

# Нейтрон-дифракционное исследование особенностей строения ультрадисперсных (нано) материалов

© В.Ф. Петрунин

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
Москва, Россия

E-mail: VFPetrunin@mephi.ru

Исследованы особенности атомно-кристаллической структуры твердых тел при малых ( $< 100$  nm) размерах частиц ультрадисперсных (нано) порошков. Показано, что в отличие от случая крупнокристаллических тел искажения атомного порядка происходят в поверхностных слоях и носят характер неоднородной деформации. Распределение примесных атомов (в случае твердого раствора) и второй фазы (в случае многофазных систем) от центра к периферии также неравномерно. Построена функция атомного распределения по радиусу наночастицы, которая характеризует ее атомное строение как промежуточное между кристаллическим и аморфным.

Работа поддержана ФЦП „Национальная технологическая база“ (государственный контракт Н.4в.44.90.10.1104) и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (грант № 2012-1.2.1-12-000-4002-017).

## 1. Введение

Понятия „нанокристаллический“ и „наноструктурный“ материалы были введены Глейтером [1] для слабокристаллизованных тонких пленок с размером кристаллитов менее 100 nm, целенаправленные исследования особенностей структуры и свойств которых начались в 80-е годы прошлого столетия. Признание их важности и государственная поддержка были получены в США и Японии в 90-е годы. В настоящее время более 50 стран разрабатывают наноматериалы (НМ) и нанотехнологии с их использованием в качестве приоритетного научно-технического направления [2]. В нашей стране исторически первыми наноструктурированными материалами были оксалатные металлические порошки, специально разработанные для промышленного производства и успешно использованные еще в 50-е годы XX века, при решении проблем „уранового проекта“ [3]. В 60-е годы был разработан левитационный (испарением и конденсацией) метод получения ультрадисперсных (нано) порошков (НП) [4], а в 70-е годы они получались с помощью электрического взрыва проводников [5].

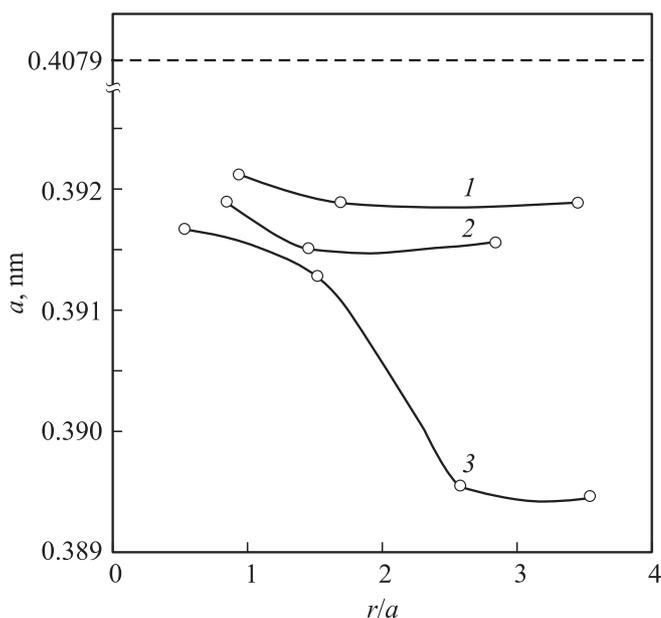
Особенности наноструктурного (ультрадисперсного) состояния вещества наиболее заметно проявляются при изучении разделенных наночастиц, когда их размер можно рассматривать как физический параметр наряду с составом, температурой и давлением. В 1981 г. ультрадисперсные материалы были классифицированы не просто по геометрическому размеру (меньше 100 nm), а и по соизмеримости их морфологических элементов (кристаллитов, частиц, зерен) с характерными физическими величинами для твердого вещества (длина свободного пробега электронов, длина волны фононов, магнитный или электрический домен, дислокация или дисклинация и т.д.) [6]. К главным физическим причинам особенностей ультрадисперсных материалов можно отнести следующие: 1) ограничение действия законов

классической физики из-за малого размера и небольшого количества атомов; 2) значительный рост удельной поверхностной энергии; 3) экстремальные условия синтеза [7].

Экстремальные условия синтеза, большая удельная поверхностная энергия и малый ( $< 100$  nm) размер морфологических элементов могут вызывать изменения их физико-химических свойств и искажения атомной структуры. Высокие (или низкие) температуры, большие скорости процесса, различные внешние воздействия способствуют образованию неравновесных состояний. Из-за нескомпенсированности связей у большей доли атомов в приповерхностных слоях, имеющих соседей преимущественно с одной стороны, нарушается симметрия в распределении сил, действующих на каждый из них. С учетом указанных особенностей более 30 лет назад были начаты исследования атомной структуры различных материалов в ультрадисперсном (наноструктурном) состоянии, в основном с помощью нейтроно- и рентгенографии.

## 2. Теория

Исходя из представлений классической физики, для конденсированного состояния вещества по аналогии с жидкой каплей можно ожидать следующие особенности структуры наночастиц [6–8]. По закону Лапласа должны измениться межатомные расстояния (увеличиться или уменьшиться пропорционально коэффициенту линейного сжатия или растяжения, причем все на одну величину), т.е. частица должна испытывать однородную деформацию. Кроме того, из-за возрастания доли поверхностной части свободной энергии должны смещаться температуры фазовых переходов и границы областей существования фаз на фазовых диаграммах в сторону стабилизации высокотемпературных фаз.



**Рис. 1.** Рассчитанные на ЭВМ изменения межатомных расстояний  $a$  от центра к поверхности наночастицы золота вдоль различных направлений (в пересчете на период решетки  $a$ ): 1 — [111], 2 — [110], 3 — [200]. Штриховой линией показано значение для массивного образца.

Но более детальные теоретические оценки особенностей атомного строения твердых малых (нано) частиц показали более сложный их характер [8]. В рамках метода молекулярной динамики на основе эффективного парного потенциала выполнены расчеты структуры частиц никеля и золота из 736 и 1047 атомов соответственно, которые показали, что устойчивому состоянию отвечает модель, отличающаяся от массивного кристалла. В малой частице вдоль каждого направления межатомные расстояния монотонно изменяются от центра к поверхности частицы, так что максимальное сжатие осуществляется в поверхностных слоях (рис. 1), причем более значительно (до нескольких процентов) вдоль менее плотно упакованных направлений.

Термодинамический анализ двухкомпонентных наночастиц показал, что однородное распределение второго компонента в них энергетически невыгодно. Для твердых растворов найдены четыре вида равновесных концентрационных профилей, которые зависят от типа межатомных связей, соотношения атомных радиусов компонентов и других факторов, но все они соответствуют распаду раствора и обеднению (или обогащению) поверхности. В случае большой концентрации второго компонента с уменьшением размера частицы появляется еще одна возможность снижения ее свободной энергии, связанная с образованием фазовой неоднородности — расслоением. В обоих случаях наночастицу можно представить состоящей из центральной части и приповерхностной области — оболочки, в которой могут

существовать высокотемпературные и метастабильные структуры.

### 3. Образцы и методика экспериментов

Образцы ультрадисперсных (наноструктурированных) порошков для экспериментальных исследований были изготовлены различными физическими и химическими методами [2,910]. Общим требованием было обеспечить условия, при которых скорость образования наночастиц была бы выше скорости их роста. Срок хранения образцов от синтеза до проведения измерения по возможности сокращался.

В качестве основного экспериментального метода использована дифракция нейтронов, имеющая следующие достоинства для структурного анализа НМ. Большая проникающая способность нейтронов позволяет изучать структуру НМ во всем его объеме. По этой причине, с одной стороны, можно получать данные о структуре материала во всем его объеме, а не только на поверхности (как в случае рентгенографии); с другой стороны, можно исследовать образцы без взаимодействия с окружающей средой — воздухом (например, в герметичных металлических контейнерах из Ti-Zr-сплава с нулевой матрицей рассеяния нейтронов), что удобно методически не только в случае НМ, подверженных окислению, но и в случае радиоактивных материалов. Благодаря соизмеримости амплитуд когерентного рассеяния тяжелых и легких атомов можно разделять вклады в интерференционные максимумы от соответствующих атомов. Высокая чувствительность к легким атомам (кислорода) дает возможность локализовать их местоположение (например, сверхстехиометрических атомов кислорода в соединениях с атомами урана), а также определять их среднеквадратичные смещения. Отсутствие угловой зависимости (формфактора) амплитуды когерентного рассеяния облегчает измерение дифракционных максимумов с большими индексами Миллера, когда их интенсивность спадает с возрастанием угла из-за отсутствия или невысокой степени дальнего порядка.

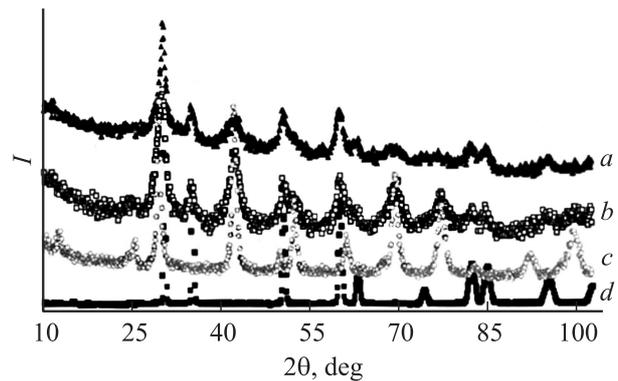
Нейтрон-дифракционные эксперименты выполнялись на атомном реакторе ИРТ-МИФИ с использованием 16-детекторной установки с суперпозиционной системой регистрации нейтронов на базе дифрактометра „JOHN CURRAN“ с длиной волны мономатических нейтронов  $\sim 1.06 \text{ \AA}$  [9]. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ проводились на модернизированном дифрактометре ДРОН-УМ1 с излучением  $\text{CuK}_\alpha$  и  $\text{CoK}_\alpha$ . Обработка дифрактограмм осуществлялась с помощью программы полнопрофильного анализа FullProf. Анализ зависимости физического уширения дифракционных максимумов из-за малого размера области когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажений проводился при сравнении с дифракционными картинами контрольных образцов никеля и оксида кремния.

#### 4. Экспериментальные результаты

Экспериментальные исследования наноструктурных материалов подтвердили и расширили теоретические предсказания. Для двух образцов ацетиленовой сажи (с удельной поверхностью 78 и 208 м<sup>2</sup>/г) с помощью дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов определено, что ее структура имеет гексагональный тип упаковки атомов, характерный для графита, но сильно искажена. Это проявилось в больших значениях параметра структуры  $c$  (0.695 и 0.697 нм) и среднеквадратичных смещений атомов (0.033 и 0.035 нм), а также в меньшем размере ОКР (9 и 4 нм) по сравнению с размером частиц (15 и 7 нм). В другом ультрадисперсном углеродном материале, синтезированном в условиях высокотемпературного нагрева (до 5000 К) в сочетании с ударным сжатием и со скоростной закалкой (т.е. из газа и плазмы), обнаружены одновременно три фазы: алмаз, графит и  $\beta$ -карбин.

Из-за предрасположенности НП металлов активно взаимодействовать с окружающей средой, в первую очередь с кислородом, их структура изучалась с учетом этого фактора [8]. Для высокопористого бериллия сразу после синтеза (средний размер ОКР  $\sim$  130 нм) обнаружено незначительное уменьшение периодов гексагональной решетки ( $a = 0.227$  нм,  $c = 0.356$  нм) по сравнению с массивным кристаллом ( $a = 0.229$  нм,  $c = 0.358$  нм), которое возросло ( $a = 0.227$  нм,  $c = 0.354$  нм) после окисления (до содержания кислорода 10 mass%) в результате выдержки на воздухе в течение 40 суток. При этом уменьшились размеры ОКР (до 55 нм) и среднеквадратичные значения смещений атомов (с 0.017 до 0.010 нм). Образования оксидной фазы не обнаружено. В четырех образцах НП  $\alpha$ -железа, изготовленных методом конденсации паров в среде инертного газа, со средним размером частиц 70, 38, 29, 19 нм наблюдалось образование оксидной фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в виде тонкой пленки толщиной 2.5 и 6.0 нм. Среднеквадратичные значения смещений атомов для всех порошков больше, чем у массивного железа (0.0107), причем различие возрастает с уменьшением размера их частиц (0.0110, 0.0118, 0.0121 и 0.0123 нм). Для НП олова, полученного также конденсационным методом (размер частиц 20 нм), параметры тетрагональной структуры  $\beta$ -фазы ( $a = 0.593$  нм,  $c = 0.306$  нм) отличались от параметров массивного олова ( $a = 0.583$  нм,  $c = 0.318$  нм) так, что степень тетрагональности уменьшилась. Кроме этой фазы на нейтронограмме были обнаружены слабые отражения тетрагональных оксидных фаз SnO и SnO<sub>2</sub>, первая из которых при комнатной температуре неравновесна.

Более детально влияние кислорода на структуру наночастиц изучено в случае никеля, так как его можно получить более чистым, чем другие металлы в наноструктурном состоянии. Нейтроно- и рентгенографически исследован НП никеля (средний размер частиц 16 нм), изготовленный методом переокисления в электродуговом разряде, сразу после синтеза (содержание кислорода  $\sim$  1 ат.%), после выдержки на воздухе

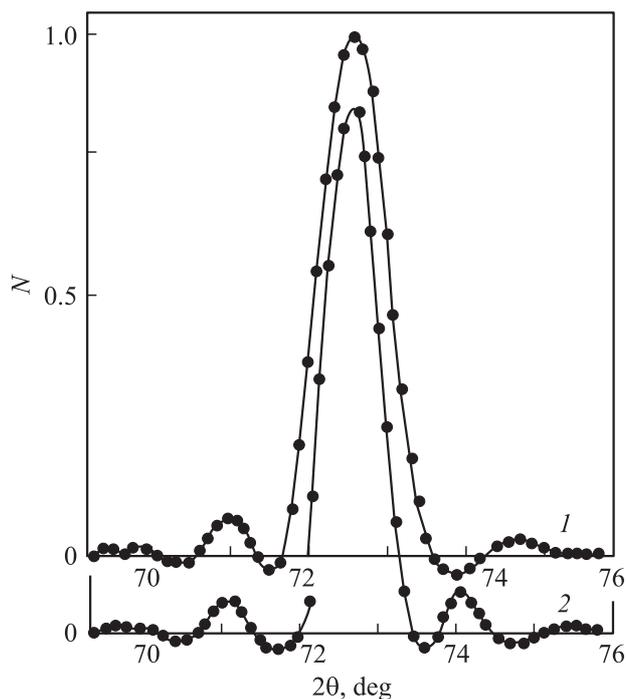


**Рис. 2.** Нейтронограммы НП никеля сразу после изготовления в электродуговом разряде (а) после выдержки на воздухе (b) и термообработки при 300°С (c), а также контрольного образца крупнокристаллического никеля (d).

до полугода и последующей термообработки при 300°С (рис. 2). В результате он окислялся с образованием оксида (NiO), содержание которого составляло 7 mass%, а размер ОКР — 3 нм, размер же ОКР фазы никеля уменьшался до 13 нм. Вероятнее всего, оксид никеля расположен на поверхности частиц в виде оболочки. Периоды гранцентрированной кубической (ГЦК) структуры исходного (0.3523 нм) и окисленного (0.3521 нм) НП были близки к значению для эталонного массивного никеля (0.3542 нм). Определенные с помощью дополнительного измерения при температуре жидкого гелия статические (0.0083 нм) и динамические (0.0114 нм) значения смещений атомов исходного порошка больше, чем для контрольного крупнокристаллического никеля (0.0069 и 0.0092 нм соответственно), а после окисления практически не отличались от него (0.0067 и 0.0089 нм). Кроме того, с помощью гармонического анализа профиля дифракционных максимумов (рис. 3) в структуре исходного порошка обнаружены микроискажения ( $\Delta L/L = 0.235\%$ ), которые не проявляются после окисления.

Анализ этих данных, а также моделирование с помощью ЭВМ дифракции нейтронов на малой частице с деформированной по-разному структурой показали, что в исходном образце формируется твердый раствор кислорода в никеле с пространственно неоднородным распределением его по радиусу частицы — с повышенной концентрацией на поверхности, как предсказано теоретически (раздел 2). Кислород неоднородно растягивает решетку, что приводит, согласно закону Грюнайтзена, к изменению дебаевской частоты и фонового спектра. При увеличении концентрации кислорода на поверхности частицы происходит образование фазы NiO и отслоение ее, сопровождающееся релаксацией напряжений структуры.

В НП оксидов металлов искажений структурных параметров замечено меньше, но фазовые состояния более сложные. Для НП оксида магния MgO, изготовленного термическим разложением гидроксида (удельная поверхность 7 м<sup>2</sup>/г), отличий ГЦК-структуры от массивного



**Рис. 3.** Физические профили дифракционного максимума (400) для исходного (1) и окисленного (2) ультрадисперсного (нано) порошка никеля.

аналога не обнаружено, что связано с ее высокой стабильностью и достаточно крупным размером частиц. Нейтроннографическое исследование НП оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученного пиролизом его нитрида при 673 K (размер частиц 50 nm), выявило небольшую вакантность (5%) тетраэдрических позиций в кубической структуре типа нормальной шпинели и незначительное отличие параметра, определяющего положение кислорода, от значения для массивного материала, что свидетельствует об искажении структуры в поверхностном слое.

При исследовании трех образцов НП оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , приготовленных химическим синтезом в низкотемпературных потоках плазмы (размер частиц 30, 15 и 12 nm), установлено наличие одновременно двух фаз:  $\alpha$  и  $\gamma$ , причем доля второй (более высокотемпературной) возрастает (0.31, 0.5, 0.67) с уменьшением размера частиц. После выдержки на воздухе до 30 суток фазовый состав самого крупного порошка не изменялся, а для более мелких наблюдалось увеличение доли стабильной  $\alpha$ -фазы с одновременным ростом размера частиц. Это согласуется с предположением, что во внутренней части частиц при комнатной температуре существует равновесная  $\alpha$ -фаза, в соответствии с описанной выше моделью расслоения двухфазной наночастицы.

Рентгено- и нейтроноструктурный анализ четырех образцов оксида алюминия, синтезированных распылением металлического алюминия в газовой смеси аргона с кислородом (размер частиц 30, 50, 80, 110 nm), выявил еще более сложный фазовый состав. Наилучшее согласие с экспериментальными данными получено в предположе-

нии, что НП состоит в основном из металлического алюминия (с параметром решетки 0.392 nm вместо 0.401 nm для массивных кристаллов) и  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в оболочке частиц), а также еще из трех оксидных фаз:  $\beta$ ,  $\delta$  и  $\theta$ .

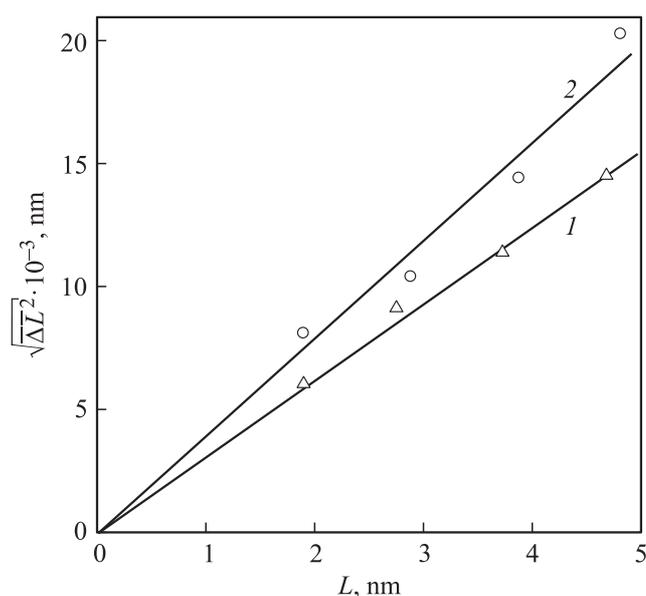
Нейтронно- и рентгенографическое исследование нескольких образцов НП диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$ , полученных двумя способами (плазмохимическим синтезом из тетрахлорида циркония и низкотемпературным пиролизом его оксихлорида в среде диоксида азота), показало, что в более мелких порошках (размер частиц 20, 14, 11 и 8 nm) реализуется высокотемпературная тетрагональная фаза с параметрами, отличающимися друг от друга (соответственно  $c = 0.5185, 0.5184, 0.5182, 0.5181$  nm,  $a = 0.3600, 0.3604, 0.3607, 0.3610$  nm) и от параметров массивных кристаллов ( $c = 0.5270$  nm,  $a = 0.3640$  nm). При этом с уменьшением размера увеличиваются среднеквадратичные значения смещений атомов и значения кислородного параметра  $z$  (0.197, 0.211, 0.216, 0.221), приближаясь к значению для самой высокотемпературной кубической фазы (0.225). Более крупные образцы НП (размер частиц 27, 42, 50 nm) содержали одновременно тетрагональную и равновесную при комнатной температуре моноклинную фазы. После воздействия статического давления (до 1.5 GPa) структура последних порошков приходила в стабильное состояние. Эти результаты (с учетом подобного взаиморасположения атомов по структурному типу  $\text{CaF}_2$  во всех трех фазах) также укладываются в модель неоднородного строения, по которой на поверхности малой частицы образуется более высокотемпературная и высокосимметричная (кубическая или тетрагональная) структура, а внутри — менее симметричная (тетрагональная или моноклинная), причем периоды решетки и координаты атомов изменяются по радиусу частицы постепенно или резко (с образованием межфазной границы).

При рентгено- и нейтроннографическом исследовании плазменных НП нитридов титана, циркония и ниобия обнаружено: регулярное уменьшение периода решетки (до 0.4235 nm по сравнению с 0.4241 nm для массивного нитрида титана), увеличение среднеквадратичных значений смещений атомов (до 0.0131 nm у самого мелкого TiN и до 0.0138 nm у самого мелкого ZrN) при увеличении удельной поверхности порошков (для TiN от 39.0 до 95.4  $\text{m}^2/\text{g}$  и для ZrN от 14.8 до 65.7  $\text{m}^2/\text{g}$ ) и соответствующем уменьшении среднего размера частиц (для TiN от 58.3 до 11.6 nm и для ZrN от 57.0 до 13.0 nm), а также изменение состава от дефектного по азоту до дефектного по металлу. Нейтроннографическое исследование НП TiN при температуре паров жидкого гелия (7–8 K) показало, что увеличение амплитуды среднеквадратичных значений смещений атомов обусловлено возрастанием только их статической части.

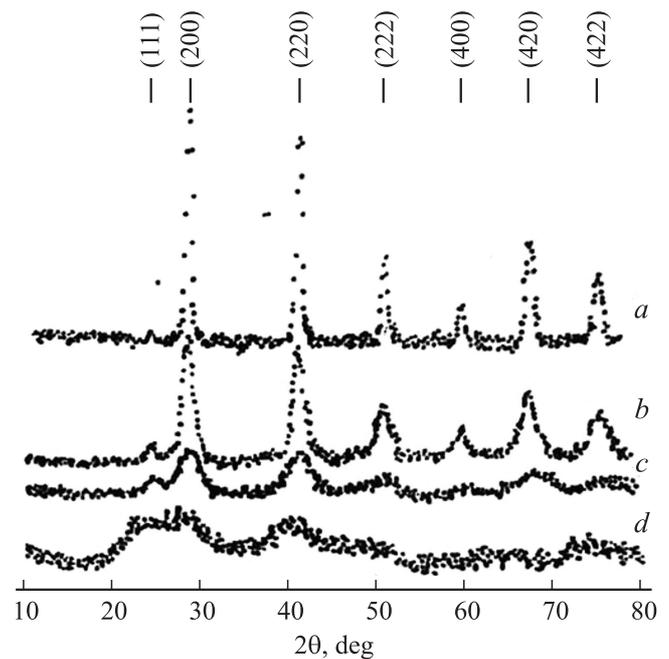
Гармонический анализ профилей пиков дифрактограмм нитридов циркония со средним размером частиц от 20 до 80 nm выявил значительные микроискажения структуры (рис. 4), составляющие для всех образцов в

среднем 0.3–0.4%, которые мало отличаются для двух не самых плотных направлений в кристаллической решетке. Интересно отметить, что такие по порядку величины микроискажения в более чистых НП TiN возникли только после приложения внешнего статического давления в несколько гигапаскалей [7,8]. Ударное короткое воздействие ( $10^{-6}$  s) газообразным азотом при давлении 6–8 ГПа, сопровождавшееся резким разогревом НП TiN с размером частиц 13.5 nm до температуры 2300 K, привело к нелинейной зависимости средних значений микроискажений вдоль радиуса наночастиц, вызванной внедрением дополнительных атомов азота в приповерхностные слои.

Нейтроноструктурный анализ четырех образцов НП нитридов ниобия, изготовленных по разной технологии (один с помощью плазмы СВЧ-разряда, а три других путем термического разложения пентахлорида ниобия при температурах > 4000, 1270, 1070 и 770 K), с размером частиц от 40 до 3 nm, позволил выявить еще один тип структурных несовершенств наночастиц — разупорядочение (аморфизацию) решетки. Нейтронogramмы всех образцов (рис. 5) искажены по сравнению с нейтронogramмой массивного NbN, причем степень искажения увеличивается с понижением температуры получения, и для образца, синтезированного при 770 K, нейтронogramма фактически является дифрактограммой аморфного вещества. Размеры кристаллитов в этих НП значительно уменьшаются при переходе от высоко- к низкотемпературным образцам и составляют 40 nm для плазменного НП, 6 и 3 nm для НП, синтезированных при 1270 и 1070 K. Хорошо заметное на нейтронogramмах изменение соотношения дифракционных максимумов (111) и (200) при уменьшении температуры синтеза свидетельствует об изменении состава нитрида



**Рис. 4.** Зависимость средней величины микроискажений  $\sqrt{\Delta L^2}$  от расстояний  $L$  в наночастицах ZrN (средний размер 63.7 nm) по разным направлениям: 1 — [100], 2 — [110].



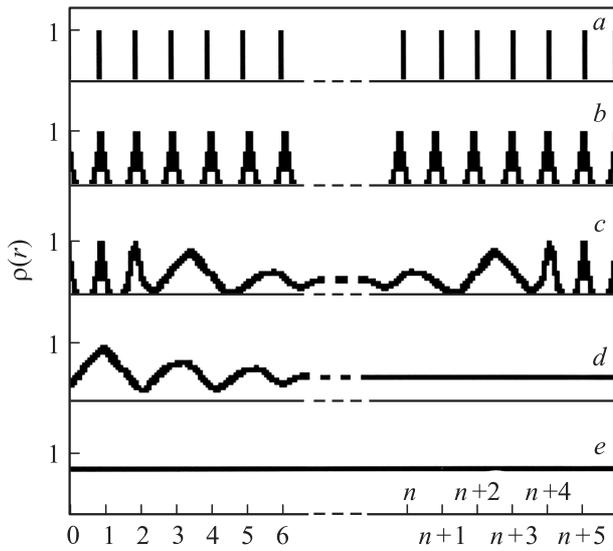
**Рис. 5.** Нейтронogramмы НП нитридов ниобия. *a* — плазменного, *b–d* — полученных пиролизом при температурах 1270, 1070, 770 K соответственно.

от дефектного по азоту плазменного НП до дефектных по металлу низкотемпературных образцов.

Расчет функции радиального распределения атомной плотности для двух образцов самых низкотемпературных нитридов подтвердил anomalно высокую вакантность их металлических подрешеток. Важно отметить, что наблюдавшаяся потеря дальнего порядка, характерного для высокотемпературного образца нитрида ниобия, происходит с понижением температуры постепенно, с сохранением ближнего порядка в низкотемпературных образцах, т.е. при сохранении типа взаимного расположения атомов на близких расстояниях. Увеличение дефектности металлической подрешетки при уменьшении среднего размера частиц порошка наблюдалось и при нейтронografическом исследовании НП нитридов циркония и титана, изготовленных с помощью плазмохимического синтеза.

## 5. Обсуждение результатов

Таким образом, модельные расчеты с помощью компьютера и термодинамический анализ атомного строения различных наночастиц показали, что соответствующая кристаллическая решетка не отвечает минимуму свободной энергии. Устойчивое состояние структуры наночастицы соответствует неоднородной деформации или (в случае многокомпонентных систем) неоднородному распределению компонентов и фаз. При этом могут образовываться различные несовершенства атомной структуры наночастиц: изменение межплоскостных расстояний, увеличение среднеквадратичных значений сме-



**Рис. 6.** Вид функции атомной плотности  $\rho(r)$  в твердых телах с различным совершенством атомной структуры. *a* — идеальный кристалл, *b* — реальный (частично разупорядоченный) поликристалл, *c* — ультрадисперсный (нано-) материал, *d* — аморфный (частично упорядоченный) материал, *e* — идеально аморфное (полностью разупорядоченное) вещество. По оси абсцисс отложено количество межатомных расстояний от начала координат (для наночастицы — от ее центра) вдоль  $r$ .

щений атомов, вакансионность, микроискажения, неоднородная деформация, аморфизация. Нескомпенсированность связей у значительной части атомов в приповерхностных слоях ответственна за высокую химическую активность, так что влияние примесей на искажение структуры — косвенный результат наличия развитой поверхности.

Неоднородная деформация малых частиц приводит по существу к такому распределению атомной плотности (монотонному изменению от центра частицы к поверхности), которое отлично от распределения плотности в кристаллах и аморфных телах (рис. 6). По этому признаку ансамбли наночастиц можно считать особым промежуточным классом материалов. Если в кристаллах порядок в расположении атомов сохраняется на очень больших ( $L > 100a$ ) расстояниях, в аморфных материалах — только на нескольких межатомных ( $L < 10a$ ) расстояниях, то в наноструктурных материалах он сохраняется на нескольких десятках межатомных расстояний ( $10 < L < 100a$ ).

## 6. Заключение

Определены возможные отличия атомного строения наночастиц ультрадисперсных (нано) материалов от структуры традиционных крупнокристаллических: изменение средних межатомных расстояний (периодов решетки); увеличение среднеквадратичных смещений атомов (динамических и статических); микроискажения,

характерные для неоднородной деформации; концентрационная неоднородность распределения атомов примеси по радиусу частицы в твердых растворах; фазовая неоднородность в двухфазных (многофазных) частицах; стабилизация высокотемпературных (метастабильных) фаз; разупорядочение (аморфизация) с уменьшением размера. Неоднородность функции атомного распределения по радиусу наночастицы свидетельствует о промежуточном (между аморфным и кристаллическим) характере ее строения.

## Список литературы

- [1] G. Gleiter. *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
- [2] Р.А. Андриевский. Основы наноструктурного материаловедения. БИНОМ, М. (2012). 252 с.
- [3] А.К. Круглов. Как создавалась атомная промышленность в СССР. ЦНИИАтоминформ, М. (1995). 380 с.
- [4] М.Я. Ген, А.В. Миллер. *Поверхность*, **2**, 150 (1983).
- [5] Ю.А. Котов, Н.А. Яворовский. *Физика и химия обраб. материалов* **4**, 24 (1978).
- [6] И.Д. Морохов, В.И. Петин, В.Ф. Петрунин, Л.И. Трусов. *УФН*, **133**, 653 (1981).
- [7] В.Ф. Петрунин. *Ядерная физика и инжиниринг* **2**, 196 (2011).
- [8] V.F. Petrunin. *Nanostruct. Mater.* **12**, 1153 (1999).
- [9] В.Ф. Петрунин, В.В. Попов, С.А. Коровин, Н.А. Кочетова, А.Н. Диденко, А.Д. Коляскин, М.С. Дмитриев. Способ получения нанопорошка диоксида циркония. Патент РФ № 200144044/05 от 05.11.2008. Бюл. № 32-5с.
- [10] В.Ф. Петрунин, А.В. Федотов. *Поверхность* **12**, 33 (2006).