

На правах рукописи

КУДРЕНКО Елена Александровна

**СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ
РЗЭ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ АМОРФНОГО И НАНОКРИСТАЛ-
ЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЙ.**

Специальность 01.04.07-Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ЧЕРНОГОЛОВКА 2007

Работа выполнена в Институте физики твердого тела
Российской академии наук.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
ведущий научный сотрудник
Шмытько Иван Михайлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
ведущий научный сотрудник
Пономарев Борис Константинович

Заведующий лаборатории
рентгеновских исследований
ИСМАН РАН,
кандидат физико-математических
наук
Пономарев Василий Иванович

Ведущая организация: Воронежский государственный
технический университет, г. Воронеж,
Московский проспект, 14

Защита состоится « » июня 2007 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 002.100.01 при Институте физики твердого тела Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Институтская, 2, ИФТТ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН.

Автореферат разослан « » мая 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.Н.Зверев

© Е.А. Кудренко, 2007

© ИФТТ РАН, 2007

Актуальность темы. В последнее время особое внимание уделяется изучению наносистем (≤ 100 nm) как с позиций структурного состояния наночастиц, так и с позиции их уникальных физических свойств, неизвестных для объемных кристаллов. Это обусловлено тем, что у атомов, находящихся в приповерхностных слоях нанокристаллитов, из-за нескомпенсированности связей нарушается симметрия действующих на них сил. Такие атомы составляют существенную долю от общего числа атомов в наночастице, что приводит к увеличению вклада поверхностных атомов в энергию системы. Отсюда возникает ряд термодинамических следствий, в частности зависимость от размера наночастиц температуры плавления, теплоемкости и т.д. С размером наночастиц связаны и такие свойства как изменение температуры полиморфных превращений, увеличение или уменьшение параметров решеток, образование фаз, неизвестных для объемных материалов. Однако, как показывает анализ литературы, исследования в этой области проводились в основном на металлах и металлических сплавах. В научной литературе отсутствуют систематические исследования каких-либо структурных классов или структурных типов сложных химических соединений в нанокристаллическом состоянии. В этом смысле детальное изучение какой-либо группы сложных химических соединений в нанокристаллическом состоянии может дать значительное продвижение в изучении взаимосвязи структурного состояния таких соединений и их физических свойств, общих не только для выбранной системы, но и для всех нанокристаллических объектов в целом. Интересными соединениями в этом плане являются сложные оксиды редкоземельных элементов, которые обладают хорошими сцинтилляционными свойствами. Оказалось, что в ряде случаев керамики из наногранул сложных оксидов обладают параметрами, значительно превосходящими уровень монокристаллических сцинтилляторов как с позиции световыхода, так и времени высвечивания. Однако систематического исследования структурных перестроек сложных оксидов в нанокристаллическом состоянии до наших работ не проводилось.

Ввиду практической значимости сложных оксидов РЗЭ, а также известной чувствительности многих физических свойств от размера используемых наночастиц, исследование структурных состояний и структурных перестроек в сложных оксидах редкоземельных элементов, полученных в нанокристаллическом состоянии, является и *актуальным и своевременным*.

Цель работы.

Основной целью настоящих исследований являлось установление общих закономерностей образования и перестройки структуры сложных оксидов РЗЭ, обусловленных нанокристаллическостью получаемых соединений.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие основные направления исследований:

1. Исследование структурного состояния прекурсора сложных оксидов РЗЭ, получаемого в результате термоллиза раствора-расплава.
2. Исследование структурных состояний и особенностей структурных перестроек сложных оксидов РЗЭ от момента образования этих соединений в нанокристаллическом состоянии до разрастания кристаллитов до микроразмеров в процессе температурных отжигов полученных прекурсоров.
3. Исследование структурных состояний и особенностей структурных перестроек молибдатов РЗЭ в процессе температурных отжигов образцов, полученных в нанокристаллическом состоянии различными методами, а именно методом термоллиза и «твердофазной аморфизации».
4. Исследование влияния легирующих элементов на кинетику образования сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термоллиза растворителя.

Научная новизна.

1. Рентгенографическими исследованиями показано, что на пути кристаллизации из аморфного состояния в ряде сложных оксидов РЗЭ, имеющих цепочку полиморфных превращений, вместо известной последовательности фаз реализуется циклическая последовательность, при которой первой формируется высокотемпературная

фаза. Эта фаза является метастабильной и с увеличением кристаллитов при последующих отжигах переходит в равновесную низкотемпературную фазу.

2. Показано, что циклическая последовательность фаз не зависит от метода получения аморфного состояния.

3. Установлено, что монокристаллы $Eu_2(MoO_4)_3$ под воздействием давления переходят в новую фазу высокого давления, дальнейший отжиг которой сопровождается, как и в случае поликристаллических образцов, образованием циклической последовательности фаз.

4. На примере бората иттрия показано, что в зависимости от способа получения нанокристаллического состояния можно изменять последовательность структурных состояний, в том числе получать фазы, неизвестные в равновесном состоянии для макрокристаллов. В частности, методом быстрого нагрева раствора простых оксидов Y_2O_3 и B_2O_3 в азотной кислоте впервые получена фаза кальцита YBO_3 , отсутствующая на равновесной фазовой диаграмме.

5. На примере $Y_3Ga_5O_{12}$ и Re_2O_3 (Re=Eu, Lu, Y) впервые обнаружено, что на первых этапах образования кристаллической структуры из аморфного состояния образуются две «изоморфные» фазы, которые при дальнейшем росте зерен трансформируются в известные фазы для объемных кристаллов.

6. Установлено, что микроскопическими добавками легирующих элементов в раствор (расплав) синтезируемого соединения можно или ускорить его образование (каталитическое воздействие) или замедлить. Так добавки La_2O_3 в раствор оксидов со стехиометрией $YAlO_3$ инициируют образование перовскитной структуры, которая без допанта не образуется, а добавки в раствор оксидов со стехиометрией $Y_3Al_5O_{12}$ замедляют образование гранатовой структуры на порядки.

Научная и практическая ценность.

Полученные в работе результаты о цикличности структурных состояний в нанокристаллических порошках сложных оксидов РЗЭ, а также об одновременном образовании двух изоморфных фаз на первых этапах кристаллизации из аморфного состояния, расши-

ряют представление о структурных свойствах нанокристаллического состояния.

Полученные результаты о закономерностях образования и структурных превращениях сложных оксидов РЗЭ, обусловленных нанокристаллическостью получаемых соединений, и разработанные методы синтеза нанопорошков могут быть использованы для технологии получения широкого ряда простых и сложных оксидов РЗЭ в нанокристаллическом состоянии с узкой дисперсией кристаллитов.

Основные положения и результаты выносимые на защиту.

1. Результаты рентгеновских и электронно-микроскопических исследований структуры прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолиза растворителя из раствора (расплава) простых оксидов или нитратов.
2. Циклическая последовательность фаз в нанокристаллических порошках $LuVO_3$ и $Eu_2(MoO_4)_3$, полученных в процессе последовательных отжигах прекурсоров, при которой вместо известных при твердофазном синтезе температурных последовательностей low-vaterite \leftrightarrow calcite \leftrightarrow high-vaterite для бората лютеция и $\alpha \leftrightarrow \beta$ для молибдата европия, наблюдаются последовательности high-vaterite \leftrightarrow calcite \leftrightarrow high-vaterite и $\beta \rightarrow \alpha \leftrightarrow \beta$, соответственно.
3. Обнаружение размерного эффекта в кристаллах $Eu_2(MoO_4)_3$ при воздействии на них высокого давления, заключающегося в аморфизации поликристаллических образцов под воздействием барической гидростатической обработки и в сохранении монокристалличности образца с переходом его в фазу высокого давления при использовании образцов в виде объемных монокристаллов.
4. Циклическая последовательность фаз в нанокристаллических порошках $Eu_2(MoO_4)_3$, образовавшаяся в процессе последовательных отжигах аморфоподобного состояния, полученного методом твердофазной аморфизации при обработке микрокристаллических порошков высоким давлением.
5. Циклическая последовательность фаз в монокристаллах $Eu_2(MoO_4)_3$, полученных в результате обратного перехода из фазы высокого давления в процессе последующих температурных отжи-

гов, и ее связь с нано-фрагментацией образца в фазе высокого давления.

6. Зависимость структурных состояний некоторых сложных оксидов от метода получения нанокристаллического состояния, заключающаяся, в частности, в образовании неизвестной для бората иттрия YVO_3 фазы кальцита, когда синтез проводится кратковременными высокотемпературными отжигами прекурсора.

7. Образование двух “изоморфных фаз” в нанокристаллитах простых (на примере Re_2O_3 , Re=Eu, Gd, Lu и т.д.) и сложных (на примере $Y_3Ga_5O_{12}$) оксидов РЗЭ на первых этапах кристаллизации из прекурсорного состояния и в соединениях $Eu_2(MoO_4)_3$ и $LuVO_3$ в процессе длительного растирания микропорошков.

8. Экспериментальные результаты, показывающие, что введение микродобавок РЗЭ в раствор (расплав) синтезируемого сложного оксида может оказывать как каталитическое, так и замедляющее воздействие в зависимости от того, образует ли сам допант при температуре синтеза аналогичный тип структуры или при этой температуре допант образует структуру с локальным порядком, отличным от локального порядка, синтезируемого соединения.

Апробация работы. Отдельные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на 4 Международных научных конференциях:

1. European powder diffraction conference, Geneva 2006.
2. XX Congress of the International Union of Crystallography, Florence 2005.
3. V Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем, Москва 2005.
4. Eight International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in scientific and Industrial application, Alushta, Crimea, Ukraine, 2005.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 7 научных работ, в том числе 4 статьи в реферируемых научных журналах.

Личный вклад автора. Все включенные в диссертацию экспериментальные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Синтез исследуемых соединений сложных оксидов РЗЭ был проведен автором лично. Определение направления исследования, обсуждение результатов, подготовка работ к печати и формулировка выводов работы осуществлялись совместно с научным руководителем д.ф.м.н. Шмытько И.М.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, перечня основных результатов и выводов. Диссертация изложена на 144 страницах, содержит список литературы из 103 наименований и 40 рисунков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 06-02-17298, 04-02-017143, 05-02-08302 и программы президиума РАН “Свойства конденсированных сред”.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и поставлены задачи исследования, определен объект исследований, показана научная новизна полученных результатов, их практическая и научная значимость. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях по основным результатам работы.

В первой главе дается краткий анализ литературы по теме диссертации. В первом параграфе описываются особенности структуры и методы получения нанокристаллических материалов в целом. Во втором параграфе рассматривается явление “твердофазной аморфизации”, которая является одним из методов получения аморфного и нанокристаллического состояний, используемых в настоящей работе. В третьем параграфе приводятся особенности тер-

модинамических характеристик, фазовых равновесий и кинетических явлений в аморфных и нанокристаллических системах. Четвертый параграф содержит структурные данные исследуемых в работе соединений.

Во второй главе изложены вопросы методики и техники проведения эксперимента. В первом разделе подробно описан метод синтеза термолиза растворителя, используемый в работе для получения аморфных и нанокристаллических порошков сложных оксидов. Во втором и последующих разделах кратко рассматриваются используемые экспериментальные методики, такие как рентгенодифракционный анализ, электронная микроскопия и методы барической обработки.

В третьей главе приведены результаты исследований прекурсоров изучаемых соединений, получаемых в результате термолиза растворителя из раствора (расплава) простых оксидов (нитратов), а также структурные перестройки в боратах РЗЭ (LuBO_3 , YBO_3) при последовательном отжиге прекурсоров. Постановка исследований структурного состояния прекурсора обусловлена тем, что фазовые превращения в сложных оксидах при дальнейшем отжиге могут зависеть от структуры этого состояния. Исследования проводились методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Характерной особенностью дифракционных (рис.1) спектров всех полученных прекурсоров являлось то, что независимо от состава синтезируемого соединения, например LuBO_3 или $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, положение наиболее интенсивного галообразного максимума определялось расстоянием между тяжелыми атомами РЗЭ, входящими в состав данного оксида (Y-Y, Lu-Lu, La-La и т.д). На основании полученных рентгенодифракционных данных было выдвинуто предположение о том, что состояние прекурсоров является аморфным. Данные, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, подтвердили предположение об аморфизации, рис.2 правый верхний угол.

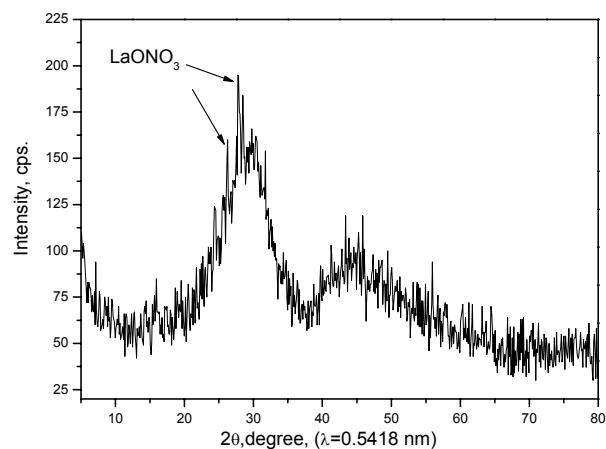


Рис.1 Дифрактограмма прекурсора перовскита LaAlO_3 .

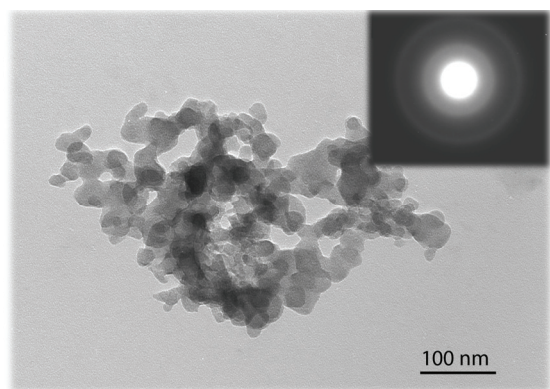


Рис. 2 Светлопольное электронномикроскопическое изображение структуры прекурсора LaAlO_3 , полученного при 800°C 3 мин. (справа сверху – электронограмма).

Во втором разделе излагаются результаты, полученные при последовательном отжиге прекурсора и связанные с аномальной последовательностью фаз в системе LuVO_3 . Известно, что борат люте-

ция, полученный традиционным твердофазным синтезом, имеет следующую последовательность фаз: низкотемпературный фатерит, который при температуре 1040°C переходит в кальцит (R(-3)c), и затем при температуре 1310°C переходит в высокотемпературный фатерит (P6₃/mmc). Однако в литературе не указывается разница между метастабильной низкотемпературной и высокотемпературной фазами фатерита¹.

При отжиге прекурсора LuVO_3 , полученного методом термолитиза растворителя (см. рис.3а), первой кристаллизующейся фазой при 800°C 6 часов являлась фаза фатерита (см рис. 3б). Из рисунка видно, что рефлексы фатерита значительно уширены. Анализ причины уширения рефлексов показал, что оно связано в основном с дисперсностью областей когерентного рассеяния, оценка размеров которых по формуле Селякова – Шеррера дала величину ~ 80 нм. Полученное значение хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии (см. рис.4), где средний размер зерна ~ 75 -80 нм.

Сравнение дифракционных спектров высокотемпературной и низкотемпературной форм фатерита показало, что приведенные спектры совпадают по положениям центров тяжести рефлексов и соотношению их интенсивностей. Это дает основание полагать, что низкотемпературная и высокотемпературная формы фатерита имеют одинаковые структуры, т.е. – это одна и та же фаза фатерита, которая при последовательном отжиге сначала образуется при низких температурах в области своей метастабильности, а затем при высоких температурах в равновесном состоянии.

Рентгенографическими и электронномикроскопическими исследованиями показано, что средний размер кристаллитов фазы фатерита, образованной при 800°C , лежит в нанометровой области (~ 80 нм).

¹ Для некоторых боратов РЗЭ известно, что низко – и высокотемпературные формы фатерита имеют одинаковую симметрию, но различные параметры решеток.

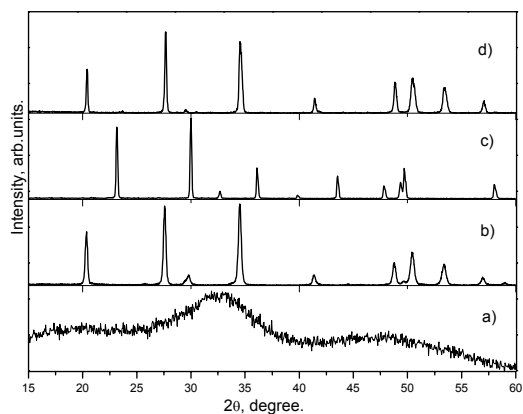


Рис.3. Структурные состояния бората лютеция LuBO_3 в процессе отжига прекурсорного состояния, полученного термолизом растворителя раствора-расплава простых окислов лютеция и бора в селитре; а) - прекурсор; б) - фаза фатерита, полученная при 800°C 6 ч; в) - фаза кальцита, полученная при 1000°C 6 ч; г) - фаза фатерита, полученная при 1250°C 6 ч.

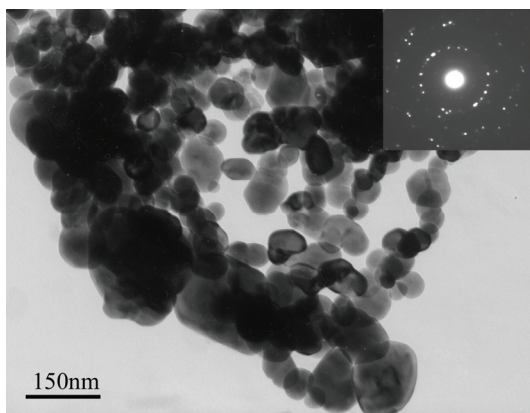


Рис.4. Светлопольное изображение микроструктуры фазы фатерита LuBO_3 , полученной при 800°C в течение 6 часов (справа вверху приведена электронограмма).

Известно, что для наночастиц характерно повышенное значение отношения поверхностной энергии к объемной². Для ансамбля наночастиц это в свою очередь равносильно повышенному значению химического потенциала. Вследствие этого хим.потенциал атомов нанозародыша может стать близким к хим.потенциалу атомов высокотемпературной фазы. Естественно ожидать, что образующаяся таким образом структура нанозародышей должна соответствовать структуре высокотемпературной фазы фатерита. При последующих повышениях температуры отжига эти зародыши будут разрастаться до тех пор, пока кинетически не станет возможным образование стационарной равновесной фазы кальцита, которая при повышении температуры переходит в свою равновесную модификацию, а именно фазу фатерита. Таким образом, реализуется циклическая последовательность структурных состояний: высокотемпературный фатерит → кальцит ↔ высокотемпературный фатерит.

В третьем разделе рассматриваются результаты исследований структурных превращений в системе YVO_3 . Для бората иттрия известны две полиморфные модификации: низкотемпературный и высокотемпературный фатериты. Температура перехода из одной фазы в другую примерно равна $\sim 1000^\circ\text{C}$. При синтезе прекурсора бората иттрия и использовании традиционных ступенчатых отжигов для дальнейшего исследования структурных превращений, была получена фазовая последовательность, которая соответствовала описанной выше. Однако в настоящей работе для получения нанокристаллического размера использовался также разработанный нами метод “быстрого синтеза”, который заключался в непрерывном нагреве исходного раствора при высоких температурах (700°C – 1000°C) в течение короткого времени (~ 3 - 10 минут). В условиях режима “быстрого синтеза” целевые сложные оксиды РЗЭ получают за короткие времена, но образующиеся при этом кристаллиты не успевают разрастаться до микронных размеров, оставаясь в нанометровой области. В результате использования “быстрого синтеза” была получена ранее неизвестная для бората иттрия фаза каль-

² О большой роли поверхности на первых этапах кристаллизации свидетельствует и близкая к сферической форма частиц, так как поверхностная энергия для сферы минимальна.

цита (см. рис. 5), которая при дальнейшем отжиге переходила в фазу фатерита. На рис.5 представлено сопоставление экспериментальной и расчетной дифрактограмм для YVO_3 (расчетная дифрактограмма была получена с использованием программы PowderCell), откуда видно хорошее соответствие приведенных спектров, где черный соответствует кальциту, а серый - фатериту.

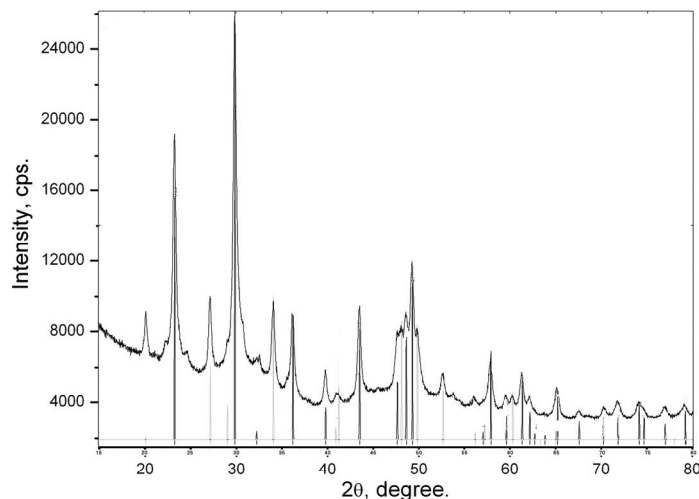


Рис.5 Расчетные положения фаз кальцита и фатерита YVO_3 (черный и серый спектры) на фоне экспериментальной дифрактограммы бората иттрия YVO_3 , полученного при $700^\circ C$ 7 мин.

Экспериментальную дифрактограмму рис.5 характеризует высокий уровень фона и уширенный характер рефлексов, что говорит о незавершенном процессе кристаллизации в образце. Оценка размера кристаллитов дает следующую величину: для фазы кальцита ~ 45 - 50 нм; для фазы фатерита ~ 55 - 60 нм, что соответствует нанометровой области.

Т.о. в результате “быстрого синтеза” соединения YVO_3 процесс фазообразования существенно отличается от известного (низ-

котемпературный фатерит \leftrightarrow высокотемпературный фатерит), протекающего при длительных отжигках.

Приведенный результат и образование при низких температурах высокотемпературной фазы фатерита в соединении $LuVO_3$, дает основание предположению, что полученная модификация кальцита в YVO_3 является следствием именно малого размера образующих ее кристаллитов.

При анализе полученных результатов остается открытым следующий вопрос: являются ли образование циклической последовательности фаз в $LuVO_3$ и ранее неизвестной фазы в соединении YVO_3 уникальными для этих соединений и играют ли решающую роль в этом особенности используемого метода синтеза. Для ответа на этот вопрос были проведены исследования, отображенные в 4-й главе.

В четвертой главе представлены результаты исследования структурных превращений в моно- и поликристаллах $Eu_2(MoO_4)_3$ при отжиге “аморфоподобного” состояния, полученного методом твердофазной аморфизации и методом термолиза растворителя. Установлено, что независимо от метода получения “аморфоподобного” состояния молибдата европия при дальнейших отжигках образуется последовательность фаз, отличная от известной фазовой последовательности при кристаллизации из расплава. Как известно, при кристаллизации молибдата европия из расплава³ первой образуется тетрагональная β -фаза (Пр.гр. $P(-4)2_1m$), которая при дальнейшем охлаждении до $820^\circ C$ переходит в моноклинную α -фазу (Пр.гр. $C2/c$). Так как этот переход сопровождается большим объемным эффектом ($\sim 25\%$), то высокотемпературная β -фаза переходит при температуре $180^\circ C$ в метастабильную β' -фазу (Пр.гр. $Pba2$). Однако оказалось, что при синтезе молибдата европия методом термолиза растворителя, первой фазой при кристаллизации из прекурсорного состояния образуется не равновесная в этой области температур ($500^\circ C$) α -фаза, а высокотемпературная β -фаза, см. рис.6а. При дальнейшем повышении температуры до $T=700^\circ C$ (см. рис.6б) образец переходит в равновесную низкотемпературную α -фазу. Повышение температу-

³ Температура плавления молибдата европия $T_{пл} = 1144^\circ C$

ры до $T = 950^{\circ}\text{C}$ сопровождается переходом снова в высокотемпературную β -фазу (см. рис.6с).

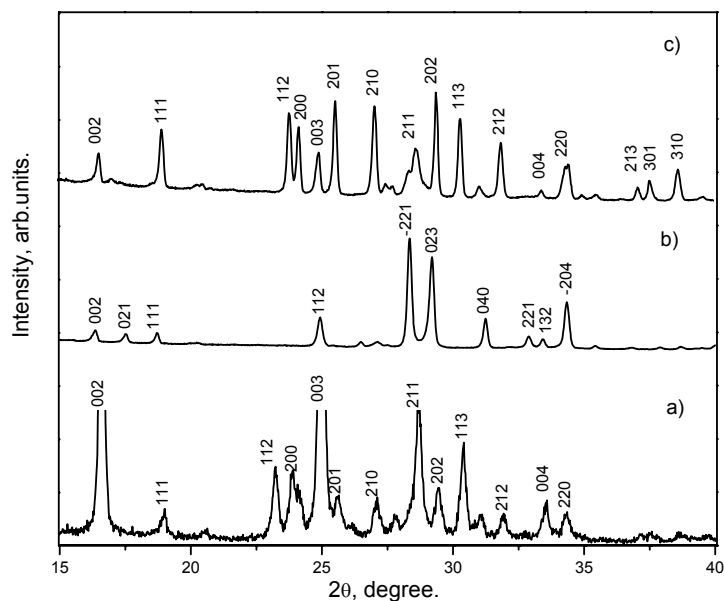


Рис.6 Дифрактограммы структурных состояний молибдата европия $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученных в процессе отжига прекурсора: а) – β -фаза, полученная при 500°C , б) – α -фаза, полученная при 700°C , в) – β -фаза, полученная при 950°C .

Т.о. в процессе последовательного отжига прекурсора аналогично борату лутеция была получена циклическая последовательность фаз: высокотемпературная β -фаза \rightarrow низкотемпературная α -фаза \rightarrow высокотемпературная β -фаза.

Для ответа на вопрос, является ли аномальная последовательность фаз $\beta \rightarrow \alpha \leftrightarrow \beta$ следствием синтеза молибдата европия методом термолиза растворителя, или цикличность формирования фаз обусловлена нанодисперсностью кристаллитов, образующихся на первых этапах кристаллизации, были проведены эксперименты по

изучению структурной трансформации $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при последовательных отжигах образца, полученного методом твердофазной аморфизации порошка. Для этого порошок молибдата европия получался путем растирания монокристалла высокого совершенства, находящегося в β -фазе, см. рис.7а, и подвергался барической обработке под давлением 90 ГПа в течение 2^x часов (в качестве среды, передающей давление, использовалась смесь спиртов этанол – метанол, обеспечивающая в этом интервале давлений гидростатические условия), в результате чего произошел переход в аморфоподобное состояние, см. рис.7б.

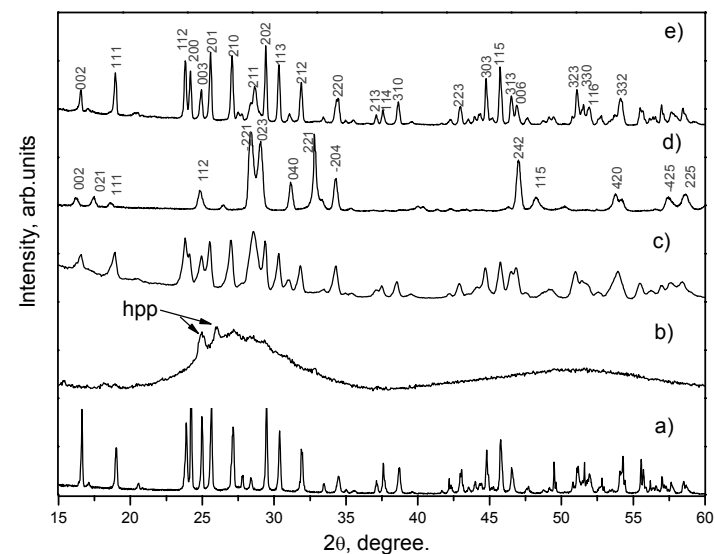


Рис.7 Структурные состояния молибдата европия, полученные в процессе следующих обработок: (а) – размол исходно объемного монокристалла, (б) – порошок, подвергнутый барической обработке при 90 ГПа в течение 2 часов, и (с-е) – последующие отжижки аморфизованного порошка при 500°C , 700°C и 950°C , соответственно.

Аморфизация порошка была подтверждена также электронными исследованиями. Последующий отжиг полученного

аморфного состояния привел к той же циклической последовательности фаз, как и в случае отжига прекурсора, см. рис.7 с-е. Первой кристаллической фазой, образовавшейся при температуре отжига ≈ 500 °C, оказалась высокотемпературная β -фаза, см. рис.7с. Из рисунка видно, что дифракционные линии β -фазы также уширены, как и в случае синтеза $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ методом термолиза растворителя. Учитывая, что эта фаза образовалась на первых этапах кристаллизации из аморфного состояния, мы делаем заключение, что уширение дифракционных линий в основном обусловлено наноразмером рассеивающих кристаллитов. Дальнейший отжиг при температуре ≈ 700 °C привел к переходу β -фазы в известную низкотемпературную α -фазу, см. рис.7d, которая после повышения температуры отжига до $T \approx 900$ °C снова перешла в β -фазу, см. рис.7е, являющуюся равновесной при этих температурах.

Из выше сказанного следует, что появление высокотемпературных фаз в приведенных примерах не зависит от метода получения исследуемого соединения, и определяющим фактором является наноразмерность кристаллитов, образующих фазу. Учитывая подобие результатов, полученных на системе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ с результатами, полученными на LuVO_3 , можно предложить аналогичную модель, объясняющую образование высокотемпературной фазы на первых этапах кристаллизации. При кристаллизации из аморфного состояния первые зародыши кристаллической фазы состоят из нескольких элементарных ячеек. Такой нанокристаллит из-за дополнительной поверхностной энергии будет обладать значительно большей плотностью свободной энергии, нежели микрокристаллит, у которого доля поверхностных атомов на порядки ниже. Например, для частички молибдата европия размером ~ 10 нм, доля атомов поверхностного слоя составляет $\sim 30\%$. Это означает, что вкладом поверхностной энергии в свободную энергию такой системы уже пренебрегать нельзя и свободная энергия атомов нанозародыша может стать близкой по значению к свободной энергии атомов высокотемпературной β -фазы. Естественно ожидать, что образующаяся таким образом нанокристаллическая структура должна соответствовать структуре высокотемпературных фаз. При последующих повышениях температуры отжига эти нанокристаллиты будут разрастаться до

тех пор, пока энергетически не станет выгодным переход в стационарную равновесную α -фазу.

Учитывая кардинальное влияние размеров кристаллитов на фазовые последовательности и в борате лютеция и в молибдате европия, представляло интерес проследить за фазовыми последовательностями этих соединений в монокристаллах. Для этих целей в качестве примера был выбран $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Исходный монокристалл находился в высокотемпературной β -фазе. После воздействия высокого давления 90 ГПа в течение 7 дней образец, как показали рентгендифракционные данные, не подвергся аморфизации, а перешел в ранее неизвестную фазу высокого давления (см. рис.8b). При этом образец оставался монокристаллическим, что подтверждалось наличием на дифрактограммах только порядков отражений. Анализ дифракционных спектров образцов *a* и *c* - срезов, показал, что полученная фаза высокого давления, как и исходная β -фаза, имеет тетрагональную симметрию, но с меньшим объемом элементарной ячейки примерно на 18%. Анализ полуширин порядков отражений показал, что причиной уширения дифракционных рефлексов является наноблочность образца с размером областей когерентного рассеяния ~ 30 нм. Такое состояние монокристалла в фазе высокого давления является весьма необычным и характеризуется наличием межблочных границ, которые изменяют энергетическое состояние кристалла и предположительно (по аналогии с нанокристаллитами) могут оказывать влияние на последовательность фазовых превращений.

Для наблюдения последовательности фаз при обратном переходе из метастабильной фазы высокого давления после снятия давления в равновесную фазу были проведены изохронные отжики образца при повышенных температурах, а также исследованы структурные изменения непосредственно *in situ* в высокотемпературной рентгеновской камере при ступенчатом повышении температуры.

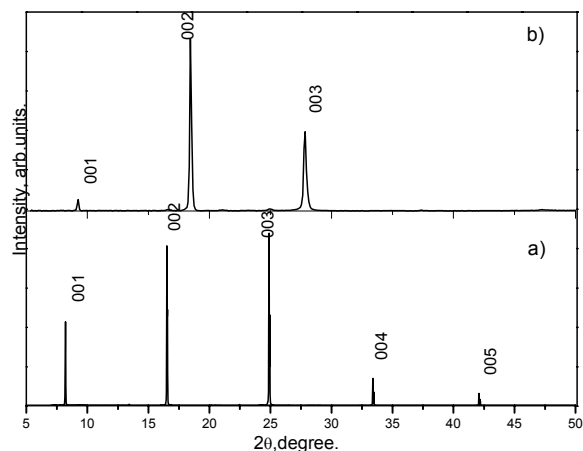


Рис.8 Дифракционные спектры монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ с поверхности $\parallel (001)$. Исходный (a) и выдержанный под давлением 9.0 ГПа 7 суток (b).

На рис. 9 показаны дифракционные спектры непосредственно в процессе последовательных отжигов (*in situ*) образца. Видно, что при приближении к температуре 450°C на спектре обозначилось появление первых признаков отражения от β -фазы при сохранении порядков отражения от фазы высокого давления. Повышение температуры образца до 550°C привело к тому, что интенсивность кристаллических рефлексов снизилась фактически до уровня фонового значения. Дальнейшее повышение температуры привело к переходу образца в монокристаллическое состояние β -фазы, что подтверждается дифракционными спектрами, на которых регистрируются только порядки отражений (рис.9с). Интересной особенностью приведенных спектров на рис.9 является фактически полная перекачка интенсивности дифракционных отражений фазы высокого давления в фоновую часть вблизи температуры перехода в β -фазу. Такое состояние можно характеризовать как состояние с полной потерей дальнего порядка. Однако отсутствие при этом четко выделенных галообразных максимумов дает основание считать переходное состояние

между фазой высокого давления и исходной β -фазой состоящим из областей с промежуточным локальным порядком, а не с ближним порядком, характерным для аморфного состояния. Восстановление из такого состояния монокристаллической β -фазы указывает на то, что области с промежуточным локальным порядком ориентационно скоррелированы в объеме образца.

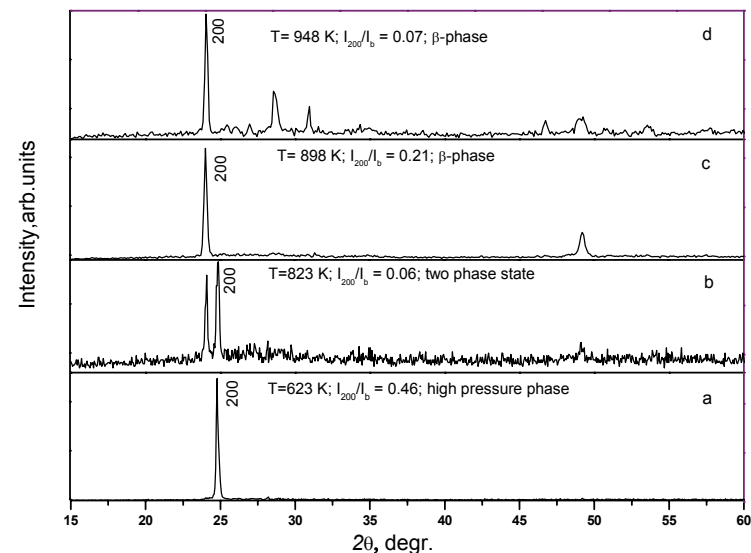


Рис.9 Дифракционные спектры структурных изменений в монокристалле $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в процессе изотермических *in situ* отжигов в высокотемпературной камере НТК-2000.

Дальнейший нагрев образца до 675°C привел сначала к переходу в α -фазу и затем снова в β -фазу. Таким образом, последовательность фаз в монокристаллическом образце при обратном переходе из фазы высокого давления (ФВД) полностью совпадает с последовательностью, полученной на исходно поликристаллическом образце после твердофазной аморфизации, а именно ФВД $\rightarrow\beta\rightarrow\alpha\rightarrow\beta$.

Полученная последовательность для монокристалла может быть объяснена с позиции нанофрагментации образца при переходе в фазу высокого давления и обусловлена большим вкладом в свободную энергию кристалла межблочных границ.

В пятой главе приводятся результаты, связанные с наблюдением в нанокристаллических порошках Re_2O_3 , где $\text{Re}=\text{Eu}, \text{Lu}, \text{Y}$ и $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, одновременно двух “изоморфных” фаз, образующихся на первых этапах кристаллизации из прекурсорного состояния, а в соединениях LuVO_3 и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после длительного растирания нано и поликристаллических порошков. Продемонстрируем полученные результаты на примере иттрий-галлиевого граната. Известно, что $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ кристаллизуется в кубической решетке (Пр. гр. $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, $a=12.27 \text{ \AA}$). На рис.12 показаны дифракционные спектры последовательных отжигов прекурсора $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Спектр (а) соответствует отжигу прекурсора при 900°C в течение 6 часов, спектр (б) – последующему отжигу полученного состояния при 1250°C в течение 6 часов, спектр (с) – отжигу при температуре 1250°C в течение 25 часов. Положение дифракционных рефлексов на спектре (а) соответствует известной фазе граната (Пр. гр. $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, $a=12.27 \text{ \AA}$), при этом большая полуширина дифракционных рефлексов указывает на наноразмерность полученных кристаллитов (высокий уровень фона на дифрактограмме характеризует незавершенность процесса кристаллизации). Сравнение спектров (а) и (б) показывает, что с одной стороны, дальнейший отжиг приводит к сужению уже полученных дифракционных отражений, то есть к росту кристаллитов, а с другой – к появлению рядом с каждым рефлексом фазы граната дополнительных сателлитных отражений в области меньших углов дифракции. Из дифрактограммы видно, что дополнительные рефлексы заметно уширены по отношению к основным дифракционным максимумам и их появление указывает на образование новой фазы. Так как сателлитные отражения расположены вблизи каждого основного рефлекса и не появились новые отражения, можно сделать заключение, что структура новой фазы близка к структуре граната.

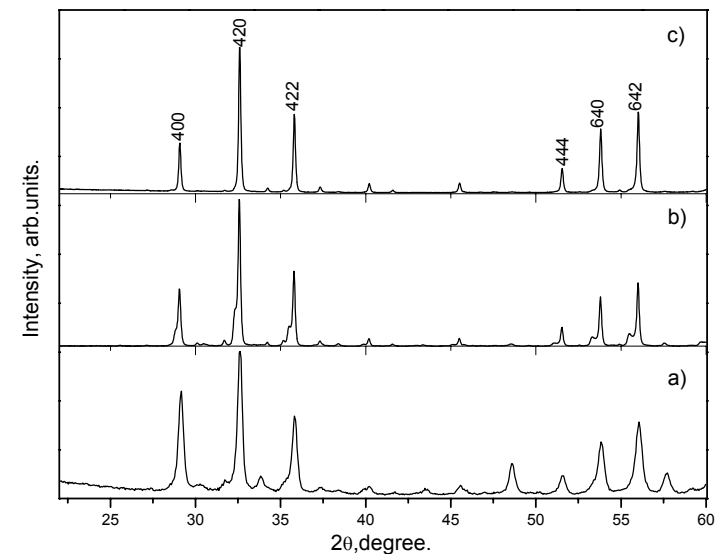


Рис.12 Дифракционные спектры, полученные при отжиге прекурсорного состояния $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$: (а) – отжиг 900°C в течение 6 часов; (б) – отжиг при 1250°C 6 часов; (с) – отжиг при 1250°C в течение 25 часов.

Анализ зависимости полуширин дифракционных рефлексов в зависимости от секанса угла дифракции ($\text{sec}\theta$) (дисперсность) и от тангенса этого угла ($\text{tg}\theta$) (микронапряжения) показал, что основной вклад в уширение и сателлитов и основных рефлексов дает размер рассеивающих центров. Оценка размера кристаллитов дала величину $\sim 60 \text{ нм}$ для основных рефлексов и $\sim 25 \text{ нм}$ для дополнительных отражений. На основании данного анализа дифракционных спектров можно сделать заключение, что образец состоит из двух фракций, отличающихся как параметрами решетки, так и размером составляющих их кристаллитов.

На рис. 13 на фоне экспериментального дифракционного спектра показаны расчетные спектры двух сосуществующих «изоморфных» фаз, которые были рассчитаны с помощью программы

PowderCell. Оценка параметра решетки дополнительной фазы дала значение $a = 12.37\text{\AA}$, что на 0.8% больше параметра a основной решетки, откуда объем дополнительной фазы на 2.4% больше объема основной фазы. С дальнейшим отжигом “изоморфная” фаза, образованная спутными отражениями, исчезала.

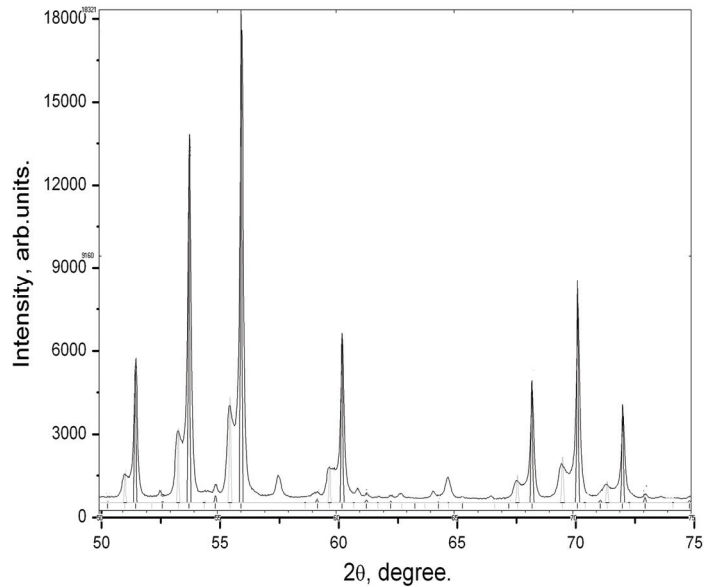


Рис.13 Расчетное положение изоморфных фаз $Y_3Ga_5O_{12}$ (черный и серый спектры) на фоне экспериментального дифракционного спектра двухфазного состояния образца, см. рис.12 (б).

Анализ возможных причин появления дополнительной фазы привел к двум основным предположениям: нарушение стехиометрии по какому-либо из элементов и особое структурное состояние нанокристаллитов образующейся фазы. Анализ на элементный состав образца, находившегося сначала в двухфазном, а затем и однофазном состояниях, показал неизменность состава и его соответствие стехиометрии граната. Учитывая значительную объемную долю

второй фазы и сохранение стехиометричности образца при последующих отжигах, можно сделать заключение, что наиболее вероятной причиной наблюдаемого двухфазного состояния является особая структура нанокристаллитов граната, для объяснения которой мы предложили следующую модель.

Как известно, атомы в приповерхностных слоях нанокристаллитов находятся в состоянии с повышенной энергией по отношению к энергии атомов в объеме. С точки зрения химического потенциала приповерхностные слои как бы находятся при более высокой эффективной температуре и, следовательно, имеют больший параметр решетки. Возникает вопрос о релаксации упругих напряжений между поверхностью и центром нанокристаллита. Возможны два случая. Первый - это непрерывное изменение параметров решетки от центра к поверхности. Второй случай более сложный, но интуитивно более предпочтительный, - это создание приповерхностной «корочки» с другим параметром решетки, сопрягающейся с объемной частью через систему дислокаций несоответствия.

Предлагаемая модель согласуется с недавними исследованиями X.Feng с соавторами [1] тонкой структуры наночастиц оксида церия с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Авторами были получены электронномикроскопические изображения нанокристаллитов CeO_2 , покрытых оболочкой TiO_2 . Анализ изображения показал, что в нанокристаллите оксида церия сосуществуют две когерентно ориентированные фазы, поверхностная и объемная, и что эти фазы имеют различные периоды решеток. При этом различие в межплоскостных расстояниях достигает ~ 5 % (в нашем случае не больше 1 %). Более детальный анализ полученных ими изображений показывает, что обе фазы сопрягаются через дислокации несоответствия. Хорошо известно, что дислокации несоответствия образуются в тонких эпитаксиальных пленках для компенсации напряжений, возникающих вследствие разницы периодов решеток подложки и пленки. Можно предположить, что образование поверхностной и объемной фаз и их сопряжение через дислокации несоответствия энергетически более выгодно, чем плавная релаксация упругих напряжений от поверхности с повышенной эффективной температурой (и большим периодом решетки) к центру кристаллита с меньшим периодом решетки.

В шестой главе рассматриваются результаты, связанные с влиянием легирования на кинетику формирования кристаллических фаз сложных оксидов РЗЭ. Показано, что в случае иттрий-алюминиевого перовскита введение в исходный раствор $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + NH_4NO_3$ малой добавки 1 ат.% La_2O_3 стимулирует процесс образования фазы перовскита при $T=800^\circ C$, которую получить в чистом $YAlO_3$ при этой температуре не удавалось. Наблюдаемый эффект каталитического воздействия был объяснен следующим образом. Ионы лантана, попадая в раствор-расплав со стехиометрией $YAlO_3$, находятся в стехиометрическом для $LaAlO_3$ окружении из ионов алюминия и кислорода. Такое окружение способствует образованию зародышей лантан - алюминиевого перовскита $LaAlO_3$, который при использовании метода термолиза растворителя образуется уже при температуре $800^\circ C$. Так как структуры $LaAlO_3$ и $YAlO_3$ родственны, то рост перовскитной фазы $YAlO_3$ происходит на уже имеющихся центрах зарождения фазы перовскита и формирование кристаллической структуры $YAlO_3$ происходит при меньших энергетических затратах. Т.е. введение примеси оксида лантана в исходный раствор иттрий-алюминиевого перовскита оказывает каталитическое воздействие на формирование фазы $YAlO_3$.

В то же время введение такого же содержания оксида лантана в раствор со стехиометрией $Y_3Al_5O_{12}$ оказало противоположный эффект, заключающийся в значительном снижении скорости формирования фазы граната, т.е. вместо обычных 4-6 часов при температуре $800^\circ C$, гранат образовывался только после 80^{th} часовой выдержки. Анализ эффекта замедления скорости образования иттрий - алюминиевого граната привел к следующему предположению. Как отмечалось, структура перовскита $LaAlO_3$, в которую входит лантан, легко образуется при температуре $\sim 800^\circ C$. Попадая в исходный раствор граната $Y_3Al_5O_{12}$, на первых этапах кристаллизации ион лантана стремится создать вокруг себя ионное окружение, близкое к фазе перовскита $LaAlO_3$. В свою очередь система в целом стремится к образованию фазы граната. Из полученных нами ранее экспериментальных данных известно, что фаза перовскита $LaAlO_3$ и фаза граната $Y_3Al_5O_{12}$ образуются примерно в одном и том же интервале

температур $\sim 800^\circ C$. Однако, как известно из литературы, энтальпия образования H фазы перовскита $LaAlO_3$ из исходных оксидов La_2O_3 и Al_2O_3 по абсолютной величине (~ -60 кДж/моль) ниже энтальпии образования фазы граната $Y_3Al_5O_{12}$ из Y_2O_3 и Al_2O_3 (~ -90 кДж/моль) при температуре $\sim 975^\circ C$. Следовательно, формирование зародышей перовскитной структуры происходит значительно легче, и в системе $Y_3Al_5O_{12}+La$ образуются области с атомным порядком, свойственным фазе лантан - алюминиевого перовскита. Т.о. в системе протекают два конкурирующих процесса: с одной стороны ионы лантана способствуют формированию структуры перовскита, а с другой - сама система стремится к образованию структуры граната. Образование зародышей перовскита лантана приводит к изменению исходного стехиометрического состава (свойственного структуре граната) в ближайшем окружении, что и приводит к замедлению фазообразования граната, поскольку для восстановления нужного стехиометрического распределения необходимо протекание диффузионных процессов, являющихся по своей природе весьма медленными.

Т.о. введение легирующих элементов в исходный раствор сложного оксида РЗЭ может приводить как к каталитическим свойствам (если легирующий элемент образует синтезируемую структуру при более низких температурах), так и к замедлению фазообразования (если синтезируемая структура имеет локальный порядок, отличный от локального порядка, образуемого с помощью леганта).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Установлено, что структурное состояние прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолиза растворителя из раствора или раствора-расплава исходных оксидов или нитратов, в основе своей является аморфным состоянием.
2. Показано, что в сложных оксидах $LuVO_3$ и $Eu_2(MoO_4)_3$, полученных в нанокристаллическом состоянии вне зависимости от метода получения исходного аморфного состояния, вместо известных последовательностей фаз для объемных кристаллов реализуются циклические последовательности фаз, особенностью которых является образование на первых этапах кристаллизации высокотемператур-

ных фаз, а именно фатерита в случае бората лютеция и β -фазы для молибдата европия, которые в процессе разрастания кристаллитов при дальнейшем нагреве переходят в равновесные последовательно-сти фаз.

3. Установлено, что последовательность образования фаз сложных оксидов РЗЭ зависит не только от размера нанокристаллитов синтезированных соединений, но и от способа получения нанокристаллического состояния. В частности, в нанопорошке бората иттрия YVO_3 , полученного быстрым отжигом прекурсора, обнаружена фаза кальцита, неизвестная для крупнокристаллических образцов.

5. На примере молибдата европия впервые показано, что структурное состояние, образующееся при высоких давлениях, существенно зависит от размера исходных кристаллитов. В частности показано, что в отличие от поликристаллических образцов, монокристаллы $Eu_2(MoO_4)_3$ при высоких давлениях не аморфизируются, а сохраняют свою монокристалличность, переходя при этом в фазу высокого давления. Установлено однако, что полученные в фазе высокого давления монокристаллы молибдата европия нанофрагментированы. Это приводит к тому, что как и в случае **отжига** аморфного состояния, полученного под высоким давлением из порошков $Eu_2(MoO_4)_3$, такие монокристаллы при последующем нагреве переходят сначала в высокотемпературную β -фазу, а затем в равновесную α -фазу, которая при дальнейшем нагреве трансформируется снова в β -фазу.

6. На примере Eu_2O_3 , Lu_2O_3 , Y_2O_3 и $Y_3Ga_5O_{12}$ впервые обнаружено, что первые этапы образования этих соединений в нанокристаллическом состоянии характеризуются одновременным образованием двух «изоморфных» фаз, которые при дальнейшем разрастании нанозерен трансформируются в одну фазу с параметрами структуры, известными для объемных кристаллов. Аналогичные «изоморфные фазы» были получены длительным растиранием обычных микрокристаллических порошков.

7. Установлено, что введение микроскопических добавок элементов РЗЭ в раствор-расплав синтезируемого сложного оксида может или ускорить фазообразование (каталитическое воздействие), или замед-

лить. Так, малые добавки La_2O_3 в раствор оксидов со стехиометрией $YAlO_3$ инициируют образование перовскитной структуры, а введение данной примеси в раствор оксидов со стехиометрией $Y_3Al_5O_{12}$ замедляют образование структуры граната на порядки.

Литература:

[1] Xiangdong Feng, Dean C. Sayle, Zhong Lin Wang et al. Converting Ceria Polyhedral nanoparticles into Single-Crystal nanospheres // Science. – 2006.-V.312.-9.-P.1504-1508.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, В.В. Сеницын, Б.С.Редькин, Е.Г. Понятовский. Особенности фазовых переходов в монокристаллах $Eu_2(MoO_4)_3$ при термобарических воздействиях // Письма в ЖЭТФ, 2005, Т.82.-7.- С.462-463.
2. А.П. Киселев, С.З. Шмурак, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Б.С.Редькин, В.В.Сеницын, Е.Г.Понятовский. Эволюция спектральных характеристик при отжиге аморфного молибдата европия $Eu_2(MoO_4)_3$ // ФТТ, 2006.- Т.48.-8.-С.1458.
3. I.M.Shmyt'ko, G.K.Strukova, E.A.Kudrenko. Structure infection and anomalous phase sequence in complex oxides prepared from nanoscopic components // Crystallography reports, 2006.-V.51.-1.-P.-S163-S169.
4. И.М.Шмытько, Е.А.Кудренко, В.В.Сеницын, Б.С.Редькин, Е.Г.Понятовский, Структурные аспекты твердофазной аморфизации в монокристаллах $Eu_2(MoO_4)_3$ // ФТТ, 2007.-Т.49.-5.-С.891.
5. N.V.Klassen, I.M.Shmyt'ko, S.Z.Shmurak, G.K.Strukova, V.V.Kedrov, N.P.Kobelev, E.A.Kudrenko, A.P.Kiseliov, N.F.Prokopiuk, Improvement of scintillation parameters in complex oxides by formation of nanocrystalline structures // Proceedings of the Eight International

Conference on Inorganic Scintillators and their Use in scientific and Industrial Applications, p.228, Alushta, Crimea, Ukraine, September 19-23, 2005.

6. S.Z.Shmurak, G.K.Strukova, I.M.Shmyt'ko, E.A.Kudrenko, N.V.Klassen, A.P.Kiselev Particularities of light emission and structural characteristics of lutetium – gadolinium borates // Proceedings of the Eight International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in scientific and Industrial Applications p.125, Alushta, Crimea, Ukraine, September 19-23, 2005.

7. S.Z.Shmurak, I.M.Shmyt'ko, V.V.Sinitsyn, B.S.Red'kin, A.P.Kiselev, N.V.Klassen, E.A.Kudrenko, Correlation of light emission properties of rare earth molybdates with modification of their structure // Proceedings of the Eight International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in scientific and Industrial Applications p.121, Alushta, Crimea, Ukraine, September 19-23, 2005.