

Исследование эволюции мезоструктуры гидратированного диоксида циркония на разных стадиях термической обработки

© В.К. Иванов, Г.П. Копица*, С.В. Григорьев*, О.С. Полежаева, В.М. Гарамус**

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

* Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

** GKSS Research Centre,
Geesthacht, Germany

E-mail: grigor@npni.spb.ru

Проведено исследование мезоструктуры аморфных ксерогелей на основе гидратированного диоксида циркония и ее эволюции на разных стадиях термической обработки методом малоуглового рассеяния нейтронов. Из экспериментальных сечений рассеяния получен вид коррелятора ядерной плотности амплитуды рассеяния, определены характерные радиусы наночастиц ZrO_2 и удельные поверхности. Установлено влияние температуры отжига на фрактальные свойства поверхности диоксида циркония.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке и программы Президиума РАН № 8, проектов РФФИ (№ 09-03-01067, 08-03-00471 и 07-02-00290).

1. Введение

Любое воздействие на материал, приводящее к изменению его структуры, должно отражаться на его фрактальных свойствах. При этом гипотетически существуют три варианта изменения величины фрактальной размерности поверхности D_S : значение D_S может увеличиваться, уменьшаться или оставаться неизменным. Помимо этого в отдельных случаях величина фрактальной размерности поверхности может принимать целочисленное значение $D_S = 2$, соответствующее исчезновению фрактальных свойств. Первый вариант может реализоваться при эрозии поверхности материала, например, при его частичном растворении. Уменьшение значения D_S в общем случае должно происходить за счет сглаживания поверхности материала при сохранении степенного распределения элементов микроструктуры по размерам. Условием неизменности значения фрактальной размерности поверхности при внешнем воздействии является гомотетичность развития поверхности. Следует отметить, что во всех указанных случаях положение верхней и нижней границ диапазона самоподобия может изменяться. Наконец, исчезновение фрактальных свойств поверхности будет наблюдаться при переходе к полностью хаотическому или упорядоченному распределению элементов микроструктуры по размерам. Все перечисленные варианты изменения фрактальных свойств были зафиксированы экспериментально [1–8], однако систематические исследования в этом направлении до сих пор не проводились, и анализ влияния внешних воздействий на величину фрактальной

размерности присутствует лишь в единичных публикациях.

Настоящая публикация является продолжением работы [9] по определению параметров мезоструктуры аморфных ксерогелей на основе гидратированного диоксида циркония и их эволюции на разных стадиях термической обработки. В качестве основного использовали метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). В экспериментах по МУРН в материалах с фрактальной структурой наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса вида $I(q) \sim q^{-n}$ ($n \leq 4$). Для объемных и массовых фракталов n совпадает с фрактальной размерностью D_V , причем $1 \leq D_V \leq 3$. Для рассеяния от трехмерных объектов с фрактальными поверхностями $3 < n = 6 - D_S \leq 4$, D_S — фрактальная размерность поверхности $2 \leq D_S < 3$ (подробнее см. [10]).

2. Эксперимент

2.1. Приготовление образцов. Для получения ксерогелей гидратированного ZrO_2 к водному раствору нитрата цирконила $ZrO(NO_3)_2$ (0.25 М) при перемешивании медленно добавляли водный раствор аммиака (2.7 М) вплоть до достижения заданного значения pH (7.5). Полученный осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 60°C в течение 6 h. Далее ксерогели отжигали на воздухе в течение 5 h при температурах 150–600°C. Таким образом

было получено шесть образцов, различающихся температурой отжига ($T_a = 60, 150, 270, 380, 500$ и 600°C).

2.2. Термический анализ. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ образцов осуществляли с использованием анализатора Pyris Diamond (Perkin-Elmer) в диапазоне температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ на воздухе. Скорость нагревания образцов составляла $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Термический анализ образцов с масс-спектрометрическим определением состава газов осуществляли в атмосфере аргона с использованием анализатора TG 209F1 Iris (Netzsch), снабженного масс-спектрометрической приставкой QMS 403C Aeolos (Netzsch). Скорость нагревания образцов составляла $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3. Рентгеновский анализ. Рентгеновский анализ образцов ксерогелей гидратированного диоксида циркония проводили с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для расшифровки рентгенограмм использовали банк данных JCPDS. Съемку образцов ксерогелей проводили в диапазоне $5\text{--}60^\circ$ (2θ) с шагом 0.02° . Для оценки размеров областей когерентного рассеяния использовали уравнение Дебая–Шерера

$$D_{\text{CSD}} = 0.9\lambda/\beta \cos \theta, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина дифракционного максимума на полувысоте.

2.4. Нейтронные измерения. Измерения МУРН были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов SANS-1 (реактор FRG1, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany) [11], работающей в геометрии, близкой к точечной. Длина волны нейтронов $\lambda = 8.19 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$. Измерения проводили на четырех дистанциях образец–детектор ($SD = 0.7, 1.8, 4.5$ и 9 m), что позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $4.5 \cdot 10^{-3} < q < 2.5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировали двумерным позиционно-чувствительным ^3He -детектором.

Образцы гидратированного ZrO_2 помещали в кварцевую кювету толщиной 1 mm . Исходные спектры для каждого интервала по q корректировали с применением стандартной процедуры [12] с учетом рассеяния арматурой установки и кюветой, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены и приведены к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния 1 mm воды H_2O с учетом эффективности детектора [12] и насыпной плотности ρ_n для каждого из образцов. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Анализируемая в настоящей работе интенсивность МУРН $I_s(q)$ определялась как

$$I_s(q) = I(q) - TI_0(q), \quad (2)$$

где $I(q)$ и $I_0(q)$ — q -распределение рассеянных нейтронов после образца и пучка без образца соответственно, а

$T = I/I_0 = e^{(-\Sigma L)}$ — коэффициент трансмиссии прошедших через образец нейтронов, где $\Sigma = \sigma_s + \sigma_a$ — интегральное сечение, включающее ядерное рассеяние σ_s и поглощение σ_a , L — толщина образца.

Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния SD с использованием стандартной процедуры [13].

3. Результаты измерений и их обсуждение

Данные термического и рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что термическое разложение ксерогелей $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ реализуется по достаточно сложному механизму. При относительно низких температурах (ниже $\sim 220\text{--}240^\circ\text{C}$) потеря массы образцов обусловлена исключительно удалением сорбированной и химически связанной воды. При нагревании до указанных температур наблюдается выделение закиси азота N_2O , сопровождающееся некоторым увеличением скорости разложения образцов. Потеря массы при $320\text{--}330^\circ\text{C}$ обусловлена как выделением окислов азота (NO и NO_2), так и удалением воды. Наконец, потеря массы при 440°C также сопровождается выделением смеси NO/NO_2 и одновременной кристаллизацией тетрагональной модификации диоксида циркония ($D_{\text{CSD}} \approx 200 \text{ \AA}$). В связи с этим наиболее целесообразным с точки зрения детального установления характера влияния термической обработки на мезоструктуру получаемых порошков является выбор следующих температур отжига: 150°C (до начала выделения окислов азота), 270°C (окислы азота удалены частично), 380°C (окислы азота удалены практически полностью, возможна частичная кристаллизация образца), 500 и 600°C (диоксид циркония полностью закристаллизован; окислы азота удалены полностью).

На рис. 1 представлены кривые рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ образцами гидратированного ZrO_2 ($\text{pH} = 7.5$), полученными при различных значениях температуры отжига T_a . Ясно видно, что с повышением T_a происходит рост сечений рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ практически во всем исследуемом диапазоне переданных импульсов q , за исключением области самых больших q , где наблюдается уменьшение рассеяния. Тем не менее этот рост явно не равномерен и зависит от T_a .

Все исследуемые образцы можно разделить на две группы. К первой группе относятся образцы с относительно низкой температурой отжига ($T_a = 60, 150$ и 270°C), на которых рассеяние слабо зависит от T_a , а ко второй — образцы с температурой отжига $T_a \geq 380^\circ\text{C}$, начиная с которой и вплоть до 600°C рассеяние практически равномерно возрастает с повышением T_a . Характерной особенностью кривых $d\Sigma(q)/d\Omega$ с $380 \leq T_a \leq 600^\circ\text{C}$ является наличие широкого миниму-

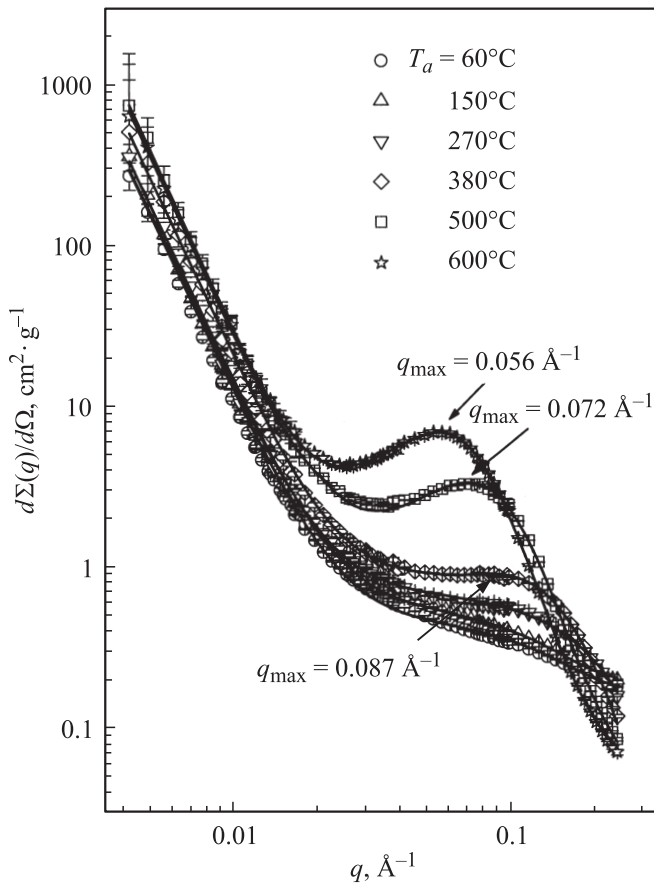


Рис. 1. Дифференциальное сечение малоуглового рассеяния нейтронов образцами гидратированного ZrO_2 , полученными при различных температурах отжига T_a , от переданного импульса q . Сплошные линии — результат подгонки экспериментальных данных по формулам (4) и (5).

ма в области q от 0.056 до $0.087 \text{ \AA}^{-1}$, который растет и смещается в сторону малых q с ростом T_a .

Общим для всех образцов является то, что на соответствующих кривых рассеяния имеются два разных диапазона по q , в которых характер поведения сечения малоуглового рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ резко различается. Так, в области $q < q_c$ (где q_c — точка перехода из одного режима рассеяния в другой) для всех образцов сечение рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ подчиняется степенному закону q^{-n} . Отметим, что положение точки перехода q_c явно зависит от температуры отжига, смещаясь в сторону малых q (от 0.025 к $0.015 \text{ \AA}^{-1}$) с ростом T_a . Как известно, такая степенная зависимость наблюдается в случае широкого распределения рассеивающих неоднородностей в области размеров $R_{\max} \gg R_{\min}$, если выполняется условие

$$R_{\max}^{-1} \ll q \ll R_{\min}^{-1}. \quad (3)$$

Кроме того, степенной закон рассеяния означает, что неоднородности, вносящие основной вклад в рассеяние, достаточно велики, так что выполнено условие

$q_{\min} R \gg 1$. В работе [14] был предложен более точный практический критерий для определения характерного размера неоднородностей: $q_{\min} R \approx 3.5$. В нашем случае $q_{\min} = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, и для характерного размера неоднородностей получаем $R \approx 780 \text{ \AA}$.

Значения показателя степени n , найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых $d\Sigma(q)/d\Omega$, построенных в двойном логарифмическом масштабе, лежат в интервале от 3.66 до 3.95 , возрастают с ростом T_a . Как отмечено выше, величина показателя степени $3 < n \leq 4$ означает, что для всех исследуемых образцов имеет место рассеяние на фрактальной поверхности с размерностью $2 \leq D_s = 6 - n < 3$. Этот результат в полной мере согласуется с результатами работы [9], в которой для аморфных ксерогелей гидратированного диоксида циркония, полученных осаждением из водных растворов нитрата циркониила при значениях $\text{pH} > 6$, также наблюдалось рассеяние на пористой структуре с фрактальной поверхностью раздела фаз. В связи с этим в дальнейшем при анализе рассеяния в диапазоне $q < q_c$ использовалась модель двухфазной пористой структуры (твердая фаза–пора) с фрактальной поверхностью раздела фаз [10].

В диапазоне $q > q_c$ характер поведения сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ явно зависит от температуры отжига. Так, при $T_a \leq 270^\circ\text{C}$ наблюдается появление так называемого „плеча“ на кривых рассеяния, которое свидетельствует о наличии в системе небольших монодисперсных неоднородностей с эффективным радиусом инерции (гирации) r_g . Повышение температуры отжига $T_a \geq 380^\circ\text{C}$ приводит к трансформации „плеча“ на кривых рассеяния в широкий максимум, что, на наш взгляд, связано с появлением в системе ближнего порядка.

Таким образом, наблюдаемая картина рассеяния свидетельствует о том, что в исследуемых образцах существуют два типа рассеивающих неоднородностей, очень сильно различающихся по характерному масштабу. При $T_a \leq 270^\circ\text{C}$ ксерогели состоят из агрегатов с сильно развитой поверхностью, построенных из исходных небольших монодисперсных мономерных частиц. Дальнейшее повышение $T_a \geq 380^\circ\text{C}$ приводит к появлению помимо аморфной дополнительной кристаллической фазы, неоднородности которой растут с ростом T_a , образуя ближний порядок.

Обычно степенная зависимость сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ наблюдается при больших переданных импульсах q , а выход в режим Гинье, из которого можно получить верхнюю оценку масштаба рассеивающих неоднородностей, — в области малых q . Отсутствие области Гинье на кривых рассеяния при малых q означает, что радиус гирации R_g или случае фрактальных систем верхняя граница самоподобия превышают максимальный размер неоднородностей $R_{\max}$, рассеяние на которых может быть зарегистрировано в эксперименте в данном разрешении прибора. В свою очередь нижняя граница самоподобия, по-видимому, определяется размером монодисперсных неоднородностей r_0 , обычно

Параметры пористой структуры образцов гидратированного ZrO_2 , полученные из анализа данных МУРН

Параметр	$T_a, ^\circ\text{C}$					
	60	150	270	380	500	600
$\rho_0, \text{g/cm}^3$	1.54 ± 0.05	1.74 ± 0.05	1.96 ± 0.05	2.04 ± 0.05	2.33 ± 0.05	2.32 ± 0.05
$A_1 \cdot 10^{-6}, \text{cm}^2/\text{g}$	0.81 ± 0.04	1.12 ± 0.05	0.98 ± 0.09	1.05 ± 0.09	1.36 ± 0.09	0.78 ± 0.09
$D_S = 6 - n$	2.34 ± 0.02	2.34 ± 0.02	2.27 ± 0.03	2.21 ± 0.04	2.16 ± 0.04	2.05 ± 0.04
$A_2 \cdot 10^{-1}, \text{cm}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$	3.0 ± 0.1	3.7 ± 0.1	6.9 ± 0.1	—	—	—
$r_0, \text{\AA}$	15.9 ± 0.4	14.7 ± 0.4	10.5 ± 0.4	14 ± 0.6	17 ± 0.4	21.7 ± 0.4
$A_3 \cdot 10^{-4}, \text{cm}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$	—	—	—	5.1 ± 0.2	1.2 ± 0.5	0.93 ± 0.09
$q_{\text{max}}, \text{\AA}^{-1}$	—	—	—	0.087 ± 0.002	0.072 ± 0.001	0.056 ± 0.001
$r_c, \text{\AA}$	—	—	—	8.1 ± 0.7	16.3 ± 0.5	21.4 ± 0.3
$I_{\text{inc}}, \text{cm}^2/\text{g}$	0.18 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.07 ± 0.01
$N_0, \text{m}^{D_S}/\text{g}$	0.33 ± 0.04	0.27 ± 0.03	0.54 ± 0.03	1.07 ± 0.05	2.2 ± 0.1	12.0 ± 0.5
$S_0, \text{m}^2/\text{g}$	84.2 ± 0.9	68.7 ± 0.7	44.9 ± 1.4	33.1 ± 1.1	30.3 ± 1	27.1 ± 0.9

лежащим в пределах от r_g до $1.5r_g$ (в случае сфер — $r_0 \approx 1.29r_g$) [15].

Исходя из указанного выше для анализа рассеяния образцами аморфных ксерогелей с температурами отжига $T_a \leq 270^\circ\text{C}$ использовали выражение [9,15]

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{A_1(D_S)}{q^n} + A_2 \exp\left(-\frac{q^2 r_g^2}{3}\right) + I_{\text{inc}}, \quad (4)$$

где $A_1(D_S)$ и A_2 — свободные параметры, первый из которых зависит от фрактальной размерности системы [14], а второй прямо пропорционален произведению числа моносферных неоднородностей в рассеивающем объеме и плотности амплитуды рассеяния нейтронов ρ на них [16]. Параметр I_{inc} — некоторая не зависящая от q константа, обусловленная некогерентным рассеянием на атомах водорода, входящих в состав образцов в виде химически связанной воды.

При анализе кривых рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ для образцов с температурами отжига $T_a \geq 380^\circ\text{C}$ нами с учетом появления максимума при $q > q_c$ было использовано следующее выражение:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{A_1(D_S)}{q^n} + \frac{A_3}{((q - q_{\text{max}})^2 + k^2)^2} + I_{\text{inc}}, \quad (5)$$

где $A_3 = A_0/r_c$ — свободный параметр, который пропорционален как длине рассеяния на флуктуациях ядерной плотности, так и их концентрации, $k = 1/r_c$ — обратный корреляционный радиус флуктуаций ядерной плотности (неоднородностей), на которых происходит рассеяние, а q_{max} соответствует положению максимума на кривых рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$. Второй член в выражении (5) является возведенным в квадрат лоренцианом и удовлетворительно описывает рассеяние на пористой структуре с ближним порядком. В данном случае ближний порядок в расположении твердой фазы и пор может быть связан с наличием взаимодействия между частицами кристаллической фазы на ранних стадиях их образования [17].

Известно [14], что в пористых материалах, состоящих из двух гомогенных фаз, амплитуда $A_1(D_S)$ связана с

поверхностью раздела фаз как

$$A_2(D_S) = \pi \rho^2 \Gamma(5 - D_S) \sin[(D_S - 1)(\pi/2)] N_0, \quad (6)$$

где Γ — гамма-функция, а ρ для молекулы, содержащей несколько элементов, определяется как

$$\rho = \sum_i b_i N_i \frac{\rho_0 N_A}{M}, \quad (7)$$

где N_A — число Авогадро, M — молярная масса, ρ_0 — плотность твердой фазы, b_i — длина рассеяния элементом i в молекуле, N_i — число атомов данного элемента. Константа N_0 связана с удельной поверхностью поверхностного фрактала в соответствии с равенством $S_0 = N_0 r^{2-D_S}$, где r^{2-D_S} определяется масштабом измерений. Для гладких поверхностей $D_S = 2$ и $N_0 = S_0$.

Для получения окончательных результатов выражения (4) и (5) сворачивались с функцией разрешения установки. Экспериментальные данные зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывались по методу наименьших квадратов. Результаты данного анализа представлены на рис. 2–4, а также в таблице.

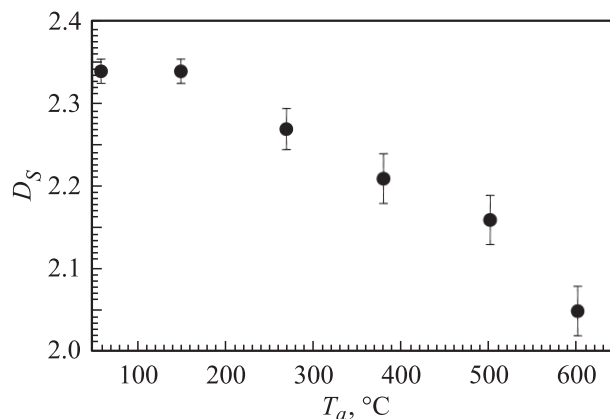


Рис. 2. Зависимость фрактальной размерности D_S образцов гидратированного ZrO_2 от температуры отжига T_a .

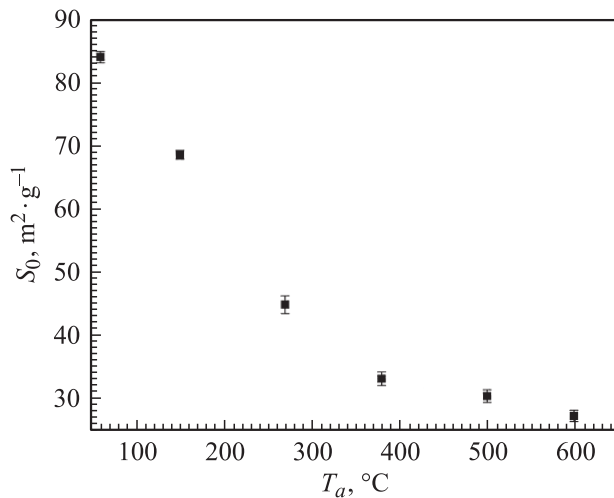


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности $S_0 = N_0 r^{2-D_S}$ образцов гидратированного ZrO_2 от температуры отжига T_a .

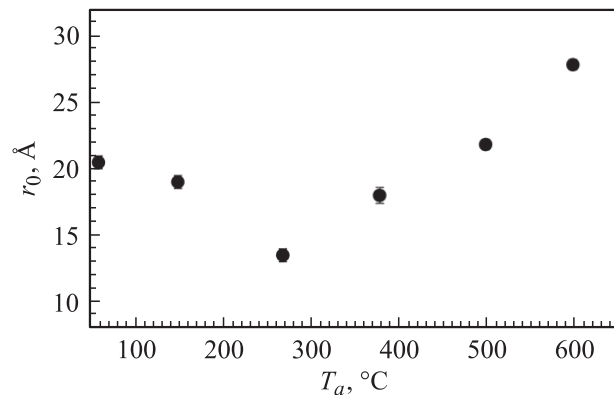


Рис. 4. Зависимость максимального размера r_0 мономеров в образцах гидратированного ZrO_2 от температуры отжига T_a . Для температур $T_a < 270^\circ\text{C}$ оценка r_0 получена из значений радиуса гирации $r_g = \sqrt{3/5}r_0$, при $T_a > 380^\circ\text{C}$ — из соотношения $r_0 = \pi/2q_{\text{max}}$.

Оценки S_0 и N_0 были получены с использованием стандартной процедуры, описанной в [18] и применявшейся нами ранее в работе [9]. Константа N_0 определяется из абсолютных значений интенсивности малоуглового рассеяния в пределе больших q [18]

$$N_0 = \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} \left[q^{6-D_S} \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} \right]}{\pi \rho^2 \Gamma(5 - D_S) \sin[(D_S - 1)\pi/2]}. \quad (8)$$

Рассчитанные по данным МУРН значения S_0 (рис. 3) и N_0 указаны в таблице.

В зависимости от температуры отжига T_a оценка максимального размера r_0 монодисперсных неоднородностей, соответствующего нижней границе самоподобия поверхностного фрактала, была получена двумя способами. При низких температурах $T_a \leq 270^\circ\text{C}$ исходя из предположения о сферичности рассеивающих неоднородностей

данная оценка была сделана из значений радиуса гирации $r_g = (3/5)^{1/2}r_0$, полученных при подгонке соответствующих кривых рассеяния с использованием формулы (4). В случае $T_a \geq 380^\circ\text{C}$ данная процедура оценки r_0 из r_g невозможна, и нами было использовано предположение о том, что размер r_0 монодисперсных неоднородностей не может превышать половины расстояния между неоднородностями $r_{\text{max}} \leq \pi/q_{\text{max}}$, образующими ближний порядок. Полученные значения r_0 указаны в таблице и представлены на рис. 4.

В то же время из анализа кривых рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ для температур отжига $T_a \geq 380^\circ\text{C}$ с использованием формулы (5) нами были получены оценки характерного масштаба неоднородностей $r_c = 1/k$, образующих ближний порядок. Рассчитанные по данным МУРН значения r_c также приведены в таблице.

Из приведенных данных видно, что, во-первых, фрактальная размерность D_S границы раздела фаз исследуемого ксерогеля (рис. 2) практически не меняется при повышении температуры термообработки от 60 до 150°C . Дальнейший рост T_a приводит к равномерному уменьшению D_S практически до значения, соответствующего гладкой границе раздела фаз. Во-вторых, рост T_a приводит к уменьшению площади удельной поверхности образцов S_0 от 84.2 до 27.1 m^2/g , что косвенно свидетельствует об уменьшении разветвленности поверхности в процессе термообработки. В свою очередь эволюция максимального размера монодисперсных неоднородностей r_0 , соответствующего нижней границе самоподобия поверхностного фрактала, в процессе термообработки имеет более сложный характер. Так, при изменении T_a от 60 до 270°C наблюдается уменьшение размера мономерных частиц, которое, по-видимому, обусловлено удалением химически связанной и сорбированной воды, а также ионов аммония и нитрат-ионов, сорбированных на поверхности частиц. Дальнейшее повышение T_a приводит к монотонному росту r_0 , связанному с ростом частиц кристаллического диоксида циркония.

4. Заключение

Результаты анализа образцов гидратированного диоксида циркония, подвергнутых термической обработке, свидетельствуют о том, что фрактальные свойства поверхности для данных объектов сохраняются в широком диапазоне температур, в том числе после завершения кристаллизации аморфного гидратированного диоксида циркония с образованием тетрагональной модификации ZrO_2 . Повышение температуры отжига способствует постепенному уменьшению фрактальной размерности поверхности образцов от 2.34 ± 0.02 до 2.05 ± 0.04 . Таким образом, нанокристаллический диоксид циркония в определенной степени наследует структуру исходных аморфных ксерогелей гидратированного диоксида циркония, что необходимо учитывать при разработке методов получения нанопорошков диоксида циркония

с контролируемой мезоструктурой; в свою очередь зависимость фрактальной размерности от температуры синтеза открывает возможность получения материалов с заданными фрактальными свойствами поверхности.

Российские авторы благодарны Научному центру GKSS (Германия) за гостеприимство.

Список литературы

- [1] H.J. Glass, G. de With. J. Mater. Characterization **47**, 27 (2001).
- [2] I. Beurroies, L. Duffours, P. Delord, T. Woignier, J. Phalippou. J. Non-Cryst. Solids **241**, 38 (1998).
- [3] H. Xie, J. Wang, P. Qan. Phys. Lett. A **218** 275 (1996).
- [4] A. Emmerling, W. Lenhard, J. Fricke, G.A.L. van de Vorst. J. Sol-Gel Sci. Technol. **8**, 837 (1997).
- [5] W.L. Huang, S.H. Cui, K.M. Liang, Z.F. Yuan, S.R. Gu. J. Phys. Chem. Solids **63**, 645 (2002).
- [6] W.L. Huang, S.H. Cui, K.M. Liang, S.R. Gu. J. Phys. Chem. Solids **62**, 1205 (2001).
- [7] W.L. Huang, K.M. Liang, S.R. Gu. Matter. Lett. **46**, 136 (2000).
- [8] D. Sen, A.K. Parta, S. Mazumder, S. Ramanathan. J. Alloys Comp. **340**, 236 (2002).
- [9] Г.П. Копица, В.К. Иванов, С.В. Григорьев, П.Е. Мескин, О.С. Полежаева, В.М. Гарамус. Письма в ЖЭТФ **85**, 132 (2007).
- [10] J. Teizera. On growth and form-fractal and non-fractal pattern in physics / Eds H.E. Stanley, N. Ostrovsky. Martinus Nijloff Publ., Boston (1986). P. 145.
- [11] H.B. Shuhrmann, N. Burkhardt, G. Dietrich, R. Jünemann, W. Meerwinck, M. Schmitt, J. Wadzack, R. Willumeit, J. Zhao, K.H. Nierhaus. Nucl. Instrum. Meth. A **356**, 133 (1995).
- [12] G.D. Wignall, F.S. Bates. J. Appl. Cryst. **20**, 28 (1986).
- [13] W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel. J. Appl. Cryst. **7**, 96 (1974).
- [14] H.D. Bale, P.W. Schmidt. Phys. Rev. Lett. **53**, 596 (1984).
- [15] P.W. Schmidt. Modern aspects of small-angle scattering / Ed. H. Brumberger. Kluwer Academic Publ. Dordrecht (1995). P. 30.
- [16] A. Guinier, G. Fournet. Small-angle scattering of X-rays. Wiley, N.Y. (1955). P. 17.
- [17] Э.З. Валиев, С.Г. Богданов, А.Н. Пирогов, Л.М. Шарышин, В.И. Барыбин. ЖЭТФ **103**, 1, 204 (1993).
- [18] P.-Z. Wong, A.J. Bray. Phys. Rev. Lett. **60**, 1344 (1988).