

УДК 543.424:141.16

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*В.Н.Стрекаловский, Э.Г.Вовкотруб, А.Л.Ивановский**
 Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
 620219, Екатеринбург, С.Ковалевской 22
 Vstrek@ihite.uran.ru

**Институт химии твердого тела УрО РАН
 620219, Екатеринбург, Первомайская, 91
 ivanovskii@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 17 июля 2005 г.

Представлен краткий обзор возможных применений Рамановской спектроскопии (метода спектроскопии комбинационного рассеяния света) в исследованиях оксидных наноматериалов – в частности, при изучении их состава, размерных эффектов, динамики решетки, процессов фазовых превращений (в том числе, в различных условиях - температура, давление, атмосфера).

Стрекаловский Виктор Николаевич – к.т.н., с.н.с., ведущий научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, научный руководитель ЦКП «Состав вещества».

Область научных интересов: аналитическое материаловедение, методы исследования элементного и вещественного состава вещества.

Автор более 200 публикаций, монографии и 8 изобретений.

Вовкотруб Эмма Гавриловна – к.т.н, с.н.с. Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, руководитель группы молекулярного анализа.

Область научных интересов: спектроскопия КРС, фазовый состав и структура солевых плавов, твердых электролитов и других объектов неорганической химии.

Автор более 170 публикаций и 6 изобретений.

Ивановский Александр Леонидович – проф., д.х.н., лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники, заведующий лабораторией Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: компьютерное материаловедение.

Автор 13 монографий, 650 публикаций.

Оксиды металлов составляют важную группу неорганических соединений и являются основой многих материалов современных технологий. Один из наиболее перспективных путей дальнейшей оптимизации их функциональных свойств связан с разработкой наноразмерных форм оксидов металлов. Минимальный размер структурных элементов в них составляет $(0,1-1,0) \cdot 10^{-9}$ м, т.е. по существу отвечает размерам отдельных атомов и молекул, максимальный размер = 100 нм - установлен условно [1-3]. В частности, нанопорошки оксидов представляют значительный интерес для создания элементов высокотемпературных электрохимических устройств, керамики с повышенной пластичностью, сорбентов с высокой поглощающей способностью, оптических плат с большой прозрачностью или поглощающей способностью в области коротких световых волн, фильтров тонкой очистки газов и жидкостей и т.д.

Одну из центральных позиций в развитии материаловедения оксидных наноматериалов (ОНМ) занимают методы их аналитического контроля. Возможности, предоставляемые в настоящее время такими методами, как сканирующая электронная микроскопия и аналитические методы оптического сканирования, позволяют не-

посредственно наблюдать и контролировать процессы роста, размеры, структуру и морфологию нанобъектов, а также изучать многие свойства разнообразных наноструктурированных материалов.

В целях развития нанотехнологий продолжают интенсифицироваться работы по микроаналитической технике: электронной нанодифракции [4, 5], сканирующей электронной микроскопии [6, 7], атомной силовой микроскопии [8], малоугловому рентгеновскому рассеянию [9], различным методам спектрального анализа микронзон агрегатных сегрегаций [10], рентгеновской томографии [11]. Детальный обзор по использованию микрорентгеновских пучков для исследования наноматериалов приведен в [12]. Среди сопровождающих методов контроля всегда используют рентгенодифракционный метод и часто – фотоэлектронную, мёссбауровскую спектроскопию, электронно-парамагнитного (ЭПР) и ядерно-магнитного (ЯМР) резонанса

В последние годы широкое применение в практике исследований различных наноматериалов, в том числе ОНМ, получил метод Раман – спектроскопии (РС). Как известно, спектр рамановского (комбинационного рассеяния света), кроме линии упругого (рэлеевского) рассеяния, содержит симметрично смещенные т.н. стоксовскую и антистоксовскую компоненты; причем величины таких смещений зависят от энергий возбуждений среды, на которых происходит неупругое рассеяние, и природы исследуемого материала [13-18].

Несмотря на то, что предельное разрешение традиционной конфокальной рамановской микроскопии составляет около 1 мкм, метод обладает высокой информативностью по отношению к эффектам ближнего порядка и динамики решетки; к его особо привлекательным возможностям относится детектирование примесных фаз. Метод имеет более высокую чувствительность (в сравнении с дифракционными методами) в приложении к некристаллическим системам. Кроме того, практически важным является отсутствие пробоподготовки, возможность получения спектров через стенки стеклянных или кварцевых реакционных сосудов, хорошая адаптация приборов к температурным исследованиям, что позволяет исследовать фазовые превращения, в том числе типа порядок-беспорядок.

В настоящей работе представлен краткий обзор некоторых возможностей применения РС при изучении свойств оксидов металлов в наноразмерном состоянии и материалов на их основе.

Важными аспектами стабильности ОНМ являются размерные эффекты и их поведение в термических, радиационных, деформационных и других полях, которые могут привести к аннигиляции наноструктур и к полной или частичной деградации их свойств. Отметим, что изучение влияния размеров ОНМ на их свойства выявило на этих зависимостях наличие особых точек, существование которых может быть связано с различными причинами (прогрессирующее влияние межкристаллитных и поверхностных сегрегаций, изменение механизма размерного влияния, квантовые эффекты и др.).

Одним из наиболее интересных классов ОНМ являются нанокристаллиты, проявляющие, в частности, высокую химическую активность, поэтому активация физико-химических процессов с их участием существенно снижает требуемые энергетические затраты [19]. Например, если спекание микрокерамики на основе TiO_2 происходит при 1550-1700°С, то для нанокерамических прессовок эти температуры снижаются до 500-1200°С [20,21]. Резкое и немонокотное снижение энергии активации электропроводности для частиц диоксида циркония с размерами 50-10 нм (по сравнению с более крупными) при высоких давлениях (20-50 ГПа) и температурах (70-400 К) наблюдали в работе [22]. Целесообразность использования в качестве добавок нанопорошков CuO (85 нм) для увеличения электропроводности и электрохимической активности манганита $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ показана в [23]. Зависимость свойств наноконкомпозитов на основе оксидов циркония и алюминия от размера частиц обнаружена в [24, 25], что является важным для понимания механизмов, позволяющих соединить вязкость ZrO_2 с твердостью Al_2O_3 . Сравнительный анализ природы реакций с участием нано- и микроразмерных NiO , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 , WO_3 показал, что проявление размерного фактора зависит от природы оксидов, величины и соотношения их поверхностных энергии и подвижности, диспергирующей активности, а также типа кинетического эксперимента [26]. Недавно [27] обнаружен интересный факт немонотонного изменения параметра элементарной ячейки CeO_2 при размерах частиц < 20 нм.

Другая важная проблема связана с систематическим описанием эволюции формы наночастиц в зависимости от размеров, а также фазовой устойчивости произвольных частиц в зависимости от размеров и формы, для решения которой активно использовали метод РС [28-32]. Первоначально учитывали только сферическую форму

частиц [28-30]. К настоящему времени предложены модели фазовой устойчивости [31,32] для частиц любой формы. Так, модель [31] универсальна по отношению к типу материала и способна предсказывать фазовые переходы в зависимости от формы и размера частиц.

Важно подчеркнуть, что одновременно исследуются и анализируются вопросы когерентности [33-37]. В частности отмечается, что граница раздела между различными структурными фрагментами наночастиц является когерентной.

Как известно, положение и форма линий в спектрах комбинационного рассеяния (КРС) зависит от структуры материала. Например, для высокосимметричной кубической (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) структуры CeO_2 спектр содержит только один пик (при 466 см^{-1}) [13]. Эволюцию РС CeO_2 с уменьшением размера частиц (уширение пика и его сдвиг в низкочастотную область) иллюстрирует рис. 1.

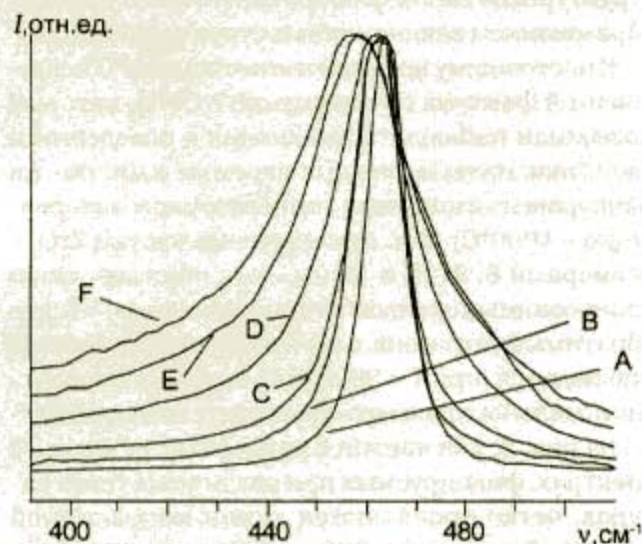


Рис.1. Раман-спектры наночастиц CeO_2 в зависимости от размеров; пик смещается в низкочастотную область, уширяется и становится асимметричным [27]. А - 1 мкм, В - 25 нм, С - 15 нм, D - 10 нм, E - 7,4 нм, F - 1 нм.

Для оксидных материалов с более низкосимметричными структурами (и большим числом спектральных пиков) эта тенденция сохраняется, наблюдается также некоторое уменьшение интенсивности пиков (рис.2), где представлены спектры PbTiO_3 в зависимости от размера частиц от 50 до 10 нм [38].

Для ОНМ в виде пленок спектры могут включать также сигналы от используемых подложек. В качестве примера на рис. 3 приведены спектры РС пленок титаната бария (толщиной 200-60 нм) на сапфире [39]. Аналогичные особенности содержат спектры ОНМ, осажденных на различных поверхностях, — например, спектры

квaziодномерных (в виде проволочек или лент) наноструктур ZnO на поверхностях $\text{Si}(100)$ и стекла, рис. 4. Спектры этих систем, наряду с линиями подложки и уменьшением интенсивности линий оксида цинка по мере уменьшения размеров частиц, демонстрируют [40] асимметрию мод.

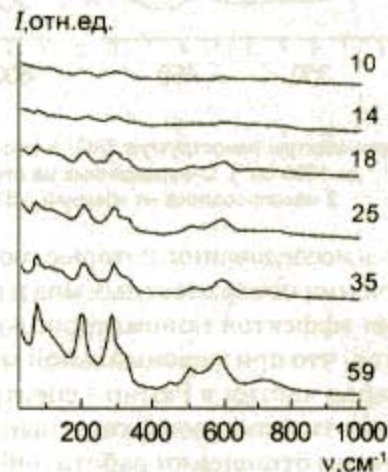


Рис.2. Раман-спектры (PbCaLa) с различными размерами зерен [38].

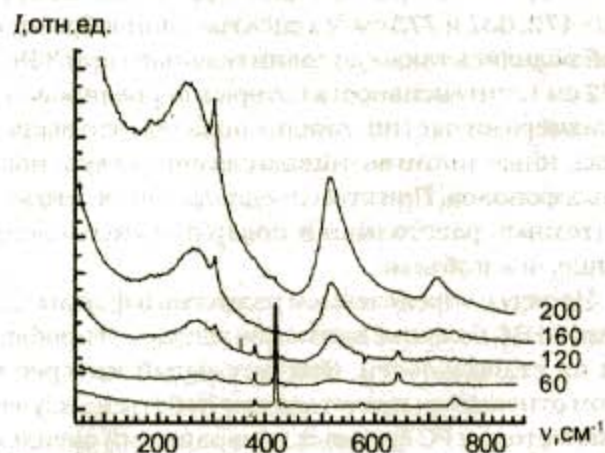


Рис.3. Раман спектры пленок BaTiO_3 в зависимости от их толщины [39].

Можно утверждать, что уменьшение интенсивности, уширение и сдвиг пиков в низкочастотную область при переходе от микро- к наноразмерным оксидным системам являются общими закономерностями и подтверждаются результатами изучения методом РС оксидов титана [41], циркония [42, 43], оксидных электролитов [44], $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [45] и др. При исследовании наночастиц диоксида титана (в модификации анатаза) с размерами 30 и 12 нм наблюдаемые сдвиги и уширения пиков в Раман-спектрах с уменьшением размера частиц авторы [41] объясняют влиянием изменения силовых постоянных и амплитуд колебания ближайших связей.

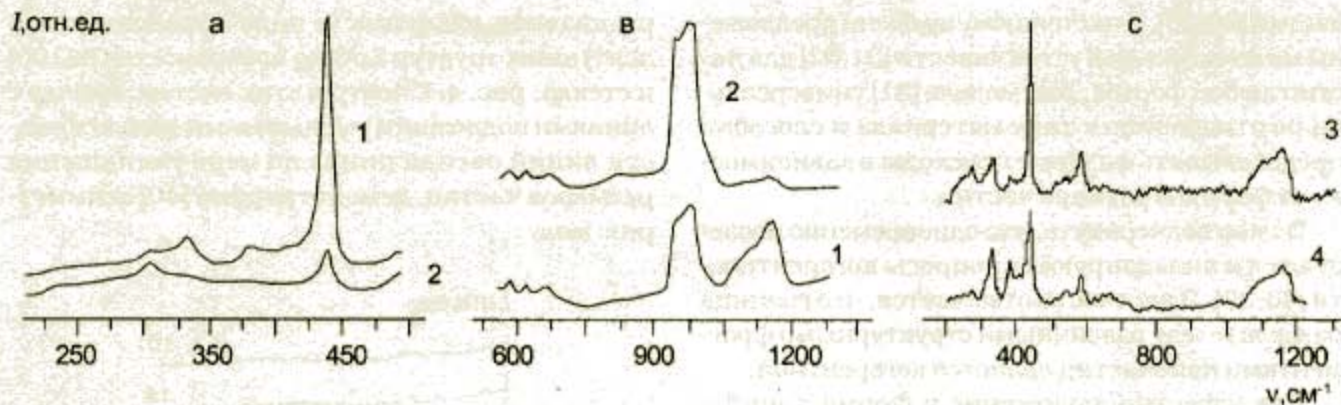


Рис. 4. Раман-спектры наноструктур ZnO: А-выращенных на кремнии (от 200 до 510 см^{-1}), В-выращенных на кремнии (от 530 до 1300 см^{-1}), С-выращенных на стекле (от 200 до 1300 см^{-1}), 1- нанопроволока на кремнии – 480°C, 2- нанопроволока на кремнии – 570°C, 3 – наноленты на стекле, 4 – наноленты на кремнии [40].

Имеются исследования, которые сосредоточены на изучении поверхностных мод и квантово-размерных эффектов наноматериалов [46-47]. Отмечается, что при максимальной минимизации размеров частиц в Раман - спектрах могут присутствовать только поверхностные моды. Интересна в этом отношении работа [48] по исследованию спектров SnO_2 (в модификации рутила) при размерах частиц 3-90 нм. Наряду с известными для монокристалла оксида олова линиями - 472, 632 и 773 см^{-1} , в спектрах нанобразцов наблюдались также дополнительные - при 358 и 572 см^{-1} , интенсивность которых коррелировала с размерами частиц. Анализ показал, что вышеуказанные линии возникают за счет поверхностных фононов. При этом предполагается, что межатомные расстояния в поверхностных слоях выше, чем в объеме.

Наряду с определением размеров и формы частиц ОНМ, большое внимание уделяется проблеме их стабильности. Значительный интерес в этом отношении представляют работы по изучению методом РС фазовых превращений оксидов с различными структурными типами. Отметим, что важным элементом таких исследований для разнообразных материалов является теоретико-групповой анализ, используемый при интерпретации (и прогнозе) эффектов поляризации рассеяния света и особенностей, связанных с критическими точками в функции распределения частот, эффектов нарушения симметрии, приводящим к новым явлениям, а также к проявлению формально запрещенных частот [49]. Многие оксиды (ZrO_2 , Bi_2O_3 , Ln_2O_3) и материалы на их основе обладают полиморфизмом, и условия синтеза последних могут приводить к формированию различных структурных типов, в том числе, отличных от структур исходных компонентов. Ряд примеров использования РС при изучении оксидов со

структурными типами флюорита, пироклора и перовскита приведен в монографии [50], где, в частности, обращено внимание на многочисленные случаи проявления запрещенных частот при образовании гетеровалентных твердых растворов со структурным типом флюорита, что связывается с образованием вакансионных структур [50, 51].

К настоящему времени выполнен ряд РС исследований фазовых превращений в ОНМ, которые позволили наблюдать изменения в поведении и свойствах материалов при переходе с микро - на наноуровень в широком температурном интервале (до ~ 1000°C). Так, при изучении частиц ZrO_2 с размерами 6, 9, 13 и 18 нм – как «чистых», так и допированных оксидом иттрия, показано [42], что обратимый тетрагонально-моноклинный переход наблюдался (при $T = 96\text{-}296\text{ K}$) только для частиц минимального размера. Действительно, как видно на рис. 5, для частиц с размерами ~ 7 нм в РС спектрах, фиксируемых при различных температурах, четко проявляются линии моноклинной фазы (в области около 200 см^{-1}). В спектрах частиц больших размеров эти пики отсутствуют.

В [43] при исследовании фазовых превращений в пленках допированного оксидом иттрия или оксидами редкоземельных элементов диоксиде циркония отмечено, что ультрафиолетовая РС является более чувствительной по сравнению с исследованиями, где использовался диапазон видимой области света. Исследование методом РС тонких пленок ZrO_2 , получаемых магнетронным напылением [44], позволило наблюдать влияние процесса синтеза этих систем, в частности, показать, что состав и структура таких пленок зависит от расстояния пленки до использованной мишени. Интересную зависимость спектров от температуры пленок $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ толщиной 200 нм на кварцевых подложках наблюдали авторы [52]. Установлено, что фазовое превращение в по-

ликристаллических тонких пленках этого оксида в области $T = 473-573$ К сопровождается исчезновением РС полосы при $\nu \sim 116$ см^{-1} и появлением новой при $\nu \sim 151$ см^{-1} . За счет моноклинного искажения орторомбической структуры две широкие полосы при $\nu \sim 57$ и 93 см^{-1} при $T = 300$ К перекрывают отдельные пики, наблюдаемые при $T = 77$ К. При исследовании структурных моди-

фикаций Ta_2O_5 , допированных оксидом титана (до 11%) наблюдали моноклинно-орторомбический переход, температура которого зависит от содержания добавки TiO_2 [53]. Низкочастотные пики спектра ($\nu < 100$ см^{-1}), природа которых связана с взаимодействием между кластерами $[\text{TaO}_n]^{+5-2n}$ и $[\text{Ta}_6\text{O}_{12}]^{+6}$, зависят от состава и температуры.

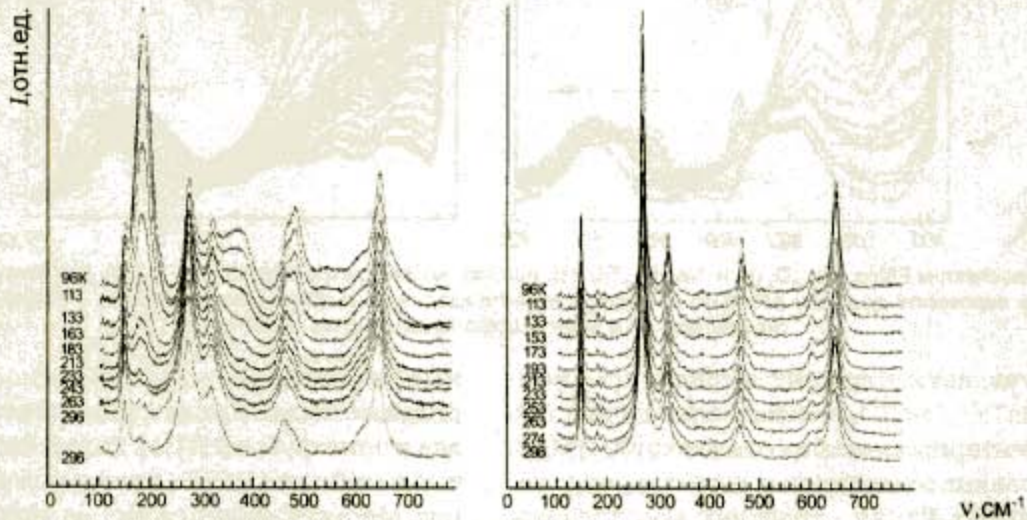


Рис.5. Раман-спектры наночастиц ZrO_2 с размерами $a = 7$ нм и $b = 18$ нм при различных температурах [42].

Большое внимание в последнее время уделяется изучению ОНМ со структурным типом перовскита. На рис.6 представлены РС спектры пленки титаната бария (толщиной 200 нм) в области тетрагонально-кубического перехода температур. Исследовано рамановское рассеяние высокотекстурированных тонких пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x=0+0.32$) на подложках кварца [38]. Спектральные полосы меняются в зависимости от содержания лантана и температуры. РС спектры, полученные при

$T = 80$ и 300 К, содержат также сигналы от пленки и подложки. Сходная зависимость от состава (отношения Sr/Ba) и температуры фиксируется с помощью РС для тетрагонально-кубического превращения однофазной керамики $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [45]. Появились работы по использованию РС для изучения температурного поведения оксидов с размером зерен 150-400 нм в различных газовых средах для систем Ce-Pr-O [54] и La-Sr-Ga-Mg-O [55].

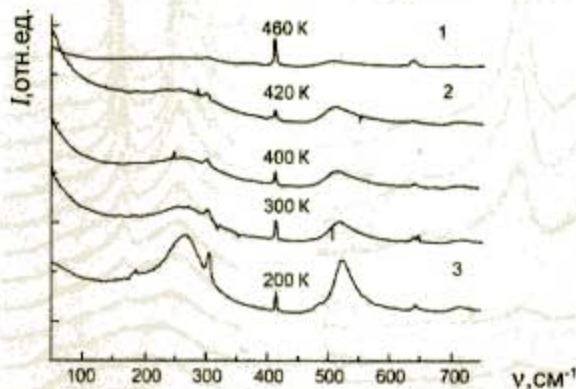


Рис.6. Раман-спектры (200-400 К) пленки BaTiO_3 (200 нм) при температурах выше и ниже тетрагонально-кубического фазового превращения [39].

Возможности РС для анализа наноструктурированных перовскитов в условиях внешнего сжатия рассмотрены в [56]. На рис.7 приведены РС спектры перовскитов $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и

$\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ в зависимости от давления (до $P \sim 19.75$ ГПа). Видно, что для различных по составу систем картина спектров существенно меняется в области средних - и практически сохраняется в

области высоких волновых чисел, что может указывать на целенаправленную барическую перестройку отдельных типов связей в данном структурном типе. Подчеркивается, что это установлено впервые и может иметь практическое значение

не только при исследовании пьезоэлектриков, но и при изучении мультислоев манганитов, широко используемых в настоящее время в качестве материалов высокотемпературных электрохимических устройств.

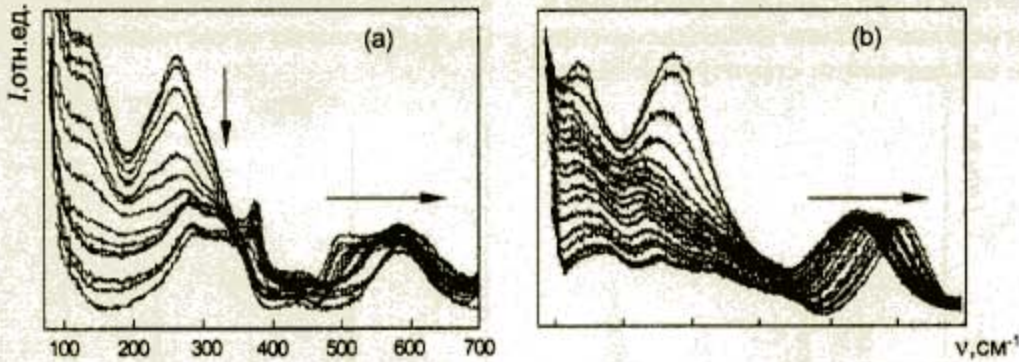


Рис.7. Раман-спектры $PbMg_{10}Nb_{23}O_3$ (а) и $Na_{12}Bi_{12}TiO_3$ (б), полученных при давлениях до 20 ГПа [56]. Для разных материалов со структурой перовскита показано различие спектров в области средних и высоких волновых чисел – сильные изменения в первом случае и практическая неизменность – во втором

Представляет интерес исследование [57] композитов $BaTiO_3/SrTiO_3$ в слоях с периодичностью 6-10 элементарных ячеек на подложке (001) MgO. Существование совершенных сверхструктур наглядно видно в Раман-спектрах акустических фононов (рис. 8, а). Температурные исследования поляризованных спектров (рис. 8, б) указывают на отсутствие фазовых превращений при температурах ниже комнатной и сдвиг температуры перехода к пьезоэлектрическому состоянию к 650-700 К.

Наряду с нанопорошками и пленками, в последнее время привлекают внимание протяжен-

ные (квазиодномерные – 1D) наноструктуры оксидов металлов в виде нановолокон, нанопроводов и нанотрубок (НТ) [1]. Важнейшей особенностью подобных 1D ОНМ является структура их стенок. Метод РС является весьма эффективным при исследованиях подобных 1D оксидных наносистем. Его возможности применительно к нанотрубчатым материалам – на примере более простых углеродных НТ (С-НТ) – рассмотрены в обзоре [58]. Отметим, что одним из способов получения 1D-ОНМ является т.н. темплатный синтез с участием С-НТ [1].

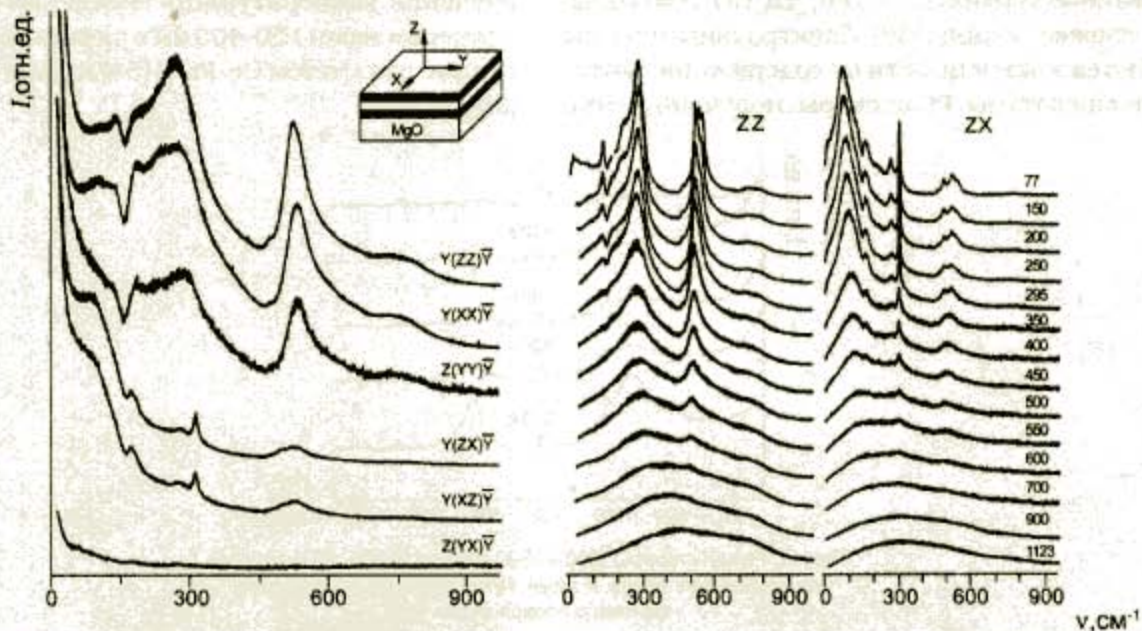


Рис.8. (а) Поляризованные Раман- спектры $BaTiO_3/SrTiO_3$ ($n=10$) при комнатной температуре, (б) –поляризованные Раман-спектры $BaTiO_3/SrTiO_3$ ($n=10$) при различных температурах [57].

В [59] проведен анализ природы рамановских мод в С-НТ. Отмечается, что спектры КРС угле-

родных нанотрубок содержат три характеристические полосы: тангенциальную (D, колебания

вдоль оси трубки) и т.н. растягивающую (G) и слабопроявляющуюся (RBM). Частоты RBM обратно пропорциональны диаметру трубки, тогда как полоса D соответствует т.н. двойному Раман-эффекту в sp^2 углероде и мало зависит от диаметра трубки. Усиленное поверхностное рамановское рассеяние (метод SERS) использовано [60] для исследования однослойных углеродных трубок (SWCNT) в твердых пленках, сформированных из частиц золота и С-НТ (рис.9).

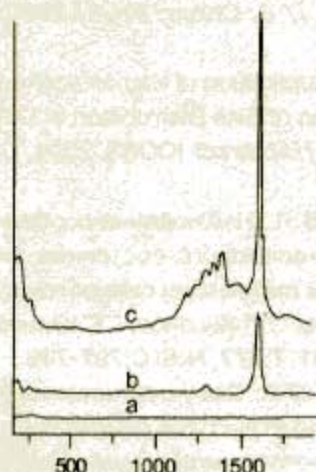


Рис.9. Раман и SERS-спектры однослойных углеродных нанотрубок SWCNT : а-пленки золота, б-SWCNT, в – смеси а и б [60].

Следует особо отметить создание аппаратуры для одновременного изучения структуры и состава вещества путем комбинации возможностей сканирующей электронной микроскопии (SEM) со спектроскопией комбинационного рассеяния

(Raman), фотолюминесценции (PL) - и катодолюминесценции (CL) [61]. Изображение во вторичных электронах (с высоким разрешением, большой глубиной фокуса и хорошим контрастом) вместе со спектральными методами позволяет в рамках единого эксперимента получать химическую, физическую, электронную и структурную информацию. В [30] при исследовании наносистем рекомендуется сочетание сканирующей спектроскопии КРС с оптической микроскопией (метод SNOM).

Таким образом, при исследовании ОНМ различные направления Раман-спектроскопии оказываются весьма эффективными при анализе размеров и формы частиц, фазовых превращений, в том числе - *in situ*, а также при изучении поведения наноматериалов в различных газовых средах, в циклах нагревание-охлаждение. Явление рассеяния света из области РС, занимающейся исключительно идентификацией фононов и их симметрии, превращается в инструмент исследования микроскопической динамики и основных вопросов взаимодействия света с веществом, использующий явление рассеяния света как зонд. Нет сомнений, что совместные исследования структурных свойств дальнего и ближнего порядка в наносистемах позволят получить дополнительные данные для понимания свойств (электрических, магнитных, механических и др.) и особенностей синтеза перспективных наноматериалов новых технологий.

ЛИТЕРАТУРА

- Захарова Г.С. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов / Г.С.Захарова, В.Л.Волков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 240 с.
- Бучаченко А.Л. Нанохимия - прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72, №5. С.400-437.
- Андреевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: АCADEMIA, 2005. 186 с.
- Cowley J.M. Application of electron nanodiffraction. // Micron. 2004. V.35. P.345-360.
- Scamp C.T., Jesser W.A. On the measurement of lattice parameters in a collection of nanoparticles by transmission electron diffraction. // Ultramicroscopia. 2005. V.103. P.165-172.
- Peng L.M. Performing probe experiments in the SEM / L.M.Peng, Q.Chen, X.L.Liang, S.Gao, J.Y.Wang, S.Kleindick // Micron. 2004. V.36. P.495-502.
- Klie R.F. Atomic resolution STEM analysis of defects and interfaces in ceramic materials / R.F.Klie, Y.Zhu // Micron. 2004. V.36. P.219-231.
- Prime D. Nanoscale patterning of gold nanoparticles using an atomic force microscope / D.Prime, S.Paul, C.Pearson, M.Green, M.C.Petty // Materials Science and Engineering 2005. С.25. P.33-38.
- Turkovic A. Grazing - Incidence small-angle X-ray scattering and reflectivity on nanostructured oxide films // Materials Sci. Engineering. 2004. В. 110. P.68-78.
- Lo T.Y., Cui H.Z. Spectrum analysis of the interfacial zone of lightweight aggregate concrete // Material Letters. 2004. V.58, № 25. P.3089-3095.
- Le Bert J.B. Examination of crystal defects with high-kV X-ray computed tomography / J.B.Le Bert, M. G.Norton, D.F.Bahr // Material Letters. 2005, V.59, №10. P.1113-1116.
- Adams F. Advanced analytical techniques: platform for nano materials science / F.Adams, L.van Vaeck, R.Barret // Spectrochimica Acta. В. 2005. V.60. P.13-26.
- Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света: Пер. с нем. М.: Мир, 1964. 411 с.

14. Сушинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. 576 с.
15. Применение спектров комбинационного рассеяния: Перевод с англ. /Под ред. А.Андерсона. М.: Мир, 1977. 586 с.
16. Сушинский М.М. Вынужденное комбинационное рассеяние света. М.: Наука, 1985. 173 с.
17. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света /Под ред. М.М.Сушинского. М.: Наука, 1978. С. 28-47.
18. Сушинский М.М. Резонансное неупругое рассеяние света в кристаллах. /УФН, 1988. Т.154, № 3. С.132-139.
19. Siegal R. W. Nanostructured Materials Mind over Matter //Nanostructured Materials. 1994. V.4, №1. P.121-138.
20. Karch J. Low-Temperature Ductile Ceramics / J.Karch, R.Birringer, H.Gleiter //Nature London, 1987. Т.330. P.556-558.
21. Hahn H. Sintering Characteristics of Nanocrystalline TiO_2 / H.Hahn, J.Logas, R.S.Averback // J.Mater. Res. 1990 Т.5. P 609-614.
22. Трефилова А.Н. Электрические свойства нанокристаллического диоксида циркония при высоких давлениях /А.Н.Трефилова, И.В.Корионов, А.Н.Бабушкин // Тез. докл. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, 2004. С.15.
23. Котов Ю.Н. Катоды ТОТЭ с добавками нанопорошков оксида меди / Ю.Н.Котов, А.В.Багазеев, А.И.Медведев, А.М.Мурзакаев и др. //Тез. докл. XIII конф. по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург: 2004. С.118-119.
24. Хрустов В.Р. Нано-структурные композитные керамики на основе оксидов алюминия и циркония / В.Р.Хрустов, В.В.Иванов, Ю.Н.Котов, А.И.Медведев А.К.Штольц // Тез. докл. конф. «Химия твердого тела и конструкционные материалы», Екатеринбург. 2004. С.429.
25. Kuntz J.D. Nanocrystalline-matrix ceramics composite for improved fracture toughness / J.D.Kuntz, G.D.Zhan, A.K.Mukherjee //Mater. Res. Soc.Bull. 2004. V.29, №1. P.22-27.
26. Нейман А.Я. Размерные эффекты при реакциях твердофазного синтеза / А.Я.Нейман, Е.В.Ципис // Тез. докл. XIII конф. по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург. 2004. Т. 2. С. 293.
27. Zhang F. Cerium oxide nanoparticle: Size-selective formation and structure analysis / F.Zhang, S.W.Chan, J.E.Spanier, E.Apak, Q.Jin, R.D.Robinson, I.P.Herman // Appl. Phys. Letters. 2002. V. 80, N 1. P. 127-129.
28. Zemlyanov A.A. Stimulated Raman scattering in a spherical microparticles / A. A.Zemlyanov, Y.E.Geints // J. Optical Soc. Am. B - Optical Physics. 2003. V. 20, N.12. P. 2492-2501.
29. Zenobi R. Determination nanosized particle distribution by means of low wavenumber Raman Scattering //Abstracts ICORS 2002. Budapest, Hungary. P.128/M.
30. Fokas C. New-field Raman spectroscopy for Chemical nanodiagnostics / C.Fokas, V.Deckert, M.De Serio //ICORS 2002. Budapest, Hungary. Plenary Lect.
31. Banard A.S. A model for the phase stability of nanoparticles as function of size and shape / A.S.Banard, P.Zapol // J. Chem. Phys. 2000. V. 121, N9. P.4276-4283.
32. Ivando M. Application of Raman scattering Technique in Determination of Size Distribution of Different Type of Nanoparticles //Abstract ICORS 2004. Gold Australia, P.175.
33. Шевченко В.Я., Наблюдение особенностей структуры ультрадисперсного состояния диоксида циркония методом дифракции синхротонного излучения / В.Я.Шевченко, О.Л.Хасанов, Г.С.Юрьев, Ю.П.Пахолков //ДАН. 2001. Т.377, №6. С.797-799.
34. Шевченко В.Я. Сосуществование кубической и тетрагональной структур в наночастице иттрий-стабилизированного диоксида циркония /В.Я.Шевченко, О.Л.Хасанов, Г.С.Юрьев, Ю.Ф.Иванов //Неорганич. матер. 2001. Т. 37, № 9. С.1117-1119.
35. Шевченко В.Я. Состояние ультрадисперсных частиц-кентавров диоксида циркония / В.Я.Шевченко, А.Е.Мадисон, В.Б.Глушкова // Физ. химия стекла. 2001. Т.27, № 3. С. 419-428.
36. Shvedko A.G. Influence of phase coherence decay on generation of solitariness waves in stimulated Raman scattering / A.G.Shvedko, V.A.Orlovich //Optic Communication. 2005. V. 244. P. 1-6.
37. Zhelticov A.M. An ideal nanocomposite for gas-phase sensing with coherent anti-Stokes Raman scattering // Optic Communication. 2005. V. 244. P. 461-467.
38. Feng Z.C. Raman scattering of ferroelectric lead lanthanum titanate thin films grown on fused quartz by metallorganic chemical vapor deposition / Z.C.Feng, J.H.Chen, Y.Zhao, T.R.Yang, A.Erbil // Ceramics International. 2004. V. 30, N 7. P. 1561-1539.
39. Gupta V. Investigations of micro-stress and phase transition in sol-gel-derived multideposited coatings of Barium titanate using Raman spectroscopy //J. Raman spectroscopy. 2002. V. 33. P. 42-49.
40. Liao L., Liu D.H., Li J.C., Fu Q, Ye M.S. Synthesis and Raman analysis of ID-ZnO nanostructure via vapor phase growth //Applied Surf. Sci. 2005. V. 240. P. 175-179.
41. Choi H.C. Size effects in the Raman spectra of TiO_2 nanoparticles / H.C.Choi, Y.M.Yung, S.B.Kim //Vibrational Spectroscopy, 2005. V. 37, N1. P. 33-38.
42. Hui L.D. Structure and phase component of ZrO_2

- thin films studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction /L.D.Hui, Z.P.Laffer, P.Daniel, A.Jouanneaux, N.T.Khol, D.Simeone // *Materials Sci. Eng. B – Solid State Materials Adv. Technol.* 2003. V. 104, N3 P. 163-168.
43. Li M.J. Phase transformation in the surface region of zirconia and doped zirconia detected by UV Raman spectroscopy / M.J.Li, Z.C.Feng, P.L.Ying, Q.Xin, C.Li // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V.5, №23. P.5326-5332.
44. Bouvier P. Low temperature phase transformation of nanocrystalline tetragonal ZrO_2 by neutron and Raman scattering studies / P.Bouvier, E.Djurado, C.Ritter, A.J.Dianoux. // *Intern. J. Inorgan. Materials.* 2001. V.3. P.647-654.
45. Dobal P.S. Micro-Raman study of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics / P.S.Dobal, A.Dixit, R.S.Katiyar, D.Garcia, R.Guo, A.S.Bhalla // *J. Raman Spectrosc.* 2001. V.32. P.147-149.
46. Chuu D.S. Raman investigations of the surface modes of the crystallites in CdS thin films grown by pulsed laser and thermal evaporation / D.S.Chuu, C.M.Dai, W.F.Hsieh, C.T.Tsai // *J. Applied Physics*, 1991. V. 69, N 12. P. 8402-8404.
47. Rossetti R. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution / R.Rossetti, S.Nakamura, L.E.Brus // *J. Chemical Physics*, 1983. V.79. P.1086-1088.
48. Zuo J. Study of the Raman spectrum of nanometer SnO_2 / J.Zuo, L.Xianming, Ch.Wang, C.Wang, H.Yuan, Q.Yitai // *J. Appl. Phys.* 75(3), 1994. P. 1835-1836.
49. Бирман Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. М.: Мир, 1978. 352 с.
50. Стрекаловский В.Н. Оксиды с примесной разупорядоченностью. Состав, структура, фазовые превращения / В.Н.Стрекаловский, Ю.М.Полежаев, С.Ф.Пальгев, М.: Наука, 1987. 143 с.
51. Марадудин А.А. Дефекты и колебательный спектр кристалла. М.: Мир, 1968. 432 с.
52. Du Y.L. Temperature dependent Raman scattering in polycrystalline $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films / Y.L.Du, G.Chen, M.S.Zhang // *Solid State Commun.* 2004. V. 131.P. 313-317.
53. Dobal P, C. Structural modification in titania – doped tantalum pentoxide crystals: Raman scattering study. / P.Dobal, R.S.Katviar, Y.Jiang, R.Guo, A.S.Bhalla // *Intern. J. Inorgan. Materials.* 2001. V. 3. P. 135-142.
54. Rossignol S. Structural changes of Ce-Pr-O oxides in hydrogen: a study by in situ X-ray diffraction and Raman spectroscopy / S.Rossignol, F.Gerard, D.Mesnard, C.Kappenstein, D.Duprez. // *J. Materials Chem.* 2003. V. 13, N12. P. 3017-3020.
55. Шкерин С.Н., Взаимодействие твердого электролита $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_2$ с водородом, парами воды и углекислым газом / С.Н.Шкерин, С.А.Ковязина, С.М.Береснев, Н.А.Калашникова и др. // *Электрохимия*, 2005. Т. 41, N 2. С. 198-205.
56. Kreisel J. High-pressure Raman spectroscopy of nanostructured ABO_3 perovskites: a case study of relaxor ferroelectrics / J.Kreisel, P.Bouvier // *J. Raman Spectrosc.* 2003. V. 34. P. 524-531.
57. Das R.R. Folded acoustic phonons and soft mode dynamics in $BaTiO_3/SrTiO_3$ super lattices / R.R.Das, Yu.I.Yuzuk, L.P.Bhattacharya, V.Gupta, R.S.Katiyar // *Phys. Rev. B.* 2004. art. 132302.
58. Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy of carbon nanotubes / M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, R.Saito, A.Jorio // *Phys. Reports.* 2004. V. 409, N2. P. 47-99.
59. Ouyang Y. Temperature dependence of Raman Spectra of carbon nanotubes with 1064 nm excitation / Y.Ouyang, Y.Fang // *Physica E* 24, 2004. P. 222-226
60. Ouyang. A High sensitivity probe for monitoring synthesis quality of single-walled carbon nanotubes by surface-enhanced Raman Scattering / Y.Ouyang, Y.Fang // *J. Molecular Struct.* 2004. V. 705. P. 71-74.
61. RENISHAW apply innovation // *New letter from the Spectroscopy Product Division.* Issue 8, 2004. P.2.

RAMAN SPECTROSCOPY OXIDES NANOMATERIALS
V.N.Strekalovsky, E.G.Vovkotrub, A.L.Ivanovsky

A brief survey about Raman spectroscopy for investigation of the nanooxides depend on composition, nanoparticle size effect, dynamic of grating, phase transformation on different conditions (temperature, pressure, atmosphere) is made.