

СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
 $\gamma$ -МОДИФИКАЦИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,  
ЛЕГИРОВАННОЙ КАТИОНАМИ ХРОМА ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ )<sub>3</sub>  
ПО ДАННЫМ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ  
ПОД МАЛЫМИ И СРЕДНИМИ УГЛАМИ

© Т.Н.Василевская, Р.И.Затарченя

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 15 марта 1996 г.)

Представлены результаты рентгеновских методов исследования структуры нанокристаллических высокопористых материалов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  синтезированных при использовании золь-гель технологии. Методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ) определены плотность, пористость, удельная поверхность, изотермическая сжимаемость, размеры и форма нанокристаллов, распределение их по размерам, а также фрактальные размерности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ . Показано, что введение примеси хрома в кристаллическую решетку наноразмерных кристаллов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  вызывает увеличение одноименных межплоскостных расстояний, приводит к изменению внешней формы нанокристаллов из кубической в сферическую, увеличению удельной плотности  $\gamma$ -оксида алюминия и плотности нанокристалла, уменьшению удельной поверхности и пористости.

В настоящей работе проведены структурные исследования высокопористого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , легированного ионами Cr. Как было установлено недавно [1], эта система обладает люминесценцией, спектры которой характерны для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , находящихся в кристаллах оксидов в октаэдрическом кислородном окружении. Это позволяет использовать  $\text{Cr}^{3+}$ , находящийся в нанокристаллических частицах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в качестве спектроскопического зонда и с помощью люминесцентных методов исследовать актуальную проблему влияния пространственного ограничения твердых тел на их колебательные и электронные состояния, а также на динамические процессы в возбужденном состоянии. При изучении люминесценции образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  было показано [2], что в этом материале наблюдаются специфические для наноразмерных объектов резонансные акустические колебания, и установлено чрезвычайно большое время затухания этих колебаний. В указанных выше исследованиях первостепенную роль приобретает знание детального строения пористого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с примесью, что в значительной мере стимулировало и проведение настоящей работы.

В работах [3,4] методами золь-гель-технологии осуществлен синтез высокопористого прозрачного оксида алюминия, каркас которого построен из частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  нанометрового размера. Эта система,

структура которой исследовалась в [5], представляет большой интерес для ряда приложений. Введение в наноразмерную кристаллическую решетку оксида алюминия строго контролируемых концентраций примесных катионов металлов осуществляется золь-гель-методом [6]. В основе золь-гель-метода лежит реакция гидролиза алкоксидов металлов ( $M(OR)_n$ ), получаемых при взаимодействии металлов ( $M$ ) со спиртами ( $ROH$ ), в результате которой образуются оксиды  $M_2O_n$  или гидроксиды  $M(OH)_n$  металлов в зависимости от основности металла [7]. Этот метод из-за дороговизны мало используется. Однако нанокристаллический  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также допированный различными катионами металлов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  высокой степени чистоты с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками может быть получен, по-видимому, только золь-гель-методом. Преимущество этого метода состоит в том, что уже на стадии формирования коллоидного раствора-золя достигается равномерное распределение примеси в объеме вещества при низких температурах. Таким образом, концентрация вводимых примесных катионов строго контролируется и может варьироваться в широких пределах.

## 1. Объекты исследования

Синтез  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  осуществлялся в одинаковых условиях (температура гидролиза, соотношение и природа реагентов, а также температурный режим отжига до  $750^\circ\text{C}$ ). Отличие в синтезе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  состояло в том, что на стадии формирования коллоидного раствора в реакционную среду была введена соль хрома в концентрации, необходимой для получения 0.2 at.% примеси  $\text{Cr}^{3+}$  в решетке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Как было установлено [2], спектральная полоса люминесценции  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  значительно уширена по сравнению со спектром люминесценции альфа-формы рубина. Это уширение, по-видимому, связано со структурным беспорядком в кристаллической решетке и с размерными характеристиками кристаллов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ , поскольку после нагревания образцов при  $1200^\circ\text{C}$  их спектры люминесценции становятся хорошо известными спектрами люминесценции классического рубина [2]. При нагревании выше  $1150^\circ\text{C}$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  переходит в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд) [8]. Этот переход сопровождается не только структурными полиморфными превращениями, но также процессами спекания пористого материала, уменьшением его удельной поверхности, пористости и ростом кристаллического зерна.

Для исследования строения высокопористых твердотельных объектов, представляющих большой интерес для ряда приложений, возникает необходимость применения взаимодополняющих методов структурного анализа. Хорошо известно [9], что для того чтобы получить информацию о неоднородностях в объекте с линейным размером  $\delta$ , необходимо измерить рассеянную интенсивность в области углов  $s \leq 2\pi/\delta$ , где  $s = 4\pi \sin \theta/\lambda$ ,  $2\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda$  — длина волны излучения. Это важнейшее соотношение связывает линейные характеристики прямого и обратного пространств и служит критерием пределов разрешения любого дифракционного эксперимента. Метод Дебая-Шеррера позволяет получать информацию о ближнем порядке ( $0\text{--}10 \text{ \AA}$ ), структурном упорядочении или разупорядочении и размерах кристаллов,

образующих матрицу. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (РМУ) представляет возможность получить информацию о размерах (5–1000 Å) и форме частиц, их распределении по размерам, удельной поверхности, пористости, радиусах пор. РМУ дает возможность определения относительного расположения частиц в агрегатах и является удобным инструментом измерения фрактальной размерности. Электронная микроскопия (ЭМ) представляет возможность получить визуальную информацию о «макроскопических» для рентгеноструктурных методов (30–100 000 Å) частицах и порах и их взаимном расположении.

Для более детального изучения структуры пористого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  нами в этой работе использован метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми и средними углами (РМУ и РСУ) [10,11]. Для этой цели были приготовлены плоскопараллельные полированные образцы с линейным размером  $10 \times 20$  mm и толщиной не более 0.5 mm.

## 2. Экспериментальная часть и основные определения

РМУ-исследование проводилось на излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54$  Å) в интервале изменения модуля волновых векторов  $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$  от 0.0083 до  $0.65 \text{ \AA}^{-1}$ , где  $2\theta$  — угол рассеяния ( $2\theta$  от  $7'$  до  $10^\circ$ ). Экспериментальные кривые получены при использовании рентгеновской установки с коллимационной системой по Кратки. Введены коллимационные поправки на высоту и ширину пучка. Значения интенсивности выражены в абсолютных электронных единицах. В качестве эталона использовалось особо чистое кварцевое стекло, для которого интенсивность рассеяния тепловыми флуктуациями плотности  $I_p$  равна  $0.552 \text{ el.un./\AA}^3$ . Измерения интенсивности РМУ осуществлялись с точностью  $\pm 1\%$ . Образцы предварительно дегидратировались в течение 2 h при температуре  $550^\circ\text{C}$  в высокотемпературной камере РМУ-установки при непрерывном вакуумировании. Средняя плотность  $d$ , относительная доля объема, занятого веществом  $w$ , и пористость  $1 - w$  исследуемых образцов приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены экспериментальные малоугловые кривые интенсивности рассеяния  $I(s)$ , коллимированные по высоте и ширине пучка. Здесь и далее кривая 1 соответствует образцу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , кривая 2 — образцу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ , содержащему 0.2 at.% хрома. Высокие значения интенсивности рассеяния обусловлены резким контрастом между плотностью каркаса  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и порами, что позволяет с большой точностью фиксировать значения интенсивности рассеяния РМУ и РСУ узкой щелью во всем диапазоне изменения  $s$ . При плотной упаковке частиц ( $w > 0.1$ ) интенсивность при малых  $s$  уменьшается пропорционально увеличению  $w$ . На кривых  $I(s)$  появляются размытые «максимумы формы», по положению которых можно в первом приближении определить радиусы интерферирующих частиц  $r_1 = 117$  Å,  $r_2 = 208$  Å [12]. Появление этих максимумов обусловлено наличием частиц преимущественно одного размера. В области больших  $s$  эффект межчастичной интерференции ослабевает и все кривые оказываются весьма близкими к кривой для изолированной частицы. Поэтому для интерпретации экспериментальных данных используются универсальные интегральные характеристики, справедливые при изучении плотно упакованных систем ( $w > 0.1$ ), и рассеяние при «больших»  $s$  в области средних углов для детализации структуры.

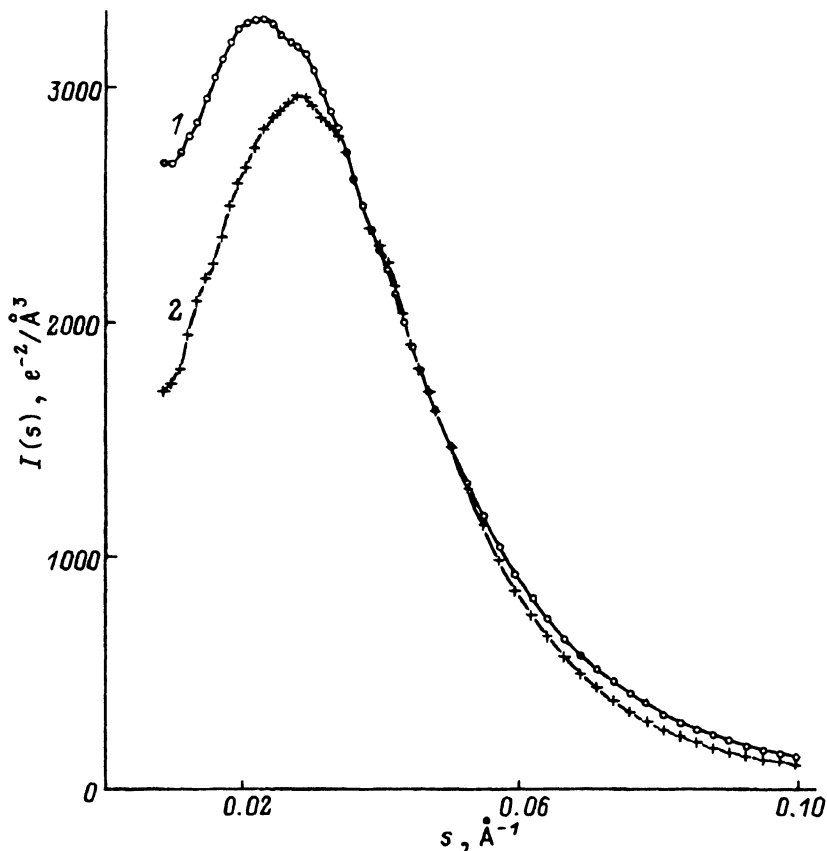


Рис. 1. Экспериментальная зависимость интенсивности рассеяния  $I(s)$  от волнового вектора  $s$ .  
 1 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ .

При взаимодействии первичного пучка рентгеновских лучей с любыми макроскопическими изотропными телами возникает рассеянное излучение, интенсивность которого определяется выражением [9]

$$I(s) = 4\pi \int_0^{\infty} \gamma(r) r^2 \frac{\sin(sr)}{sr} dr. \quad (1)$$

Каждой рассеивающей функции  $I(s)$  в обратном пространстве волновых векторов  $s$  соответствует в прямом пространстве  $r$  так называемая корреляционная функция  $\gamma(r)$ . Эта функция зависит от распределения электронной плотности  $\rho(r)$  в прямом пространстве измерений. Функция  $p(r) = \gamma(r)r^2$ , введенная Породом, представляет собой функцию распределения по расстояниям. Прямым обращением Фурье получим

$$p(r) = r^2 \gamma(r) = \frac{I}{2\pi} \int_0^{\infty} I(s) sr \sin(sr) ds \quad (2)$$

( $p(r) = 0$  при  $r = \delta$ , где  $\delta$  — максимальный размер в частице).

Сравнительные данные для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$   
по данным РМУ и данным порометрии

Номер п/п	Параметр	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$
1	at.% Cr	—	0.2
2	$d, \text{g/cm}^3$	1.257	1.668
3	$w, \%$	34.4	45.6
4	Пористость $1 - w, \%$		
	РМУ	65.6	54.4
	Порометрия	65	55
5	Удельная поверхность		
	РМУ $S_{\text{спес}}, \text{m}^2/\text{cm}^3$	246.13	316.4
	РМУ $S_{\text{спес}}, \text{m}^2/\text{g}$	195.7	188.9
	Порометрия, $\text{m}^2/\text{g}$		189.4
6	Радиус пор, $\text{Å}$		
	РМУ	12	16
	Порометрия		17
7	$l_{\text{кор}}, \text{Å}$	55.9	57.6
8	$r_m/\delta$	0.435	0.5
9	$I_p(0), \text{el.un.}/\text{Å}^3$	0.00567	0.03235
10	$\beta_T 10^{12}, \text{cm}^2/\text{дун}$	0.351	1.137
11	Размер частиц, $\text{Å}$		
	$2R_1$	407	407
	$2R_2$	106(куб)	106(сфера)
	$2R_3$	—	82(сфера)
12	Фрактальность		
	$D_1$	3.18	3.42
	$D_2$	2.26	2.28
	$D_3$	1.16	1.16

Корреляционная длина определяется соотношением

$$l_{\text{кор}} = \pi \left\{ \int_0^{\infty} s I(s) ds \right\} / \left\{ \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds \right\}. \quad (3)$$

Важную структурную информацию позволяет получить изучение асимптотического поведения интенсивности рассеяния, поскольку при любой плотности упаковки частиц для достаточно больших  $s$  имеет место соотношение, называемое законом Порода,

$$I(s) = I_p + C4/(s^4), \quad (4)$$

где  $I_p = \rho^2 k_B T \beta_T V$  — уровень тепловых флуктуаций плотности, позволяющий анализировать степень кристалличности исследуемого материала [13] и определить значение изотермической сжимаемости [14],

$\rho$  — средняя электронная плотность образца,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\beta_T = 1/K$  — изотермическая сжимаемость,  $V$  — рассеивающий объем,  $K$  — модуль всестороннего сжатия, величина  $C4 \equiv \lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)]$  пропорциональна суммарной поверхности всех частиц. Методика определения  $I_\rho$  и  $C4$  основана на построении зависимости  $s^4 I(s)$  от  $s^4$ . При больших  $s$  наблюдается линейная зависимость, по тангенсу угла которой определяется  $I_\rho$  и значение  $C4$  при  $s = 0$ .

Вычисление  $l_{\text{cor}}$  связано с интегрированием функций в пределах от нуля до бесконечности, в то время как эксперимент позволяет определить зависимость  $I(s)$  в ограниченной области  $s_{\text{min}} \leq s \leq s_{\text{max}}$ . По этой причине выполнение закона Порода (точнее, осцилляции вокруг прямой  $C4 = \text{const}$ ) является необходимым для расчета интегральных характеристик и определения  $I_\rho$ .

Обозначим  $s_{\text{min}} \equiv a$ ,  $s_{\text{max}} = b$  [15]. Полагая, что  $I(s) = I(a)$  при  $s < a$ , имеем

$$\int_0^\infty s I(s) ds = [I(a)a^2]/2 + \int_a^b s I(s) ds + C4/(2b^2) - I_\rho b^2/2, \quad (5)$$

$$\int_0^\infty s^2 I(s) ds = [I(a)a^3]/3 + \int_a^b s^2 I(s) ds + C4/b - I_\rho b^3/3. \quad (6)$$

При выполнении условия (4) интегральные характеристики системы определяются достаточно надежно.

### 3. Результаты и их обсуждение

1) Удельная поверхность раздела и пористость. Одной из практически важных задач при использовании пористых материалов является определение значений удельной поверхности раздела  $S_{\text{spec}}$  и пористости  $1 - w$ . В сложных системах надежнее определять значение  $S_{\text{spec}}$ , используя экспериментальную зависимость  $I(s)$  по соотношению, предложенному Породом,  $S_{\text{spec}} = 4w/l_{\text{cor}}$ .

Значения  $l_{\text{cor}}$  определяются по соотношениям (3)–(6). В нашем случае условие (4) выполняется и наблюдается куполообразная форма зависимостей  $I(s)$ ,  $sI(s)$ ,  $s^2 I(s)$ . Используя определенные по коэффициентам поглощения среднюю плотность  $d$  и значение  $w$ , получим значения удельной поверхности, которые находятся в хорошем соответствии с данными порометрии. Плотность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  больше плотности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Поэтому удельная поверхность на единицу веса для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  меньше, чем для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1).

2) Тепловые флуктуации плотности. В табл. 1 приведены значения  $I_\rho$ , вычисленные на основании зависимости (4) по методу наименьших квадратов по большому промежутку  $s$  от 0.25 до 0.65  $\text{\AA}^{-1}$ . Почти нулевое значение  $I_\rho$  для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  свидетельствует о высокой степени упорядочения, характерной для кристаллических или поликристаллических веществ [13], в которых флуктуации

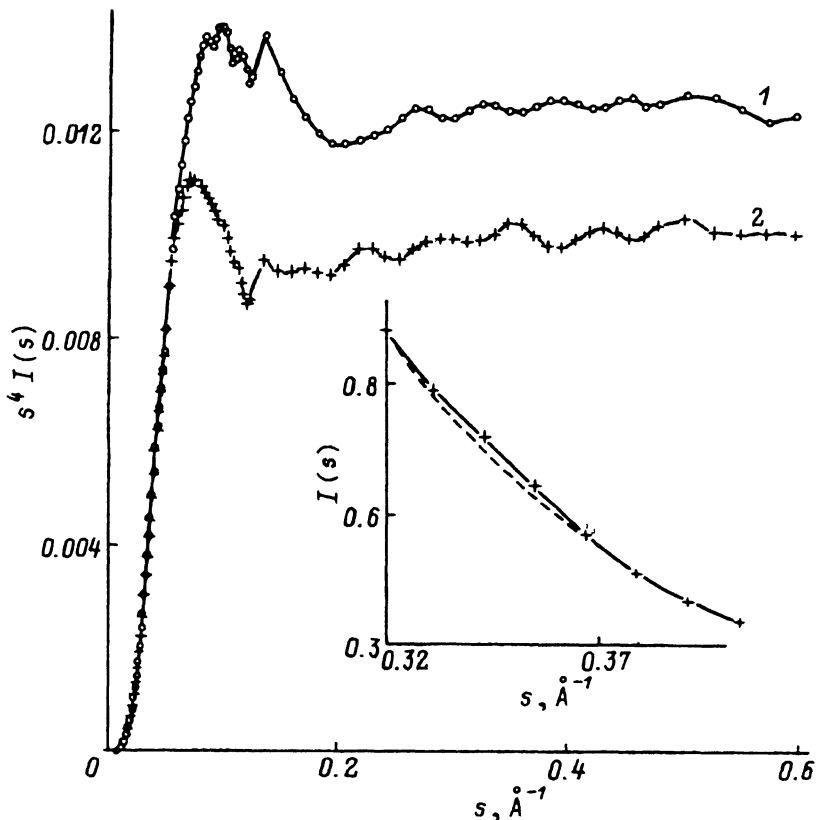


Рис. 2. Зависимость Породы.  
 1 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ .

числа атомов, содержащихся в данном объеме, практически не наблюдаются. Матрица  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  состоит из мелкокристаллических частиц (о их размерах и детальном упорядочении будет сказано далее). Для кварцевого стекла [11]  $I_p = 0.552 \text{ el.un}/\text{\AA}^3$  на два порядка, а значение  $\beta_T = 2.69 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  почти на порядок больше, чем для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Однако для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  значение  $I_p$  в 6 раз больше, чем для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Увеличение абсолютного значения  $I_p$  для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  свидетельствует о некотором структурном разупорядочении, возникающем при введении ионов хрома в кристаллическую решетку  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При структурном разупорядочении для некоторого числа атомов появляются дополнительные степени свободы, что проявляется в увеличении значения изотермической сжимаемости и увеличении  $I_p$ . Тем не менее абсолютное значение все еще достаточно мало, что свидетельствует о том, что матрица  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  состоит из нанокристаллов, частично разупорядоченных.

3) Закон Породы. На рис. 2 представлен так называемый закон Породы (зависимость  $s^4 I(s)$  от  $s$ ) — результат вычитания  $I_p$  из экспериментальной зависимости  $I(s)$ . Как можно видеть, на этих зависимостях наблюдаются осцилляции закона Породы. Осцилляции закона Породы возникают только в случае частиц точно одинакового размера [16,17]. В этом интервале  $s$  ( $0.1\text{--}0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ) исходная зависимость  $I(s)$  от  $s$

спадают на четыре порядка пропорционально  $C4/s^2$ , поэтому на исходной зависимости эти осцилляции проявляются менее отчетливо. На рис. 2,а представлены экспериментальные данные  $I(s)$  в сравнении с зависимостью  $C4/s^4$  ( $C4 = [0.00986 \pm 0.00007] \text{ el.un./\AA}^7$ ) для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ . Можно видеть, что начиная с некоторого  $s$  экспериментальная зависимость сначала отклоняется в положительную сторону относительно  $C4/s^4$ , затем пересекает ее и отклоняется ниже в некотором интервале  $s$  до следующего пересечения. Однако зависимость  $s^4 I(s)$  позволяет фиксировать осцилляции с достаточной точностью. Амплитуда этих осцилляций составляет 30% по отношению к значению  $C4$ , определяемому с точностью 0.6%.

Анализ осцилляций позволяет определить размер частиц и их форму, а именно ответить на вопрос: какие границы раздела у частиц — сферические или плоские.

В работах [16] было показано, что при  $s \rightarrow \infty$  для сфер диаметра  $\delta = 2R$

$$s^4 I(s) = \left\{ 4\pi/w(1-w) \right\} \left\{ S/2V + (3\delta/4R^2) \cos(s\delta) \right\}, \quad (7)$$

для куба с ребром  $\delta = L$

$$s^4 I(s) = \left\{ 4\pi/w(1-w) \right\} \left\{ S/2V - (3\delta/L^2) \cos(s\delta) \right\}. \quad (8)$$

Следовательно, все положения максимумов для сферических частиц будут соответствовать положениям минимумов для кубических частиц.

На главном максимуме зависимости  $s^4 I(s)$  для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются четко выраженные максимумы, которые соответствуют диаметру  $2R = 407 \text{ \AA}$  ( $\Delta s \simeq 0.01544 \text{ \AA}^{-1}$ ). На зависимости для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  наблюдаются более размытые максимумы при тех же значениях  $s$ . Поскольку осцилляции закона Порода возникают только в случае частиц почти одинакового размера, можно предположить, что в нашем случае имеются крупные, практически сферические частицы диаметра  $407 \text{ \AA}$  в матрице  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Этот результат хорошо совпадает со значением  $2r_2 = 416 \text{ \AA}$ , полученным при анализе интерференционных максимумов зависимости  $I(s)$ . При увеличении  $s$  зависимость изменяется, так как за пределами  $s = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  возникает возможность для разрешения более мелких структурных деталей. В этом случае закон Порода нарушается, поскольку при изучении строения частицы в более мелком масштабе (при больших значениях  $s$ ) условие гладкости и непрерывности распределения рассеивающей электронной плотности  $\rho(r)$  внутри крупной частицы нарушается. Если мы имеем частицу с двумя характерными размерами  $R_2 > R_1$ , первое плато (в случае одинаковых частиц с осцилляциями относительно плато) появляется, когда  $s$  достаточно велико, чтобы увидеть скачок плотности на границе большой частицы, но недостаточно велико, чтобы разрешить более мелкую структуру (т.е.  $\pi/R_2 < s < \pi/R_1$ ). Как только  $s = \pi/R_1$ , соответствующая флуктуация плотности становится наблюдаемой и первое плато нарушается. Однако, когда структура мелких частиц разрешена, при  $s > \pi/R_1$  появляется второе плато с осцилляциями [16].



Анализ периодичности максимумов и минимумов при  $s > 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволяет нам сделать заключение, что частицы, образующие поверхность раздела и вызывающие осцилляции, имеют форму куба с ребром  $106 \text{ \AA}$ . Радиус инерции  $\bar{R}_g = L/2 = 53 \text{ \AA}$  для куба с ребром  $L$ .

На рис. 2 хорошо видно, что в случае  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  положения максимумов почти совпадают с положениями минимумов для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Анализ последовательностей минимумов и максимумов в интервале  $s$  от  $0.2$  до  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$  для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  позволяет сделать заключение, что поверхность раздела образована частицами сферической формы с диаметром  $2R_{\text{Cr}} = 106 \text{ \AA}$ . При дальнейшем увеличении  $s$  зависимость немного изменяется, так как за пределами  $s = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  возникает возможность для разрешения еще более мелких структурных деталей. В интервале  $s$  от  $0.35$  до  $0.6$  появляются осцилляции, вызванные сферическими частицами с диаметром  $2R_{\text{Cr}} = 84 \text{ \AA}$ , что хорошо совпадает со значением, полученным при анализе  $p(r)$ . Отношение положения максимума  $r_m$  функции  $p(r)$  к максимальному размеру частицы  $\delta$  ( $p(\delta) = 0$ ) для однородной сферы равно  $0.525$ . В нашем случае отношение  $r_m/\delta = 0.5$ , что свидетельствует о высокой степени сферичности.

4) Радиусы инерции и распределение частиц по размерам. На рис. 3 приведена зависимость  $K(s) = s^2 I(s)$  от волнового вектора  $s$  — так называемый график Кратки. По положению максимума графика Кратки можно оценить радиус инерции  $\bar{R}_g$  рассеивающих частиц, так как максимумы графика Кратки наблюдаются за пределами влияния области межчастичной интерференции. При ма-

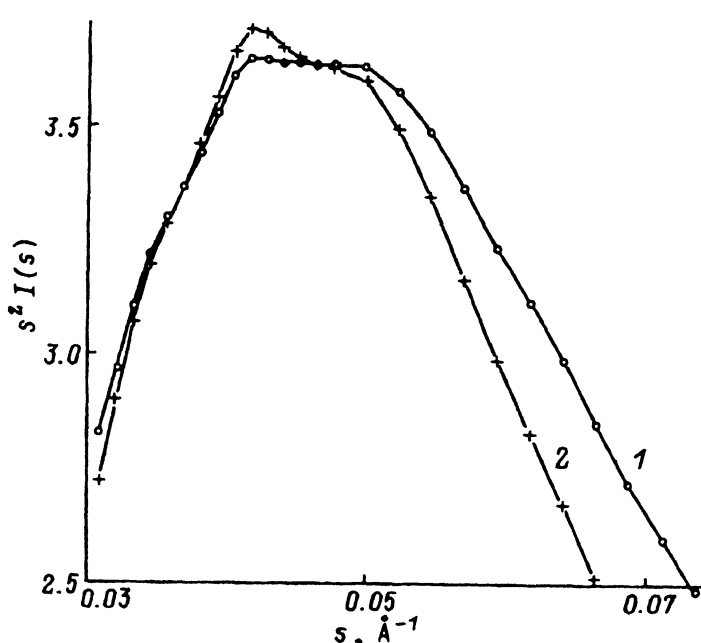


Рис. 3. График Кратки.  
1 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ .

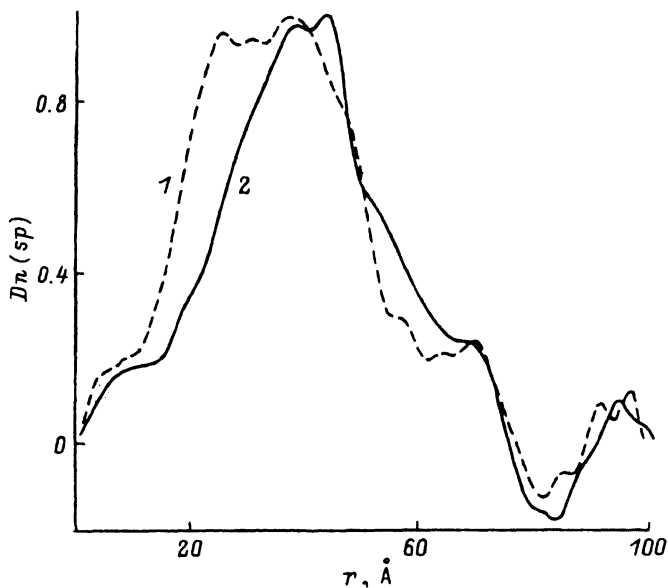


Рис. 4. Распределение частиц по радиусам инерции.  
1 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ .

ных  $sR < 1$  справедливо соотношение Гинье  $I(s) = I(0) \exp[-s^2 \bar{R}_g^2/3]$ . Можно показать, что  $\bar{R}_g^2 = 3/s_m^2$ , где  $s_m$  — положение максимума графика Кратки, а  $I(0) = \epsilon K(s_m)/s_m^2$ , где  $K(s_m)$  — значение максимума зависимости  $K(s)$ , при  $s = s_m$ , пропорциональное  $Nn^2$ , где  $n = (\rho_1 - \rho_2)V_0$ ,  $N$  — число рассеивающих областей.

Анализируя зависимость  $s^2 I(s)$  для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ , видим, что максимум при  $s = 0.0415 \text{ \AA}^{-1}$ , соответствующий  $R_g = 41.7 \text{ \AA}$ , хорошо совпадает со значением радиуса, полученного по осцилляциям закона Порода. Небольшое превышение этого максимума над аналогичной зависимостью для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  подтверждает предположение, что именно в этих частицах содержится тяжелый ион Cr. Маленькое плечо слева, совпадающее с плечом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , соответствует оболочке внешнего диаметра, равного  $106 \text{ \AA}$ , для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  и ребру  $L = 106 \text{ \AA}$  для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Правое плечо отражает существование частиц с радиусом инерции  $36 \text{ \AA}$ . Совпадение высот этих максимумов свидетельствует о том, что плотность и число этих частиц одинаковы в обеих матрицах. Форма крыльев зависимости  $s^2 I(s)$  позволяет сделать заключение о том, что в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  больше доля мелких частиц. Хорошей демонстрацией этого может служить функция распределения по радиусам инерции (по Шмидту)  $Dn(sp)$  (рис. 4). Ясно видно, что это распределение для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на  $10 \text{ \AA}$  шире, чем для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ : больше доля мелких частиц с радиусами  $25, 31, 36 \text{ \AA}$ , но меньше доля крупных в интервале от  $50$  до  $70 \text{ \AA}$ . При усреднении по всему объему вклад мелких частиц вносит незначительные изменения в форму зависимости  $p(r)$  и уменьшает интегральный радиус инерции до  $34 \text{ \AA}$ . По отрицательным участкам функции  $Dn(sp)$  можно определить радиус пор: для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  —  $12 \text{ \AA}$ , а для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  —  $16 \text{ \AA}$ . Распределение  $Dn(sp)$ , рас-

Межплоскостные расстояния  $d$  и относительные интенсивности  $I_i/I_{\max}$  (%) для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$

$hkl$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $a_0 = 7.88 \text{ \AA}$ )		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ ( $a_0 = 7.91 \text{ \AA}$ )	
	$d, \text{ \AA}$	$I/I_0$	$d, \text{ \AA}$	$I/I_0$
100*	—	—	7.900	15
110*	5.681	5	5.754	15
111	4.462	16	4.484	12
200	3.935	5	3.969	15
210*	3.534	4	3.507	15
211*	3.198	7	3.209	22
220	2.814	33	2.823	27
300*	2.637	37	2.747	27
310*	2.455	30	2.462	27
311	2.380	59	2.399	48
222	2.265	37	2.293	37
320*	2.191	19	2.196	15
321*	2.137	11	2.113	15
400	1.973	66	1.973	78
410*	1.914	18	1.922	35
330*	1.863	5	1.866	4
510*	1.554	10	1.554	15
511	1.517	20	1.521	19
521*	1.431	15	1.431	23
440	1.390	100	1.397	100
444	1.139	15	1.142	9

считанное из РМУ-эксперимента, хорошо совпадает с данным порометрии, где наблюдается узкое распределение пор по размерам со средним радиусом  $17.5 \text{ \AA}$  (табл. 1). Полидисперсность матриц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  проявляется и при анализе порошковых рентгенограмм.

5) Применение метода Дебая-Шеррера. Дебаеграммы чистого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и допированного  $0.2 \text{ at.}\% \text{ Cr}^{3+}$  отличаются друг от друга полушириной брэгговских разрешенных рефлексов, их интенсивностью и смещениями в положении максимумов, свидетельствующих о небольшом увеличении межплоскостных расстояний однотипных отражений по сравнению с «чистым»  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Сравнительные данные приведены в табл. 2. Рефлексы, характерные для табличной кубической гранцентрированной решетки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (наиболее интенсивные и широкие (полуширина  $1.5\text{--}2^\circ$ )), обусловлены существованием мелких кристаллов с линейными размерами  $48\text{--}53 \text{ \AA}$ , что находится в хорошем соответствии с анализом функции  $Dn(sp)$ . Помимо этих пиков появляются сверхструктурные линии (отмеченные у индексов  $hkl^*$ ) с меньшей интенсивностью (полуширина  $0.2\text{--}1^\circ$ ), характерные для примитивной

кубической решетки с кажущимися линейными размерами кристаллов 105–250 Å. Сверхструктурные линии появляются в случае упорядочения решетки (аналогично классическому примеру сплава золота с медью [18]). Их меньшая интенсивность обусловлена разной четностью индексов  $hkl$ . Линии сверхструктуры более интенсивны в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ , что связано с большим фактором рассеяния хрома. Структурный беспорядок, обусловленный введением хрома, проявляется и в появлении сателлитов почти при всех отражениях. В первом приближении по двум наиболее интенсивным рефлексам [400] и [440] можно оценить протяженность «беспорядка смещения-замещения» в 18 Å. Большой структурный беспорядок в матрице  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  находит свое подтверждение в увеличении значений  $I_p$  и  $\beta_T$  и в изменении формы частиц из кубической в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в сферическую для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ . Эти различия в форме крупных частиц приводят к разному способу упаковки частиц, что проявляется при анализе фрактальных размерностей и в отличии «макроскопического» строения матриц на ЭМ-снимках.

б) Фрактальные размерности. Метод РМУ представляет уникальную возможность для определения фрактальной размерности агрегатов (распределение массы в пространстве) [10,17] (для плотно расположенных сфер в  $d$ -мерном евклидовом пространстве  $D = d$ , для выстроенных в линию сфер в любом пространстве размерности  $d > 1$ ,  $D = 1$ ; обычно для агрегатов, построенных из цепочек сфер, фрактальная размерность  $1 < D < d$  является нецелым числом и лежит между 1 и 3). При любой пространственной размерности функция  $p(r)$  при малых  $r$  проявляет зависимость  $\sim r^{d-1}$ .

Характерный степенной закон затухания корреляций означает, что и  $I(s)$  должно изменяться по степенному закону  $I(s) \cong As^{-D}$ . В этом режиме фрактальная размерность может быть оценена из наклона графика  $I(s)$  в логарифмических координатах. Фрактальную размерность следует определять в промежуточной области значений  $s$  между областью определения размера агрегата и областью выполнения закона Порода, когда падающий пучок начинает взаимодействовать с отдельными частицами агрегата и рассеивается их поверхность. Большинство шероховатых и пористых объектов, которые имеют нерегулярную поверхность в широком интервале длин, локально имеет вид фрактала. Однако маловероятно, чтобы они имели точно такую же макроскопическую симметрию. Поэтому для описания реальных структур концепция фрактала была обобщена на случай несамоповторяющихся структур. Было введено понятие самоаффинного фрактала (структура, инвариантная после одновременного, но количественно разного изменения масштаба вдоль разных направлений в пространстве). Существует столько фрактальных размерностей, сколько есть независимых направлений в пространстве.

Фрактальный режим начинается со значения  $s \cong 0.0285 \text{ \AA}^{-1}$ , что с учетом условия  $\delta s = 2\pi$  соответствует  $\delta = 220 \text{ \AA}$ . С другой стороны, начиная с  $s = 0.0735 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\delta = 84 \text{ \AA}$ ) и до  $s = 0.5921 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\delta = 10 \text{ \AA}$ ), выполняется закон Порода, для которого  $D = 4$ .

Непосредственно из формы зависимостей  $\ln I(s)$  от  $\ln(s)$  (рис. 5) получаем, начиная с малых размеров (размер нанокристаллов 84 и 106 Å для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  соответственно), в сфере диаметра 82–110 Å

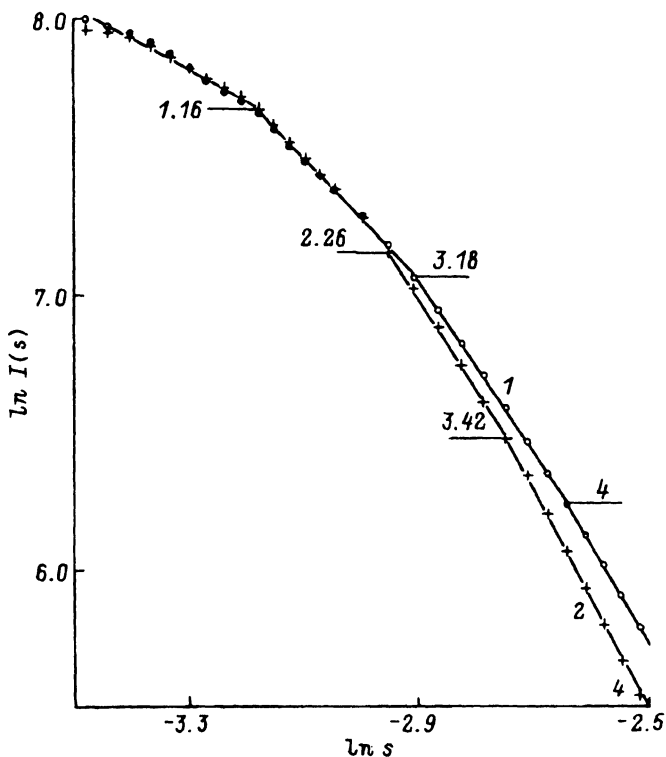


Рис. 5. Логарифмическая зависимость интенсивности РМУ-области фрактальных размерностей.

1 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ .

по линейному участку из восьми экспериментальных точек  $D = 3.42$  и  $3.18$  для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  соответственно. Первая фрактальная размерность отражает фрактальную размерность кристаллического ядра. Для виттен-сэндеровской модели с размерностью  $d = 4$  фрактальная размерность  $D = 3.33$ . Фрактальный агрегат диаметра  $84 \text{ \AA}$  сформирован из 114 частиц с ребром  $16.8 \text{ \AA}$ , т.е. ионы хрома находятся примерно в каждой второй элементарной ячейке кристалла. По порядку величины этот размер совпадает с оценкой длины «беспорядка смещения-замещения». Расчет показывает, что при концентрации примеси фрома  $0.2 \text{ at.}\%$  в одном нанокристалле  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  в среднем содержится четыре иона  $\text{Cr}^{3+}$ , т.е. ионы хрома находятся примерно в каждой второй элементарной ячейке нанокристалла и удалены друг от друга в среднем на расстояние  $12\text{--}15 \text{ \AA}$ . Для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фрактальный агрегат с ребром  $106 \text{ \AA}$  сформирован из 82 частиц с ребром куба  $24 \text{ \AA}$ , в котором 27 элементарных ячеек  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Для кристаллической частицы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$  диаметра  $84 \text{ \AA}$  с плотностью  $3.67 \text{ g/cm}^3$  и плотностью вещества  $1.668 \text{ g/cm}^3$  расчетное значение  $D = 2.28$ , что хорошо совпадает с полученной фрактальной размерностью в радиусе  $57\text{--}74 \text{ \AA}$  по линейному участку из восьми экспериментальных точек  $D = 2.28$ . Для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  получено значение  $D = 2.26$ . Этот результат свидетельствует о том, что 12 частиц диаметра  $106 \text{ \AA}$  объ-

единяются между собой в кластеры, образованные из одной центральной частицы, окруженной 11 частицами. Формируется кластер диаметра 407–420 Å со стандартным распределением массы в трехмерном изотропном пространстве (теоретическое значение для такого трехмерного кластера из 12 частиц  $D = 2.26$ , для 13 частиц  $D = 2.33$ ) [10].

В интервале длин 150–190 Å по линейному участку из восьми экспериментальных точек  $D = 1.158$  и  $1.161$  для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  соответственно. Такое значение, как отмечалось выше, характерно для выстроенных в линию сфер. Этот результат согласуется с общепринятыми представлениями о морфологии пористых тел, синтезированных по методу золь-гель-технологии. В пористой матрице появляется направление в пространстве, формирующее перемишки между кластерами из 12 частиц. По-видимому, диаметр перемишки равен 234 Å ( $2r_1 = 234$  Å для интерференционного максимума  $I(s)$ ). Перемишки состоят из мелкокристаллических частиц диаметра 50–40 Å, которые и вносят основной вклад в уширение рефлексов дебаеграмм и кажущийся размер нанокристаллов.

7) П р и м е н е н и е ЭМ. Существование разных изменений масштаба вдоль трех направлений в пространстве находит свое отражение не только в микроскопической, но и в макроскопической симметрии. На электронно-микроскопических снимках  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  при увеличении 50 000 четко выявляются сферические частицы диаметра 410 Å и перемишки 250 Å между ними. Наблюдаются три разных способа соединения между крупными кластерами. При первом способе четыре кластера соединяются с центральным посредством перемишек с углом  $90^\circ$  между ними. При втором способе три кластера соединяются с центральным посредством перемишек с углом  $120^\circ$  между ними. Третий способ — вытянутые в линию сферы с перемишками между ними. Длина таких линий от 2000 до 6000 Å. Кластеры диаметра 410 Å и перемишки между ними диаметра 234 Å прошиты мелкими пора́ми радиуса 12–16 Å, что и формирует чрезвычайно большую удельную поверхность раздела пористых матриц. На ЭМ-снимках  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  перемишки более короткие, меньше доля больших пор. Матрица  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  образована из крупных кластеров, сформированных из нанокристаллов, имеющих отчетливую огранку.

Таким образом, применение взаимодополняющих методов структурного анализа позволяет сделать заключение, что в целом матрицы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  подобны. Отличия при введении 0.2 at.%  $\text{Cr}^{3+}$  в матрицу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  выявляются при анализе формы и размеров нанокристаллов, их взаимного расположения. Введение более сильного и крупного иона  $\text{Cr}^{3+}$  (на стадии формирования золя) в наноразмерный кристалл  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  образует более плотную сферическую частицу радиуса 42 Å в центре с небольшой оболочкой. Формирование такой частицы сопровождается незначительным увеличением межплоскостных расстояний. С учетом малого размера частиц введение 0.2 at.%  $\text{Cr}^{3+}$  в матрицу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к изменению внешней формы наночастиц из кубической в сферическую. Структура  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  образована из нанокристаллических частиц сферической формы, формирующих самоаффинный фрактал с тремя независимыми направлениями в пространстве с фрактальными размерностями, равными 3.45, 2.28 и 1.16.

## Список литературы

- [1] А.А. Каплянский, С.П. Феofilов, Р.И. Захарченя. *Опт. и спектр.* **79**, 5, 709 (1995).
- [2] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya. *J. Lumin.* In press (1996).
- [3] В.Е. Yoldas. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **54**, 3, 286 (1975).
- [4] Р.И. Захарченя, И.К. Мешковский, Ф.С. Каплан. *ДАН СССР* **314**, 2, 393 (1990).
- [5] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. *Неорган. материалы* **31**, 4, 1 (1995).
- [6] R.I. Zakharchenya. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **6**, 179 (1996).
- [7] J. Livage, J.P. Jolivet, T. Tronc. *J. Non-Crist. Sol.* **121**, 35 (1990).
- [8] R.I. Zakharchenya, T.N. Vasilevskaya. *J. Material Sci.* **29**, 2806 (1994).
- [9] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. М. (1986). 280 с.
- [10] J. Zarzycki. *J. Non-Crist. Sol.* **121**, 110 (1990).
- [11] Т.Н. Василевская. *ФХС* **18**, 1, 70 (1992).
- [12] А.Ф. Скрышевский. *Структурный анализ жидкостей*. М. (1971). 256 с.
- [13] И.П. Алексева, В.В. Голубков, Т.И. Чуваева, Т.Н. Василевская. *ФХС* **10**, 3, 266 (1984).
- [14] В.В. Голубков, А.П. Титов, Т.Н. Василевская, Е.А. Порай-Кошиц. *ФХС* **3**, 4, 312 (1977).
- [15] Н.С. Андреев, Г.Г. Бойко. *ФХС* **10**, 4, 492 (1984).
- [16] S. Ciccariello, J. Goodisman, H. Brumberger. *J. Appl. Cryst.* **21**, 117 (1988).
- [17] Р. Жюльен. *УФН* **157**, 2, 339 (1989).
- [18] А. Гинье. *Рентгенография кристаллов*. М. (1961). 604 с.