нанокompозити
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ідентифікація мінералів</li> <li>• Дослідження мінералів</li> <li>• Ступінь кристалічності</li> <li>• Розмір частинок</li> <li>• Розподіл за розмірами</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Механічні властивості</li> <li>• Залишкові напруги</li> <li>• Фазові переходи</li> <li>• Розміри частинок</li> <li>• Інструментальні похибки</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Міцність</li> <li>• Кристалічність</li> <li>• Орієнтація</li> <li>• Термічна стабільність</li> <li>• Помутніння</li> <li>• Поліморфізм</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Локалізація домішок</li> <li>• Форма та розмір частинок</li> <li>• Фазовий склад</li> <li>• Морфологія</li> <li>• Структура</li> </ul>
Оточуюче середовище	Фармацевтика	Криміналістика	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Морфологія</li> <li>• Аналіз складу</li> <li>• Відкладення забруднюючих р-н</li> <li>• Поверхня адсорбентів</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Поліморфізм медикаментів</li> <li>• Виявлення підробок</li> <li>• Аналіз фізико-хімічних в-тей</li> <li>• Аналіз активно діючих речовин та наповнювачів</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Розпізнання розчинників та домішок</li> <li>• Хімічний склад</li> <li>• Фазовий склад</li> <li>• Ідентифікація пошкоджених зразків</li> </ul>	

Незважаючи на широке використання трансмісійних електронних мікроскопів (ТЕМ), скануючих електронних мікроскопів (СЕМ) та електронної дифракції, що використовуються для дослідження нових матеріалів, ці методи можуть відображати тільки локальні особливості.

Таким чином, область застосування РД - повна характеристика об'ємних вуглецевих матеріалів. Крім того, РД використовується в якості аналітичного інструменту в геології, фармацевтиці, матеріалознавстві, аналізі полімерів, екологічних та судово-медичних дослідженнях (таб. 1.1). Окрім того, метод РД дозволяє проводити ідентифікацію матеріалів та визначати такі параметри, як ступінь кристалічності, залишкову напругу та текстурні характеристики з мінімальним впливом на матеріал. Метод РД вже давно використовується на митницях для виявлення та ідентифікації наркотиків, заборонених речовин і монет. Короткий огляд використання РД наведено в таб. 1.1, і розглянуто більш детально в тексті нижче.

#### **1.2.1.1. РД в матеріалознавстві**

Аналіз матеріалів є непростю справою. РД широко застосовується в матеріалознавстві для аналізу твердих кристалічних матеріалів і нових металів, кількість яких зростає з кожним днем. Це потужний і чутливий метод для ідентифікації невідомих матеріалів [38].

Ріверо і Рууд (2008) провели фазовий аналіз різних видів сталі [39]. Вони проаналізували вміст аустенітної та мартенситної фази за допомогою РД на сферичних, а не плоских поверхнях для отримання більш високої точності вимірювань. За допомогою РД і подальшого аналізу отриманих даних можна розрахувати зміну напружень в металевих частинках (т. зв. залишкові напруження) і ці напруження безпосередньо пов'язані з фазовим переходам металів. Запропонована методика [40] дозволяє точно визначити залишкові напруги шляхом фіксації неоднорідності матеріалу (через неоднорідність фаз металу), інструментальні похибки (через незбалансованість дифрактометра) [39, 41]. Також РД дозволяє визначити середній розмір частинок різних металів, таких як оксид нікелю на

алюмінії, діоксид кремнію, арсеніду телуру, гольмію кобальту та інших. Кліманек (1988) всебічно розглянув та проаналізував розмір часток, деформацію решітки, дисторсію і дефекти упаковки за допомогою рентгенограм порошкової дифракції [42].

### **1.2.1.2. Матеріали на основі вуглецю**

Характеристика вуглецевих матеріалів залишається одним з основних питань в науковому співтоваристві вже багато років. Різні матеріали, створені на основі вуглецю мають різну морфологію і різні властивості. Унікальні властивості матеріалів на основі вуглецю, особливо графена, вуглецевих нанотрубок (CNT), вуглецевих нано-бутонів (CNB), вуглецевих нановолокон (CNF), алмазу, активованого вугілля (AC), що використовуються в різних областях, таких як відновлення навколишнього середовища, оптоелектроніка, спінтроніка, каталіз, точкова доставка лікарських засобів, оптика і так далі. Аналіз цих матеріалів різними методами є важливим через їх широке застосування. РД є досить поширеним методом для аналізу твердих матеріалів на основі вуглецю і популярним методом аналізу наночастинок. В цілому порошкова РД використовується для визначення ступеня кристалічності, ідентифікації фази, наявності надгратки, виявлення домішок, визначення характеристик матеріалів та пошуку областей застосування нових матеріалів.

Неруйнівний метод дифракції рентгенівських променів, застосований разом з функціями Дебая та функціями розподілу атомних пар дозволяє аналізувати ці матеріали і контролювати їх властивості в процесі синтезу. РД фактично є «всевидячим оком», що дозволяє отримувати атомні характеристики вуглецевих матеріалів, що робить цей метод популярним та широко застосовним інструментом дослідження, що прекрасно доповнює інші існуючі методи дослідження, такі, як СЕМ, ТЕМ, Раманівська спектроскопія, і т. д. Рентгенограми графена близькі до рентгенограм CNT [43]. Є досить обмежена кількість статей з описанням характеристик CNB і CNF, але вони можуть мати деякі аналогічні піки CNT і графена. Так, CNB має схожу структурну морфологію з CNT, тоді як CNF має будову



подібну до графітових листів. Для порівняння синтетичного алмазу з натуральним; дослідники в даний час використовують метод РД, щоб ідентифікувати фази, дефекти, домішки, текстуру в шарах алмазної плівки [44]. Окрім того, сьогодні є різні джерела синтезу АС [45, 46]. РД грає велику роль і в характеристиках АС і використовується, наприклад, для виявлення неорганічних домішок.

### **1.2.1.3. Матеріали на основі $ZrO_2$**

Матеріали на основі діоксиду цирконію ( $ZrO_2$ ) привертають значну увагу через їхні механічні, електричні, теплові та люмінесцентні властивості, що є причиною застосування  $ZrO_2$  в різних галузях, наприклад, для створення датчика кисню [47], у лазерній техніці, для біологічного маркування [48], створення термолюмінесцентних УФ дозиметрів і т.д. Також, через свої випромінювальні властивості [49, 50] діоксиди цирконію використовуються для створення білих світловипромінювальних пристроїв [51] і для візуалізації випромінювання високої енергії [52].

При дослідженні матеріалів, створених на основі діоксиду цирконію ( $ZrO_2$ ) різними методами, РД в основному використовується для проведення якісного [53-60] та кількісного [54, 56] фазового аналізу, визначення розмірів кристалітів [53, 55, 58] а також впливу легування [53-56] та подальшого відпалу [53-57] на структурні властивості [53, 54].

### **1.2.1.4. Композитні матеріали**

Наноматеріали мають унікальні механічні, оптичні та електронні властивості, які мають різні синергетичні ефекти в матеріалознавчій хімії. РД використовується для визначення фізико-хімічних властивостей наноматеріалів та їх композитів. Наприклад, полімер шаруватого силікатного композиту являє собою композитний матеріал, що привертає увагу дослідників та промисловості через свої властивості [20]. Хоча для аналізу даного матеріалу доступні інші методи аналізу, РД також широко використовується для його дослідження, що обумовлено простотою та доступністю [17, 18]. Одне з використань РД - визначення відстані між структурними шарами силікату за допомогою закону Брегга [19, 61]. Композитна

структура визначається за допомогою положення, форми та інтенсивності дифракційних максимумів від розподілених силікатних шарів [17]. Сінг та ін. (2013), успішно синтезували біосумісний композит оксид міді / хітозан для створення біосенсорів і біоелектронних пристроїв. Композит аналізувався також за допомогою РД [20]. Інша група, Заурах та ін. (2013) створили металево-матричний композит, що складається з міді (20 мас.%) та  $Al_2O_3$ , що також досліджувався за допомогою РД. Було отримано дані щодо фазового складу, морфології і розміру кристалітів подрібнених композитних порошків [62]. Хан та ін. (2013) синтезували на основі наночастинок срібла поліанілін вольфрамфосфату. Цей композитний катіонний обмінник досліджувався методом РД для створення селективної мембрани, чутливої до іонів важких металів, до свинцю [21].

Досить часто композитні матеріали на основі вуглецевих нанотрубок вивчаються різними дослідницькими групами для застосування цих матеріалів в промисловості. Арутюнян та ін. (2013) досліджували композитний матеріал  $SnO_2$  / MWCNT методом РД для розуміння реакції на метанол і етанол [22]. Фан і його колеги (2013) аналізували інтенсивність дифракційних максимумів композитного матеріалу на основі  $CoAl/CNT$ , який використовується в якості добавки для каталітичного термічного розкладання Амонію перхлорату [63]. Група порівнювали свої результати з чистим перхлорат амонію та  $CoAl$ . Пікова температура розкладання перхлорату амонію для  $CoAl / CNT$  була значно менша, що пов'язано з новою гетероструктурою та синергетичними ефектами багатокомпонентних оксидів металів з композитних матеріалів, що було підтверджено РД.

До того ж, інші композитні матеріали, такі як  $Al_3V / Al_2O_3$ , W-Cu, Cu на  $Cu_2O$ ,  $(Fe, Cr)_3Al$ ,  $Li_4Ti_5O_{12}$  / вуглецеві нановолокна, нано-Pd на основі  $Fe_3O_4$  на С, графен- $La_2Ti_2O_7$ , також досліджуються методами РД [20, 64, 23-27]. Таким чином, РД може надавати інформацію про фазовий склад композитного матеріалу, розміри кристалітів, деформації решітки, а також кристалографічну орієнтацію наногібридні матеріалів.

### 1.2.1.5. Дослідження полімерів

Сьогодні багато полімерів використовується в різних приладах, таких як молекулярні сенсори і пристрої для зберігання даних, через цікаві електрохімічні властивості. Інші комерційно важливі природні і синтетичні полімери мають промислове застосування і для їх дослідження часто використовують РД. Цей метод дозволяє визначити такі параметри, як ступінь орієнтації полімеру, кристалічність, напруженості і так далі. Поліці та ін. (1991) розробили новий метод, для визначення часткової кристалічності напів-кристалічних полімерів (поліетилентерефталат) з дифрактограм [28]. Цей метод застосовується в різних галузях промисловості як інструмент контролю якості для вимірювання характеристик полімеру, таких як термостабільність, непрозорість, механічна міцність і т.д. Але, ефективна характеристика полімерного волокна все ще лишається складним завданням для РД через проблеми збору даних про аморфні полімерні молекули. Механічні властивості полімерів залежать від ступеня кристалічності, поздовжнього вигину і стиснення.

Лі та ін. (1995) виміряли ефект кристалічності в термопластичному композитному полімері (феніленсульфід) методом РД, і відзначили, що метод показав більш точний результат, ніж диференціально-скануюча калориметрія (DSC) і динамічний механічний аналіз (ДМА) [65]. Таким чином, РД дозволяє визначити ступінь кристалічності полімеру, хоча це і не 100% кристал, а також ідентифікувати напів-кристалічні полімери. По-друге, якщо полімер складається з багатьох фаз (поліморфізм), то РД дозволяє визначити наявні. По-третє, більшість полімерів мають довгу структуру ланцюга, і саме тому ці полімери можуть мати орієнтацію. РД дозволяє визначити орієнтацію цих полімерів за допомогою функції орієнтації Германса [66]. Мерсі (2004) розглянув дослідження полімерів методом РД на основі загальних структурних параметрів [67]. Зараз у світі синтезується безліч новітніх цінних полімерів, а РД використовується як інструмент для їх аналізу [68-72].

### **1.2.1.6. Дослідження допованих нанопорошків ZnS**

Порошкоподібний ZnS сьогодні також привертає велику увагу як люмінофор [73-79] з високою ефективністю випромінювання в широкій області спектра, їх відносно дешевизну і простоту методів синтезу, можливість отримати отримання малих кристалів ZnS за шкалою від мікрометрів до декількох нанометрів. Такий ZnS демонструє нові властивості, які цікаві з точки зору як фундаментальної, так і прикладної фізики. Зокрема, це синій зсув основної смуги поглинання для ZnS [80, 81], зниження цинкової обманки до вюрцит температури переходу (кубічної до гексагональної) фази [82, 83], а також збільшити ефективності фотолюмінесценції [84] і катодолюмінесценції низької напруги [85]. ZnS можуть бути застосовані в різних областях, таких як виготовлення нових матеріалів для сцинтиляційних детекторів [86 - 98], термолюмінесцентні дозиметрії, сонячних батарей [99], світловипромінюючих джерел [100], як пігменти фосфоресцентних фарб, в електролюмінесцентних пристроях і обладнанні для електронно-променевих трубок [101]. Також порошки на основі ZnS можуть використовуватись для створення пристроїв з білим випромінюванням, наприклад для підсвічення дисплеїв мобільних телефонів та смартфонів. В залежності від легування порошків та методів їх синтезу можна отримувати люмінесценцію в різних областях спектру [74, 77, 97]. Саме з цієї причини властивості легованих ZnS інтенсивно досліджуються останніми роками [77 - 79, 96 -104].

При дослідженні порошкоподібних ZnS, для отримання інформації про структуру кристалічної решітки застосовуються методи РД. Проте, при зменшенні розміру кристала до декількох нанометрів і при наявності суміші кристалічних фаз, результати РД не завжди однозначні. Також методами РД важко виявити локальні спотворення решітки, зокрема, поблизу від домішок.

### **1.3. Висновки та постановка задачі**

Встановлено коло об'єктів що підпадають під визначення нанокристалів. Проведено класифікацію нанорозмірних об'єктів. Визначено особливості нанокристалів у порівнянні з об'єктами інших класів, а саме, що для них характерна

наявність кристалічної структури, тобто далекого порядку, як для кристалів. Однак в силу малих розмірів їх не можна, на відміну від кристалів, розглядати в наближенні нескінченного континууму. Нанокристали - об'єкти, у яких дальній порядок порушується стрибкоподібно, втрачається на межах кристалітів або кристалічного блоку. Крім того, в загальному випадку істотною характеристикою нанокристалів є також структура міжблочних границь (для ізольованих нанорозмірних частинок - структура поверхні), яка в більшій чи меншій мірі відрізняється від структури кристалічних блоків і характеризується наявністю власного ближнього порядку.

Визначено області застосування та проблемні області рентгенівської дифракції для дослідження нанорозмірних порошків, та експериментальні дані що можуть бути отримані за її допомогою. Зокрема, при зменшенні розміру кристала до декількох нанометрів і при наявності суміші кристалічних фаз, результати РД не завжди однозначні. Також методами РД важко виявити локальні спотворення решітки, зокрема, поблизу від домішок.

Визначено недоліки основних методик X-променевої дифракції та напрямок їх подальшої адаптації для дослідження нанопорошків та нанокристалів.

## РОЗДІЛ 2. ОСНОВИ ПОРОШКОВОЇ ДИФРАКЦІЇ

### 2.1. Основи X-променевої дифракції

Порошкова дифрактограма містить величезну кількість інформації на додаток до інформації про кристалічну структуру, яка представлена в таблиці 2.1.

Хоча, метод порошкової дифракції був розроблений ще в 1916 Дебаєм і Шеррером [105], протягом більш ніж 50 років його використання було майже виключно обмежено якісним і напівкількісним аналізом фаз і вимірюванням макроскопічних напружень. Основною причиною цього є принципова проблема порошкової дифракції: випадкове і систематичне перекриття піків, що викликано проекцією тривимірного оберненого простору на одновимірну вісь  $2\theta$ , що призводить до зменшення вмісту інформації порівняно з даними, отриманими при дослідженні монокристалу. Тим не менш, незважаючи на втрату кутової інформації, часто достатньо 1D набору даних для реконструкції 3D структури.

Таблиця 2.1.

Інформаційний вміст порошкової дифрактограми

Інформаційний вміст порошкової дифрактограми					
Фон		Відбиття			
Розсіяння від зразка		Розсіяння від утримувача зразка, повітря і т.д	Положення	Профіль	Інтенсивність
<b>Комптонівське розсіяння</b>	<b>Дифузне розсіяння</b> Локальна структура Аморфна фракція Динаміка ґратки		Параметри ґратки, Просторова група, Макронапруження Якісний фазовий аналіз	Інструментальна функція Уширення від зразка Реальна структура Мікронапруги Розмір доменів	Кристалічна структура Позиції атомів Температурний фактор Розміщення Текстура Кількісний фазовий аналіз

Дійсно, кількісний аналіз дифрактограми, використовуючи сучасні комп'ютери та програмне забезпечення дає багато додаткової інформації про структуру зразка, що проілюстрована в таблиці 2.1. Сучасні прилади та джерела дають дані безпрецедентної якості а сучасні методи аналізу продовжують підвищувати можливість отримати корисну інформацію з цих даних.

Метод структурного аналізу матеріалів за допомогою рентгенівського випромінювання [106, 107] засновано на взаємодії рентгенівських променів з атомами речовини. Наслідком цієї взаємодії є дифракція рентгенівських променів на атомних площинах кристалічної ґратки речовини що досліджується .

*Рентгенівським випромінюванням* називають електромагнітні коливання з довжиною хвилі від 10-2 до 102 Å [108]. Але для вивчення структури зазвичай використовується рентгенівські хвилі з довжиною порядку 1Å.

Показник заломлення рентгенівських хвиль дуже близький до одиниці, а тому їх дуже важко фокусувати за допомогою лінз [109]. Зазвичай в рентгенівській оптиці пучки формуються за допомогою діафрагм. Можливо також використання дзеркал з повним зовнішнім відбиттям а також дифракційних методів фокусування.

Джерелом рентгенівського випромінювання за звичай є рентгенівська трубка. В залежності від матеріалу з якого виготовлено катод трубки варіюються довжини хвиль характеристичного випромінювання цієї трубки. В залежності від електронних переходів, що збуджуються при бомбардуванні анода електронами, в спектрі випромінювання з'являються лінії різних серій ( $K, L, M, N$ ), в кожній з яких є декілька окремих ліній ( $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \beta_1, \beta_2, \dots$ ). Найбільш інтенсивними є лінії  $K\alpha_1$  (перехід  $L_{III} - K_I$ ) та близька до неї  $K\alpha_2$  (перехід  $L_{II} - K_I$ ). Коефіцієнт корисної дії рентгенівської трубки, відносно характеристичного випромінювання, складає близько 0.1%.

Колімаційна система складається з декількох діафрагм. Чим більше діафрагм та чим вони вужче, тим ближче випромінювання до плоскої хвилі, але тим менша інтенсивність пучка.

Взаємодія рентгенівських променів з речовиною відбувається здебільшого в трьох напрямках [106, 107]:

1. Когерентне розсіювання – при цьому фотони рентгенівського випромінювання змінюють свій напрямок без втрати енергії.
2. Некогерентне розсіювання – при цьому фотони відхиляються від початкового напрямку та деяка частина енергії фотона передається електрону віддачі.
3. Поглинання – коли частина енергії фотона витрачається на виривання електрона з атома, інша частина передається цьому електрону; збуджений атом повертається в нормальне становище і випромінює фотон меншої енергії або так званий оже-електрон.

Реєстрація інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання засновано на різного роду лічильниках рентгенівських квантів: іонізаційних, сцинтиляційних, напівпровідникових та інших. Лічильник як правило є майже точковим детектором ефективність 98%), хоча вже є більш сучасні 2D і 3D детектори. Для аналізу складу полікристалічних порошків зазвичай використовується одно-кристальна схема: рентгенівське випромінювання потрапляє з джерела на зразок, а потім, через колімаційну систему, на детектор. За рахунок власної спектральної ширини рентгенівського променя (близько 0.1 градуса) цей метод є дуже не точним. Але, враховуючи те що інтенсивність променя не послаблюється монохроматором, цей метод є дуже швидким.

## 2.2. Основні закони дифракції

Нехай на кристал з кубічною ґраткою падає електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі сумірною з віддаллю між атомами: характерна довжина рентгенівського випромінювання, що використовується на лабораторному обладнанні (так звана  $Cu K\alpha_1$  лінія)  $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ , а параметр ґратки кремнію (Si)  $a = 5.43086 \text{ \AA}$ .

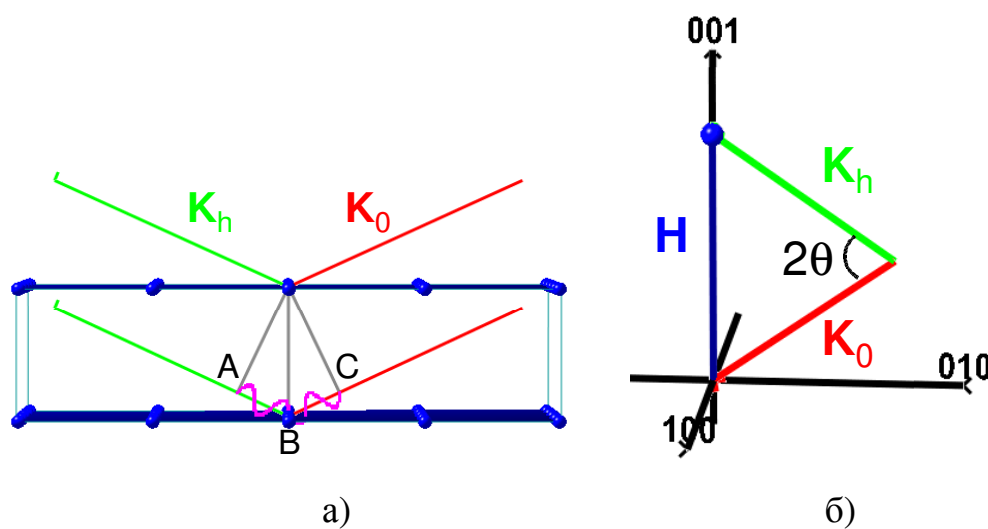
Якщо для деяких кристалічних площин з міжплощинною віддаллю  $d$  та кутом падіння  $\theta$  виконується співвідношення Вульфа-Брегга

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1),$$

де  $n$  – номер дифракційного максимуму, то відбувається дифракція (рис. 2.1,а). Це



досить легко пояснити "на пальцях": в цьому випадку різниця ходу між променями, які дифрагували на різних атомних площинах (ABC на рис. 2.1,а) дорівнює цілому числу хвиль, тому ці хвилі підсилюють одна одну, і саме в напрямку, що вказано на рисунку, відбувається дифракція. Цей напрямок для геометричного розгляду дифракції відповідає закону Снелліуса : кут падіння на атомну площину дорівнює куту дифракції.



**Рис. 2.1** Ілюстрація закону Вульфа-Брегга: а) реальний простір, різниця ходу між променями (шлях ABC) дорівнює  $3\lambda$  і позначена синусоїдою; б) обернений простір, рівнобедрений трикутник з основою  $h$  та сторонами  $K_0$  та  $K_h$ . Падаючі промені  $K_0$  червоні, дифраговані  $K_h$  – зелені [110-112].

Закон пов'язує між собою кут дифракції та відстань між атомними площинами ґратки при певній довжині хвилі електромагнітного випромінювання. Перетворення дифрактограм в міжплощинну відстань дозволяє розпізнавати невідомі зразки. Зазвичай матеріали ідентифікують шляхом порівняння експериментальної дифрактограми з довідковими дифрактограмами, що зберігаються в бібліотеці JCPDS [113-115].

В оберненому просторі падаючу хвилю зазвичай зображають як вектор (так званий хвильовий вектор  $K$ ), напрямок якого збігається з напрямком падаючої у прямому просторі хвилі (точніше з напрямком вектору Умова-Пойнтінга падаючої хвилі), а довжина дорівнює  $K = 1/\lambda$ . Якщо дифракція виникає за рахунок пружної

взаємодії випромінювання з речовиною, то довжина хвилі дифрагованого випромінювання теж дорівнює  $\lambda$  і довжина хвильового вектору також зберігається.

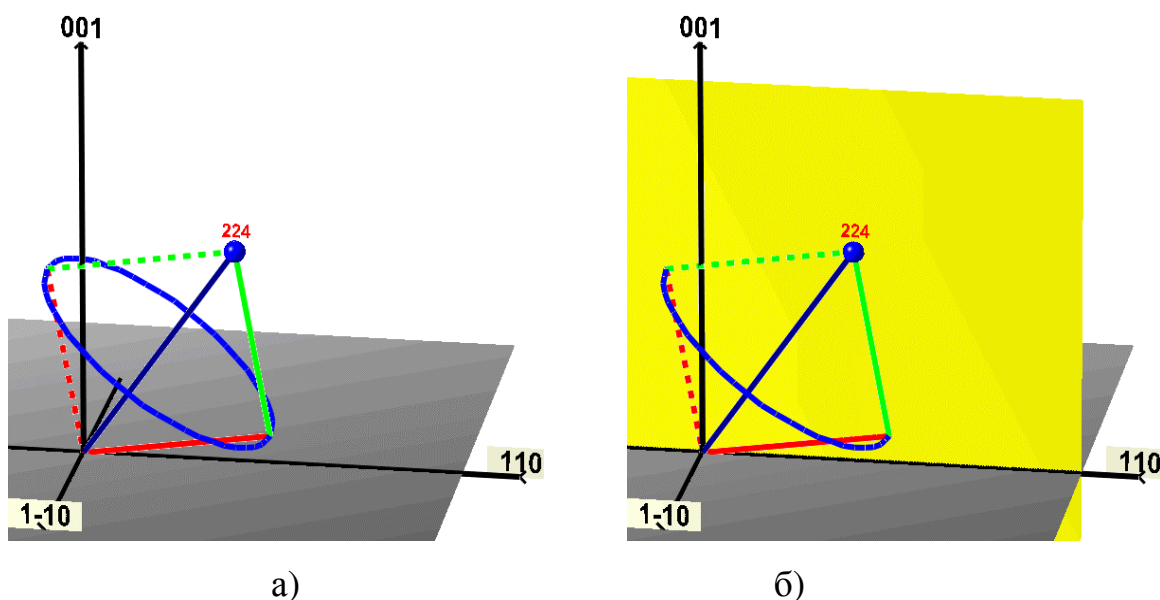
Атомні площини з віддаллю між ними  $d$ , в оберненому просторі можна задати вектором оберненої ґратки  $\mathbf{h}$ , довжина якого дорівнює  $h = 1/d$ , а напрямок збігається з нормаллю до площин, що розглядаються. Іншими словами, вектор оберненої ґратки поєднує початок координат оберненого простору (точку 000) з точкою оберненого простору, що відповідає набору атомних площин, дифракція від яких досліджується.

За законом Снелліуса вектор падаючої хвилі  $\mathbf{K}_0$ , вектор дифрагованої хвилі  $\mathbf{K}_h$ , та вектор  $\mathbf{h}$  при виконанні умови Вульфа-Брегга (2.1) утворюють рівнобедрений трикутник з основою  $h$  і кутами при основі  $90^\circ - \theta$ . Дійсно, якщо покласти  $n = 1$  та поділити ліву і праву частину рівняння (2.1) на  $\lambda d$  і згадати, як введені довжини векторів  $\mathbf{K}$  та  $\mathbf{h}$ , отримаємо:

$$K \sin\theta = h/2, \quad (2.2)$$

що є вірним для рівнобедреного трикутника (рис. 2.1,б).

Таким чином, дифракція відбувається тоді і тільки тоді, коли падаючий і дифрагований промінь та вектор оберненої ґратки, що сполучає початок координат з деяким вузлом оберненої ґратки, утворюють рівнобедренний трикутник. Тобто, для заданої точки оберненого простору геометричне місце можливих початків падаючого хвильового вектора описує коло (рис. 2.2,а). Саме із цих точок у напрямку початку координат оберненого простору необхідно пускати падаючий промінь для отримання дифракції. Вибір конкретної точки відбувається при заданні площини падіння за допомогою обертання кристалу. *Площиною падіння* зазвичай називають площину, в якій лежать падаючий промінь і нормаль до поверхні кристала. Як видно з малюнку (рис. 2.2,б), для заданого азимутального положення зразка, зазвичай існує 2 шляхи променів для досягнення дифракції від точки оберненого простору, що розглядається. Причому, не завжди обидва шляхи можливо реалізувати експериментально.



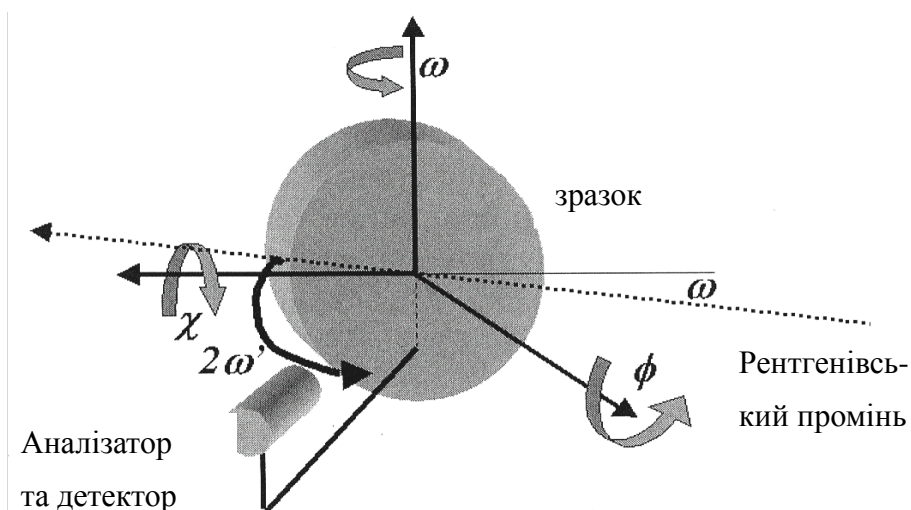
**Рис. 2.2** Можливі початки  $K_0$  (коло) для виконання 3-ну Вульфа-Брегга для рефлексу 224 в оберненому просторі: а) коло; б) перетин кола з площиною падіння.

Описаний вище рівнобедрений трикутник пояснює ще одну дуже важливу річ. Позначимо кут при вершині, протилежній основі цього трикутника  $2\theta$  – це є кут між продовженням падаючого променя і дифрагованим (рис. 2.1). При будь-якому розташуванні вектору оберненої ґратки  $h$  відносно поверхні, кут  $2\theta$  завжди буде одним і тим самим (при даній довжині хвилі). Тобто, значення кута  $2\theta$  є однозначною характеристикою відповідного рефлексу для конкретного матеріалу. На цьому засновано порошковий аналіз кристалів – по кутам  $2\theta$  можна встановити матеріал, що досліджується.

### 2.3. Експериментальні геометрії дифракції

Розглянемо дифрактометр зі звичайним чотиривісним гоніометром (рис. 2.3) і джерелом монохроматичної плоскої хвилі. В якості детектора в двокристалній схемі (перший кристал монохроматор, другий зразок) найчастіше використовується "точковий" детектор (сцинтиляційний або пропорційний) з деякою вхідною апертурою ( $\Delta\theta_D \approx 1 - 2^\circ$ ), перед яким для експериментів з високою роздільною здатністю (трьохкристалний варіант) ставлять аналізатор (третій кристал) з

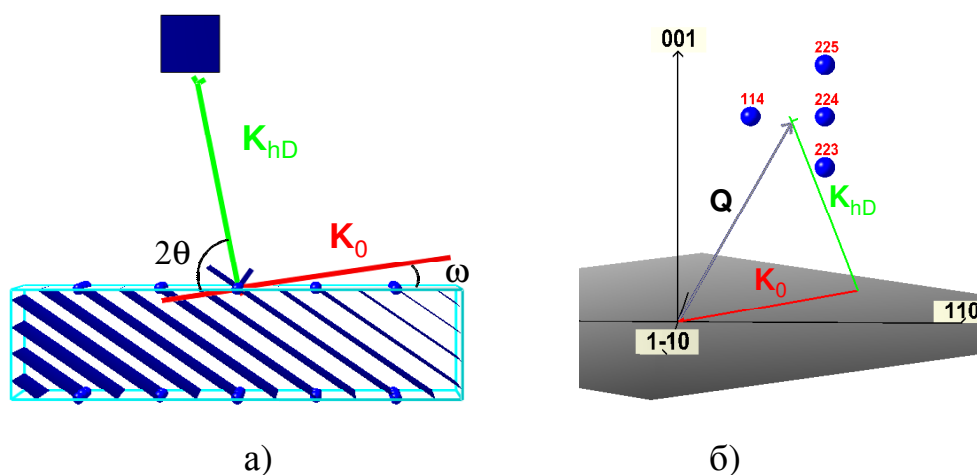
характерною апертурою  $\Delta\theta_A \approx 10''$ . Тут необхідно додати, що іноді, для підвищення точності вимірювань в двокристалній схемі, ставлять перед детектором щілину, тим самим зменшуючи вхідну апертуру. Інший варіант детектора це позиційно чутливий детектор (ПЧД), для якого зазвичай вводять такий параметр, як роздільна здатність (найкращі значення декілька мікрометрів).



**Рис. 2.3** Чотирьохвісний гоніометр. Рисунок з [111].

Розглянемо як пов'язані між собою обертання гоніометра в прямому і оберненому просторі. Як і раніше падаючий промінь будемо описувати вектором  $\mathbf{K}_0$ , а напрямок, в якому встановлено детектор, будемо описувати вектором  $\mathbf{K}_{hD}$  (якщо детектор має ненульову апертуру, цей вектор спрямовано в його центр) рис. 2.4. В оберненому просторі напрямки хвильових векторів зберігаються, тому відкладемо ці вектори наступним чином: кінець вектора  $\mathbf{K}_0$  спрямовується в початок координат (точка 000), а початок вектору  $\mathbf{K}_{hD}$  суміщається з початком вектора  $\mathbf{K}_0$ . Позначимо вектор оберненого простору, який спрямовано із початку координат до кінця вектора  $\mathbf{K}_{hD}$  як  $\mathbf{Q}$ . Тоді виконується умова (рис. 2.4):

$$\mathbf{K}_{hD} = \mathbf{K}_0 + \mathbf{Q}. \quad (2.3)$$



**Рис. 2.4** Падаючий промінь  $K_0$  та промінь, що фіксується детектором  $K_{hD}$  в: а) прямому, б) оберненому просторі. Кут  $\omega$  – між падаючим променем і поверхнею кристала.

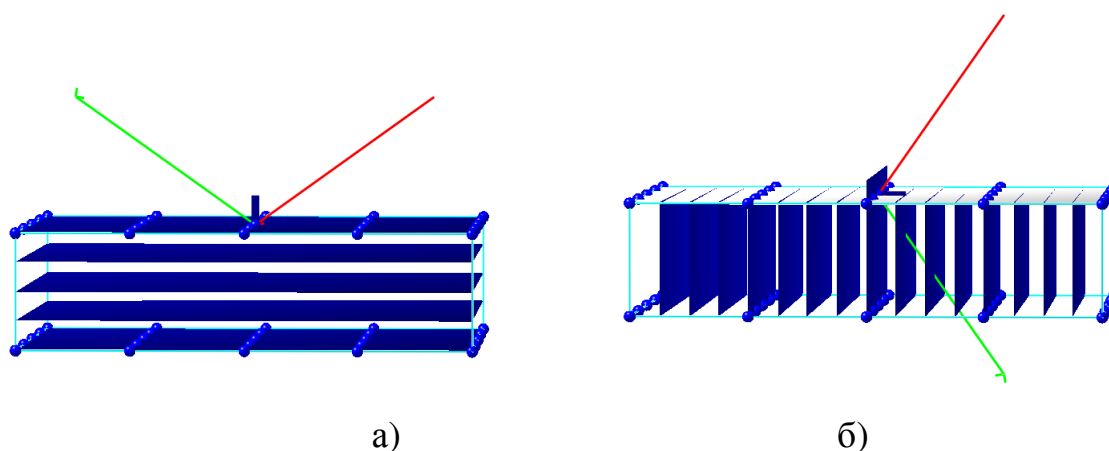
Таким чином, в ідеальних умовах (ідеальний напівнескінчений зразок, повністю монохроматична і плоска хвиля та детектор з нульовою апертурою) напрямок падаючої хвилі і напрямок, в якому фіксується дифрагована хвиля, однозначно задають точку оберненого простору (що задана вектором  $Q$ ), якій відповідає дифрагована в даних геометричних умовах інтенсивність. Звичайно, якщо умови не такі ідеальні, зафіксована інтенсивність буде відповідати не точці в оберненому просторі, а деякому скінченному об'єму.

При виконанні умови Вульфа-Брегга, тобто коли  $Q=h$ , дифрагований промінь буде спрямований точно в детектор:

$$K_{hD} = K_h. \quad (2.4)$$

На практиці розрізняють дві основних геометрії дифракції: по Бреггу і по Лауе (рис. 2.5). В першій геометрії дифрагований промінь розповсюджується з того ж самого боку кристалу, що і падаючий промінь (дифракція на відбиття). В другому випадку дифрагований промінь „проходить” крізь кристал (дифракція на проходження). При дослідженні напівпровідникових приладів зазвичай використовується геометрія Брега тому що напівпровідникова структура вирощена

на підкладинці і тому при експерименті на проходження значна частина інтенсивності поглинається.



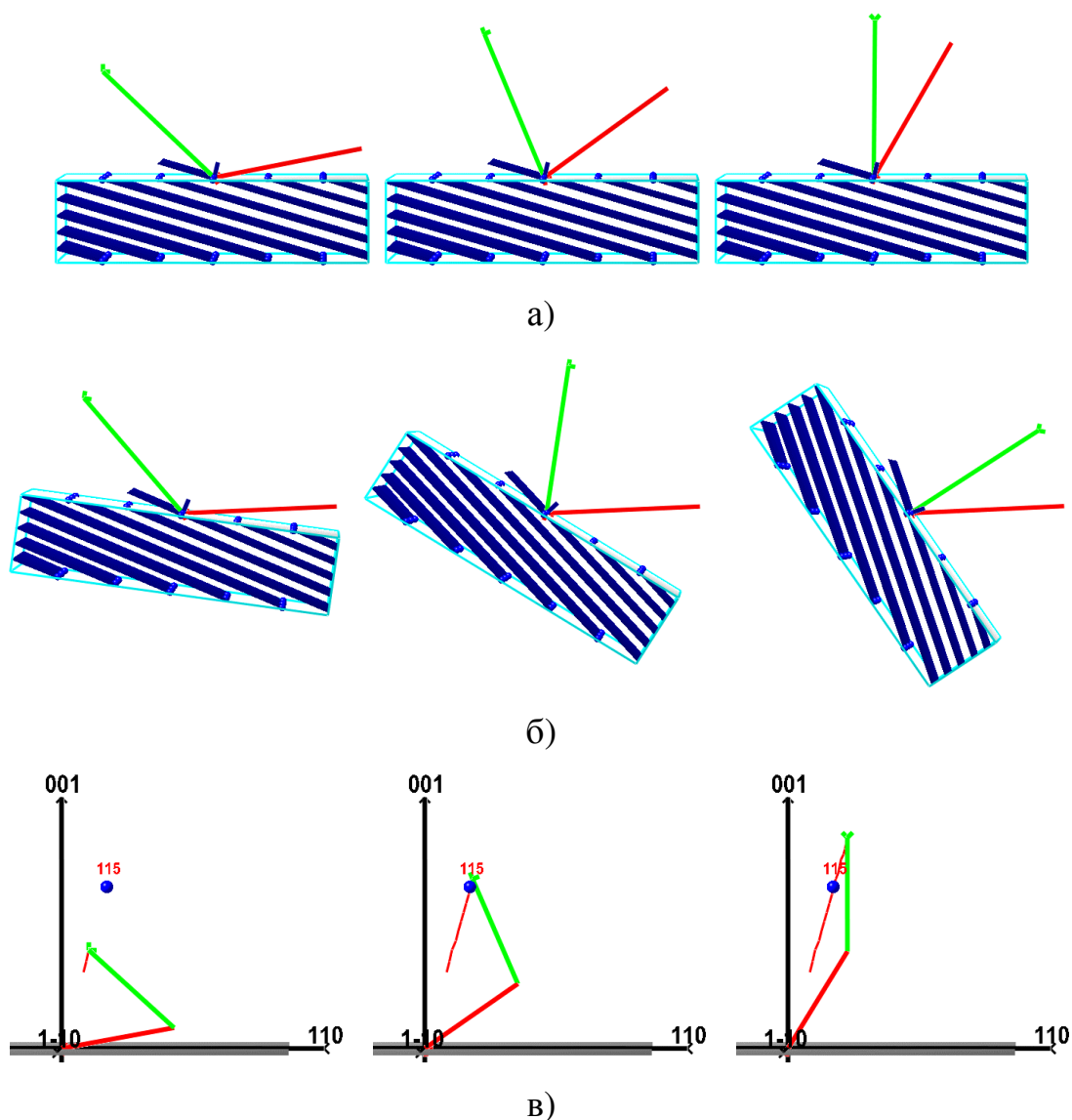
**Рис. 2.5** Геометрія: а) Брега (відбиття); б) Лауе (проходження). Червоний промінь – падаючий, зелений – дифрагований.

Тепер перейдемо до розгляду методу сканування оберненого простору, найбільш характерного для порошкової дифракції. Для цього будемо демонструвати рух падаючого променя і детектору відносно кристала (або рух кристала і детектора при закріпленому джерелі випромінювання) в прямому просторі і показувати, що при цьому описує кінець вектора  $K_{hD}$  в оберненому.

### 2.3.1. $\omega/2\theta$ сканування

Найбільш поширений метод сканування у порошковій дифракції це так зване  $\omega/2\theta$  (рис. 2.6). У цьому випадку гоніометр рухається так, щоб зміна кута, під яким фіксується дифрагований промінь, була рівна зміні кута входу падаючого променя. Найбільш просто можна зобразити це сканування рухаючи детектор в одному напрямку зі сталою швидкістю і в той же час рухаючи джерело в протилежному напрямку з тією самою швидкістю (рис. 2.6 а). Відносно кристалічних площин, на яких відбувається дифракція, це сканування відповідає закону Снелюуса. Назва такого сканування пов'язана з тим, що зміна кута падіння  $\omega$  супроводжується більшою в два рази зміною кута між падаючим променем і напрямком, в якому спостерігається дифракція так званий кут  $2\theta$ , тобто  $2\Delta\omega = \Delta(2\theta)$ . Інакше кажучи,

якщо джерело випромінювання зафіксовано, що характерно для більшості експериментальних установок, і зразок рухається зі сталою кутовою швидкістю, то детектор у два рази швидше (рис. 2.6 б).



**Рис. 2.6**  $\omega/2\theta$  сканування: а) в прямому просторі з зафіксованим зразком; б) в прямому просторі з зафіксованим джерелом; в) в оберненому просторі.

В оберненому просторі таке сканування буде описувати пряму, яка йде через початок координат, точку 000 (рис. 2.6 в). Звичайно, у симетричному випадку (кут падіння відносно поверхні дорівнює куту дифракції знов таки відносно поверхні), ця пряма буде співпадати з нормаллю до поверхні.



## 2.4. Кристалографічні бази даних

Ідентифікація фаз за допомогою порошкової дифракції необхідно порівняння ряду ключових характеристик цифрової моделі з характеристиками відомих речовин / фаз. Це зазвичай досягається пошуком записів у базах даних порошкової дифракції, що співпадають з експериментально виміряними і оцифрованими дифрактограмами. Таким чином, база даних порошкової дифракції або принаймні її підмножина мають бути доступні, як і відповідний алгоритм пошуку співпадіння (search-match).

Найбільш повна і найбільш часто використовувана база – це Powder Diffraction File™ (PDF), який підтримується і періодично оновлюється Міжнародним центром дифракційних даних (ICDD®). PDF є комерційною базою даних. Ця база даних є абсолютно унікальною: вона містить або експериментальні дані, або розраховані,

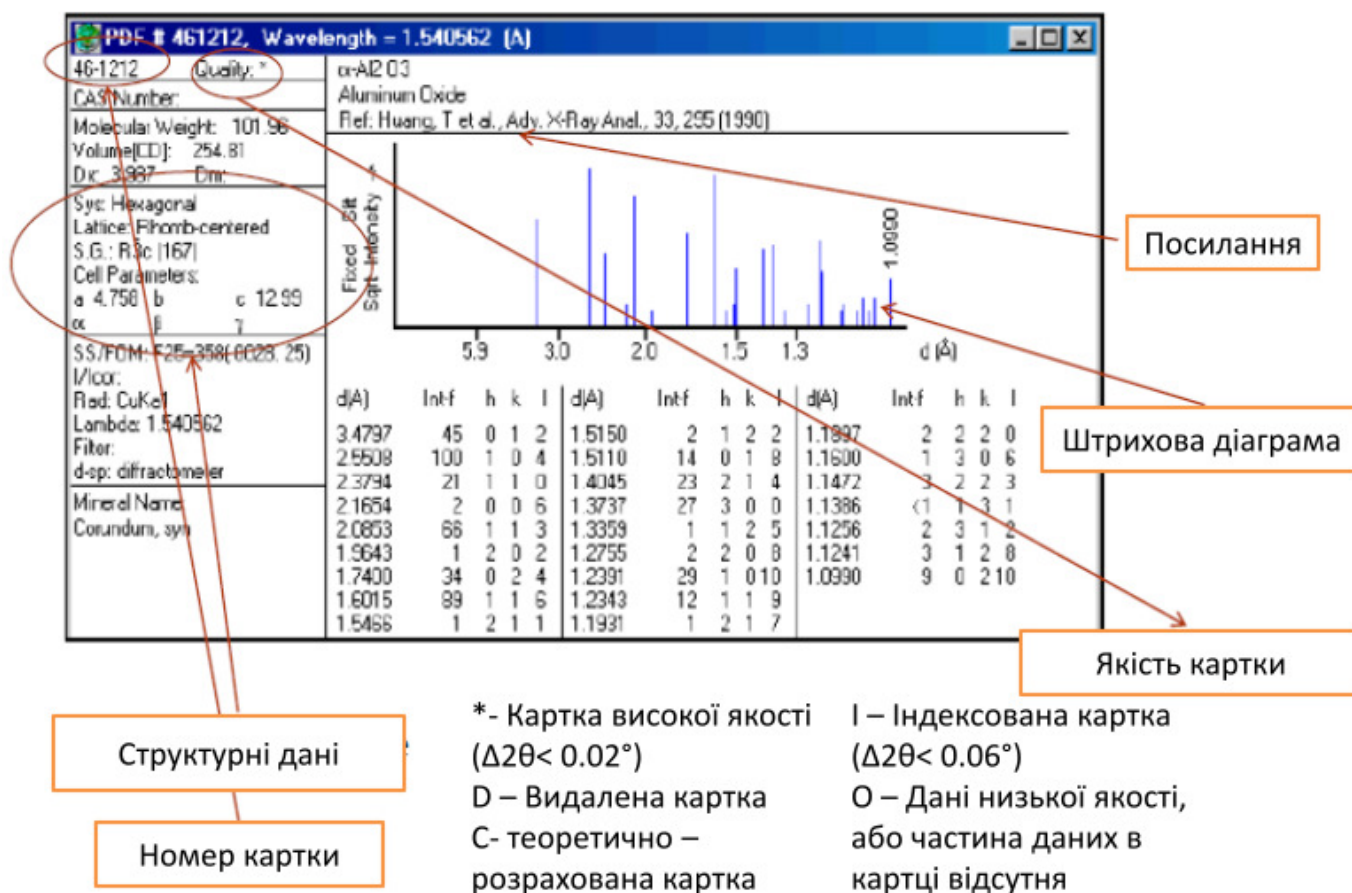


Рис. 2.7 Типовий вигляд і розшифровка картки



або і ті й інші дані для сотень тисяч сполук, в тому числі мінералів, металів і сплавів, неорганічних матеріалів, органічних сполук та фармацевтичних препаратів. Історично склалося, що кожен запис в базі даних називається карткою (рис. 2.7).

Проте, PDF не є абсолютно повною базою даних, оскільки це неможливо досягти в будь-якому випадку.

Враховуючи велику різноманітність і відмінності у вмісті існуючих баз даних, матеріал може бути ідентифікований з його порошкової дифрактограми пошуком відповідного файлу порошкової дифракції або розрахованої цифрової дифрактограми. Якщо пошук був успішним, ідентифікація може вважатися повною після співпадіння усієї оцифрованої дифрактограми, а не тільки по співпадінню деяких ключових особливостей, що включені в пошук. Якщо пошук був безуспішним, необхідно проіндексувати дифрактограму та визначити параметри елементарної комірки. Коли симетрія і параметри елементарної комірки є відомими, необхідно провести пошук в усіх доступних базах даних. У випадку очікуваного збігу, дифрактограма порошку має бути змодельована з відомою кристалічною структурою матеріалу, знайденого в базі даних. Дифрактограми та числові моделі необхідно порівнювати в цілому, щоб забезпечити належну ідентифікацію.

## **2.5. Ідентифікація фаз і якісний аналіз**

Якісний та кількісний фазовий аналіз є двома сторонами однієї медалі, оскільки відповідають на запитання: "Що?" і "Скільки?", задані щодо кристалічних фаз, присутніх у порошку. Незважаючи на те, що якісний аналіз, тобто ідентифікація фаз, проходить досить просто, (проводиться порівняння положення й інтенсивності спостережуваних Бреґівських відбиттів з тими, що зберігаються в базі даних), проблема далеко не тривіальна. Складність у віднайденні потрібної дифрактограми виникає з неминучих експериментальних помилок, які присутні у всіх дифрактограмах. Таким чином, ідентифікація фази може бути виконана як візуально, так і за допомогою автоматичного пошуку. Насправді, якісний аналіз майже завжди є поєднанням того й іншого.

Кожна порошкова дифрактограма характеризується унікальним розподілом положень й інтенсивностей Бреґґівських піків, де положення піків визначається розмірами елементарної комірки, а інтенсивності піків визначаються розподілом атомів в елементарній комірці кожної фази, що присутня у зразку. Таким чином, будь-який кристалічний компаунд має свої власні "відбитки пальців", що дозволяє використовувати дифракційні дані для ідентифікації фаз.

Цифрове представлення даних порошкової дифракції є досить компактним і зручним, особливо для порівняння з іншими зразками, за умови наявності доступу до підходящої бази даних. Окрім цифрової моделі, кожен запис у такій базі даних може містити симетрію, розмір елементарної комірки, та іншу корисну інформацію: назва фази, хімічний склад, посилання, основні фізико-хімічні властивості і т. д. Бази даних порошкової дифракції активно застосовуються як в простій ідентифікації з'єднань (якісний аналіз) так і в кількісному визначенні співвідношень кристалічних фаз, присутніх у суміші (кількісний аналіз).

### 2.5.1 Методи пошуку

*За хімічними елементами.* Для проведення пошуку необхідно точно знати хімічний склад фази. Параметром пошуку в цьому випадку виступають відповідність хімічного складу набору  $d/I$  –міжплощинній відстані та відповідній інтенсивності.

*Метод Ханвальта.* Для проведення пошуку необхідно точно знати  $d/I$ . Параметром пошуку виступають три найсильніші лінії.

*Метод Фінка.* Для проведення пошуку необхідно точно знати  $d/I$ . Параметром пошуку виступають вісім перших ліній.

*Пошук вручну* є простим і можливим, коли невелика підмножина карток з бази даних виділяється як потенційне співпадіння з дифрактограмою досліджуваного порошку. Практично завжди цей підхід використовується як заключний етап доопрацювання автоматичного пошуку і вибору найкращої відповідності серед кількох можливих. Ручний пошук може проводитися візуально, шляхом порівняння експериментальної дифрактограми з оцифрованими дифрактограмами, що

знаходяться в базі даних, або пошук може виконуватися в цифровій формі, шляхом порівняння списків кількох сильних відбиттів, що знаходяться, як правило, при малих кутах Брегга. Ручний пошук є виправданим, коли є кілька невідомих відбиттів в дифрактограмі, або у випадку, коли автоматичний пошук неефективний і, як правило не вдається.

Ідентифікація фази вручну може бути виконана з використанням пошукових ідентифікаторів або алфавітних покажчиків PDF. Ці ідентифікатори включають докладні інструкції про те, яка інформація необхідна і як виконувати пошук. Пошукові ідентифікатори діляться на групи (класи) відповідно до міжплощинного параметра  $d$  другої за потужністю лінії, а фази всередині однієї групи сортується за параметром  $d$  найсильнішою лінії. Алфавітний покажчик, як правило, використовується, коли відомий точний або хоча б приблизний елементний склад фази.

Автоматичний пошук співпадіння можна зробити набагато швидше з використанням декількох брегговських відбиттів. Існує багато різних алгоритмів для проведення автоматичного пошуку, однак, параметри, які мають вирішальне значення для будь-якого пошукового алгоритму є наступними:

- Кількість брегговських відбиттів, які повинні відповідати своєму положенню (міжплощинна відстань  $d$  або кути Брегга), а іноді і відносній інтенсивності.
- Кількість найсильніших відбиттів з бази даних, включених в порівняння
- Вікно (або допустимі межі) - різниця в позиціях між спостережуваними піками і піками з бази даних: до тих пір, як відхилення залишається в допустимих межах (тобто в межах вікна), піки вважаються співпадаючими.

Вікно може бути вказане як діапазон або  $2\theta$ , або міжплощинної відстані  $d$ .

Автоматичний пошук може знаходити велику кількість співпадінь, з яких вірне рішення, якщо таке є, повинно бути вибрано вручну (точніше - візуально) користувачем. Щоб допомогти у візуальному виборі, співпадаючі дифрактограми зазвичай сортується за числовим значенням добротності, що включає в себе середню різницю в положеннях піків, кількість співпадаючих відбиттів і відповідні відносні інтенсивності. Наприклад, Search-Match утиліта генерує список до 200

потенційно подібних дифрактограм і користувач може легко побачити відображення гістограми, витягнутої з PDF-файлу разом з експериментальною порошковою дифрактограмою.

Залежно від складності та якості порошкової дифрактограми, кількість знайдених співпадінь може відрізнятись. Наприклад, якщо при використанні утиліти Search-Match знаходиться більше 200 аналогічних моделей, вони всі не можуть бути візуалізовані для аналізу, тоді необхідно скоригувати параметри пошуку, щоб звужити діапазон.

Потужний спосіб звужити поле пошуку - це включити обмеження на елементний склад. Наприклад, можна визначити список хімічних елементів в поєднанні з наступними параметри пошуку:

- «Інклюзивне АБО» обмежує пошук фазами, що містять хоча б один з перерахованих елементи і будь-які інші елементи, не включені в список;
- «Інклюзивне І» відображає фази, що містять всі перераховані елементи плюс будь-який хімічний елемент не включено до списку;
- «Ексклюзивне АБО» відображає фази, що містять будь-яку комбінацію з перерахованих елементів, але ніякі інші хімічні елементи не допускаються;
- «Ексклюзивне І» відображає дифрактограми фаз, що містять всі перераховані елементи і нічого більше.

Останній варіант є найбільш строгим, в той час як перший є найбільш щадним. Наприклад, коли V і O, включені в список елементів при застосуванні умов «Ексклюзивне І», то пошук обмежується тільки оксидами ванадію, в той час як сполуки, що містять інші елементи (наприклад, ванадію гідроксиди, ванадати, і т.д.) не будуть розглядатися і аналізуватися. З іншого боку, «Інклюзивне І» вестиме пошук серед всіх сполук, що містять як V так і O у поєднанні з іншими хімічними елементами. Останній варіант може бути корисним, наприклад, коли досліджується або припускається присутність оксидів ванадію.

Коли візуально порівнюються потенційно ідентичні дифрактограми, треба звертати увагу на наступні важливі риси:

- Коли є кілька сильних відбиттів у картці бази даних, всі ці відбиття повинні бути присутніми в експериментальній дифрактограмі, що аналізується. Коли хоча б один з сильних піків відсутній в експериментальній дифрактограмі або якщо пік присутній, але має дуже низьку інтенсивність, цей вибір, швидше за все, є невірним, окрім випадків, коли одна з дифрактограм (експериментальна або взята з бази) має сильну переважну орієнтацію.
- Необхідно ретельно аналізувати відносні інтенсивності, бо через різні довжини хвиль, геометрії дифрактометра, форми зразка, або наявність і ступінь переважної орієнтації можливі значні розбіжності між експериментальними даними і картками баз даних. Переважна орієнтація є важливим фактором, і в багатьох випадках, цього не уникнути. Крім того, в різних експериментах текстура може істотно відрізнятися. Таким чином, наступне правило має застосовуватися при порівнянні інтенсивностей: сильне відбиття з бази даних повинно відповідати сильному піку в експериментальній дифрактограмі, а слабке відбиття з бази даних повинно відповідати менш інтенсивному піку.

Досягнення успіху в якісному аналізі, використовуючи будь-яку програму пошуку співпадінь стає все більш і більш складним, оскільки зростає складність порошкових дифрактограм, особливо коли матеріал являє собою суміш кількох фаз. Успішна ідентифікація фаз може бути виконана шляхом видалення зі списку піків, що відповідають всім вже відомим і продовженням пошуку в базі даних. Проте, порівняння всіх можливих записів з усією дифрактограмою також може добре працювати: перший підхід збільшує шанси виявлення і розпізнання незначних (за вмістом) фаз, в той час як другий спосіб дозволяє уникнути проглядання схожих записів, що пов'язано з майже повним перекриттям піків.

В цілому, фазова ідентифікація багатофазного матеріалу, що складається більше ніж з двох фаз, є складною і часто не має підходящого рішення при "сліпому" пошуку, особливо, коли жодна з фаз не визначена до пошуку іншими експериментальними методиками.

## 2.6. Кількісний аналіз

Кількісний фазовий аналіз використовується для визначення концентрації різних фаз, після ідентифікації фаз, присутніх в суміші. Загалом, завдання може бути досить складним, оскільки мають бути задоволені кілька критичних вимог і виконані певні умови для досягнення задовільної точності аналізу.

Належне вирівнювання і особливо калібрування дифрактометра є дуже важливим. Калібрування повинно бути виконане шляхом аналізу однієї або кількох різних сумішей, створених з ретельно підготовлених і добре відомих матеріалів. Загалом, може бути використаний будь-який з багатьох доступних стандартних довідкових матеріалів (SRM), у тому числі спеціально розроблений стандартний матеріал для ідентифікації та аналізу фаз. Останній є SRM-674a, стандарт для інтенсивності порошкової дифракції, що являє собою суміш п'яти стабільних оксидів:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (структура корунду),  $\text{CeO}_2$  (флюоритна структура),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (корундова структура),  $\text{TiO}_2$  (рутильна структура) і  $\text{ZnO}$  (вюрцитна структура).

На додаток до інструментальних чинників, підготовка зразків та їх властивості також можуть негативно впливати на точність кількісного фазового аналізу. Вплив факторів, пов'язаних зі зразком не можна уникнути повністю, але їх вплив має бути мінімізований, наскільки це можливо, та враховуватися в усіх розрахунках. Основні проблеми кількісного аналізу випливають з походження та форми зразка і полягають в наступному:

- Переважна орієнтація, що може істотно впливати на відносну інтенсивність різних груп брегговських відбиттів. Це має бути зведено до мінімуму під час підготовки як досліджуваного зразка так і стандарту, якщо він буде використовуватися;
- Поглинання, що, як правило, відрізняється для фаз з різним хімічним складом і гравіметричною щільністю. Це завжди потрібно враховувати.

Існує кілька методів кількісного аналізу, що були розроблені і ретельно протестовані. Їх можна згрупувати в кілька широких категорій. Найбільш часто використовувані підходи описані нижче.

### 2.6.1. Поглинально-дифракційний метод

Поглинально-дифракційний метод використовує стандартну інтенсивність ( $I_{hkl}^0$ ) від чистої фази та інтенсивність цього ж бреггівського піку ( $I_{hkl}$ ), що спостерігається в суміші. Концентрація фази в суміші може бути розрахована за допомогою рівняння Клуґа:

$$X_a = \frac{\left( \frac{I_{a,hkl}}{I_{a,hkl}^0} \right) \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_b}{\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_a - \left( \frac{I_{a,hkl}}{I_{a,hkl}^0} \right) \left[ \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_a - \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_b \right]} \quad (2.4)$$

де:

- $X_a$  масова частка фази  $a$  в суміші;
- $I_{a,hkl}$  та  $I_{a,hkl}^0$  є інтенсивностями обраного бреггівського відбиття ( $hkl$ ), для фази  $a$  в суміші і в чистому вигляді, відповідно;
- $(\mu/\rho)_{a,b}$  – масові коефіцієнти поглинання для фаз  $a$  і  $b$ , відповідно.

Рівняння 2.4 використовує той факт, що розсіяна інтенсивність є пропорційною до кількості окремої фази. Оскільки використовуються співвідношення інтенсивностей від чистої фази і суміші, дифрактограми від чистого матеріалу і суміші повинні бути виміряні при однакових інструментальних налаштуваннях, на додаток до інших однакових характеристик зразка: підготовка, форма, кількість, щільність упаковки, шорсткість поверхні і т.д. Рівняння Клуґа перетворюється на просте співвідношення інтенсивностей якщо дві фази мають однакові коефіцієнти поглинання, тобто коли  $(\mu/\rho)_a = (\mu/\rho)_b$ . Відзначимо, що склад другої фази (або суміші всіх інших фаз) має бути відомим, щоб визначити його масовий коефіцієнт поглинання. В іншому випадку, масовий коефіцієнт поглинання має визначатися експериментально. Коли ефекти поглинання ігноруються, точність кількісного аналізу може бути суттєво падає.

### 2.6.2. Метод стандартних домішок

Метод стандартних домішок полягає в додаванні відомої кількості чистого компонента  $a$  до суміші, що містить  $X_a$  і  $X_b$  фаз  $a$  і  $b$ . Це вимагає підготовки декількох зразків і вимірів кількох дифрактограм, що містять різні, але відомі добавки ( $Y_a$ ) фази  $a$ . Інші фази в суміші не аналізуються але принаймні одна з них ( $b$ ) повинна мати опорний пік Брегга ( $hkl$ ), який не перекривається іншими відбиттями від фази  $a$ . Співвідношення інтенсивностей для цього методу подається як:

$$\frac{I_{a,hkl}}{I_{b,hkl}} = K' \frac{X_a + Y_b}{X_b} \quad (2.5)$$

Припускаючи, що масова частка фази  $b$  є константою ( $K = K'/X_b$ ), рівняння 2.5 перетворюється в:

$$\frac{I_{a,hkl}}{I_{b,hkl}} = K(X_a + Y_b) \quad (2.6)$$

де:

- $K$  нахил графіку  $I_{a,hkl}$  від  $I_{b,hkl}$ , встановлений вимірюванням сумішей з відомими добавками фази  $a$ .
- $I_{a,hkl}$  Іntenсивність обраного піку фази  $a$ .
- $I_{b,hkl}$  інтенсивність обраного піку фази  $b$ .

Таким чином, невідома масова частка фази  $a$ ,  $X_a$ , визначається з перетину калібрувальної лінії з віссю  $Y_a$ . Основною перевагою цього методу є те, що він дозволяє проводити кількісний аналіз у присутності невідомої фази (фаз) без необхідності знати (або вимірювати) коефіцієнти поглинання.



### 2.6.3. Метод внутрішнього стандарту

Метод внутрішнього стандарту, ймовірно, найбільш часто застосовний підхід в кількісному фазовому аналізі. Він заснований на наступному співвідношенні:

$$\frac{I_{a,hkl}}{I_{b,hkl'}} = K \frac{X_a}{Y_b} \quad (2.7)$$

де  $K$  нахил графіку  $I_{a,hkl} / I_{b,hkl'}$  від  $X_a / Y_b$ . В рівнянні 4,  $X_a$  є невідома кількість аналізованої фази  $a$ , а  $Y_b$  є відомою кількістю внесеного стандарту фази  $b$ , яка відрізняється від тих, що присутні у зразку. Таким чином, як і в методі стандартних добавок, необхідні кілька вимірювань для визначення нахилу  $K$  окремо для кожної фази. Калібрувальна лінія рівняння 2.7 потім використовується для визначення вмісту фази шляхом визначення співвідношення інтенсивностей  $I_{a,hkl} / I_{b,hkl'}$  для суміші аналізованого зразка з відомою кількістю доданого внутрішнього стандарту  $Y_b$ .

### 2.6.4. Метод корундових чисел

Метод корундових чисел (RIR) заснований на експериментально встановленому співвідношенні інтенсивностей між найсильнішими бреггівськими піками в досліджуваному зразку і стандартним довідковим матеріалом. Найбільш типовим довідковим матеріалом є корунд, і його довідковий пік від рефлексу (113). Довідкові співвідношення інтенсивностей ( $k$ ) вказані для співвідношення 50/50 (мас.%) досліджуваної фази та корунду, і це число відоме як корундове число. Останній є загальноприйнятим і розрахованим для багатьох сполук в картках ICDD. Хоча цей метод простий і відносно швидкий, але потребує експериментальної мінімізації ефектів переважної орієнтації для отримання хороших результатів.

### **2.6.5. Метод Рітвельда**

Метод Рітвельда для багатофазних зразків може використовуватися для відносно точного кількісного аналізу. Цей метод вимагає знання атомної структури кожної фази, присутньої в суміші, та структурних даних для розрахунку відповідних інтенсивностей. Коефіцієнти масштабування для кожної фази, що визначаються досить точно під час проведення уточнення методом Рітвельда, пропорційні частці елементарних комірок, присутніх в опромінюваному об'ємі зразка. Коефіцієнти масштабування можуть легко перетворюватися у вагу, молярні або об'ємні частки відповідної фази. Цей метод є одним з найшвидших і найнадійніших інструментів для кількісного фазового аналізу, тому, що він дає можливість ввести корекцію на переважну орієнтацію додатково до кількісного аналізу всіх присутніх фаз.

### **2.6.6. Повнопрофільний аналіз**

Повнопрофільний аналіз методом Ле Бейля або методом Паулі не вимагає знання атомної структури і дає можливість розраховувати інтенсивності окремих Бреґґівських піків. Таким чином, багатократні відбиття від кожної фази використовуються для обчислення співвідношення інтенсивностей, що необхідні у методах, описаних вище, що збільшує точність аналізу. Використання декількох Бреґґівських піків в оцінці усередненого співвідношення інтенсивностей, в деякій мірі зменшує негативний вплив переважної орієнтації, поки вона невелика або помірна. Цей спосіб вимагає знання параметрів ґратки і застосовується тільки до проіндексованих дифрактограм. Фазовий склад насправді визначається будь-яким з перших чотирьох методів, перерахованих вище, за допомогою інтенсивностей кількох найсильніших або всіх бреґґовських піків замість одного відбиття.

І точність і межі виявлення при кількісному аналізі залежать від використовуваного методу, якості експериментальних даних та інших факторів.

## 2.7. Розміри кристалітів

### 2.7.1 Метод Шерера

У 1918 році Шеррер вивів свою знамениту формулу, що дає середній розмір кристалітів з ширини рентгенівської лінії. У цьому сенсі, " кристаліт" еквівалентно "однорідна область, що породжує когерентну дифракцію (ОКР)", це передбачає, що немає повного розриву у тривимірному просторі, але може бути деяке обмежене спотворення. В 1949 Берто показав, що розподіл розміру може бути оцінений шляхом аналізу Фур'є профілю дифракційної лінії. Закон Брегга, як було розглянуто вище, виражає ідеальні геометричні умови дифракції. Це означає, що розміри кристала можна розглядати як нескінченні, в порівнянні з відстанню між двома дифракційними центрами. В іншому випадку розмірний ефект розширює бреггівські піки.

Напівширина,  $\omega$ , введена Шеррером, відповідає кутовому діапазону, в якому інтенсивність більше або дорівнює половині максимальної інтенсивності (зараз частіше використовується FWHM, повна ширина на половині максимуму). Розмір кристалітів визначається за формулою:

$$D_{\omega} = K_{\omega} \lambda / \omega \cos \theta \quad (2.8)$$

де  $K_{\omega}$  – константа Шерера, яка залежить від припущення про «середню форму» кристаліту і варіюється в межах від 0.98 до 1.3 в залежності від геометричної форми кристалітів. Зазвичай для розрахунків беруть  $K_{\omega}=0.9$

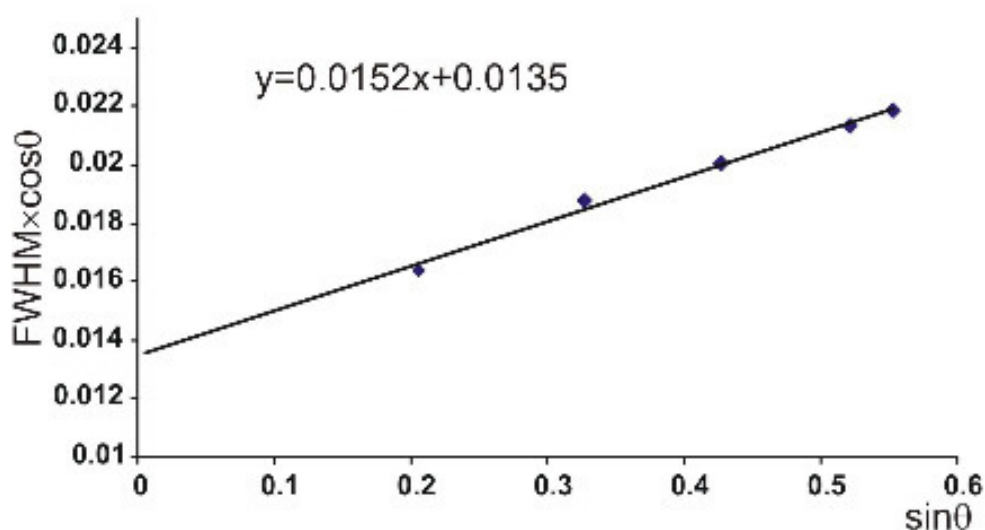
Цей метод є привабливим через свою простоту

### 2.7.2 Метод Вільямсона-Холла

Метод Вільямсона-Холла є одним з класичних методів отримання якісної інформації про анізотропію при уширенні піків. Вільямсон і Холл [116] припускали, що розміри та деформації, що уширюють піки, можна описати функціями Лоренца.

Виходячи з цього припущення, було встановлено математичне співвідношення між інтегральною шириною ( $\beta$ ), об'ємним зваженим середнім розміром домену ( $D_v$ ) та мікронапруженням ( $\epsilon$ ) наступним чином:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D_v} + 2\epsilon \left( \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right) \quad (2.9)$$



**Рис. 2.8.** Типовий вигляд побудови графіка Вільямсона-Холла

Графік залежності  $(\beta \cos \theta)/\lambda$  від  $S = (2 \sin \theta)/\lambda$  дає значення мікронапруження з нахилу прямої, а розмір ОКР з пре ретину з віссю ординат. Якщо ж є великий розкид між точками на графіку Вільямсона-Холла (ВХ), тобто якщо  $(\beta \cos \theta)/\lambda$  не є монотонною функцією від  $S$ , уширення називається анізотропним.

## 2.8. Висновки до розділу 2

В розділі встановлено основні методи, необхідні для з'ясування особливостей дифракції Х-променів в нанопорошках та нанокристалах, методи визначення їх деформаційного та фазового станів, та наведено можливості існуючих методик Х-променевої дифрактометрії для дослідження таких структур.

Наведено особливості кожного з методів обрахунку та аналізу спектрів нанопорошкових матеріалів методами X-променевої дифракції, вказані основні переваги та недоліки.

## РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОПОРОШКІВ $ZrO_2$

### 3.1. Дослідження нанопорошків $ZrO_2$ , синтезованих з хлорної сировини

#### 3.1.1. Нелеговані $ZrO_2$ та леговані Y

##### 3.1.1.2. Синтез зразків

Нелеговані нанопорошки та леговані Y нанопорошки (з вмістом Y 10 та 15 ат %) синтезували методом співосадження, використовуючи солі  $ZrOCl_2 \cdot nH_2O$  та  $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ . В якості осаджувача використовували 25% водний розчин  $NH_4OH$ . Компоненти змішувалися протягом 1 години при кімнатній температурі при  $pH = 9$ . Після цього їх кілька разів промивали, фільтрували дистильованою водою, потім гідрогель сушили в мікрохвильовій печі та прокалювали при  $700^\circ C$ . Більш детальну інформацію можна знайти в [141, 142]. Час кальцинації становив 1 годину для чистого  $ZrO_2$  і для зразків з 15ат% Y (скорочено як ZYO-15), тоді як для зразків з 10 ат % це було 1 год (ZYO-10-1) і 2 години (ZYO- 10-2).

Щоб змінити вміст дефектів у зразках, додаткову термічну обробку проводили при  $800^\circ C$  протягом 2 годин у потоці  $N_2$  (ZYO-10-1) або при  $350^\circ C$  протягом 30 хвилин у потоці  $H_2$  (ZYO-10-2).

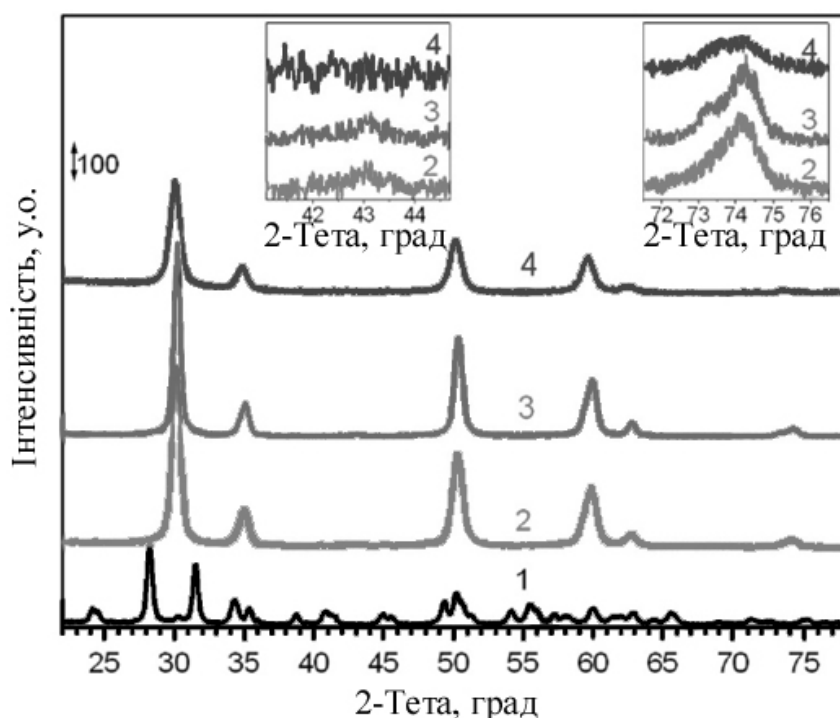
##### 3.1.1.3. Структурні властивості нелегованого та легованого Y нанопорошку $ZrO_2$

Дифрактограми нелегованих та YZO-порошків мають кілька піків, що відповідають різним кристалографічним площинам  $ZrO_2$  (рис. 3.1 (a)). Відповідність піку певній кристалічній фазі (моноклінній, тетрагональній або кубічній) встановлювалася шляхом порівняння з довідковими дифрактограмами [143]. Це дозволило не тільки ідентифікувати тип ґратки, але і оцінити склад зразка.

Дифрактограма нелегованого  $ZrO_2$  (рис. 4.1 (a), крива 1) вказує на його моноклінну структуру [143].

Зразки ZYO-10-1 та ZYO-10-2 мають дифракційні максимуми при  $2\theta \sim 30.3^\circ$ ,  $35.0^\circ$ ,  $43.2^\circ$ ,  $50.5^\circ$ ,  $59.6^\circ$ ,  $62.8^\circ$  (рис 3.1 (a), криві 2,3). Крім того, в діапазоні  $2\theta = 72-$

75° спостерігається асиметричний широкий пік при  $2\theta \sim 74.2^\circ$  від сімейства площин (400) для обох зразків (для ZYO-10-1 рис 3.1 (а) та вставка, крива 2; для зразка ZYO-10-2 рис 3.1 (а) і вставка, крива 3), а також дублет від площини (004)  $2\theta \sim 73,2^\circ$  для зразка ZYO-10-1. Всі дифракційні відбиття зразка ZYO-10-1 ширші, ніж ZYO-10-2. Варто зазначити, що у випадку зразка ZYO-10-1 асиметрична форма піку при  $2\theta \sim 74.2^\circ$  дозволяє зробити припущення, що це суперпозиція принаймні двох піків. Один з них, очевидно, має положення  $2\theta \sim 74,2^\circ$ , тоді як інший пік відповідає відбиттю при  $2\theta \sim 73,2^\circ$ . Нижча роздільна здатність цих піків у порошку ZYO-10-1 у порівнянні зі зразком ZYO-10-2 може породжуватись більшою шириною дифракційних піків, що призводить до більшого перекриття піків при  $2\theta \sim 73.2^\circ$  та  $74.2^\circ$ . Іншою причиною може бути нижча інтенсивність піку при  $2\theta \sim 73.2^\circ$ , що може бути пов'язана з деяким погіршенням структури зерна ZYO-10-1 або зі зміною форми зерна. Пік при  $2\theta \sim 42.2^\circ$  (102) та дублет при  $2\theta \sim 73.2^\circ$  і  $74.3^\circ$  (рис. 3.1 (а), вставки) характерні для тетрагональної фази [143].



**Рис. 3.1** (а) Дифрактограми нелегованих порошків ZrO<sub>2</sub> (1) та ZYO з різним вмістом Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -10 ат% (2,3) і 15 ат% (4). Вставки детально демонструють відбиття від площин (102) та (004) для порошків ZYO

Аналіз дифрактограм також дозволив оцінити вміст Y у порошках, спираючись на дані, що подані у [143]. Виявлено, що зразки, відпалені протягом 1 год та 2 год, мали подібний склад, а вміст Y становив майже 9,5 ат %, що є близьким до результатів елементного аналізу (10 ат %).

Зразок ZYO-15 має дифракційні піки при положеннях  $2\theta \sim 30.0^\circ, 34,8^\circ, 50,5^\circ, 59,6^\circ, 62,8^\circ$  та  $73,8^\circ$  (рис.3.1 (а), крива 3). Відсутність максимуму при  $2\theta \sim 43,2^\circ$  свідчить про наявність кубічної фази, а широкий пік при  $2\theta \sim 73,8^\circ$  може бути викликаний наявністю як кубічної, так і тетрагональної фази. Відповідно, можна вважати, що зразок ZYO-15 може містити суміш фаз з переважним внеском кубічної фази (рис. 3.1 (а), вставки) [143]. Вміст Y, який оцінюється за дифракційними даними для цих зразків,  $\sim 15$  ат%, що збігається з даними елементного аналізу.

Варто зазначити, що всі дифракційні піки порошку ZYO-15, ширші, ніж ті, що спостерігаються для порошку ZYO-10-1. Вважаючи, що розширення обумовлено чисто розмірними ефектами, то середній розмір зерна,  $D$ , можна безпосередньо отримати з повної ширини на половину максимуму (FWHM) піків. Розміри нанокристалів оцінювалися за різними максимумами дифракції, використовуючи класичне рівняння Шеррера. Дані приведені в таблиці 3.1 Для одного зразка було отримано різні значення  $D$  від різних сімейств площин, свідчить про несферичну форму нанокристалів. Ця різниця була найбільш виражена для чистого  $ZrO_2$ , що може бути обумовлено специфікою росту моноклінної фази [141].

Таблиця 3.1

## Розміри нанокристалів

Зразок	$D$ , нм
Нелегований $ZrO_2$	$12.6 \pm 2.6$
ZYO-10-1	$10.9 \pm 1.0$
ZYO-10-2	$20.0 \pm 1.0$
ZYO-15	$9.9 \pm 1.0$



Таким чином, збільшення вмісту Y стимулює зменшення розмірів нанокристалів. У той же час збільшення часу відпалу призводить до їх збільшення, що узгоджується з результатами, отриманими раніше для зразків YZO.

### **3.1.2. Нанопорошки $ZrO_2$ , леговані Cu та Y**

#### **3.1.2.1. Синтез**

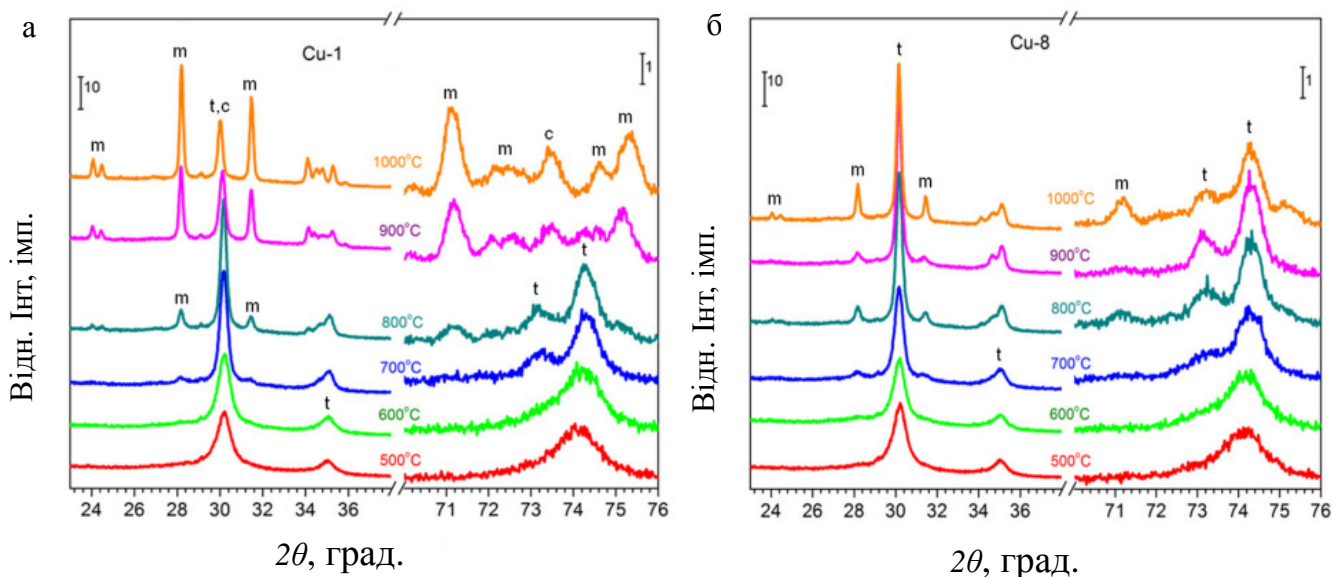
Нанопорошки  $ZrO_2$ , леговані Y, отримані за допомогою методу спільного осадження з використанням вихідних речовин  $ZrOCl_2 \cdot nH_2O$ ,  $Y(NO_3)_3$  і  $Cu(NO_3)_2$ . Концентрація цирконієвої солі, яка впливає на розмір частинок, була на рівні 0,87 М.

Після цього всі сольові розчини змішували в необхідному співвідношенні для одержання двох наборів зразків. Для першого комплекту зразків (далі, як Cu-1), Zr, Y та Cu солі змішували, щоб отримати суміш в співвідношенні 96 мол.%  $ZrO_2$ , 3 моль%  $Y_2O_3$  і 1 моль%  $CuO$ . Для другого комплекту зразків (далі як Cu-8), солі змішували, щоб досягнути 89 мол.%  $ZrO_2$ , 3 моль%  $Y_2O_3$  і 8 мол.%  $CuO$  у кінцевому продукті. Всі використані реагенти мають хімічну чистоту. Водні розчини солей змішували пропелером та перемішували протягом 30 хв. Для хімічного осадження додавали розчин аміаку (6% мас.) у водний розчин змішуваних солей при безперервному перемішуванні. Значення рН становило 10-11. Застигання тривало протягом 1 години при кімнатній температурі.

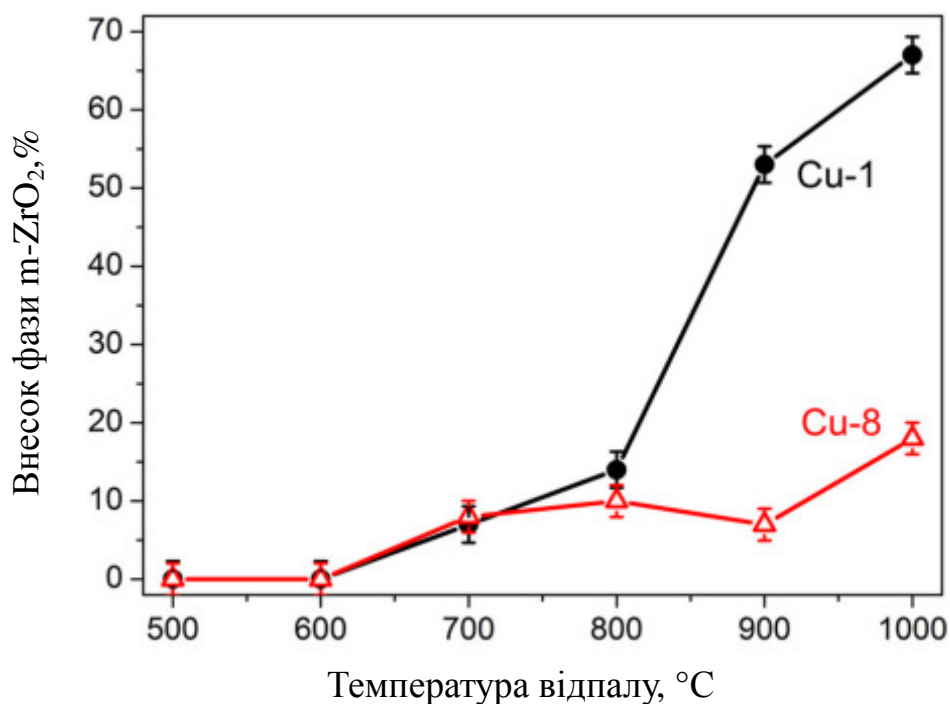
Після цього осад відновлювали шляхом фільтрації вакуумним насосом. Осад промивали до рН = 7 дистильованою водою. Після промивання та фільтрації отримані гідрогелі додатково сушили в мікрохвильовій печі з вихідною потужністю 700 Вт і частотою 2,45 ГГц протягом 5 хв. Висушені гідроксиди відпалені в резистивній печі при температурі відпалу  $T_c = 500-1000^\circ C$  протягом 2 годин у повітрі та повільно охолоджувалися в печі.

#### **3.1.2.2. Структурні особливості**

Початкові ксерогелі Cu-1 та Cu-8 були аморфними, але відпал призвів до їх кристалізації (рис. 3.2 а, б). У зразках Cu-1, що відпалювалися при  $T_c = 500-600^\circ C$ ,



**Рис. 3.2.** Дифрактограми порошків Cu-1 (а) та Cu-8 (б), відпалені при різних температурах. Піки моноклінної, тетрагональної та кубічної фаз позначені як "m", "t" та "c". Відмічені лише ті піки, що не мають значного перекриття



**Рис. 3.3** Відносний внесок моноклінної фази для зразків Cu-1 (круг) і Cu-8 (трикутник), відпалених при різних температурах. Оцінка за даними рентгенівської дифракції.

дифракційні піки при  $2\theta \sim 30, 35, 50$  і  $60^\circ$  відповідають або тетрагональним, або кубічним фазам, однак наявність піка при  $2\theta = 74.2^\circ$  показує, що основою є

Таблиця 3.2.

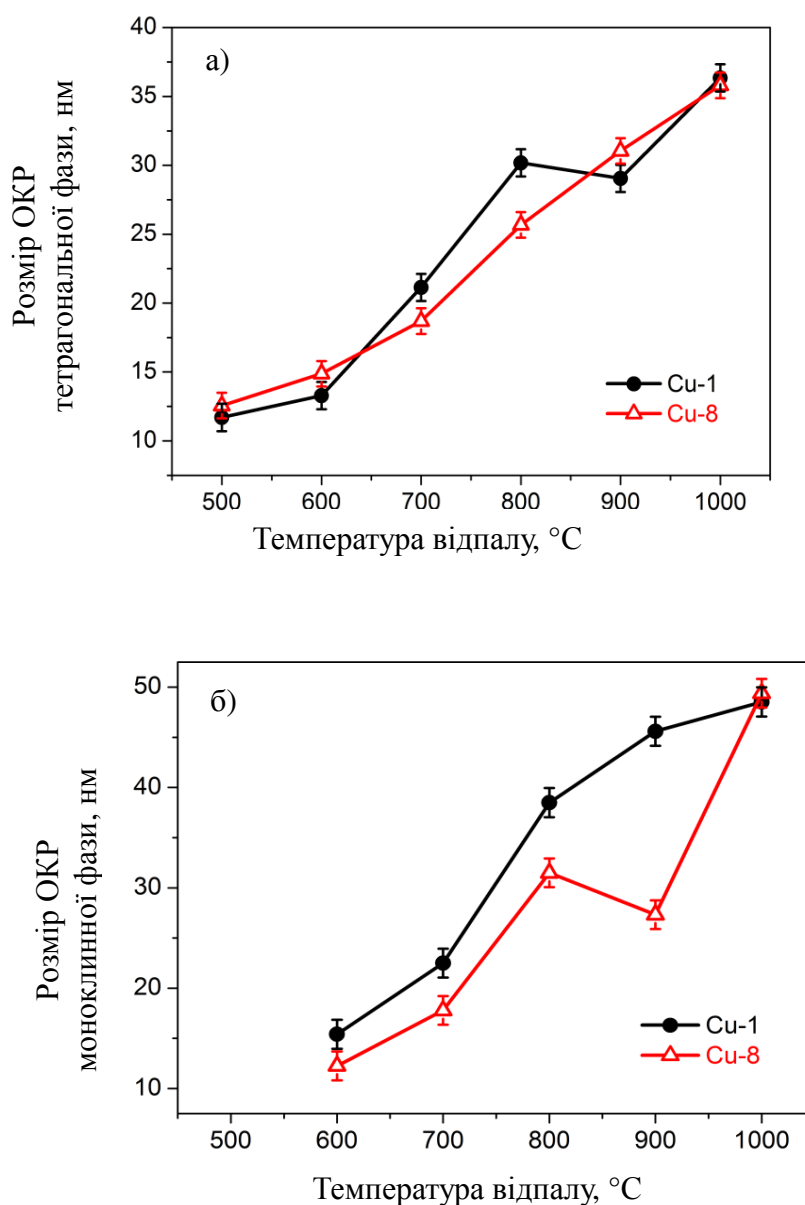
Зміна структурних параметрів з температурою відпалу для зразків Cu-1 та Cu-8.

<b>Cu-1</b>							
	$2\theta=28^\circ$			$2\theta=30^\circ$			Фазовий склад
$T, C^\circ$	Точне положення піка	FWHM	$D, nm$	Точне положення піка	FWHM	$D, nm$	T(C)/M
500				30.196	0.78587	11.703	100t
600		0.58579	15.406	30.240	0.69251	13.287	100t
700	28.134	0.40071	22.496	30.198	0.43514	21.137	93t/7m
800	28.175	0.23428	38.492	30.157	0.30474	27.874	86t/14m
900	28.175	0.19775	45.603	30.131	0.31643	29.546	47t/53m
1000	28.201	0.1859	48.522	30.006	0.25262	36.337	33c/67m
<b>Cu-8</b>							
	$2\theta=28^\circ$			$2\theta=30^\circ$			Фазовий склад
$T, C^\circ$	Точне положення піка	FWHM	$D, nm$	Точне положення піка	FWHM	$D, nm$	T(C)/M
500				30.203	0.7321	12.563	100t
600		0.73664	12.252	30.198	0.61824	14.877	100t
700	28.134	0.50704	17.779	30.157	0.4918	18.694	91t/9m
800	28.170	0.32992	27.332	30.174	0.35814	25.675	90t/10m
900	28.177	0.28638	31.49	30.165	0.29619	31.042	93t/7m
1000	28.176	0.18258	49.392	30.157	0.25678	35.803	82t/18m

тетрагональна фаза (можливо, з низьким вмістом кубічної) [123, 144]. Фактично, цей пік збігається з піком, що спостерігається при високих  $T_c$  (до  $T_c = 800^\circ C$ ), коли на дифрактограмах чітко спостерігається наявність обох піків  $74.2^\circ$  та  $73^\circ$ , характерних для тетрагональної фази. Ця фаза є доміантною до  $800^\circ C$ . Однак при  $T_c > 600^\circ C$  спостерігається поява дифракційних піків, що відповідають моноклінній фазі. Подальше збільшення  $T_c$  сприяє збільшенню вмісту моноклінної фази (рис. 3.2 а),

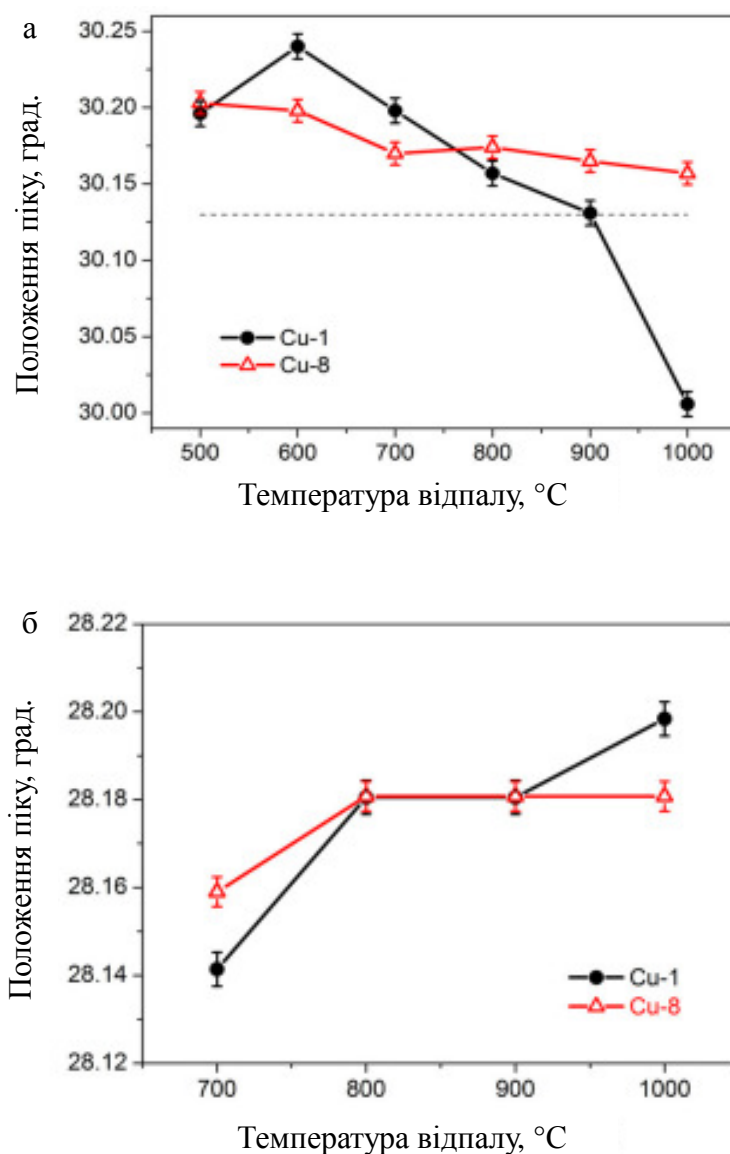
але для зразків Cu-8 тетрагональна фаза залишається домінантою для всіх зразків (рис. 3.2 б). Для зразка Cu-1, відпаленого при  $1000^{\circ}\text{C}$ , замість тетрагональної фази спостерігалася кубічна.

Фазовий склад оцінювався методом корундових чисел (RIR) на основі піків при  $2\theta \sim 30^{\circ}$  (для тетрагональних та кубічних фаз) і при  $2\theta \sim 28^{\circ}$  (для моноклінної фази). Аналіз показав, що внесок моноклінної фази для зразків Cu-1 збільшується з  $T_c$  до 67% ( $T_c = 1000^{\circ}\text{C}$ ), тоді як для зразків Cu8 він залишається настільки низьким, близько 18% ( $T_c = 1000^{\circ}\text{C}$ ) (рис. 3.3 та таблиця 3.2).



**Рис. 3.4.** Розміри ОКР тетрагональної (а) та моноклінної (б) фаз з рентгенівських дифрактограм для порошоків, відпалених при різних температурах

Встановлено, що розмір області когерентного розсіяння тетрагональної фази поступово збільшується з  $D_t = 11,7-12,6$  нм ( $T_c = 500^\circ\text{C}$ ) до  $D_t = 35,8-36,3$  нм ( $T_c = 1000^\circ\text{C}$ ), майже незалежно від вмісту Cu (рис. 3.4 а і таблиця 3.2). Для моноклінної фази  $d$  має наступні значення: від  $D_m = 12.3-15.4$  нм ( $T_c = 600^\circ\text{C}$ ) до  $D_m = 48.5-49.4$  нм ( $T_c = 1000^\circ\text{C}$ ) (рис. 3.4 б та табл. 3.2).



**Рис. 3.5** Еволюція положень дифракційних піків в тетрагональній (а) і моноклінній (б) фазах з температурою відпалу. Пунктирна лінія в (а) показує положення піку для тетрагональної фази порошку  $\text{ZrO}_2+3\text{моль}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  (PDF # 01-071-4810).

На рисунку 3.5 показано розташування дифракційних піків зразків Cu-1 та Cu-8 залежно від значень  $T_c$ . Ці піки зсунуті у порівнянні з порошками  $ZrO_2$ , легованих Y (3 моль%) (PDF # 01- 071-4810). На рис. 3.5 а показана зміна положення піку при  $2\theta \sim 30^\circ$ , що відповідає тетрагональній або кубічній фазі і не перекривається піками моноклінної фази. Вплив температури відпалу істотно відрізняється для зразків Cu-1 та Cu-8. Для порошоків Cu-1 пік спочатку зміщується у бік більших кутів ( $T_c = 600^\circ\text{C}$ ), а потім у бік менших, при  $T_c = 900\text{-}1000^\circ\text{C}$ . Однак, для зразків Cu-8 спостерігається лише невеликий зсув в бік менших кутів (рис. 3.5 а). Положення дифракційного піку при  $2\theta \sim 28^\circ$ , що відповідають зсуву моноклінної фази, злегка зміщуються до більших кутів у обох групах зразків (рис. 3.5 б ) з більш вираженою тенденцією для зразків Cu-1.

Аналіз дифрактограм, представлених на рис 3.2 та описаний вище, дозволяє отримати інформацію про локалізацію міді в порошках. Зсув піків для зразків Cu-1 та Cu-8, відпалених при  $T_c = 500^\circ\text{C}$ , в область більших кутів у порівнянні з нелегованими, свідчить про присутність міді всередині нанокристалів. Це твердження підтверджується описаним раніше дослідженням порошоків з тим же вмістом Cu, але вирощених з нітратної сировини [117], коли більш виражений зсув положення піків до вищих кутів був описаний для зразків з вищим вмістом Cu. Така поведінка РД піків показує, що у випадку синтезу з хлорної сировини, включення міді спотворює решітку  $ZrO_2$  слабше, ніж у випадку синтезу з нітратної сировини. Це можна пояснити наявністю в нанокристалах хлору. Оскільки іонний радіус хлору більше, ніж кисню, а іонний радіус міді менший, ніж цирконій, то сумарне зміщення піків РД може зменшитися через компенсацію внесків обох домішок.

Залежність положення піку тетрагональної фази від  $T_c$  дозволяє відслідковувати перерозподіл Cu при збільшенні  $T_c$ . Як показано на рис.3.5а, зсув піку тетрагональної фази для зразків Cu-1 відбувається в бік вищих кутів, при зростанні  $T_c$  до  $600^\circ\text{C}$ . Така поведінка піків може пояснюватися тим, що при нагріванні Cu додатково проникає в нанокристали з поверхневих комплексів, що містять Cu

Коли  $T_c > 600^\circ\text{C}$ , положення тетрагонального піку в зразках Cu-1 зміщується в бік менших кутів (рис.3.5а). Однією з причин цього зсуву може бути вихід Cu на поверхню зерна, тому що вихід на поверхню Y або Cl мав би призвести до зсуву піку у протилежний бік. Цей висновок підтверджується тим фактом, що для зразка Cu-1, відпаленого при  $900^\circ\text{C}$ , положення піку близьке до положення піку зразків, легованих лише Y (рис.3.5а). Таким чином, при  $T_c = 900^\circ\text{C}$  значна частина Cu мігрує з тетрагональної кристалічної решітки для утворення поверхневих комплексів

Проте найзначніший зсув піків тетрагональної (та/або кубічної) фази в область малих кутів для зразків Cu-1 відбувається при  $T_c = 1000^\circ\text{C}$ , коли спостерігається найбільший вклад моноклінної фази. У цьому випадку положення піку знаходиться при менших кутах, ніж для зразків, легованих лише Y. Однією з причин такої поведінки піків може бути наявність деяких комплексів на поверхні кристаліту, таких як CuO, Cu або ітрієвий купрат. Проте їх присутність не могла змістити тетрагональний пік у бік менших кутів, оскільки постійні градиенти цих сполук менші, ніж у тетрагональних  $\text{ZrO}_2$ . В той же час, також можливо, що наявність хлору могло б сприяти утворенню інших поверхневих сполук з параметрами ґратки, які перевищували б значення цих параметрів у  $\text{ZrO}_2$ . Зокрема, такі сполуки можуть бути  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  або оксихлорид міді.

Іншою причиною цього зсуву піку для зразка Cu-1, відпаленого при  $1000^\circ\text{C}$ , може бути спікання нанокристалітів, що розтягує тетрагональну фазу через прямий контакт з моноклінною. Такий ефект спостерігався в зразках, отриманих з нітратної сировини та легованих міддю. [117, 144]. Було показано, що відпал при високих температурах стимулює вихід Cu з нанокристалів та утворення поверхневої сполуки CuO, що сприяє процесу спікання. Якщо на поверхні нанокристалів з'являються  $\text{CuCl}$  або  $\text{CuCl}_2$ , то піки як від тетрагональної, так і моноклінної фази повинні рухатися в бік менших кутів. Навпаки, у випадку спікання, піки моноклінної фази мали б зсуватися в бік вищих кутів, як це спостерігається експериментально (рис. 3.5 б). Тому можна вважати, що процес спікання є основною причиною зсуву РД піків для зразків Cu-1 після відпалу при  $1000^\circ\text{C}$ .

У випадку зразків Cu-8, зсув піків тетрагональної фази в бік менших кутів є незначним. Але їх положення в цілому зсунуте до більших кутів, ніж для зразків, легуваних тільки Y (рис. 3.5 а). Це може свідчити про те, що більша частина міді в цих зразках залишається всередині нанокристалів (тобто процес виходу з неї незначний). Відсутність зміщення піку для зразка, відпаленого при 600°C, може бути викликана малою кількістю атомів Cu, які можуть додатково вбудовуватися в об'єм зерна з поверхневих комплексів з урахуванням великої кількості атомів Cu усередині зерна. З іншого боку, менший вихід Cu для зразків Cu-8 пояснює менший зсув піків моноклінної фази до більших кутів. Дійсно, в цьому випадку на поверхні нанокристалів передбачається менша кількість CuO, що перешкоджає процесу спікання. Крім того, у цих зразках кількість моноклінної фази незначна, що зменшує контактну площу різних фаз ZrO<sub>2</sub>, що, в свою чергу, мінімізує процес спікання.

Припущення про переміщення міді з підвищенням  $T_c$  добре узгоджується зі змінами в кристалічній структурі зразків. Зокрема, більш інтенсивний вихід Cu зі зразків Cu-1 у порівнянні зі зразками Cu-8 повинен призвести до більшого внеску моноклінної фази, появи більшої кількості CuO на поверхні зерна та, як наслідок, збільшення напружень розтягнення [117, 144]. Ці напруги також можуть бути причиною перетворення тетрагональної фази в кубічну для зразків Cu-1. Фактично, напруги розтягу стимулюють утворення кубічного ZrO<sub>2</sub> [132, 133], тоді як напруги стиснення призводять до перетворення тетрагональної фази на моноклінну [134].

Отже, можна сказати, що результати, отримані для зразків, синтезованих з оксихлориду Zr, можна пояснити припущенням, що, на відміну від зразків, отриманих з нітрату Zr, значна кількість атомів міді може залишатися всередині нанокристалів навіть при високих значеннях  $T_c$ . Ця відмінність може бути пов'язана з наявністю іонів Cl в нанокристалах, що може запобігати виходу Cu з нанокристалів ZrO<sub>2</sub>. Дійсно, це може бути викликано мінімізацією механічних напруг. З іншого боку, хлор, будучи донором, бере участь у компенсації заряду міді (акцептору). Така компенсація може бути енергетично вигіднішою, ніж компенсація вакансіями кисню, що відбувається в порошках без Cl [144]. Крім того, одночасна присутність міді



(акцептора) та хлору (донора) може призвести до появи кулонівської взаємодії між ними, тобто до утворення розподілених донорно-акцепторних пар, що також може сприяти збереженню не тільки Cu але і Cl всередині нанокристалів. Фактично, в нелегованих оксидах, отриманих із хлорної сировини, хлор виходить при температурах нижче 500°C [145].

Наявність хлору в усіх зразках підтверджувалося даними STEM, HAADF та EDX, а також спектрами Оже [146]. Висновок про переміщення Cu, отриманий за даними РД, підтверджується також результатами дослідження ATR, дифузного відбиття EPR для тих самих зразків, що також містить інформацію про природу поверхневих комплексів, що містять Cu. Дані ФЛ також узгоджуються з отриманими РД даними [146].

Таким чином, підхід, що використовується для синтезу, дозволяє одержати нанокompозити з міддю, розташованою як всередині, так і на поверхні нанокристалів, тоді як варіація температури відпалу регулює процеси дифузії домішок від поверхні в середину і навпаки. У випадку легування Cu, її перерозподіл між об'ємом і поверхнею нанокристалів призводить до перетворення кристалічної структури та утворення комплексів, пов'язаних з Cu (комплекси CuO або Cu-OH). Проте і ступінь переміщення Cu і щільність кисневих вакансій залежать від вмісту Cu. Чим вищий вміст Cu, тим слабшим є процес виходу Cu і нижча концентрація кисневих вакансій. Основною причиною такої поведінки є наявність іонів Cl всередині нанокристалів, кількість яких також залежить від вмісту Cu. Проникнення іонів Cl призводить до компенсації заряду Cu, зменшуючи щільність кисневих вакансій та запобігаючи виходу Cu та утворенню поверхневих Cu комплексів.

## **3.2. Дослідження нанопорошків $ZrO_2$ , синтезованих з нітратної сировини**

### **3.2.1. Синтез зразків**

Нанопорошки  $ZrO_2$ , леговані Cu, синтезували методом співосадження з використанням нітратів Zr, Y та Cu в молярному співвідношенні  $ZrO(NO_3)_2: Y(NO_3)_3: Cu(NO_3)_2 = 96: 3: 1$  або  $89: 3: 8$  у дистильованій воді. Таким чином вміст CuO складав 1 мол.% (Cu-1) або 8 мол.% (Cu-8), тоді як вміст  $Y_2O_3$  був постійним

для обох наборів зразків і дорівнював 3 мол.%. Для хімічного осадження використовували 6% розчин аміаку. Осадження проводили при рН = 10-11, після чого промивали осад до рН = 7. Після промивання дистильованою водою та фільтрування прогрівали мікрохвильовим випромінюванням потужністю 700 Вт та частотою 2,45 ГГц для отримання аморфного нанопорошку ксерогелю. Потім нанопорошки ксерогеля прожарювали при  $T_c = 500-1000^\circ\text{C}$  протягом 2 годин. Після чого порошки пресувалися в таблетки діаметром 8 мм та товщиною 6 мм (зразки Cu-1-N або Cu-8-N).

Для аналізу впливу режиму охолодження на властивості нанопорошків, частина порошків з 8% вмістом Cu була охолоджена до кімнатної температури повільно, протягом 2 годин (S-набір) або швидко, протягом декількох секунд, шляхом швидкого видалення з печі (R-набір).

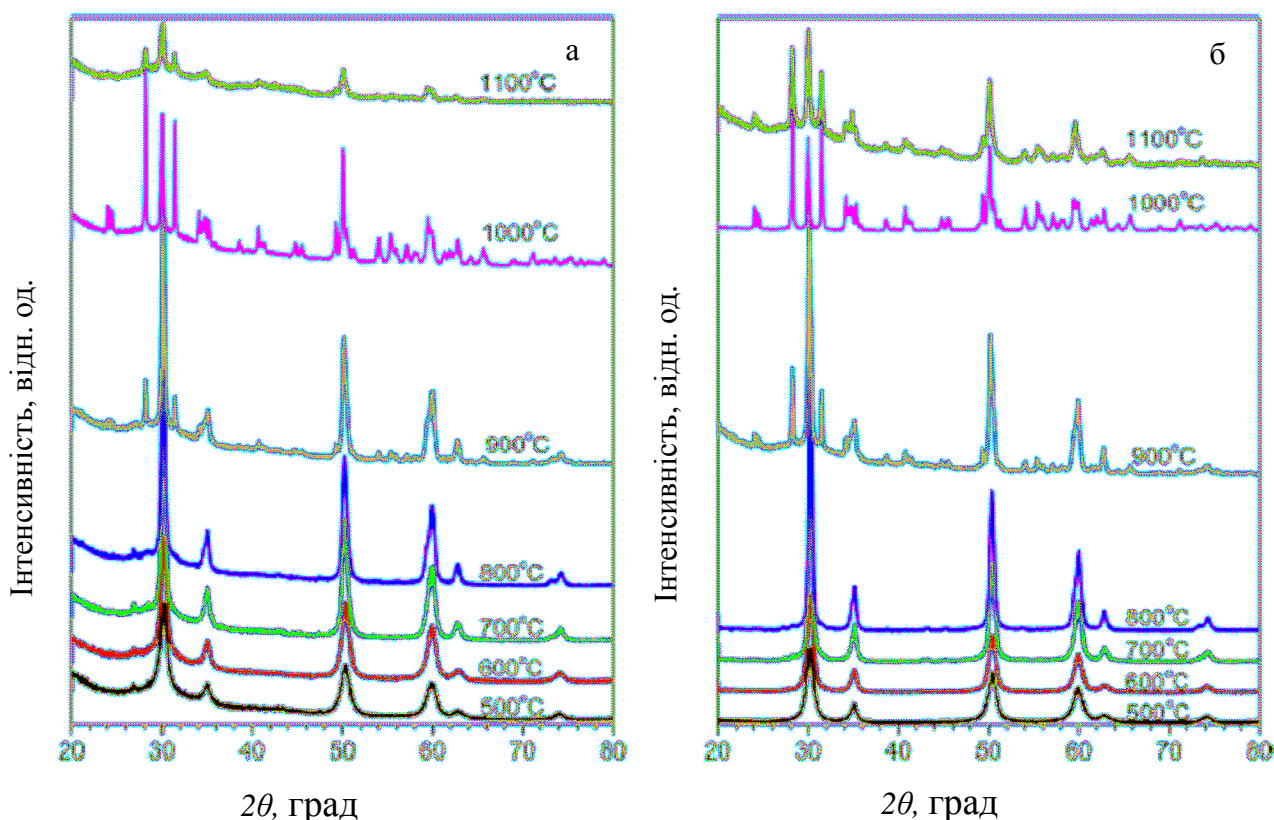
[117, 118].

### 3.2.2. Дослідження структури $\text{ZrO}_2$ методом РД

Як правило, нелеговані порошки  $\text{ZrO}_2$  мають на рентгенограмі декілька максимумів у діапазоні  $2\theta = 25-80^\circ$ , кількість яких залежить від кристалічної структури. Максимуми при положеннях  $2\theta = 28,05^\circ, 31,33^\circ, 33,98^\circ, 34,25^\circ, 35,15^\circ, 35,71^\circ, 49,22^\circ, 49,89^\circ, 50,31^\circ, 59,89^\circ, 60,10^\circ, 61,40^\circ, 74,74^\circ$  та  $75,24^\circ$  відповідають моноклінній фазі (m)  $\text{ZrO}_2$  (JCPDS 37-1484) [119], піки при  $2\theta = 30,4^\circ, 35,5^\circ, 50,5^\circ, 73,05^\circ, 74,58^\circ$  належать тетрагональній (t) фазі (JCPDS 80-0784) [120], а для кубічної фази (c) вони спостерігаються при  $2\theta = 30,33^\circ, 35,16^\circ, 50,58^\circ$  та  $74,33^\circ$  (PDF # 01-071-4810) [121]. Очевидно, більшість піків, що виникають від тетрагональних і кубічних фаз, близькі один до одного. Тому, щоб однозначно розрізнити ці фази, зазвичай використовуються піки в діапазоні  $73-75^\circ$  [122-124]. Як було зазначено вище, кубічна фаза в цьому діапазоні має лише один пік при  $2\theta \sim 74,33^\circ$ , тоді як тетрагональна фаза - два піки при  $2\theta \sim 73,05^\circ$  і  $74,58^\circ$ .

Ксерогелі до відпалу були аморфними, а процедура відпалу призводить до їх кристалізації. Дифрактограми зразків Cu-1 і Cu-8, відпалених при  $T_c = 500-1100^\circ\text{C}$ , показані на рисунку 3.6. Видно, що положення РД піків відрізняються від зазначених вище, через легування  $\text{ZrO}_2$ . Зразки Cu-1 і Cu-8, відпалені при 500 і

600°C, мають РД максимуми, які можна віднести як до тетрагональної, так і до кубічної фази, оскільки в діапазоні  $2\theta = 73-75^\circ$  присутній тільки один пік. Цей одиничний пік може бути викликаний або домінуючим внеском кубічної фази, або невеликими розмірами тетрагональних нанокристалів. В останньому випадку відсутність двох піків може бути результатом розширення та перекриття двох тетрагональних піків. Це перешкоджає чіткому визначенню типу кристалічної фази. Проте асиметрична форма піку в області  $2\theta = 73-75^\circ$  свідчить про значний внесок тетрагональної фази. Тому можна зробити висновок, що основний внесок у формування дифрактограм зразків Cu-1 та Cu-8, відпалених при 500 та 600°C, дається тетрагональною фазою.



**Рис. 3.6** Дифрактограми зразків Cu-1 (а) та Cu-8 (б), відпалених при температурах від 500 до 1100 °С

Як видно з рис.3.6, на рентгенограмах зразків, відпалених при  $T_c = 500-600^\circ\text{C}$ , присутня тетрагональна (Т) фаза  $\text{ZrO}_2$  з невеликим вмістом кубічної фази (К).

Моноклінна фаза (М) з'являється при  $T_c = 700^\circ\text{C}$ , а подальше зростання  $T_c$  до  $1000^\circ\text{C}$  призводить до збільшення внеску моноклінної фази до 70% (табл. 3.3).

Крім фазового перетворення спостерігається зсув дифракційних піків, що відповідають тетрагональній фазі у бік більших кутів при збільшенні  $T_c$ . Це зміщення відбувається до значень  $T_c$ , що відповідає фазовому перетворенню в обох типах зразків. Проте значення величини зсуву в зразках Cu-1 нижче, ніж у зразках Cu-8.

Таблиця 3.3

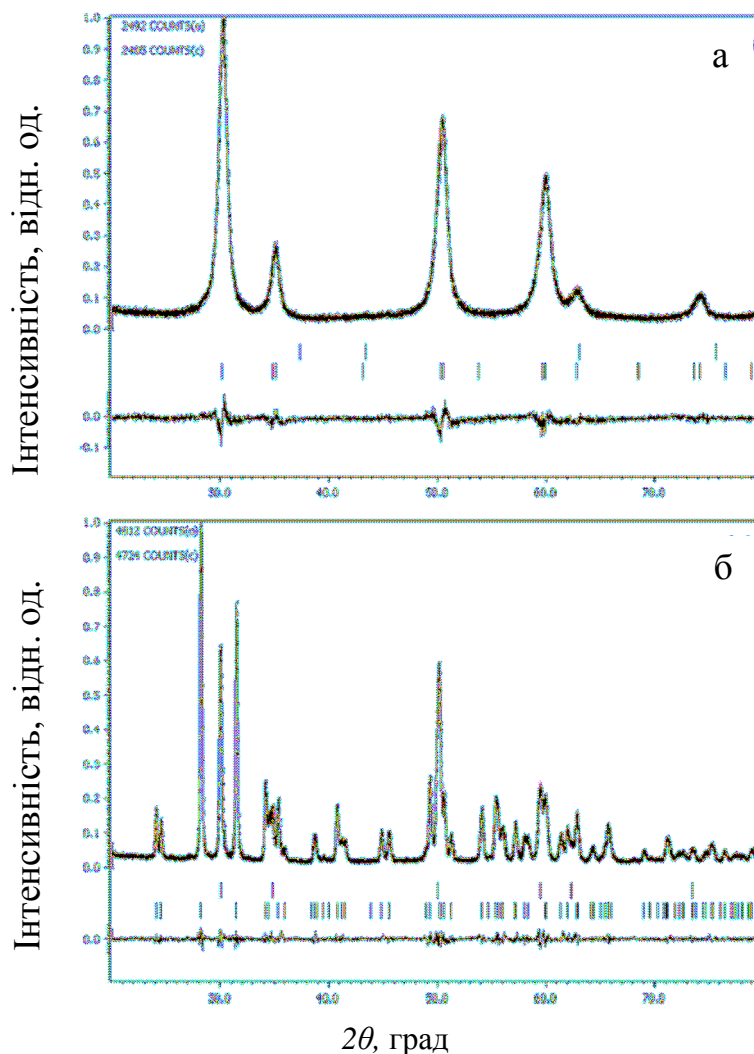
Фазовий склад для зразків Cu-1 та Cu-8 та розмір ОКР для зразків Cu-1

Температура відпалу, $^\circ\text{C}$	Cu-1		Cu-8
	Фазовий склад (%)	Розмір ОКР (нм)	Фазовий склад (%)
500	97Т-3К	11,5 Т	97Т-3К
600	97Т-3К	13,6 Т	97Т-3К
700	1М-99Т	16,7 Т	1М-99Т
800	3М-97Т	23,9 Т	3М-97Т
900	30М-70Т	32,0 Т 45,4М	38М-62Т
1000	71М-29К	39,0 К 51,2М	74М-26К
1100	49М-51К	27,0 К 30,0М	64М-36К

Це підтверджено уточненням по Рітвельду для цих зразків. Дифрактограми зразків моделювалися комбінацією кубічних і тетрагональних фаз за допомогою програми JANA2006 [125, 126]. Фонова інтенсивність була задана поліномом з 10 коефіцієнтами. Для уточнення форми піків використовувалась функція псевдо-Войгта.

На рисунку 3.7 (а) представлені результати, отримані для зразка Cu-8, відпаленого при  $500^\circ\text{C}$ . В цьому випадку дифрактограма може бути апроксимована тетрагональною фазою з низьким вмістом кубічної ( $\sim 3\%$ ) фази. Подібний результат отриманий для зразка Cu-8, що був відпалений при  $600^\circ\text{C}$ , а також для Cu-1, відпалених при  $500$  та  $600^\circ\text{C}$ . Наявність двох фаз може бути викликана розподілом

розмірів нанокристалів  $ZrO_2$ , наявність кубічної фази пов'язана з меншими нанокристалами. Основний внесок тетрагональної фази у зразках, відпалених при низьких температурах, підтверджено спектрами комбінаційного розсіювання [127].



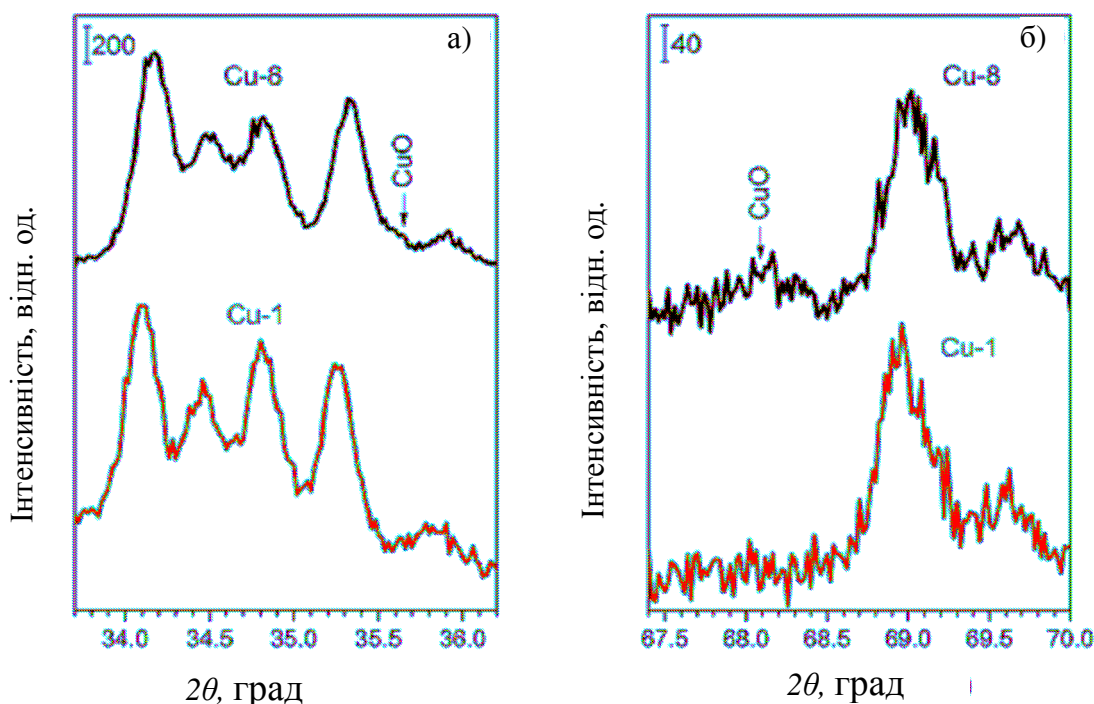
**Рис 3.7.** Уточнення по Рітвельду для зразків Су-8, відпалених при температурі 500°C (а) та 1000°C (б).

Чітко спостерігається тетрагональна фаза (два піки в діапазоні 73-75 °) для всіх зразків, відпалених при 700-900°C. До 900°C ця фаза домінує (рис. 3.6 (а) та (б)). Очевидно, зменшення внеску кубічної фази обумовлено збільшенням розмірів кристалітів. У той же час збільшення  $T_c$  до 1000°C призводить до перетворення тетрагональної фази в кубічну, що підтверджується уточненням по Рітвельду (рис. 3.7 (б)). Ця фаза присутня при  $T_c = 1100^\circ\text{C}$  теж. Поряд з тетрагональними або

кубічними фазами, збільшення  $T_c$  вище  $600^\circ\text{C}$  призводить до появи моноклінної фази.

Фазовий склад оцінювався методом Рітвельда та методом відносної інтенсивності (RIR) (таблиця 3.3). Аналіз за допомогою методу RIR проводився з використанням піків при  $2\theta \sim 30^\circ$  (для тетрагональних та кубічних фаз) і при  $2\theta \sim 28^\circ$  (для моноклінної фази). Аналіз показує малий внесок моноклінної фази в зразках, відпалених при  $T_c = 700\text{-}800^\circ\text{C}$  ( $\sim 1\text{-}3\%$ ). Але його вміст суттєво зростає з  $T_c$ . Для зразків Cu-1 та Cu-8 відпалених при  $T_c = 1000^\circ\text{C}$ , його частка становить приблизно 71 і 74%, відповідно. Однак при зростанні  $T_c$  до  $1100^\circ\text{C}$ , внесок цієї фази зменшується.

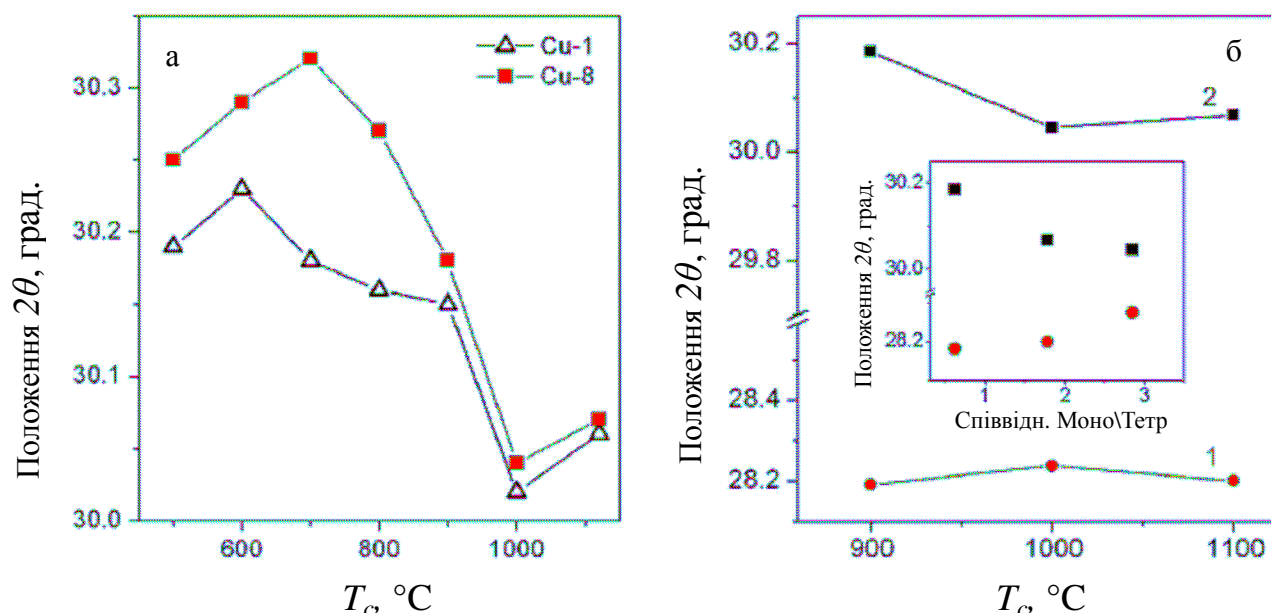
Крім піків від фаз  $\text{ZrO}_2$ , у дифрактограмах зразків Cu-8, відпалених при  $900\text{-}1100^\circ\text{C}$  додатково присутні піки при  $2\theta = 35,5^\circ$  та  $68,1^\circ$ , які обумовлені наявністю фази CuO (рис. 3.8).



**Рис. 3.8** Фрагмент дифрактограми зразків Cu-1 та Cu-8, відпалених при  $T_c = 900^\circ\text{C}$ .

Встановлено, що всі рефлекси зразків Cu-1 та Cu-8 зміщуються в сторону більших кутів у порівнянні з відповідними положеннями піку для зразків без Cu

[121], цей зсув більший в зразках Cu-8. Крім того, положення піку залежить від температури кальцинації. На рисунку 3.9(а) представлені залежності для зразків Cu-1 та Cu-8 рефлексів тетрагональної (або кубічної) фази при  $2\theta \sim 30^\circ$ , що не перекриваються рефlekсами від моноклінної фази.



**Рис. 3.9** (а) Залежність положень піку  $\sim 30^\circ$  від  $T_c$  для зразків Cu-1 та Cu-8; (б) залежність положень піків моноклінної фази  $2\theta \sim 28^\circ$  (крива 1) і тетрагональної фази,  $2\theta \sim 30^\circ$  (крива 2) від  $T_c$  в діапазоні  $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ . Вставка показує зміну положень цих піків в залежності від співвідношення моноклінної та тетрагональної фаз.

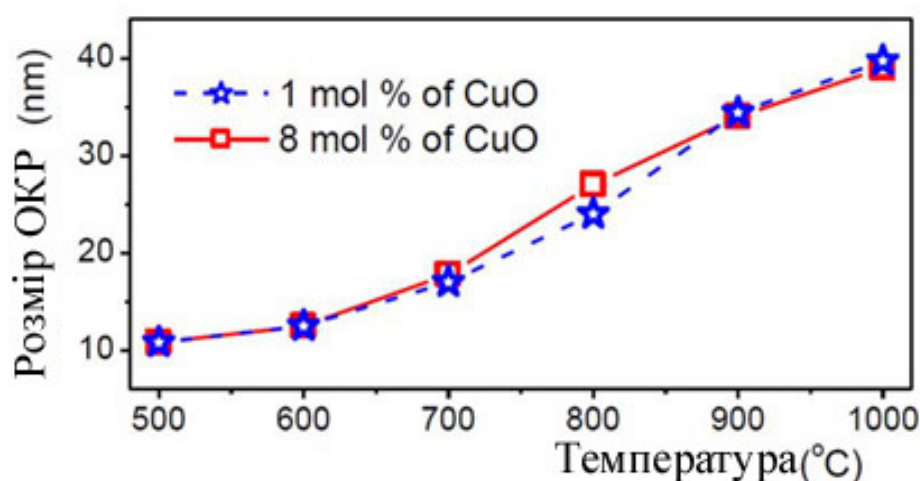
Видно, що ці залежності немонотонні: спочатку з збільшенням  $T_c$ , піки зміщуються до вищих кутів, потім до нижчих і, нарешті, знов до більш високих кутів. Як показано на малюнку 3.9, зсув піку до вищих кутів у зразках Cu-8 відбувається до  $T_c = 700^\circ\text{C}$ , тоді як у зразках Cu-1 - до  $T_c = 600^\circ\text{C}$ , тобто залежить від вмісту Cu. Зсув піків до менших кутів починається з  $T_c = 700\text{-}800^\circ\text{C}$  і зростає з збільшенням вмісту моноклінної фази. Для зразків Cu-1 і Cu-8, що відпалювалися при  $900^\circ\text{C}$ , піки були близькі один до одного (рис. 3.9 (а)), та близькі до положення піку, що спостерігається для зразків без вмісту Cu [121]. Найбільш різкий зсув відбувається при  $1000^\circ\text{C}$ , коли внесок моноклінної фази є найбільшим.

Відпалювання при 1100°C призводить до зворотного (в бік більших кутів) зсуву піка при  $2\theta \sim 30^\circ$  для обох типів зразків.

Положення піків моноклінної фази (які чітко спостерігаються при  $T_c = 900\text{--}1100^\circ\text{C}$ ) також залежать від  $T_c$  (рис. 3.9 б), проте вони зміщуються з  $T_c$  на протилежну сторону в порівнянні з тетрагональними (кубічними) піками що залежить від вкладу моноклінної фази (рис. 3.9 б, вставка).

Розміри області когерентного розсіяння тетрагональної (кубічної) та моноклінної фаз ( $D$ ) були оцінені за формулою Шерера.

Встановлено, що значення  $D$  для тетрагональної (або кубічної) фази поступово збільшуються від  $\sim 11,4$  нм (500°C) до 35-39 нм (1000°C), практично незалежно від вмісту CuO (таблиця 3.3, рис. 3.10). Для моноклінної фази значення  $D$  трохи більше (29-51 нм).



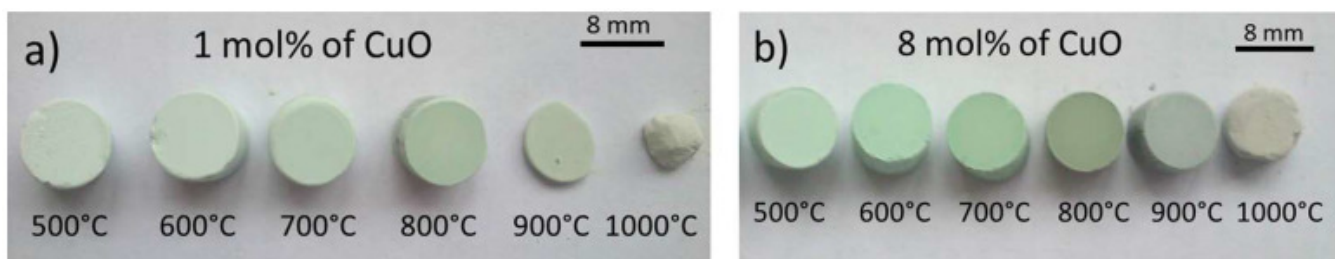
**Рис. 3.10** Залежність розміру ОКР від температури відпалу для зразків Cu-1 та Cu-8

Також хотілося б звернути увагу на те, що видно без додаткових зусиль, а саме на зміну забарвлення зразків, в залежності від температури відпалу.

Як було показано в [159] інтенсивність ФЛ корелює з появою моноклінної фази, в якій зменшується кількість кисневих вакансій ( $i$ , відповідно,  $Zr^{3+}$  центрів). Це підтверджує, що нерадіаційний канал пов'язаний з власними дефектами, кількість яких збільшується при введенні Cu і зменшується при перетворенні



тетрагональної фази на моноклінічну. Взаємозв'язок безладиційного каналу з внутрішніми дефектами підтверджується також фарбуванням досліджених зразків.



**Рис. 3.11** Еволюція кольору зразків (Cu, Y) -ZrO<sub>2</sub> з 1 мол.% CuO (a) та 8 моль% CuO (b) від температури відпалу

Всі зразки мають зеленуватий колір (рис. 3.11). Його інтенсивність залежить від концентрації CuO, зростаючи при її збільшенні. Інтенсивність забарвлення залежить також від температури відпалу. З її збільшенням інтенсивність кольору спочатку зростає, а після появи моноклінічної фази -слабшає. Оскільки речовини, які можуть бути присутніми на поверхні кристаліту (CuO, Cu<sub>2</sub>O, ітрієвий купрат), не можуть дати такого забарвлення, його наявність можна привязати до різних кольорових центрів. Відомо, що одним з типів кольорових центрів є внутрішні дефекти, які поглинають світло в діапазоні 300-500 нм [128] і це може призвести до такого забарвлення. Крім того, внесок у забарвлення зразка може дати центр, пов'язаний з міддю. Отже, можна говорити про те, що посилення кольору зразка означає проникнення Cu в нанокристали. Зменшення зеленуватого забарвлення після відпалу при 900 і 1000°C може бути спричинено зменшенням вмісту Cu Zr у кристалітах.

Як видно з даних РД, підвищення температури відпалу призводить до збільшення розмірів кристаліту та перетворення тетрагональної фази на моноклінічну (t-m перехід). Останнє залежить від вмісту CuO. Збільшення вмісту цієї фази призводить до зсуву цього переходу до більш високих температур і зменшенню вкладу моноклінічної фази. Це підтверджує, що Cu, включений в матрицю ZrO<sub>2</sub> -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сприяє стабілізації тетрагональної фази, що узгоджується з даними, отриманими

іншими авторами [53] і з даними комбінаційного розсіяння [127]. Насправді, піки, що відповідають моноклінній фазі, з'являються в дифракційних спектрах зразків Cu-1 при більш низькій температурі відпалу, ніж у спектрах зразків Cu-8. Зсув РД піків, що відповідають тетрагональній фазі, зі збільшенням  $T_c$  (до температури, коли з'являється моноклінна фаза), вказує на зменшення постійної ґратки, що є відомим фактом [53, 129]. Збільшення значення зміщення зі зміною вмісту CuO дозволяє припустити, що причиною такого ефекту є проникнення Cu в середину нанокристалів. Це узгоджується з даними [53]. Окрім того, як видно з рисунка 3.9, зсув дифракційного піку тетрагональної фази (при  $2\theta \sim 30^\circ$ ) до вищих кутів відбувається при збільшенні  $T_c$  до  $600^\circ\text{C}$  для зразків Cu-1 і до  $700^\circ\text{C}$  для Cu -8. Таким чином, можна зробити висновок, що збільшення  $T_c$  призводить до збагачення нанокристалів мідю, унаслідок дифузії Cu з поверхневих речовин. Такі речовини можуть бути, наприклад, пов'язаними з Cu поверхневими комплексами, що проявляються в електронних спектрах парамагнітного резонансу [47] або молекул CuO [130]. В той же час зсув РД піків тетрагональної фази зразків Cu-8, у порівнянні з зразками Cu-1, для всіх значень  $T_c$  у напрямку до вищих кутів, свідчить про високий вміст Cu у зразках Cu-8 і означає, що входження Cu у нанокристали відбувається вже при  $500^\circ\text{C}$ . Зсув положення піків РД з підвищенням температури відпалу узгоджується з даними комбінаційного розсіяння [127].

У той же час при  $T_c > 700^\circ\text{C}$  цей пік зміщується до нижчих кутів. Однією з причин може стати вихідна дифузія Cu, оскільки дифузія Y повинна призвести до протилежного зсуву. Це підтверджується тим фактом, що для зразків, відпалених при  $900^\circ\text{C}$ , положення піків в зразках Cu-1 та Cu-8 близькі один до одного і близькі до положень піків зразків, легованих тільки Y [121]. Цей факт дозволяє зробити висновок, що деяка частина іонів міді видаляється з тетрагональних зерен при  $T_c=900^\circ\text{C}$ . Це узгоджується з появою піків від фази CuO у зразках, відпалених при цій температурі (рис. 3.8). В той же час вміст Y в тетрагональних нанокристалах істотно не змінюється. Це підтверджено вимірами EDX [118]. Таким чином, варіація  $T_c$  дозволяє контролювати локалізацію міді в композиті.

Проте найбільший зсув піків до менших кутів відбувається при  $T_c = 1000^\circ\text{C}$ , коли внесок моноклінної фази суттєво зростає. Одночасно виявляється, що вершини піків від моноклінної фази зсуваються до більших кутів. Однією з причин цього явища може бути наявність деяких речовин на поверхні кристаліту, що призводить до появи механічних напружень через невідповідність ґратки. Наприклад, у нашому випадку таким речовинами можуть бути  $\text{CuO}$ . Однак утворення  $\text{CuO}$  не може пояснити протилежного зсуву тетрагональних (кубічних) та моноклінічних піків, оскільки параметри ґратки  $\text{CuO}$  менші, ніж у фазах  $m$ - та  $t\text{-ZrO}_2$ . З іншого боку, параметри ґратки  $m\text{-ZrO}_2$  більші за  $t\text{-ZrO}_2$ . Коли обидві фази контактують безпосередньо, моноклінна фаза повинна розширювати тетрагональну, тоді як тетрагональна фаза стискає моноклінічну фазу. Це призведе до протилежного зсуву РД піків цих фаз. Це припущення підтверджується залежністю положень піків обох фаз від вкладу моноклінної фази (рис. 3.9 (б)).

Можна розглянути дві причини такого контакту: (а) наявність границь між блоками з різними фазами в одному кристаліті; (б) спікання кристалітів різних фаз. Оскільки порівняння даних РД та ТЕМ показало, що нанокристали мають виражені дефекти (які можуть бути границями блоків), а також дані ТЕМ показали процес спікання [118], можна припустити, що обидві причини можуть мати місце в наших зразках. У нашому випадку спікання може стимулюватися появою  $\text{CuO}$  на поверхні кристаліту. Відомо, що  $\text{CuO}$  сприяє ущільнюванню кераміки [56]. З іншого боку, контакт різних фаз всередині одного нанокристала спостерігався для інших нанокристалічних матеріалів [131]

### 3.2.3. Механізм фазового перетворення

Поряд із змінами в локалізації  $\text{Cu}$ , збільшення  $T_c$  призводить також до фазового перетворення. Зокрема, відпал при  $T_c = 1000 - 1100^\circ\text{C}$  призводить до появи кубічної фази. Це може бути викликане спіканням порошку, що призводить до розтягнення напружень у нанокристалах тетрагональної фази. Відомо, що такі напруги стимулюють утворення кубічного  $\text{ZrO}_2$  [132, 133], тоді як стискуючі напруги сприяють  $t$ - $m$  перетворенню [134]. Крім того, збільшення  $T_c$  сприяє появі моноклінної фази та збільшенню її внеску. Однак для  $T_c = 1100^\circ\text{C}$  внесок

моноклінної фази зменшується, ймовірно, через процес спікання, стимульований утворенням  $\text{CuO}$ .

Трансформація тетрагональної (кубічної) фази в моноклінну вимагає зменшення кількості кисневих вакансій, що стабілізують тетрагональну (кубічну) фазу. У легованих  $\text{ZrO}_2$  це припускає зменшення концентрації домішок. Для наших зразків вихідна дифузія  $\text{Cu}$  підтверджується формуванням  $\text{CuO}$ . Вихідна дифузія  $\text{Y}$ , що спостерігається за допомогою EDX, показала значно нижчий вміст  $\text{Y}$  в моноклінних нанокристалах, ніж у тетрагональних [118].

Зміна кількості кисневих вакансій може відбуватися двома способами: (а) вихідна дифузія  $\text{Cu}$  та  $\text{Y}$  як первинний процес, після чого заповнення вакансій киснем через його проникнення або (б) навпаки, коли первинний процес – дифузійне проникнення кисню.

Припускається, що процес (а) відповідає за  $t - m$  (с -  $m$ ) перетворення в зразках. Фактично, незважаючи на досить високу мобільність кисню за вакансіями [135, 136], стабілізований  $\text{Y}$  цирконій зберігає тетрагональну фазу (тобто вакансії кисню) до  $1000^\circ\text{C}$  [138]. У той же час, утворення моноклінної фази в легованому  $\text{Cu}$  та  $\text{Y}$ -стабілізованому цирконії відбувається при більш низькій температурі, ніж у нелегованому  $\text{Cu}$  матеріалі, що пояснюється нижче.

#### **3.2.4. Механізм вихідної дифузії $\text{Cu}$**

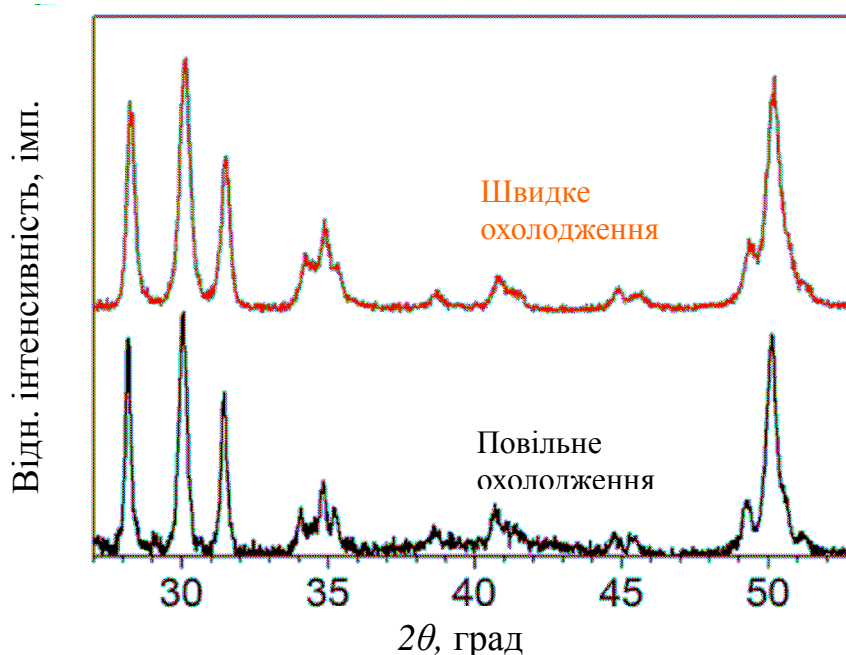
Вихідна дифузія  $\text{Cu}$  не може проходити через вакансійний механізм через відсутність значного вмісту катіонних вакансій. По суті, вакансії кисню є поширеними внутрішніми дефектами. З іншого боку, відомо, що іони  $\text{Cu}$  у міжвузлях ( $\text{Cu}_i$ ) є дуже рухливими дефектами у великій кількості сполук, зокрема, у сполуках типу II-VI [138, 139], де дрейф  $\text{Cu}_i$  в електричному полі спостерігався при температурах близько  $300^\circ\text{C}$ , а енергія активації процесу в  $\text{CdS}$  була  $\sim 0,4$  eV [138]. Тому можна зробити висновок, що дифузія  $\text{Cu}$  реалізується через міжвузловий механізм. У цьому випадку зростання  $T$  сприяє зсуву іонів  $\text{Cu}$   $\text{Zr}$  від положення в решітці до міжвузля, а потім  $\text{Cu}_i$  можуть легко дифундувати на поверхню, яка, очевидно, відіграє роль стоку, що узгоджується з даними [55].

Коли концентрація катіонних вакансій, що з'явилася завдяки переходу Cu Zr в міжвузля, стає значною, може відбуватися дифузія Y через ці вакансії. Наприклад, дифузія замісних домішок, таких як LiCd і NaCd, через вакансії Cd спостерігалася в р-типі CdTe при кімнатній температурі [127]. Таким чином, можна припустити, що процес заміщення атомів Cu Zr обмежує дифузію міді та ітрію, що призводить до фазового перетворення t-m або c-m. Запропонований механізм може пояснити зменшення температури трансформації t - m у (Cu, Y) -легованих зразках у порівнянні з нелегованими. Крім того, отримані результати показують, що в наших зразках фазові перетворення типу t – m і t - c обумовлені вихідною дифузією Cu на поверхню кристаліту.

Залежність вкладу моноклінної фази від  $T_c$  в діапазоні температур 700 - 1000°C дозволяє грубо оцінити енергії активації фазового перетворення - майже 1,9 еВ для обох наборів зразків [118]. У загальному випадку вона включає в себе енергію активації зміщення Cu від вузла до міжвузля та енергії активації дифузії домішок.

### 3.2.5. Аналіз впливу режиму охолодження

Аналіз порошків, охолоджених повільно (протягом 2 годин) та швидко (протягом кількох секунд), методом РД показав, що їх структури подібні. Можна



**Рис. 3.12.** Дифрактограми зразків після швидкого та повільного охолодження

побачити як моноклінні, так і тетрагональні (кубічні) фази (рис.3.12). Порівняння вкладу моноклінної фази  $m\text{-ZrO}_2$  (пік при  $2\theta \sim 28^\circ$ ) та тетрагональної (кубічної) ( $2\theta \sim 30^\circ$ ) показує, що співвідношення фаз трохи змінюється. Це означає, що основна різниця між цими порошками полягає в природі та / або кількості поверхневих об'єктів, оскільки розмір області когерентного розсіяння, оцінений за даними РД, аналогічний для обох порошків.

### 3.3. Висновки до розділу 3

Встановлено, що при постійній температурі відпалу нелегованих та легуваних нанопорошків YZO з різним вмістом Y збільшення вмісту Y стимулює фазовий перехід від моноклінної фази, через тетрагональну до кубічної, а також призводить до зменшення розмірів нанокристалів. Значення розміру ОКР, яка оцінюється за різними РД піками, свідчить про анізотропний характер росту кристалів (більше виражений для моноклінної фази).

Виявлено, що в залежності від вмісту Cu та температури відпалу у зразках  $\text{ZrO}_2$  відбуваються одночасно два наступні процеси: (а) проникнення міді, що відбувається внаслідок руйнування Cu-вмісних поверхневих комплексів; (б) вихід міді, що призводить до t-c-m перетворень та появи на поверхні зерна  $\text{CuO}$ .

Процеси перерозподілу міді між поверхнею та об'ємом добре помітні для зразків Cu-1, і майже відсутні для Cu-8. Основною причиною цього явища можна вважати наявність іонів Cl всередині нанокристалів, що запобігає виходу Cu за рахунок кулонівської взаємодії між Cl (донором) і Cu (акцептором) та мінімізацію механічних напружень. Іони хлору, що діють як донори, можуть зменшувати кількість кисневих вакансій, необхідних для компенсації іонів Cu. Вважається, що різний вплив температури відпалу на властивості зразків Cu-1 та Cu-8 обумовлений різними відстанями між іонами Cu та Cl всередині зерна. У випадку досить високого вмісту Cu присутність Cl тоді також запобігає утворенню  $\text{CuO}$  на поверхні зерна, що додатково знижує каталітичну активність матеріалів.

Виявлено, що структурні властивості порошків (Cu, Y) - $\text{ZrO}_2$ , отриманих методом спільного осадження з нітратів Zr, Y та / або Cu залежать від вмісту міді та

температури відпалу. Зразки, відпалені при  $T_c = 500^\circ\text{C}$ , показали переважну наявність тетрагональної фази. Для цих зразків положення РД піку зсунуті до більш високих кутів у порівнянні з положенням піків у нелегованих порошках, що свідчить про присутність  $\text{Cu}$  у нанокристалах. При подальшому збільшенні  $T_c$  спостерігаються два основні процеси. Одним з них є фазові перетворення (з тетрагональної в кубічну фазу і з них обох – в моноклінну), а інший - зсув положення РД піку. Моноклінна фаза з'являється при  $T_c = 700^\circ\text{C}$ , і її внесок зростає до  $T_c = 1000^\circ\text{C}$  а потім зменшується при  $T_c = 1100^\circ\text{C}$ . Показано, що перетворення з тетрагональної фази в кубічну має місце при  $T_c = 1000^\circ\text{C}$ . При чому, чим вище вміст  $\text{Cu}$  у порошках, тим вища  $T_c$ , необхідна для фазового переходу t-m.

Встановлено, що збільшення  $T_c$  призводить до немонотонного зсуву положень тетрагональних (кубічних) піків: спочатку до більших кутів ( $500 - 700^\circ\text{C}$ ), потім до менших ( $800 - 1000^\circ\text{C}$ ), і знову до більш високих кутів ( $1100^\circ\text{C}$ ). Зсув до більших кутів свідчить про проникнення додаткової  $\text{Cu}$  в нанокристали з поверхневих комплексів, тоді як зворотній зсув може бути ознакою зворотного процесу та утворення  $\text{CuO}$  на поверхні нанокристалів.

Ще однією причиною зсувів РД піків тетрагональної (кубічної) фази при  $T_c > 900^\circ\text{C}$  є поява внутрішніх механічних напруг. У цьому випадку положення РД піків моноклінної фази зсувається в протилежному напрямку. Це пояснюється тим, що напруги розтягу, викликані контактом кубічних та моноклінних зерен, з'являються, очевидно, за рахунок процесу спікання, викликаного наявністю  $\text{CuO}$ . Ці напруги є причиною фазового перетворення t - c. Фазове перетворення t-m та c-m пояснюється зміщенням іонів  $\text{Cu}$  з вузлів у міжвузля, що стимулює їх вихід, і, отже, сприяє виходу  $\text{Y}$  через катіонні вакансії.

Встановлено, що швидкість охолодження не має впливу на структурні особливості досліджуваних зразків.

## РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОПОРОШКІВ ZnS

### 4.1. ZnS легований Cu, Co, Mn та Eu

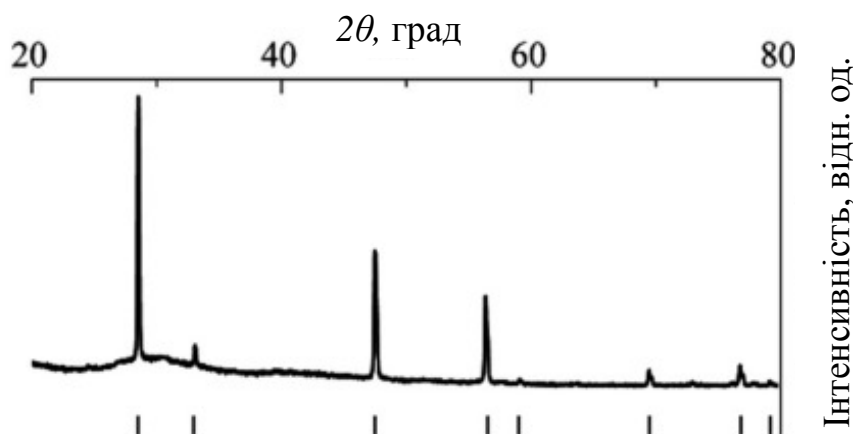
#### 4.1.1. Синтез

В якості основи використовувались порошки сульфїду цинку, придатні для різних оптоелектронних застосувань. Зразки ZnS:Cu, ZnS:Co та ZnS:Mn були отримані методом саморозповсюдженого високотемпературного синтезу (СВС) [147]. Зразки легувалися міддю, кобальтом або марганцем під час синтезу шляхом додавання відповідних солей у шихту. Вміст домішок у шихті становив 1% мас. В результаті синтезу були отримані порошки ZnS:Cu, ZnS:Mn та ZnS:Co з розмірами частинок 5-7 мкм, 50 - 200 нм та 7 - 10 мкм, відповідно. Марганець не вводився в порошки ZnS:Cu та ZnS:Co спеціально, оскільки він був присутнім у цих зразках як неконтрольована домішка. Вимірювання проводились через 4 - 5 місяців після синтезу, щоб відбулася повна структурна релаксація порошків, отриманих в умовах нерівноважного стану СВС. Нанопорошки ZnS:Eu були синтезовані з колоїдного розчину. Використовували способи спільного та послідовного розкладання діетилдітіокарбаматних комплексів цинку (II) та европію (III) у суміші високоточних розчинників олівіламіну та 1-октадецену при температурі 240°C. Молярне співвідношення Eu: Zn у розчині становило 1%. Детальний опис синтезу знаходиться в [148].

#### 4.1.2. Структурні особливості

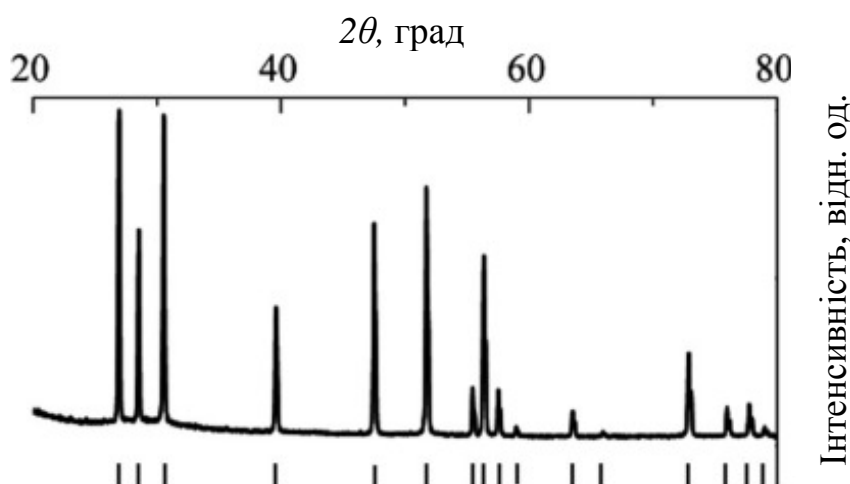
На рисунку 4.1 показаний дифракційний спектр порошку ZnS: Cu. На малюнку також відмічені положення дифракційних піків від кубічної фази ZnS. Детальний аналіз спектру з використанням програми Jana 2006 підтвердив, що досліджуваний зразок містить лише кубічну фазу сульфїду цинку, та не містить домішок будь-якої іншої фази.





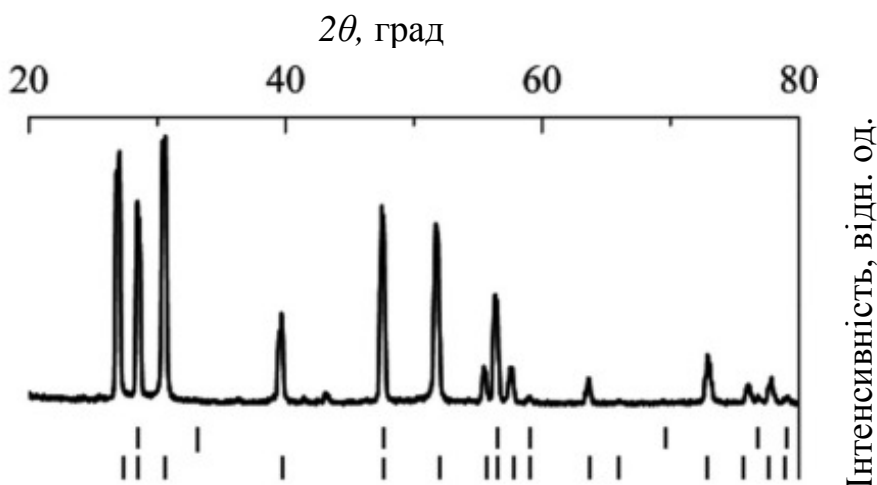
**Рис. 4.1.** Дифракційний спектр порошку ZnS:Cu з розмірами частинок 5 – 7 мкм

На рис.4.2 представлені результати дослідження порошків ZnS: Mn методом РД. Дифракційний спектр цього порошка відповідає гексагональній структурі (2H) сульфиду цинку. Детальний аналіз спектру показав, що порошок не містить будь-якої іншої фази.



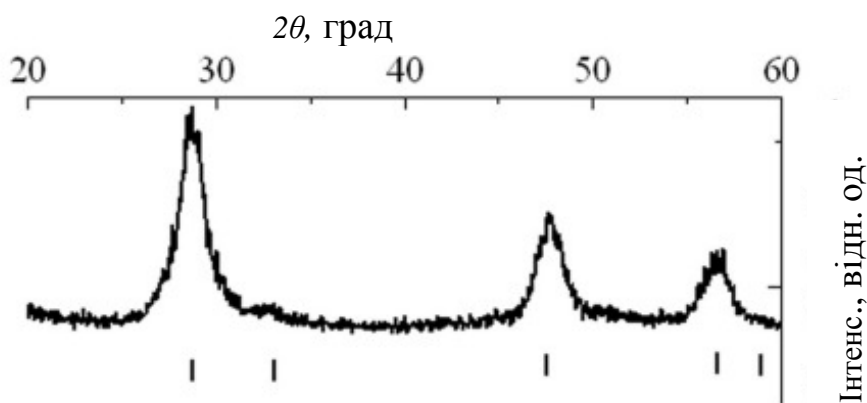
**Рис. 4.2** Дифракційний спектр порошку ZnS:Mn з розмірами частинок 50 - 200 мкм

На рисунку 4.3 показаний спектр порошку ZnS: Co. Якісний РД-аналіз показав, що в порошку домінує гексагональна (2H) фаза ZnS. Детальний аналіз фазового складу з використанням програм Jana 2006 [126] показав наявність у зразку домішки кубічної фази ZnS. Слід зазначити, що кількісний аналіз в цьому випадку пов'язаний з багатьма труднощами і є неоднозначним, через те, що вміст кубічної фази є незначним, і більшість дифракційних піків кубічної та гексагональної фаз перекриваються



**Рис. 4.3** Дифракційний спектр порошку ZnS:Co з розмірами частинок 5 –10 мкм

Дифракційні спектри нанопорошку ZnS:Eu показані на рисунку 4.4. В даному випадку рефлекси значно ширші, ніж рефлекси попередніх порошків, що пов'язано з розмірами частинок порошку. Проте спектр все ще можна ототожнити з кубічним сульфідом цинку. Слід зазначити, що при подальшому зменшенні розміру частинок відбувається ще більш значне розширення рефлексів (див., Наприклад, [149]), завдяки чому однозначна інтерпретація спектрів і, відповідно, визначення складу і структури порошків стає складною задачею.



**Рис.4.4** Дифракційний спектр порошку ZnS:Eu з розмірами частинок 6 –6.5 нм

Усі дані, отримані за допомогою рентгена добре узгоджуються з ЕПР дослідженнями [150].

## **4.2. Вплив початкового співвідношення Zn/S в шихті на структурні особливості**

### **4.2.1. Синтез**

Порошкоподібний ZnS: Mn був отриманий методом СВС із шихти, що містить Zn, S та  $MnCl_2$  в атмосфері азоту. Для дослідження було створено три серії зразків. Для зразків, позначених як ZnS: Mn, сірка та цинк у заряді були взяті в стехіометричному співвідношенні. Зразки другої серії, позначені як ZnS(Zn):Mn, були синтезовані з надмірним вмістом цинку (близько 10%), а зразки третьої групи ZnS(S):Mn синтезувалися з надлишком сірки (~ 10%). Концентрація іонних домішок Mn у всіх випадках становила 1% мас.

### **4.2.2. Структурні особливості**

Дифрактограми всіх зразків показують наявність гексагональної та кубічної фаз ZnS, домінуюча - гексагональна фаза (рис.4.5). Залежність співвідношення фазового вкладу від шихти наведено в таблиці 4.1.

Наявність інших фаз у зразках не виявлено. Як видно з таблиці 4.1, збільшення співвідношення Zn/S без зміни вмісту марганцю (1%) призводить до зменшення відносного внеску кубічної фази.

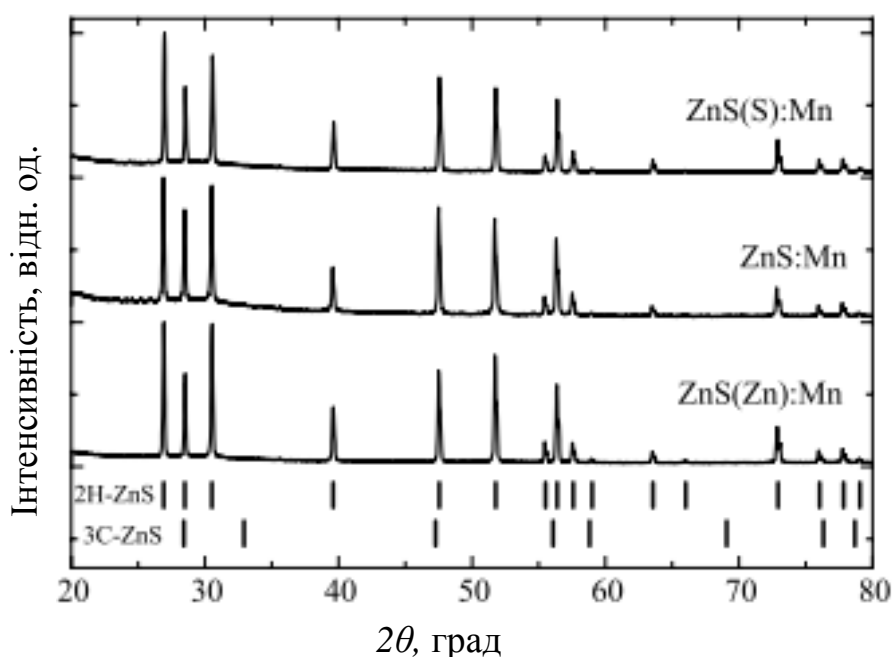
Це узгоджується з роботою [151]. У той же час розмір ОКР в гексагональній фазі істотно не залежить від складу шихти. Оцінка розміру ОКР ( $D$ ) для кубічної фази неможлива через слабкість відповідних піків.

Як видно з таблиці 4.1, розмір частинок, визначений за даними електронної мікроскопії, значно перевищує значення  $D$  [152]. Це означає, що отримані мікрочастинки мають блочну структуру.

## Структурні параметри порошків ZnS: Mn [152]

Параметри зразка	СЕМ			РД	
	$d_0$ (мкм)	$d$ (мкм)	$d_s$ (мкм)	$D$ (нм)	Співвідношення фаз (куб/гекс)
ZnS(S):Mn	$0,34 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	-	53-62	10/90
ZnS:Mn	$1,36 \pm 0,43$	$2,99 \pm 0,43$	$4,45 \pm 0,16$	57-62	4/96
ZnS(Zn):Mn	$0,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$7,09 \pm 0,49$	58-62	2/98

Тут  $d_0$  – найбільш ймовірний розмір частинок,  $d$  – середній розмір,  $d_s$  – частинки з таким розміром займають найбільшу частину мікрофотографії,  $D$  – розмір ОКР.



**Рис. 4.5** Дифрактограми зразків ZnS (S): Mn, ZnS: Mn та ZnS (Zn): Mn та стандартні положення піків для 3С- та 2Н- структур ZnS

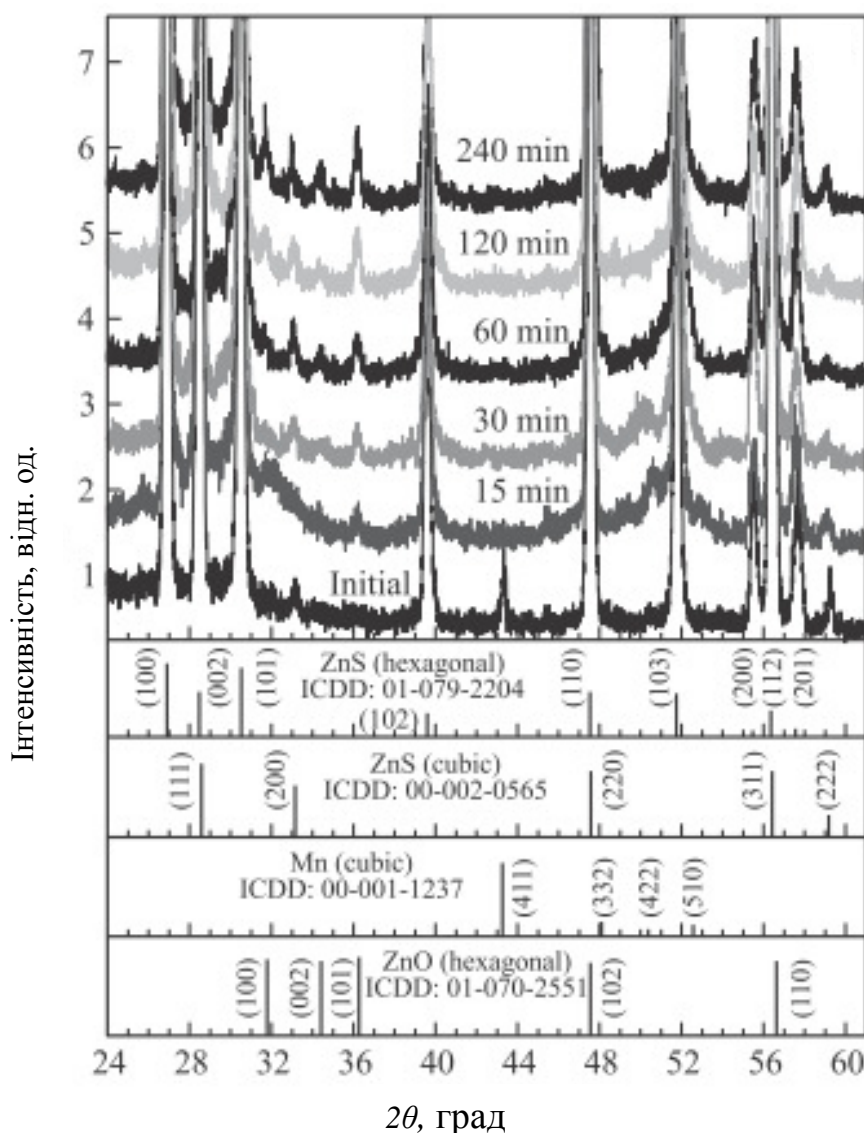
### 4.3. Вплив часу нагрівання до температури відпалу на структурні особливості ZnS: Mn

#### 4.3.1. Синтез

Досліджуваний порошок ZnS:Mn був синтезований методом СВС при температурах, що забезпечують процес взаємодії сірки і цинку [100, 153, 154], і легований в процесі вирощування з шихти, що містить MnCl. Співвідношення вихідних матеріалів в масових частках становило: Zn - 63%, S - 34%, MnCl - 1%. Подальший термічний відпал при 800°C проводився протягом 240 хв в лабораторній кварцовій печі. Доступ атмосфери до порошку обмежувався газовим затвором з гранульованого вугілля. Як було показано раніше [155], на характеристики зразків може впливати час нагрівання зразка до температури відпалу  $t_h$ . Тому при відпалі час  $t_h$  варіювалося в межах від 5 до 240 хв.

#### 4.3.2. Структурні особливості

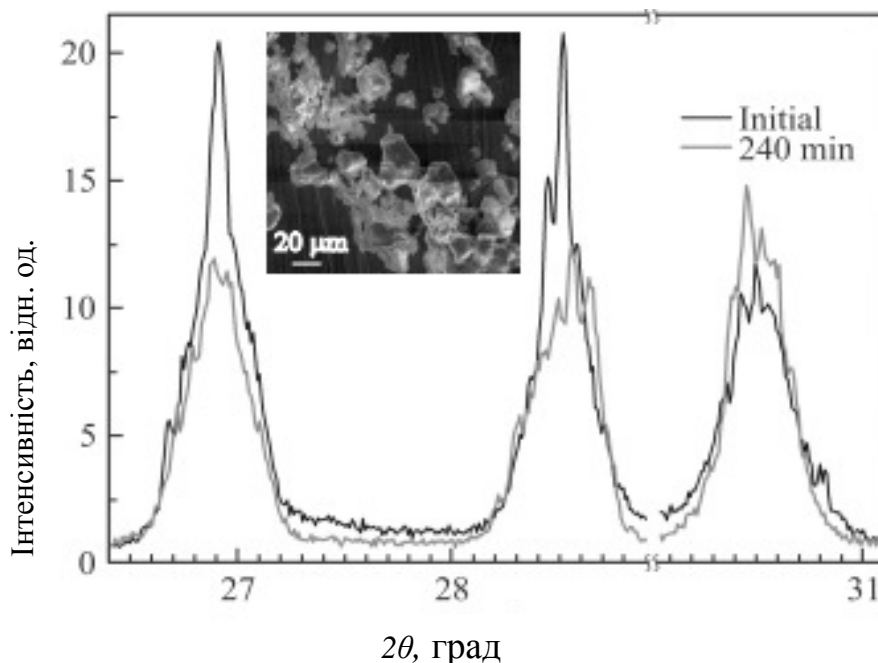
Результати досліджень фазового складу порошкоподібного ZnS:Mn методом рентгенівської дифракції наведені на рис. 4.6. З рисунку видно, що вихідний порошок складається в основному з нерівноважної гексагональної (вюрцит) і рівноважної кубічної (цинкова обманка) фаз ZnS. Сильніші рефлекси від гексагональної фази свідчать про її домінуючу ролі, що є характерним для порошоків ZnS з великою концентрацією Mn. Внесок гексагональної фази, оцінений методом, описаним в [96], становить  $(80 \pm 5)\%$  і практично не змінюється після відпалу при  $T= 800^\circ\text{C}$ . Крім того, у вихідному порошку присутні також кубічна фаза чистого Mn (пік при  $2\theta \approx 43.3^\circ$ ). Середній розмір кристалітів Mn складає  $D \approx (40 \pm 5)$  нм. Незважаючи на те що відпал не приводить до зміни співвідношення між гексагональної і кубічної фазами ZnS, він викликає ряд перетворень в дифракційних спектрах. Зокрема, після відпалу (незалежно від  $t_h$ ) зникає рефлекс від кристалічного Mn і з'являються рефлекси від гексагональної фази ZnO. Це свідчить про те, що відпал призводить до зникнення нанокристалів Mn, а також до окислення ZnS, викликаного присутністю кисню в атмосфері, при відпалі порошоків.



**Рис. 4.6.** Спектри рентгенівської дифракції порошкоподібного ZnS: Mn до і після відпалу при  $800^{\circ}\text{C}$  для часів нагріву печі до температури відпалу в інтервалі від 15 до 240 хв, а також штрих-діаграми для кубічних (ZnS, Mn) і гексагональних (ZnS, ZnO) фаз

Як видно з рис. 4.7, рефлекси від гексагональної фази ZnS мають тонку структуру (складаються з ряду дискретних піків), що свідчить про дискретний розподіл міжплощинних відстаней (параметра ґратки) кристалітів. Цей розподіл викликано, мабуть, наявністю областей з різним ступенем деформації решітки ZnS, яка пов'язана, найімовірніше, з різною концентрацією Mn в них. З рис. 4.7 також випливає, що відпал при  $t_h = 240$  хв призводить до більш однорідного розподілу параметра ґратки кристалітів ZnS. При цьому також спостерігається зміна

максимальної інтенсивності і ширини на напіввисоті деяких рефлексів гексагональної фази ZnS, що пов'язано з впливом відпалу на розмір областей когерентного розсіювання (ОКР).

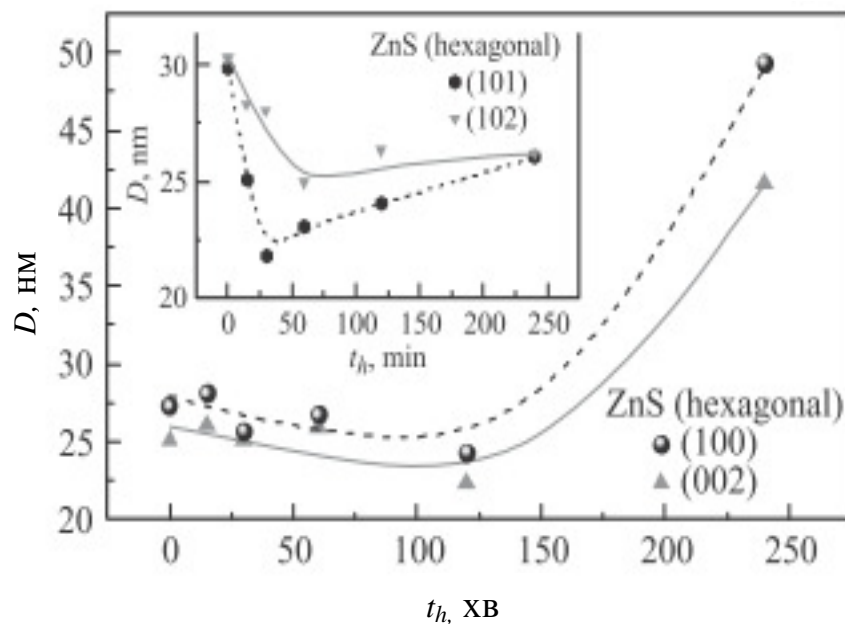


**Рис. 4.7** Фрагмент рентгенограми порошкоподібного ZnS: Mn до і після відпалу при 800°C для часу нагріву 240 хв; на вставці - зображення порошку ZnS: Mn, отримане методом скануючої електронної мікроскопії.

На рис. 4.8а більш детально представлено вплив відпалу на розмір ( $D$ ) ОКР гексагональної фази ZnS. Видно, що незалежно від рефлексу при збільшенні часу нагріву зразка до температури відпалу  $D$  спочатку зменшується, досягаючи мінімуму, а потім збільшується. Однак кількісні зміни розміру ОКР для різних рефлексів сильно розрізняються.

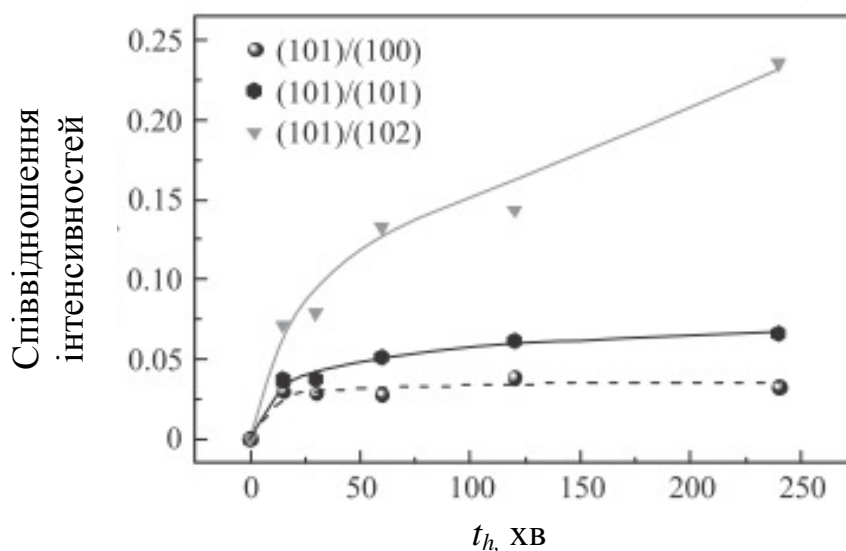
Зокрема, для рефлексів від граней (100) і (002) зменшення  $D$  зі зростанням  $t_h$  є незначним, в той час як подальше зростання більш різке. У той же час для рефлексів (101) і (102) спостерігається зворотна залежність (різкий спад до мінімуму і слабе зростання після). Таким чином, значне зменшення  $D$  в напрямках [10 -11] і [10-12] при малих  $t_h$ , а також збільшення  $D$  майже в 2 рази в напрямках [0001] та [10-10] при  $t_h = 240$  хв вказують на анізотропний характер змін цього параметра. Потрібно

відзначити, що розмір області когерентного розсіювання кубічної фази ZnS з ростом  $t_h$  дещо змінюється і становить  $D = (30 \pm 5)$  нм.



**Рис. 4.8** Залежність розміру областей когерентного розсіювання ( $D$ ) гексагональної фази ZnS від  $t_h$

З рис. 4.9 випливає, що окислення ZnS найзначніше при малих  $t_h$  і залежить гексагональної фази ZnS.



**Рис. 4.9** співвідношення інтенсивності рефлекса (101) ZnO до інтенсивностей рефлексів (100), (101) і (102) гексагональної фази ZnS.  $t_h = 0$  відповідає невідпаленому зразку.



Як видно з результатів дослідження РД, при легуванні ZnS марганцем в процесі СВС домішка не тільки входить в ZnS, але й присутня в досліджуваних зразках у вигляді нанокристалів Mn. Відпал призводить до зникнення рентгенівського рефлекса від металевого Mn. Що ж до фази MnS, то вона не спостерігалась в спектрах РД. Блочна структура зерен підтверджується також тонкою структурою піків рентгенівської дифракції. З ростом  $t_h$  спочатку  $D$  зменшується, а потім збільшується, що свідчить про конкуренцію двох процесів. Оскільки при відпалах спостерігається залежність від окислення ZnS, зменшення  $D$  може пов'язати з зменшенням розміру блоків ZnS за рахунок утворення ZnO. Збільшення  $D$  можна пояснити збільшенням розміру одних блоків та зникненням інших, що призводить до зменшення числа міжкристалітних границь. Ми припускаємо, що анізотропна міграція цих кордонів, яка, мабуть, є термічно стимульованим процесом, і призводить до значного збільшення  $D$  в напрямках [0001] та [10-10] при великих  $t_h$ . Це підтверджується зміною тонкої структури відповідних рефлексів (збільшенням їх інтенсивності та зменшенням у них числа дискретних піків). Відзначимо, що подібні процеси міграції та зникнення міжкристалітних границь спостерігаються в нанокристалічних матеріалах під дією прикладених механічних напруг [156] і пояснюються міграцією, стимульованою напруженням, та наступною аннігіляцією границь блоків

Як видно з рис. 4.9, окислення ZnS також має анізотропний характер, який зберігається при збільшенні  $t_h$ . Тому різне за величиною зменшення  $D$  при малих  $t_h$  в різних кристалографічних напрямках, очевидно, пов'язане з анізотропним окисленням кристалітів ZnS.

Конкуренція процесів окислення та збільшення розмірів блоків може привести до немонотонної зміни кількості протяжних дефектів із зростанням  $t_h$ . При окисленні відбувається утворення границь розділу ZnO/ZnS, а при зміні розмірів блоків - зменшення числа міжкристалітних границь. Це корелює з немонотонним зміною інтенсивності піків СВЛ [157]

#### 4.4. Вплив часу нагрівання до температури відпалу на структурні особливості порошку ZnS: Cu

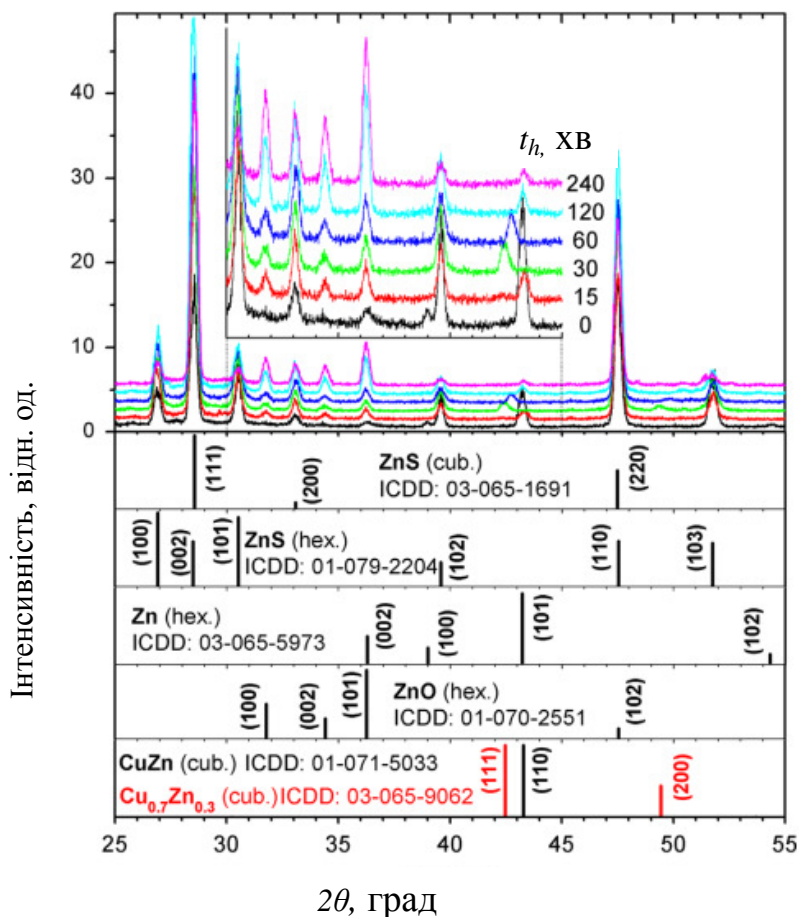
##### 4.4.1. Синтез

Досліджуваний порошок ZnS: Cu був синтезований методом СВС, і легований в процесі вирощування з шихти, що містить Zn-0,45, S-0,56, CuCl-0,006. Подальший термічний відпал при 800°C проводився протягом 120 хв в лабораторній кварцовій печі. Доступ атмосфери до порошку обмежувався газовим затвором з гранульованого вугілля. При відпалі час  $t_h$  варіювалося в межах від 15 до 240 хв.

##### 4.4.2. Структурні особливості

Дифрактограми відпалених та невідпаленого зразків показані на рисунку 4.10. Початковий зразок являє собою суміш кубічної (рівноважної) та гексагональної (нерівноважної) фаз ZnS. Крім того, у цьому зразку присутні піки при  $2\theta \sim 36,3; 39; 43.2$  та  $54.31$ , які можуть відповідати твердому розчину з металевим Zn або твердому розчину на основі Zn ( $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  з  $x < 20\%$ ) з гексагональною Mg-подібною решіткою [158]. Розмір області когерентного розсіяння ( $D$ ) кристалів Zn або  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ , оцінювався, використовуючи класичну формулу Шеррера, і становив близько 30 нм. Наявність металевих фаз пов'язана, швидше за все, з нерівноважними умовами росту кристалів.

Відпал призводить до зміни фазового складу порошку ZnS, і залежить від  $t_h$ . Зокрема, зростання  $t_h$  призводить до зменшення вмісту гексагональної фази ZnS. На рис.4.11а показано процентний вміст гексагональної фази в залежності від  $t_h$ , що оцінювався за допомогою методу, запропонованого в [131]. Ця залежність показує, що кубічна фаза ZnS домінує як у початкових, так і у відпалених зразках. Її внесок в початкові зразки становить близько 87% і зростає після відпалу до 95% при  $t_h = 240$  хв. Окрім зменшення внеску гексагональної фази, відпал також призводить до інших змін в дифрактограмах.

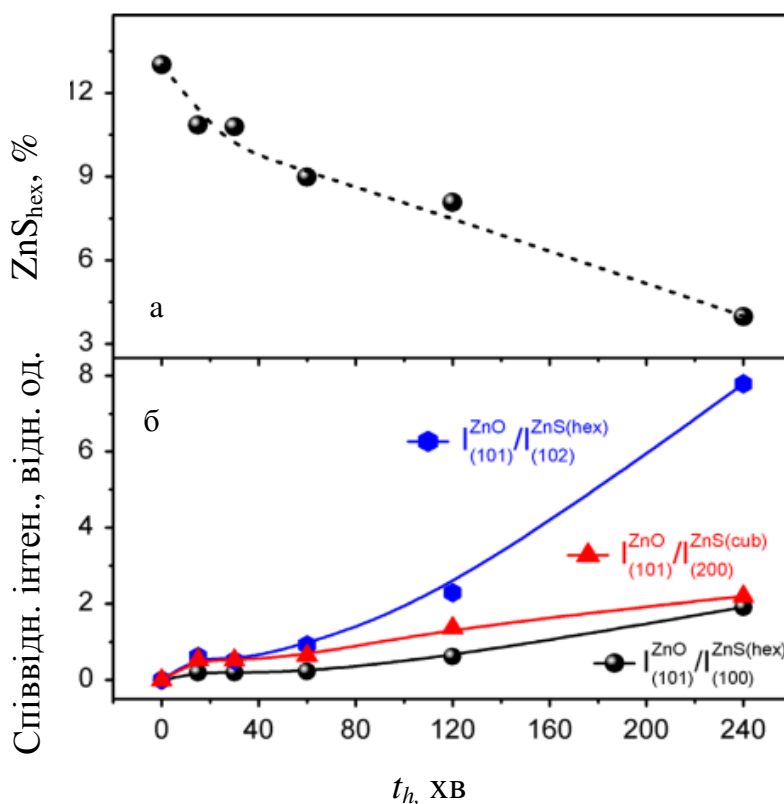


**Рис. 4.10** Дифрактограми невідпаленого та відпалених ( $T = 800^\circ\text{C}$ , 120 хв) зразків ZnS:Cu, з різним часом нагрівання. На нижній частині – еталонні дифрактограми для кубічних фаз ZnS,  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ , гексагональних фаз ZnS, Zn та ZnO.

Зокрема, після відпалу, рефлекси пов'язані з гексагональною фазою Zn або  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  ( $x < 20\%$ ), зникають а рефлекси від кубічної фази  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  з високим вмістом Cu та від гексагональної фази ZnO збільшують свою інтенсивність. Взагалі, останнє може бути викликане окисненням ZnS, а також Zn або  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  за рахунок наявності кисню в атмосфері відпалу.

На рисунку 4.11 б показані залежності співвідношення інтенсивності піку ZnO (101) до інтенсивностей піку гексагональних фаз (102) та ZnS (100), та до інтенсивності піку (200) кубічного ZnS. Видно, що внесок ZnO незначний при короткому часі нагрівання ( $t_h < 30$  хв) і збільшується при більших  $t_h$ , що найбільш виражено для рефлексу (102) гексагональної фази ZnS. Різні нахили залежностей  $t_h$  для різних гексагональних рефлексів (рис.4.11б) означають, що процес окиснення

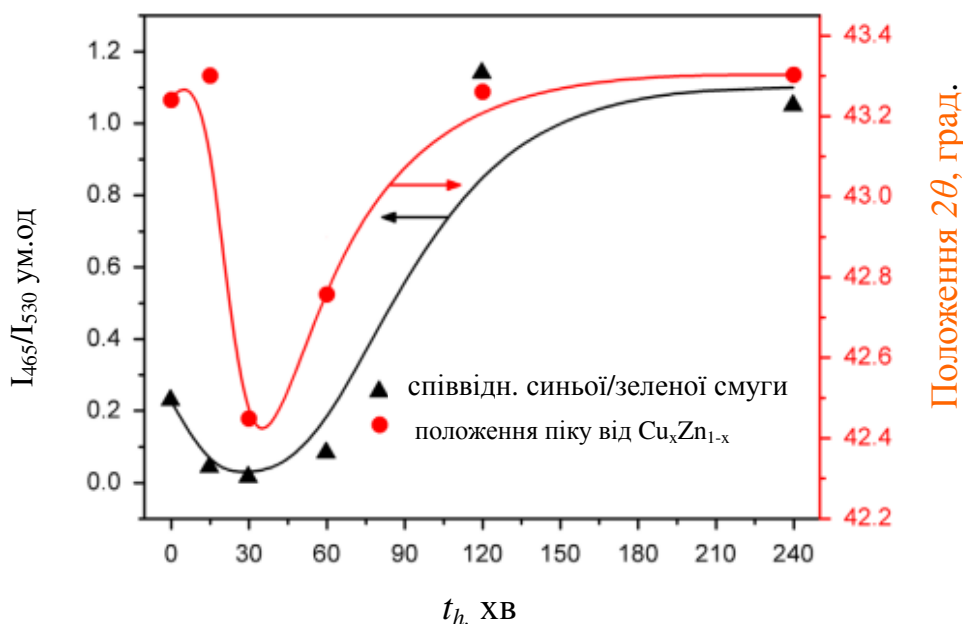
гексагональної фази є анізотропним і означає істотний внесок окислення ZnS у процес формування ZnO.



**Рис. 4.11** Залежність від часу нагріву (а) вмісту гексагональної фази ZnS та (б) співвідношень інтенсивностей рефлексів 101 від ZnO до рефлексів 100 та 102 від гексагональної фази ZnS та до рефлексу 200 від кубічної фази ZnS

Що стосується кубічної фази  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  з різним вмістом Cu, то, ймовірно ця фаза утворюється з гексагональної фази  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  з  $x < 20\%$ . Це означає, що рефлекси, що спостерігаються в невідпаленому зразку, викликані гексагональною фазою  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ , а не чистим металевим Zn. Розглянемо детальніше перетворення фазового складу  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  під час відпалу з різними  $t_h$ . Відпал з  $t_h = 15$  хв призводить до зменшення вмісту Zn у твердому розчині та, як наслідок, до утворення фази  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  ( $x \approx 50\%$ ) з кубічною решіткою типу CsCl [158]. Для цього сплаву найбільш інтенсивний пік (110) - відбиття при  $2\theta \sim 43,21$ .

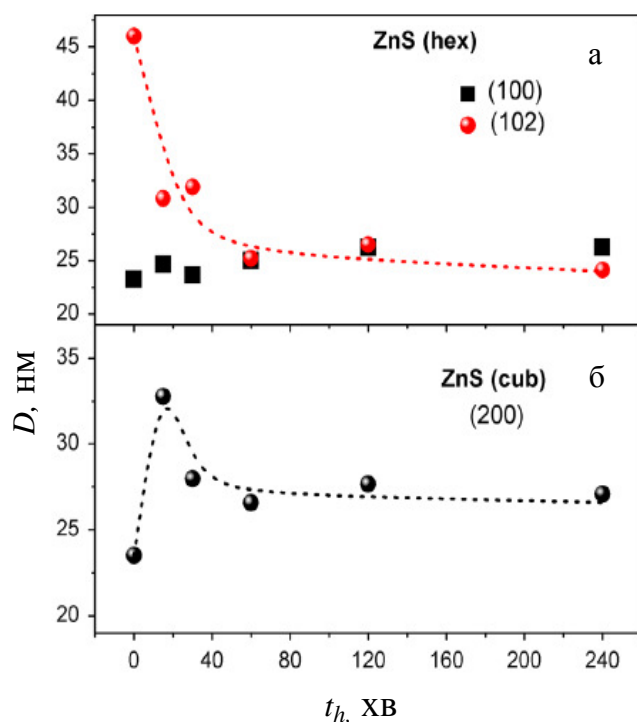
Відпал з  $t_h = 30$  хв викликає подальшу втрату Zn і формування фази  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  ( $x \approx 70\%$ ) з кубічною решіткою типу NaCl [158]. Для цього сплаву найбільш інтенсивними є рефлекси 111 та 200 при  $2\theta \sim 42,4$  та  $49,41$ , відповідно. Зсув цих піків до більших кутів після відпалу при  $t_h = 30-120$  хв вказує, що вміст Cu у твердому розчині  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  зменшується, а гратка лишається кубічного типу. Збільшення  $t_h$  вище 120 хв не призводить до подальших змін фазового складу  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ . Таким чином, при збільшенні  $t_h$  вміст Cu в фазі  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  спочатку збільшується, а потім зменшується, що призводить до немонотонного зсуву положення піку  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  (рис.4.12). Слід зазначити, що фази  $\text{Cu}_x\text{O}_{1-x}$  та  $\text{Cu}_x\text{S}_{1-x}$  не спостерігалися ані у початкових, ані у відпалених зразках.



**Рис. 4.12** Залежність положення дифракційного піку фази  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  та співвідношення синьої/зеленої смуг Cu від часу нагрівання.

Зміна фазового складу в порошкоподібному ZnS з збільшенням  $t_h$  також призводить до зміни  $D$  у кубічній та гексагональній фазах. Як видно з рисунку ба, величина  $D$ , оцінена за формулою Шеррера, для ZnS з гексагональною структурою, яка оцінюється за рефлексом 102, зменшується із збільшенням  $t_h$ . А значення  $D$ , визначене за рефлексом 100, практично не змінюється. У кристалах ZnS з кубічною

структурою (див. Рис 4.13 б) значення  $D$  спочатку збільшується, а потім зменшується зі зростанням  $t_h$ .



**Рис. 4.13** Розмір ОКР гексагональної та кубічної фаз ZnS в залежності від часу нагрівання.

Характерною рисою отриманого порошку ZnS:Cu є присутність сплаву  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ , окрім двох фаз ZnS. Це показує, що не всі атоми Cu входять в мікрокристали ZnS під час синтезу, незважаючи на те, що концентрація Cu не перевищує межі розчинності. Фактично, як буде показано нижче, додаткові атоми Cu включаються в мікрокристали ZnS після відпалу, але поява фази  $\text{Cu}_x\text{S}_{1-x}$  не спостерігається.

Відпал призводить до зменшення вмісту гексагональної фази та збільшення вмісту кубічної фази, а процес окислення відбувається внаслідок присутності кисню в середовищі відпалу та зміни складу сплаву  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ . Взагалі, зменшення вмісту гексагональної фази може бути викликане перетворенням гексагональної фази в кубічну, а також більш інтенсивним окисненням гексагональної фази у

порівнянні з кубічною. Отримані результати показують, що обидва ці фактори відповідають за зменшення вмісту гексагональної фази. Це впливає з залежностей  $D(t_h)$ , а також зі співвідношення інтенсивностей рефлексу (101) ZnO до різних рефлексів ZnS. Справді, більш різка залежність співвідношення інтенсивностей рефлексу (101) ZnO до рефлексу (102) гексагональної фази ZnS у порівнянні з такою ж залежністю для кубічної фази ZnS (200) (рис 4.11 б ) дозволяє зробити висновок, що окислення гексагональної фази є більш інтенсивним, ніж кубічної, принаймні, в одному напрямку. Отже, це одна із причин зменшення вкладу гексагональної фази.

З іншого боку, фазове перетворення та окислення також призведе до зміни значення  $D$ . Взагалі, залежність  $D$  від  $t_h$  буде визначатися внеском цих двох процесів. Зокрема, якщо процес окиснення незначний, перетворення гексагональної фази ZnS в кубічну призведе до збільшення значення  $D$  для кубічної фази та його зменшення для гексагональної. Саме така ситуація спостерігається при малих  $t_h$  (рис.4.13). У той же час, процес окислення призведе до зменшення значення  $D$  як для кубічної, так і для гексагональної фаз. Таким чином, суперпозиція обох процесів призведе до немонотонної зміни  $D$  для кубічної фази і до зменшення значення  $D$  для гексагональної, що дійсно спостерігалось для рефлексів кубічної фази ZnS (200) та гексагональної фази ZnS (102). Різні залежності  $D(t_h)$ , визначені з різних рефлексів гексагональної фази, дозволяють зробити припущення про анізотропію обох процесів, що узгоджується з нахилами кривих на рис. 4.11 б.

Слід зазначити, що розмір ОКР, визначений за формулою Шеррера для обох фаз ZnS (20-50 нм), був суттєво меншим, ніж розміри мікрочастин (2-6 нм), отриманих за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Таким чином, всередині мікрочастин присутня значна кількість міжфазних границь. Тому можна припустити, що процеси фазового перетворення та окислення ZnS відбуваються всередині одного мікрочастини. Перше явище, а також анізотропія процесу спостерігалось в нанорозмірних ZnS [131]. Слід зазначити, що окислення може перешкоджати перетворенню фази ZnS. Це може пояснити, чому збільшення значення  $D$  у кубічній фазі спостерігається лише за короткого часу  $t_h$ .

#### 4.5. Висновки до розділу 4

Для порошоків ZnS з різним легуванням (Cu, Mn, Co, Eu) визначено що: порошки з розміром частинок 0,5-10 мкм може мати або кубічну або гексагональну структуру в залежності від хімічного елементу, яким проведено легування. Отримані результати узгоджуються з результатами ЕПР. Виявлено, що метод ЕПР більш чутливий до кубічної фази та дозволяє встановити наявність локального спотворення кристалічної решітки, наприклад, наявність ромбічної дисторсії в ZnS:Mn.

Показано, що для порошоків сульфїду цинку, синтезованих методом СВС із шихти, співвідношення Zn / S істотно впливає на морфологію (розмір) кристалїтів. Найбільш однорідний розподїл розмірів було знайдено за стехіометричним співвідношенням Zn / S. Показано, що мікрочастинки складаються з нанометрових блоків, розміри яких не залежать від складу шихти. Встановлено, що внесок кубічної фази зростає з збільшенням вмісту сірки в шихті.

Методами рентгенівської дифракції показано, що зразки порошкоподібного ZnS:Mn, отриманого методом СВС і легуваного в процесі синтезу являють собою суміш гексагональної і кубічної фаз ZnS з вмістом гексагональної фази ~ 80% і складаються з зерен розміром 5-50 мкм. Зразки містять також наночастинки включення металевого Mn.

Виявлено, що відпал зразків ZnS:Mn призводить до додаткового легування зерен з металевим Mn, перерозподїлу домішки в об'ємі зерна, а також до окислення ZnS. Перші два процеси практично не залежать від часу нагрїву зразка до температури відпалу, в той час як кількість окислу збільшується з ростом  $t_h$ . Показано, що відпал викликає зменшення концентрації дефектів, зміну розміру ОКР. Показано, що величина  $D$  немонотонно залежить від  $t_h$ . Припускається, що зміна  $D$  обумовлена конкуренцією процесів окислення і зникнення границь блоків.

Методом рентгенівської дифракції виявлено що характеристики порошкоподібного ZnS:Cu, одержаного методом СВС із суміші Zn, S та CuCl та наступного відпалу при 800°C приводять до появи фази  $Cu_xZn_{1-x}$ , а також кубічної та гексагональної фази ZnS.



Встановлено, що відпал призводить до наступної зміни складу порошку ZnS, що залежить від часу нагрівання до температури відпалу: зменшення вмісту гексагональної фази ZnS та збільшення кубічної фази, появи і збільшення вмісту фази ZnO, монотонної зміни складу сплаву  $Cu_xZn_{1-x}$ . Показано, що процес окислення є анізотропним і більш вираженим для гексагональної фази ZnS. Зміна розміру ОКР в обох фазах ZnS визначає анізотропний характер фазового перетворення ZnS.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі апробовано комплекс методів порошкової X-променевої дифрактометрії для характеристики структури та складу нанопорошків на основі ZnO та ZnS. З аналізу отриманих результатів слідують **такі висновки**:

1. Встановлено, що при постійній температурі відпалу збільшення вмісту Y в нанопорошках  $ZrO_2$  стимулює фазовий перехід від моноклінної фази, через тетрагональну до кубічної, а також призводить до зменшення розмірів нанокристалів. Значення розміру ОКР, яка оцінюється за різними дифракційними піками, свідчить про анізотропний характер росту кристалів, що є більше вираженим для моноклінної фази.

2. Встановлено вплив легування Cu на структурні властивості порошків (Cu, Y) - $ZrO_2$ , отриманих методом спільного осадження з нітратів Zr, Y та/або Cu, в залежності від вмісту міді та температури відпалу. Зразки, відпалені при  $T_c = 500^\circ\text{C}$ , показали переважну наявність тетрагональної фази. Для цих зразків положення РД піку зсунуті до більш високих кутів у порівнянні з положенням піків у нелегованих порошках, що свідчить про присутність Cu у нанокристалах.

3. Показано, що при подальшому збільшенні  $T_c$  спостерігаються два основні процеси. Одним з них є фазові перетворення (з тетрагональної в кубічну фазу і з них обох – в моноклінну), а інший - зсув положення РД піку. Показано, що перетворення з тетрагональної фази в кубічну має місце при  $1000^\circ\text{C}$  за рахунок контакту тетрагональної та моноклінної фаз, що виникає внаслідок процесу спікання. Зсув піку РД свідчить про перерозподіл міді між об'ємом та поверхнею нанокристалів

4. Збільшення  $T_c$  до  $700^\circ\text{C}$  призводить до зсуву піку в бік більших кутів, що свідчить про збагачення нанокристалів міддю, унаслідок дифузії Cu з поверхневих речовин, які пов'язані з поверхневими комплексами, що містять Cu. У той же час при  $T_c > 700^\circ\text{C}$  цей пік зміщується до нижчих кутів, що пояснюється виходом Cu з нанокристалів. Встановлено, що легування хлором та температура відпалу мають вплив на локалізацію міді в зразках, легуваних різною кількістю Cu, отриманих

методом співосадження.

5. Для зразків Cu-1 встановлено, що аналогічно зразкам, отриманим з нітратної сировини, зміна температури відпалу стимулює як проникнення міді, що відбувається внаслідок руйнування Cu-вмісних поверхневих комплексів, так і вихід міді, що призводить до t-c-m перетворень та появи на поверхні зерна CuO. Показано, що ці процеси майже відсутні для Cu-8. Основною причиною цього явища можна вважати більший вміст іонів Cl всередині нанокристалів. Припускається, що наявність Cl запобігає виходу Cu з нанокристалів за рахунок кулонівської взаємодії між Cl (донором) і Cu (акцептором) та мінімізації механічних напружень.

6. Дослідження кристалічної структури порошків ZnS дифракційними методами показало, що мікрочастинки ZnS:Cu та ZnS:Eu мають кубічну структуру без домішок інших фаз. Мікрочастинки ZnS:Mn мають гексагональну структуру, а мікрочастинки ZnS:Co демонструє наявність гексагональної та кубічної фаз. Отримані результати узгоджуються з дослідженнями цих порошків методом ЕПР, при чому було виявлено, що метод ЕПР більш чутливий до кубічної фази.

7. Дослідження порошків сульфиду цинку, синтезованих методом СВС із шихти з різним співвідношенням Zn/S, показали, що це співвідношення істотно впливає на розмір кристалітів. Показано, що мікрочастинки складаються з нанометрових блоків, розміри яких не залежать від складу шихти.

8. Показано, що від співвідношення Zn/S залежать вміст кубічної фази, розподіл Mn за глибиною та кількість вбудованого Mn. Встановлено, що внесок кубічної фази зростає зі збільшенням вмісту сірки в шихті. В той же час найбільша кількість вбудованого Mn спостерігається у порошку, вирощеному за стехіометричним співвідношенням Zn/S, а мінімальне значення - у порошку, вирощеному з надлишком Zn.

9. При дослідженні спектрів рентгенівської дифракції порошкоподібного ZnS:Mn, отриманого методом СВС і легovanого в процесі синтезу, і впливу на них відпалу при 800°C виявлено, що вихідні зразки являють собою суміш гексагональної і кубічної фаз ZnS з вмістом гексагональної фази ~ 80%. Зразки містять також нанокристалічні включення металевого Mn. Показано, що величина ОКР немоно-

тонно залежить від  $t_h$ . Зменшення розміру ОКР пояснюється окисленням ZnS, а збільшення - зникненням границь блоків.

10. При дослідженні спектрів рентгенівської дифракції порошкоподібного ZnS:Cu, одержаного методом СВС із суміші Zn, S та CuCl та під впливом відпалу при 800°C виявлені кубічна та гексагональна фази ZnS, а також фаза  $Cu_xZn_{1-x}$ . Встановлено, що при збільшенні часу нагрівання до температури відпалу відбувається зменшення вмісту гексагональної фази ZnS та збільшення кубічної фази, поява і збільшення вмісту фази ZnO, немонотонна зміна складу сплаву  $Cu_xZn_{1-x}$ . Показано, що процес окислення є анізотропним і більш вираженим для гексагональної фази ZnS. Різна залежність розміру ОКР гексагональної фази ZnS від  $t_h$  для різних рефлексів свідчить про анізотропний характер фазового перетворення ZnS.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. H. Gleiter “Nanocrystalline Materials”, *Progress in Materials Science*, vol. 33, pp. 223-330, 1989.
2. H. Gleiter “Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives”. *Nanostructured Materials*, vol. 1, pp. 1-19, 1992.
3. А. И. Гусев “Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях”. *Успехи Физических Наук*, Т. 168, No 1, С. 55-83, 1998.
4. Р. А. Андриевский, А. М. Глезер “Размерные эффекты в нанокристаллических материалах”. *Физика Металлов и Металловедение*, Т. 88, No 1, С. 50-73, 1999.
5. Р. З. Валиев, И. В. Александров *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. Москва: Логос, 2000.
6. R. W. Siegel “Synthesis and processing of nanostructured materials” in *Proc. of NATO ASI Mechanical properties of ultrafine-grained materials. Vol.233*. M. Nastasi, D. M. Parkin, and H. Gleiter, Eds. Dordrecht-Boston-London: Kluwer Head Publ., 1993, P. 509.
7. Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2011.
8. I. Ivanisevic, R. B. McClurg and P. J. Schields “Uses of X ray Powder Diffraction in the Pharmaceutical Industry” in *Pharmaceutical Sciences Encyclopedia: Drug Discovery, Development, and Manufacturing*, S.C. Gad, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
9. M. Cabral, F. Margarido and C. A. Nogueira, "Recycling of Exhausted Batteries and EAF Dusts by Leaching with Several Aqueous Media", *Materials Science Forum*, vol. 730-732, pp. 636-641, 2013.
10. A. Macchia, M. Laurenzi Tabasso, A. M. Salvi, M.P. Sammartino, S. Mangialardo, P. Dore and P. Postorino, “Analytical characterization of

corrosion products of copper and its alloys on stained stone surfaces”, *Surface and Interface Analysis*, vol. 45, p. 1073, 2013.

11. A. Dey, A. K. Mukhopadhyay, S. Gangadharan, M. K. Sinha and D. Basu, "Characterization of Microplasma Sprayed Hydroxyapatite Coating", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 18, pp. 578-592, 2009.
12. D. Ananias, F. A. Almeida Paz, L. D. Carlos and J. Rocha, "Chiral microporous rare-earth silico-germanates: Synthesis, structure and photoluminescence properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 166, pp. 50-58, 2013.
13. M. G. Balint and M. I. Petrescu, "Structure and properties modifications in boron nitride. Part I: Direct polymorphic transformations mechanisms", *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, vol. 69, pp. 79, 2007.
14. J. L. Chyall, "Current Applications of X-Ray Powder Diffraction in the Pharmaceutical Industry", *American Pharmaceutical Review*, vol. 15, pp. 6, 2012.
15. J. Singh, M. Srivastava, A. Roychoudhury, D. W. Lee, S. H. Lee and B. D. Malhotra, "Bionzyme-Functionalized Monodispersed Biocompatible Cuprous Oxide/Chitosan Nanocomposite Platform for Biomedical Application", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, pp. 141-152, 2013.
16. R.T. Macaluso, "Introduction to powder diffraction and its application to nanoscale and heterogeneous materials", In: *Nanotechnology in Undergraduate Education vol. 1010*, K. A. O. Pacheco, R. W. Schwenz, W. E. Jones, Eds. ACS, 2009, pp. 75-86.
17. S. Pavlidou and C.D. Papaspyrides "A review on polymer-layered silicate nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 1119-1198, 2008.
18. S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Progress in Polymer Science.*, vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
19. R. A. Vaia, and W. Liu, " X-ray powder diffraction of polymer/layered silicate nanocomposites: Model and practice", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 40, iss. 15, pp.1590-1600, 2002.

20. M. F. Zawrah, H. A. Zayed, R. A. Essawy, A. H. Nassar and M. A. Taha, "Preparation by mechanical alloying, characterization and sintering of Cu–20 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites", *Materials & Design*, vol. 46, pp. 485-490, 2013.
21. A. Khan, A. M. Asiri, M. A. Rub, N. Azum, A. A. P. Khan, S. B. Khan, M. M. Rahman and I. Khan "Synthesis, characterization of silver nanoparticle embedded polyaniline tungstophosphate-nanocomposite cation exchanger and its application for heavy metal selective membrane", *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, iss. 1, pp. 1486-1492, 2013.
22. N. Yazdian, F. Karimzadeh and M.H. Enayati "In-situ fabrication of Al<sub>3</sub>V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite through mechanochemical synthesis and evaluation of its mechanism", *Advanced Powder Technology*, vol. 24, iss. 1, pp. 106-112, 2013.
23. A. Dolatmoradi, S. Raygan and H. Abdizadeh, "Mechanochemical synthesis of W–Cu nanocomposites via in-situ co-reduction of the oxides", *Powder Technology*, vol. 233, pp. 208-214, 2013.
24. T. Kou, C. Jin, C. Zhang, J. Sun and Z. Zhang, "Nanoporous core–shell Cu@Cu<sub>2</sub>O nanocomposites with superior photocatalytic properties towards the degradation of methyl orange", *RSC Advances*, vol.2, iss. 33, pp. 12636-12643, 2012.
25. S.E. Aghili, M.H. Enayati and F. Karimzadeh "In-situ synthesis of alumina reinforced (Fe,Cr)<sub>3</sub>Al intermetallic matrix nanocomposite", *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 27, iss 12, pp. 1348-1353, 2012.
26. Ch. H. Wu, Y. Z. Zhang, S. Li, H. Zheng, H. Wang, J. Liu, K. Li and H. Yan "Synthesis and photocatalytic properties of the graphene–La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocomposites", *Chemical Engineering Journal*, vol. 178, pp. 468-474, 2011.
27. C.-Y. Wu, Y.-X. Wang, J. Xie, G.-S. Cao, T.-J. Zhu and X.-B Zhao, "Electrochemical performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/carbon nanofibers composite prepared by an in situ route for Li-ion batteries", *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, iss. 12, pp. 3915-3921, 2012.
28. M. Zhu and G. Diao, "Magnetically recyclable Pd nanoparticles immobilized on magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanocomposites: preparation, characterization, and their

- catalytic activity toward suzuki and heck coupling reactions", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, iss. 50, pp. 24743-24749, 2011.
29. R. B. McClurg and J. P. Smit, "X-ray powder diffraction pattern indexing for pharmaceutical applications", *Pharmaceutical Technology Europe*, vol. 37, iss. 1, pp. 56-60, 2013.
30. H. G. Brittain, "X-ray diffraction III: pharmaceutical applications", *Pharmaceutical Technology North America*, vol. 25, iss. 3, pp. 142-150, 2001.
31. A.L. Young "X-ray powder diffraction in pharmacy", *American Pharmaceutical Review*, vol. 15, pp. 32-54, 2012.
32. Z. Dang, L. Xin Song, X. Qing Guo, F. Yun Du, J. Yang and J. Yang, "Applications of powder X-ray diffraction to inclusion complexes of cyclodextrins", *Current Organic Chemistry*, vol. 15, iss. 6, pp. 848-861, 2011.
33. Q. G. Xiao, G. C. Ding, P. Long and S.H. Shen, "Application of high temperature quantitative X-ray powder diffraction on determination of ternary system", *Materials Science Forum*, vol. 689, pp. 355-360, 2011.
34. S. Svarcova, E. Koci, P. Bezdicka, D. Hradil and J. Hradilova, "Evaluation of laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the fields of cultural heritage and forensic science", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 398, pp. 1061-1076, 2011.
35. J. Skakle, "Applications of X-ray powder diffraction in materials chemistry", *The Chemical Record*, vol. 5, iss.5, pp. 525-262, 2005.
36. B. Litteer and D. Beckers, "Increasing application of X-ray powder diffraction in the pharmaceutical industry", *American Laboratory*, vol. 37, pp. 22-24, 2005.
37. K.D.M. Harris, "Modern applications of powder X-ray diffraction in pharmaceutical sciences", *American Pharmaceutical Review*, vol. 7, iss. 2, pp. 86-91, 2004.
38. E. Collet, M. Buron, H. Cailleau, M. Lorenc, M. Servol, P. Rabiller and B. Toudic, "X-ray diffraction for material science", *UVX - Colloques sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X : Applications et développements récents*, vol. UVX 2008, pp. 21-27, 2009. DOI:



10.1051/uvx/2009005.

39. I. V. Rivero and C. O. Ruud, "Determination of the accuracy of phase analysis measurements on spherical surfaces through X-ray diffraction", *NDT & E International*, vol. 41, iss. 6, pp. 434-440, 2008.
40. A.P. Voskamp, R. Osterlund, P.C. Becker and O. Vingsbo, "Gradual changes in residual stress and microstructure during contact fatigue in ball bearings", *Metals Technology*, vol. 7, iss. 1, pp. 14-21, 1980.
41. J. Jo and R.W. Hendricks, "Diffractometer misalignment errors in X-ray residual stress measurements", *Journal of Applied Crystallography*, vol. 24, iss. 5, pp. 878-887, 1991.
42. P. Klimanek and R. Kužel Jnr, "X-ray diffraction line broadening due to dislocations in non-cubic materials. I. General considerations and the case of elastic isotropy applied to hexagonal crystals", *Journal of Applied Crystallography*, vol. 21, iss. 1, pp. 59-66, 1988.
43. T. Belin and F. Epron, "Characterization methods of carbon nanotubes: a review", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 119, iss. 2, pp. 105-118, 2005.
44. M.J. Fransen, J. te Nijenhuis, J.H.A. Vasterink, R.L. Stolk and J.J. Scherme, "Analysis of the surface morphology of cvd-grown diamond films with X-ray diffraction", *Advances in X-ray Analysis*, vol. 4, pp. 185-189, 2003.
45. A.W. Tan, A.L. Ahmad and B.H. Hameed, "Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, iss. 1-2, pp. 709-717, 2008.
46. L. Giraldo and J.C. Moreno-Pirajan, "Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution", *E-Journal of Chemistry*, vol. 9, iss. 2, pp. 938-948, 2012.
47. J. D. Fidelus, W. Lojkowski, D. Millers, K. Smits, L. Grigorjeva, "Advanced nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> for optical oxygen sensors", *IEEE Sensors*, vol. 9, pp. 1268-1272, 2009.

48. R. Jia, W. Yang, Y. Bai, T. Li, "Upconversion photoluminescence of  $ZrO_2:Er_3+$  nanocrystals synthesized by using butadiol as high boiling point solvent", *Optical Materials*, vol. 28, pp. 246–249, 2004.
49. H. Nakajima and T. Mori, "Photoluminescence excitation bands corresponding to defect states due to oxygen vacancies in yttria-stabilized zirconia", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408–412, pp. 728–731, 2006.
50. K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski, "Intrinsic defect related luminescence in  $ZrO_2$ ", *Journal of Luminescence*, vol. 131, pp. 2058–2062, 2011.
51. N. G. Petrik, D. P. Taylor, T. M. Orlando, "Laser-stimulated luminescence of yttria-stabilized cubic zirconia crystals", *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 6770–6776, 1999.
52. M. Kirm, J. Aarik, I. Sildos, "Thin films of  $HfO_2$  and  $ZrO_2$  as potential scintillators", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 537, pp. 251–255, 2005.
53. Yong Sheng Zhang, Li Tian Hu, Honsheng Zhang, Jian Min Chen, Wei Min Liu, "Microstructural characterization and crystallization of  $ZrO_2-Y_2O_3-CuO$  solid solution powders", *Journal of materials processing technology*, vol. 198, iss. 1-3, pp. 191-194, 2008. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.06.088
54. M. Bhagwat, A.V. Ramaswamy, A.K. Tyagi, V. Ramaswamy, "Ritveld refinement study of nanocrystalline copper doped zirconia", *Material Research bulletin*, vol. 38, pp. 1713-1724, 2003. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00201-0.
55. Y. Sun, P. A. Sermon, "Evidence of a metal-support interaction in sol-gel derived  $CuZrO_2$  catalysts for CO hydrogenation", *Catalysis Letters*, vol. 29, iss. 3-4, pp. 361-369, 1994.
56. L. Winnbust, Sh. Ran, E. A. Speets, D. H. A. Blank, "Analysis of reactions during sintering of  $CuO$ -doped 3Y-TZP nano-powder composites", *Journal of European ceramic society*, vol. 29, pp. 2549-2557, 2009.

57. T. López, M. Alvarez, R. Gómez, D. H. Aguilar and P. Quintana, "ZrO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> sol-gel materials spectroscopic characterization", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 33, iss. 1, pp. 93-97, 2005.
58. С. Е. Порозова, И. В. Солнышков, В. О. Шоков, В. Б. Кульметьева, "Влияние добавки CuO на характеристики порошка ZrO<sub>2</sub>-3мол%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Современные проблемы науки и образования*, вып. 1, часть 1, с. 1, 2015.
59. A. M. Hengne and Ch. V. Rode, "Cu-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to gamma-valerolactone", *Green Chemistry*, vol. 14, iss. 4, pp. 1064-1072, 2012.
60. B. Alzyab, C. H. Perry, R. P. Ingel, "High-pressure phase transitions in Zirconia and yttria-doped zirconia", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, iss. 10, pp. 760-765, 1987.
61. M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 28, iss. 1, pp. 1-63, 2000.
62. D. Porter, E. Metcalfe and M.J.K. Thomas, "Nanocomposite fire retardants — a review", *Fire and Materials*, vol. 24, iss. 1, pp. 45-52, 2000.
63. G. Fan, H. Wang, X. Xiang and F. Li, "Co-Al mixed metal oxides/carbon nanotubes nanocomposite prepared via a precursor route and enhanced catalytic property", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 197, pp. 14-22, 2013.
64. S. Polizzi, G. Fagherazzi, A. Benedetti and M. Battagliarin, "Crystallinity of polymers by x-ray diffraction: a new fitting approach", *European Polymer Journal*, vol. 27, iss. 1, pp. 85-87, 1991.
65. T. H. Lee, F. Y. C. Boey and K. A. Khor, " X-ray diffraction analysis technique for determining the polymer crystallinity in a polyphenylene sulfide composite", *Polymer Composites*, vol. 16, iss. 6, pp. 481-488, 1995.
66. Z. Mo and H. Zhang, "The Degree of Crystallinity in Polymers by Wide-Angle X-Ray Diffraction (Waxd)" *Polymer Reviews*. vol. 35, iss. 4, pp. 555-580, (1995)555.
67. S. N. Murthy, "Recent developments in polymer characterization using X-ray

- diffraction", *Rigaku Journal*, vol. 21, iss. 1, pp. 15-24, 2004.
68. S. Raphael, M.L.P. Reddy, K.V. Vasudevan and A.H Cowley, "Synthesis, crystal structure and photophysical properties of lanthanide coordination polymers of 4-[4-(9H-carbazol-9-yl)butoxy]benzoate: the effect of bidentate nitrogen donors on luminescence", *Dalton Transactions*, vol. 41, iss. 48, pp. 14671-14682, 2012.
69. Y.-H. Yu, K. Qian and Y.-H. Ye, "Synthesis, structure and properties of the first inorganic framework Ba(II) perchlorate polymer with organic template", *Journal of Molecular Structure*. vol. 1030, pp. 177-183, 2012.
70. L. Yan and C.-B. Li, "Syntheses, crystal structures, and photophysical properties of two 2-D coordination polymers", *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 65, iss. 24, pp. 4288-4298, 2015.
71. A. Pladzyk, K. Baranowska, K. Dziubinska and T. Ponikiewski, "One dimensional coordination polymers generated from Cd(II) tri-*tert*-butoxysilanethiolates and flexible aliphatic diamines", *Polyhedron*, vol. 50, iss. 1, pp. 121-130, 2013.
72. L. Yan, C. Li and Y. Wang, "Syntheses, characterizations and photoluminescent properties of two novel coordination polymers constructed by poly-carboxylate and *N*-heterocyclic ligands", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1035, pp. 455-461, 2013.
73. A.A. Khosravi, M. Kundu, L. Jatwa, S.K. Deshpande, U.A. Bhagwat, M. Sastry, S. K. Kulkarni, "Green luminescence from copper doped zinc sulphide quantum particles", *Applied Physics Letters*, vol. 67, iss. 18, pp. 2702, 1995. DOI: 10.1063/1.114298
74. W.Q. Peng, G.W. Cong, S.C. Qu, Z.G. Wang, "Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles", *Optical Materials*, vol. 29, iss. 2-3, pp. 313-317, 2006.
75. S.-D. Han, I. Singh, D. Singh, Y.-H. Lee, Y. Sharma, Ch.-Hw. Han, "Crystal growth of electroluminescent ZnS:Cu,Cl phosphor and its TiO<sub>2</sub> coating by sol-gel method for thick-film EL device", *Journal of Luminescence*, vol. 115, iss. 3-4, pp. 97-103, 2005.

76. M. Warkentin, F. Bridges, S. A. Carter, M. Anderson, "Electroluminescence materials ZnS:Cu,Cl and ZnS:Cu,Mn,Cl studied by EXAFS spectroscopy", *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, iss. 7, pp. 075301, 2007.
77. W. Wang, F. Huang, Y. Xia, A. Wang, J. Yang, "Effect of activator distribution on photo- and X-ray excited luminescence properties of ZnS:Cu,Cl phosphors", *Materials Research Bulletin*, vol. 43, iss. 7, pp. 1892-1897, 2008.
78. Y.-T. Nien and I.-G. Chen, "Raman scattering and electroluminescence of ZnS:Cu,Cl phosphor powder", *Applied Physics Letters*, vol. 89, iss. 26, pp. 261906, 2006. DOI: 10.1063/1.2423326
79. Y.-T. Nien, I.-G. Chen, C.h.-S.h. Hwang, S.h.-G. Chu, "Copper concentration dependence of structure, morphology and optical properties of ZnS:Cu,Cl phosphor powder", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, iss. 2-3, pp. 366-371, 2008.
80. D. Bera, L. Qian, T. K. Tseng, P. H. Holloway, "Quantum dots and their multimodal applications: A review", *Journal of Materials*, vol. 3, pp. 2260 – 2345, 2010.
81. C. Vatankhah, A. Ebadi, "Quantum size effects on effective mass and band gap of semiconductor quantum dots research", *Research Journal of Recent Sciences*, vol. 2, iss. 1, pp. 21-24, 2013.
82. S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray, and B. R. Ratna, "Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS", *Physical Review B*, vol. 60, pp. 9191 – 9193, 1999.
83. A. D. Dinsmore, D. S. Hsu, S. B. Qadri, J. O. Cross, T. A. Kennedy, H. F. Gray and B. R. Ratna, "Structure and luminescence of annealed nanoparticles of ZnS:Mn", *Journal of Applied Physics*, vol. 88, iss. 9, pp. 4985-4993, 2000.
84. R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko, "Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS", *Physical Review Letters*, vol. 72, pp. 416-419, 1994.

85. A. D. Dinsmore, D. S. Hsu, H. F. Gray, S. B. Qadri, Y. Tian and B. R. Ratna, "Mn-doped ZnS nanoparticles as efficient low-voltage cathodoluminescent phosphors", *Applied Physics Letters*, vol. 75, iss. 6, pp. 802-804, 1999.
86. DOE Final Report, "Improved neutron scintillators based on nanomaterials, DOE proposal topic", PartTech Ltd, Bloomington, 2008.
87. I. O. Oladeji, L. Chow, C. S. Ferekides, V. Viswanathan, and Zh. Zhao, "Metal/CdTe/CdS/Cd  $1 - x$  Zn  $x$  S/TCO/glass: a new CdTe thin film solar cell structure", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, iss. 2, pp. 203-211, 2000.
88. V. S. Kortov, "Nanophosphors and outlooks for their use in ionizing radiation detection", *Radiation Measurements*, vol. 45, pp. 512-515, 2010.
89. M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, "Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels", *Science*, vol. 281, iss. 5385, pp. 2013-2016, 1998.
90. B. T. Luong, E. Hyeong, S. Yoon, J. Choi, N. Kim, "Facile synthesis of UV-white light emission ZnSe/ZnS:Mn core/(doped) shell nanocrystals in aqueous phase", *RSC Advances*, vol. 3, iss. 45, pp. 23395 –23401, 2013.
91. A.R. Mirhabibi, M. Rabiee, R. Aghababazadeh, F. Moztarzadeh, S. Hesaraki, "Preparation of and photo- and electroluminescence characteristics of ZnS:Cu phosphor", *Pigment & Resin Technology*, vol. 32, iss. 6, pp. 358-363, 2003.
92. Ph.D. Rack, P.H. Holloway, "The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays", *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 21, iss. 4, pp. 171-219, 1998.
93. J. Banga, B. Abrams, "Effects of coatings on temporal cathodoluminescence quenching in ZnS:Ag,Cl phosphors", *Journal of Applied Physics*, vol. 95, iss. 12, pp. 7873-7881, 2004.
94. J. H. Park, S. H. Lee, J. S. Kim, A. K. Kwon, H. L. Park, S. D. Han, "White-electroluminescent device with ZnS:Mn, Cu, Cl phosphor ", *Journal of Luminescence*, vol. 126, iss. 2, pp. 566-570, 2007.

95. M. Aven and J. S. Prener, *Physics and Chemistry of II –VI Compounds*, New York, North-Holland, Wiley-VCH, Amsterdam, 1967.
96. Y.-T. Nien, I.-G. Chen, C.-S. Hwang, S.-J. Chu, "Microstructure and electroluminescence of ZnS:Cu,Cl phosphor powders prepared by firing with CuS nanocrystallites", *Journal of Electroceramics*, vol. 17, iss. 2-4, pp. 299-303, 2006.
97. M.M. Sychoy, K.A. Ogurtsov, T.V. Lebedev, Y.u.V. Kulvelis, G.y. Tork, A.E. Sokolov, V.A. Trunov, V.V. Bakhmetyev, A.A. Kotomin, S.A. Dushenok, A.S. Kozlov, "Effect of the Cu content and ZnS treatment on the characteristics of synthesized ZnS:(Cu, Cl) electroluminescent phosphors", *Semiconductors*, vol. 46, iss. 5, pp. 696-700, 2012.
98. S. Ummartyotin, N. Bunnak, J. Juntaro, M. Sain, H. Manuspiya, "Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder" *Solid State Sciences*, vol. 14, iss. 3, pp. 299-304, 2012.
99. W. Wang, F. Huang, Y. Xia, A. Wang, "Photophysical and photoluminescence properties of co-activated ZnS:Cu,Mn phosphors", *Journal of Luminescence*, vol. 128, iss. 4, pp. 610-614, 2008.
100. S.V. Kozytckyy, V.P. Pysarskyy, D.D. Polishchuk, "Peculiarities of Obtaining of ZnS-polycrystals by means of Self-propagating High-temperature Synthesis", *Physics and Chemistry of Solid State*, vol. 4, iss. 4, pp. 749-753, 2003.
101. C.W. Won, H.H. Nersisyan, H.I. Won, D.Y. Jeon, J.Y. Han, "Combustion synthesis and photoluminescence of ZnS:Mn<sup>+2</sup> particles", *Journal of Luminescence*, vol. 130, iss. 6, pp. 1026-1031, 2010.
102. S.V. Kozytckyy, "Luminescence of polycrystalline ZnS produced by the method of self-propagating high-temperature synthesis", *Journal of Applied Spectroscopy*, vol 63, iss.1, pp 101-104, 1996 .
103. H. Tanaka, E. Miyazaki, O. Odawara, "Combustion Synthesis of Zinc-Manganeze-Sulfur Compound Systems" *Journal of Self-Propagating. High-Temperature. Synthesis*, vol. 13, iss.3, pp.227-232, 2004.

104. S.V. Kozitskii, A.P. Chebanenko, “Electroluminescence of Mn-doped ZnS obtained by the SHS method” *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 60, iss.5–6, pp. 338-340, 1994.
105. P.Debye, P. Scherrer, “Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht”, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 4, pp 1-15, 1916.
106. Р. Джеймс. *Оптические принципы диффракции рентгеновских лучей*. Москва: Иностранная Литература, 1950. 573с.
107. Дж. Каули. *Физика диффракции*. Москва: Мир, 1979. 432с.
108. В.П.Кладько, В.Ф.Мачулін, Д.О.Григор'єв, І.В. Прокопенко. *Рентгенооптичні ефекти в багатошарових періодичних квантових структурах*. Київ: Наукова думка, 2006. 288с.
109. З.Г. Пинскер. *Рентгеновская кристаллооптика*. Москва: Наука, 1982. 392с.
110. P.F Fewster. *X-Ray Scattering from Semiconductors*. London: Imperial College Press, 2003. 300 pp.
111. O.Yefanov, “XViz -Demonstration of reciprocal space constructing, diffraction principles and the dawn of recipr. space mapping”, 2008 [Online]. Available <http://x-ray.net.ua/xvis.html>
112. O.Yefanov, V.Kladko, M.Slobodyan, Y.Polischuk, “XVis: an educational open-source program for demonstration of reciprocal-space construction and diffraction principles”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 41, iss. 3, pp 647-652, 2008.
113. V. Pecharsky, P. Zavalij. “*Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*”, New York: Springer, 2009.
114. P.G. Bruce, “*Powder Diffraction: Theory and Practice*”, ed. by R.E. Dinnebier. London: Royal Society of Chemistry Publishing, 2008.
115. J. Reibenspies, A. Clearfield, N. Bhuvanesh. “*Principles and applications of powder diffraction*” Blackwell: Wiley, 2008.
116. G. Williamson, W. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram”, *Acta Metall.*, Vol. 1, pp. 22 – 31, 1953



117. N. Korsunskaya, M. Baran, I. Vorona, V. Nosenko, S. Lavoryk, X. Portier, L. Khomenkova, "Impurity-Governed Modification of Optical and Structural Properties of ZrO<sub>2</sub>-Based Composites Doped with Cu and Y" *Nanoscale Res. Lett.* vol 12, 2017.
118. N. Korsunskaya, Y. Polishchuk, V. Kladko, X. Portier, L. Khomenkova, "Thermo-stimulated evolution of crystalline structure and dopant distribution in Cu-doped Y-stabilized ZrO<sub>2</sub> nanopowders", *Materials Research Express*, vol. 4, no. 3, p. 035024, 2017.
119. H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, C. Hubbard "Standard x-ray diffraction powder patterns from the JCPDS research associateship", *Powder Diffraction*, vol. 1, iss. 3, pp. 265-275, 1986
120. J. Malek, L. Beneš, T. Mitsuhashi. "Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t-ZrO<sub>2</sub> at low temperature" *Powder Diffraction*, vol.12, iss.2, pp 96–98, 1997.
121. S. Kabekkodu 2010 ICDD PDF-4+, [Database], Newton Square, PA: International Centre for Diffraction Data, 2010.
122. N. Korsunskaya, V. Papusha, O. Kolomys, V. Strelchuk, A. Kuchuk, V. Kladko, Yu. Bacherikov, T. Konstantinova, L. Khomenkova. "Nanostructured Y-doped ZrO<sub>2</sub> powder: peculiarities of light emission under electron beam excitation" *Phys. Status Solidi c*, vol 11, iss. 14, pp.17–22, 2014.
123. R. Srinivasan, R. De Angelis, G. Ice, B Davis "Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source" *J. Mater. Res.*, vol.6, iss. 12, pp. 87–92, 1991.
124. A. Benedetti, G. Fagherazzi, F. Pinna "Preparation and structural characterization of ultrafine zirconia powders" *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 72, iss. 3, pp 467–469, 1989.
125. V. Petricek, M. Dušek, L. Palatinus, "Crystallographic computing system JANA2006", 2006 [Online]. Available <http://jana.fzu.cz/>
126. V. Petricek, M. Dušek, L. Palatinus "Crystallographic computing system JANA2006: general features", *Z. Kristallogr.* Vol. 229, iss. 3, pp. 45–52, 2014

127. N. Korsunskaya, M. Baran, Yu. Polishchuk, O. Kolomys, T. Stara, M. Kharchenko, O. Gorban, V. Strelchuk, Ye. Venger, V. Kladko, L. Khomenkova, "Structural and Luminescent Properties of (Y,Cu)-Codoped Zirconia Nanopowders", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 4, no. 9, pp. 103-110, 2015.
128. V. M. Orera, R. I. Merino, Y. Chen, R. Cases, and P. J. Alonso, "Intrinsic electron and hole defects in stabilized zirconia single crystals", *Phys. Rev. B*, vol. 42, iss. 16, p. 9782, 1990.
129. M. Bhagwat, A. Ramaswamy, A. Tyagi, V. Ramaswamy "Rietveld refinement study of nanocrystalline copper doped zirconia", *Mater. Res. Bull.*, vol. 38, iss. 17, pp. 13 – 24, 2003.
130. A. Kuvarega, B. Shivani, Bh. Mamba "Hybrid ceramic materials for environmental applications" in *Sol – Gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*, A K Mishra. Ed. Berlin: Springer, pp 275 – 297, 2017.
131. F. Huang, J. Banfield "Size-dependent phase transformation kinetics in nanocrystalline ZnS", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, iss. 12, pp. 4523 – 4532, 2005
132. M. Pugachevskii, V. Zavodinskii, A. Kuz'menko "Dispersion of zirconium dioxide by pulsed laser radiation", *Tech. Phys.*, vol. 56, iss. 2, pp. 254 – 258, 2011
133. A. Bagmut, I. Bagmut, N. Reznik "Formation of ZrO<sub>2</sub> cubic phase microcrystals during crystallization of amorphous films deposited by laser ablation of Zr in an oxygen atmosphere", *Solid State Phys.*, vol. 58, iss. 6, pp. 1262 – 1265, 2016.
134. R. Marin, G. Sponchia, E. Zucchetta, P. Riello, F. Enrichi, G. De Portu, A. Benedetti "Monitoring the t – m martensitic phase transformation by photoluminescence emission in Eu<sup>3+</sup>-doped zirconia powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, iss. 8, pp. 2628 – 2635, 2013
135. M. Glinchuk, P. Bykov, B. Hilczner, "Specific features of oxygen-ionic conduction in oxide nanoceramics", *Solid State Phys.*, vol. 48, iss. 11, pp 2199 – 2204, 2006

136. M. Kilo, C. Argirusis, G. Borchardt, R. Jackson, “Oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia: experimental results and molecular dynamics calculations”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, pp. 2219 – 2224, 2003.
137. N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, Sh. Omar, K. Balani, “Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 141 – 337, 2015
138. N. Korsunskaya, I. Markevich, T. Torchinskaya, M. Sheinkman, Y. Emirov, “Electrodifussion of deep donors in CdS:Cu crystals”, *Sov. Phys. Semicond.*, vol 14, pp 1204 – 1209, 1980.
139. I. Markevich, A. Zhuk, T. Stara, Yu. Bacherikov, N. Korsunskaya, “About the origin of center responsible for Cu-related blue emission band in ZnS:Cu” *J. Lumin.*, vol. 145, pp. 71 – 73, 2014.
140. A. Baidullaeva, B. Bulakh, B. Dauletmuratov, B. Dzhumaev, N. Korsunskaya, P. Mozol, G. Garyagdyev, “Influence of dislocations generated by laser radiation on electrophysical properties and luminescence of p-type CdTe”, *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 26, pp. 450 – 452, 1992.
141. T. Konstantinova, I. Danilenko, V. Glazunova, G. Volkova, O. Gorban, “Mesoscopic phenomena in oxide nanoparticles systems: processes of growth”, *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, pp. 4015–4023, 2011.
142. T. Konstantinova, I. Danilenko, V. Varyukhin “Effects of surface and interface in oxide nanoparticle system in Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications” in *Proc. FP7 Int. Summer School Nanotechnology: from Fundamental Research to Innovations*, O. Fesenko, L. Yatsenko and M. Brodin. Ed. Springer Proceedings in Physics, vol. 146, pp. 135–144, 2013.
143. Powder Diffraction Files, Cards No. 000-07-343, 010-82-1242, 000-30-1468, 000-60-0504, *PDF-2 Database of International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, Newton Square, PA 19073-3273, USA, release 2012
144. N. Korsunskaya M. Baran, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, T. Stara, V. Kladko, Yu. Bacherikov, Ye. Venger, T. Konstantinova, L. Khomenkova, "Role of

paramagnetic defects in light emission processes in Y-doped ZrO<sub>2</sub> nanopowders", *Materials Research Express*, vol. 1, no. 4, p. 045011, 2014.

145. A. Rao, V. Pundir, A. Tiwari, Y. Padarthy, N. Rao, Aich, S., et al.. "Investigating the effect of dopant type and concentration on TiO<sub>2</sub> powder microstructure via rietveld analysis", *J. Phys. Chem. Sol.* vol. 113, pp. 164–176, 2018
146. N. Korsunskaya, Y. Polishchuk, M. Baran, V. Nosenko, I. Vorona, S. Lavoryk, S. Ponomaryov, O. Marie, X. Portier, L. Khomenkova, "Peculiarities of Thermally Activated Migration of Subvalent Impurities in Cu-Doped Y-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Nanopowders Produced From Zr Oxychlorides", *Frontiers in Materials*, vol. 5, 2018.
147. A. Borisov, L. De Luca, A. Merzhanov, "Self-propagating high-temperature synthesis of materials", *Combustion science & technology book series*, vol 5. 2002.
148. A. Selishchev, V. Pavlishchuk, "Luminescence and spectral characteristics of zinc sulfide nanoparticles doped with Eu<sup>2+</sup>", *Theor Exp Chem.*, vol. 51, pp. 366 – 374, 2016
149. A. Dinsmore, D. Hsu, S. Qadri, J. Cross, T. Kennedy, H. Gray, B. Ratna, "Structure and luminescence of annealed nanoparticles of ZnS:Mn", *J Appl Phys.*, vol. 88, pp. 4985 – 4993, 2000.
150. V. Nosenko I. Vorona, V. Grachev, S. Ishchenko, M. Baran, Yu. Becherikov, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, V. Kladko, A. Selishchev, "The Crystal Structure of Micro- and Nanopowders of ZnS Studied by EPR of Mn<sup>2+</sup> and XRD", *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, 2016.
151. A. Merzhanov, A. Rogachev, "Structural macrokinetics of SHS processes", *Pure Appl. Chem.*, vol. 64, pp. 941–953, 1992.
152. Yu. Bacherikov, N. Baran, I. Vorona, A. Gilchuk, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, S. Laviorik, V. Kladko, S. Kozitskii, E. Venger, N. Korsunskaya, "Structural and optical properties of ZnS:Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 12, pp. 8569-8578, 2017.

153. И. Молодецкая, С. Козицкий, Д. Полищук, “Особенности структурообразования сульфида цинка в случае самораспространяющегося высокотемпературного синтеза”, *Журн. Неорганические материалы*, Т.27 №6. с. 1142-11476, 1991.
154. Ю.Воробьев, Ж. Гонзалес-Эрнандес, С. Хименес-Сандовал, С. Козицкий, Р. Захарченко, В. Захарченко, “Исследование самоорганизации в поликристаллах сульфида цинка, полученных по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза”, *Журн. Неорганические материалы*, Т.35, № 1, С.19-24, 1999
155. Yu. Bacherikov, I. Golovina, N. Kitsyuk, M. Mukhlyo, V. Rodionov, A. Stadnyk. “Effect of annealing mode on ZnS-Cu,Cl properties”, *Functional materials*, vol 11, iss. 2, pp. 343-346, 2004.
156. М. Ю. Гуткин, Н. К. Дынкин. “Дислокационно-дисклинационные модели миграции границ зерен в сверхтонких нанокристаллических пленках”, *ФТТ*, Т. 54, № 4, С 750, 2012
157. N. Korsunska Yu. Bacherikov, T. Stara, V. Kladko, N. Baran, Yu. Polischuk, A. Kuchuk, A. Zhuk, E. Venger, "Features of ZnS-powder doping with a Mn impurity during synthesis and subsequent annealing", *Semiconductors*, vol. 47, no. 5, pp. 713-720, 2013.
158. С. Барабаш, Ю. Коваль “*Структура та властивості металів і сплавів*”, Київ: Наукова Думка, 1986.
159. N. Korsunska T. Stara, L. Khomenkova, Y. Poslishchuk, V. Kladko, K. Michailovska, M. Kharchenko, O. Gorban , "Effect of Cu- and Y-codoping on structural and luminescent properties of zirconia based nanopowders", *ECS Transactions*, vol. 66, no. 1, pp. 313-319, 2015.
160. N. Korsunska, L. Borkovska, Yu. Polischuk, O. Kolomys, P. Lytvyn, I. Markevich, V. Strelchuk, V. Kladko, O. Melnichuk, L. Melnichuk, L. Khomenkova, C. Guillaume, and X. Portier “Photoluminescence, conductivity and structural study of terbium doped ZnO films grown on different substrates”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 94, pp. 51-56, 2019.

## ДОДАТКИ

### СПИСОК РОБІТ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

#### Глава у монографії

[\*1.] N. Korsunska, A. Zhuk, V. Papusha, O. Kolomys, Y. Polishchuk, Y. Bacherikov, V. Strelchuk, V. Kladko, T. Konstantinova, T. Kryshtab, L. Khomenkova, "Structural and Optical Characterization of ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanopowders", in *Materials Characterization*, R. Campos, A. Cuevas and R. Munoz, Ed. Springer, 2015

#### Публікації в наукових журналах

[\*2.] N. Korsunska, Y. Polishchuk, M. Baran, V. Nosenko, I. Vorona, S. Lavoryk, S. Ponomaryov, O. Marie, X. Portier, L. Khomenkova, "Peculiarities of Thermally Activated Migration of Subvalent Impurities in Cu-Doped Y-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Nanopowders Produced From Zr Oxochlorides", *Frontiers in Materials*, vol. 5, 2018.

[\*3.] N. Korsunska, Y. Polishchuk, V. Kladko, X. Portier, L. Khomenkova, "Thermo-stimulated evolution of crystalline structure and dopant distribution in Cu-doped Y-stabilized ZrO<sub>2</sub> nanopowders", *Materials Research Express*, vol. 4, no. 3, p. 035024, 2017.

[\*4.] Yu. Bacherikov, N. Baran, I. Vorona, A. Gilchuk, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, S. LAVORIK, V. Kladko, S. Kozitskii, E. Venger, N. Korsunska, "Structural and optical properties of ZnS:Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 12, pp. 8569-8578, 2017.

[\*5.] N. Korsunska M. Baran, I. Vorona, V. Nosenko, S. Lavoryk, Yu. Polishchuk, V. Kladko, X. Portier, L. Khomenkova, "Effect of Cooling Rate on Dopant Spatial Localization and Phase Transformation in Cu-Doped Y-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Nanopowders", *Physica Status Solidi (C)*, vol. 14, no. 12, 2017.

[\*6.] V. Nosenko I. Vorona, V. Grachev, S. Ishchenko, M. Baran, Yu. Becherikov, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, V. Kladko, A. Selishchev, "The Crystal Structure of Micro- and

Nanopowders of ZnS Studied by EPR of Mn<sup>2+</sup> and XRD", *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, 2016.

[\*7.] N. Korsunskaya T. Stara, L. Khomenkova, Y. Poslishchuk, V. Kladko, K. Michailovska, M. Kharchenko, O. Gorban, "Effect of Cu- and Y-Codoping on Structural and Luminescent Properties of Zirconia Based Nanopowders", *ECS Transactions*, vol. 66, no. 1, pp. 313-319, 2015.

[\*8.] N. Korsunskaya M. Baran, Yu. Polishchuk, O. Kolomys, T. Stara, M. Kharchenko, O. Gorban, V. Strelchuk, Ye. Venger, V. Kladko, L. Khomenkova, "Structural and Luminescent Properties of (Y,Cu)-Codoped Zirconia Nanopowders", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 4, no. 9, pp. 103-110, 2015.

[\*9.] Y. Bacherikov A. Kuchuk, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, V. Kladko, T. Kryshtab, N. Korsunskaya, "Correlation between luminescent characteristics and phase composition of ZnS:Cu powder prepared by self-propagating high temperature synthesis", *Journal of Luminescence*, vol. 145, pp. 970-975, 2014.

[\*10.] N. Korsunskaya M. Baran, A. Zhuk, Yu. Polishchuk, T. Stara, V. Kladko, Yu. Bacherikov, Ye. Venger, T. Konstantinova, L. Khomenkova, "Role of paramagnetic defects in light emission processes in Y-doped ZrO<sub>2</sub>nanopowders", *Materials Research Express*, vol. 1, no. 4, p. 045011, 2014.

[\*11.] N. Korsunskaya Yu. Bacherikov, T. Stara, V. Kladko, N. Baran, Yu. Polishchuk, A. Kuchuk, A. Zhuk, E. Venger, "Features of ZnS-powder doping with a Mn impurity during synthesis and subsequent annealing", *Semiconductors*, vol. 47, no. 5, pp. 713-720, 2013.

#### **Тези доповідей на наукових конференціях**

[\*12.] Yu. Polishchuk, N. Korsunskaya, I. Vorona, S. Lavoryk, S. Ponomaryov, O. Marie, X. Portier, L. Khomenkova, L. Melnichuk, O. Melnichuk. "Impact of subvalent impurities on optical and structural properties of zirconia-based nanomaterials" in *International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" abstract book*, 2018, P. 222

[\*13.] Yu. Polishchuk, N. Korsunskaya, O. Kolomys, T. Stara, M. Kharchenko, O. Gorban, V. Strelchuk, V. Kladko, L. Khomenkova. "Structural Properties of (Y, Cu)-

Codoped Zirconia Nanopowders” in *XXIII Conference on applied crystallography abstract book*, 2015, P. 41

[\*14.] Yu. Polischuk, L. Khomenkova, D. Lehninger, Ye. Havrilyuk, O. Gudimenko, S. Ponomaryov, V. Yukhimchuk, V. Kladko, V. Roder, J. von Borany, J. Heitmann. “Effect of Ge content on the formation of Ge nanoclusters in magnetron sputtered GeZrOx-based structures” in *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” abstract book*, 2016, P. 106

[\*15.] Yu. Polischuk, Yu. Bacherikov, N. Baran, I. Vorona, V. Grachev, A. Zhuk, V. Kladko, S. Ishchenko, A. Selishchev. “Crystal structure of micro- and nanopowders of ZnS: studied by EPR of Mn<sup>+</sup> and XRD” in *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” abstract book*, 2016, P. 182

[\*16.] Yu. Polischuk, N. Korsunskaya, V. Kladko, Ye. Venger, L. Khomenkova, X. Portier. “Impurity-governed structural modification of ZrO<sub>2</sub>-based composites, doped with Cu and Y” in *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” abstract book*, 2016, P. 195

[\*17.] Yu. Polischuk, N. Korsunskaya, V. Kladko, Ye. Venger, L. Khomenkova, X. Portier. “Effect of raw materials on structural properties of ZrO<sub>2</sub>-based composites, doped with Cu and Y” in *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” abstract book*, 2017, P. 251

[\*18.] L. Khomenkova, L. Borkovska, O. Kolomys, Yu. Polischuk, X. Portier, J. Weimmerskirsh-Aubatin, A. Ziani, T. Kryshchak. “Structural and Optical properties of ZnO:Tb thin films grown by RF magnetron sputtering” in *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” abstract book*, 2017, P. 144

[\*19.] В. Носенко, І. Ворона, С. Іщенко, Ю. Бачеріков, А. Жук, А. Селіщев, Ю. Поліщук. “Кристалічна структура мікро- і нанопорошків ZnS”, *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників Лашкарьовські читання 2017. Збірник тез*, 2017, С. 43.

[\*20.] Ю. Поліщук, Н. Корсунська, О. Коломис, Т. Стара, М. Харченко, В. Стрельчук, О. Горбань, В. Кладько, Л. Хоменкова. “Структурні властивості нанопорошків оксиду цирконію, легovanого Y та Cu”, *Конференція молодих вчених з*



*фізики напівпровідників Лашкар'ювські читання 2016. Збірник тез, 2016, С. 96.*

[\*21.] T. Kryshchak, N. Korsunskaya, V. Papusha, O. Kolomys, V. Strelchuk, V. Kladko, A. Zhuk, Yu. Bacherikov, T. Konstantinova, L. Khomenkova, Yu. Polishchuk. "Light-Emitting and Structural Properties of  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3-ZrO_2$  nanopowders," presented at XXIII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 2014

[\*22.] T. Kryshchak, N. Korsunskaya, V. Papusha, O. Kolomys, V. Strelchuk, V. Kladko, A. Zhuk, Yu. Bacherikov, T. Konstantinova, L. Khomenkova. "Structural and optical characterization of  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3-ZrO_2$  nanopowders," presented at XXIII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 2014

[\*23.] Yu. Polishchuk, N. Korsunskaya, M. Baran, T. Stara, A. Zhuk, V. Kladko, Yu. Bacherikov, Ye. Venger, T. Konstantinova, L. Khomenkova. "Effect Correlation between photoluminescence and EPR signals in the Y doped  $ZrO_2$  nanopowder" in *2nd International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" abstract book*, 2014, P. 26

[\*24.] Ю. Поліщук, В.Кладько, А.Кучук, Н.Корсунська, А.Жук, Ю.Бачеріков. "Рентгеноструктурні дослідження порошкоподібного  $ZnS$ , вирощеного методом само розповсюджуваного високотемпературного синтезу і легованого  $Cu$ ", *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників Лашкар'ювські читання 2014. Збірник тез, 2014, С. 148.*