

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

На правах рукописи

КУДРЕНКО Елена Александровна

**СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В СЛОЖНЫХ
ОКСИДАХ РЗЭ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ АМОРФНОГО И
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЙ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук
Шмытько И.М.

ЧЕРНОГОЛОВКА 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава I. Литературный обзор.	12
1.1 Особенности структуры и методы получения нанокристаллических материалов.	12
1.2 Твердофазная аморфизация, как метод получения наносистем.	16
1.3 Термодинамика, фазовые равновесия и кинетические явления в нанокристаллических материалах.	21
1.3.1 Зависимость температуры плавления от размера частиц.	22
1.3.2 Фазовые равновесия.	25
1.3.3 Параметр решетки.	26
1.4 Сложные оксиды редкоземельных элементов – структура и свойства:	29
1.4.1 структура перовскитов редкоземельных элементов;	29
1.4.2 структура гранатов редкоземельных элементов.	32
1.4.3 структура боратов редкоземельных элементов;	33
1.4.4 структура молибдатов редкоземельных элементов;	35
Выводы литературного обзора и постановка задачи.	37
Глава II. Аппаратура и методы эксперимента.	39
2.1 Методы получения нанопорошков сложных редкоземельных оксидов.	39
2.2 Методы рентгеновской дифрактометрии.	42
2.3 Методика рентгендифрактометрических измерений для изучения широких областей обратного пространства.	44
2.4 Высокотемпературная камера для рентгеновских исследований.	47
2.5 Методы электронной микроскопии.	48
2.6 Метод барической обработки.	50
Глава III. Аномальная последовательность фаз в боратах РЗЭ.	52

	41
3.1 Структурное состояние прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолиза растворителя.	52
3.2 Циклическая последовательность фаз в LuVO_3 , полученного методом термолиза растворителя.	64
3.3 Новые структурные состояния и циклическая последовательность фаз в кристаллах YVO_3 , полученных методом термолиза растворителя.	74

Глава IV. Аномальная последовательность фаз в молибдате европия

$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.	80
4.1 Циклическая последовательность фаз в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученного методом термолиза растворителя.	80
4.2 Циклическая последовательность фаз в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученного методом твердофазной аморфизации.	83
4.3 Нанотрагментированное состояние монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в фазе высокого давления.	87
4.4 Структурные аспекты твердофазной аморфизации в монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.	91
4.5 Дифракционная модель для кристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в переходном состоянии между β -фазой и ФВД.	102
4.6 Структурные аспекты твердофазной аморфизации в поликристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.	111

Глава V. “Изоморфные” фазы сложных оксидов редкоземельных элементов.

5.1 “Изоморфные фазы” в нанопорошках простых оксидов РЗЭ.	116
5.2 “Изоморфные фазы” в кристаллах $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, полученных в процессе температурных отжигов прекурсора.	119
5.3 “Изоморфные фазовые состояния” в борате лютеция LuVO_3 , полученные при механическом размоле порошка.	128

5.4 “Изоморфные фазы” в молибдате европия $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученные при механическом размоле монокристалла.	129
--	-----

Глава VI. Влияние допирующих элементов на кинетику образования сложных оксидов.	132
--	-----

6.1. Каталитические свойства допанта La_2O_3 при синтезе перовскита YAlO_3 .	132
---	-----

6.2. Подавление кинетики образования фазы граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при легировании исходного раствора-расплава атомами оксида лантана La_2O_3 .	134
---	-----

Выводы по диссертации.	138
-------------------------------	-----

Литература.	140
--------------------	-----

Введение.

Актуальность.

В последнее время уделяется особое внимание 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 некомпенсированности 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 световых выходов, 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, отсутствие систематического изучения взаимосвязи реальной структуры с размером нанокристаллитов для каких-либо структурных классов или структурных типов сложных химических соединений, а также учитывая известную чувствительность многих физических свойств от размера используемых наночастиц, исследование структурных состояний и структурных перестроек в сложных оксидах редкоземельных элементов, полученных в нанокристаллическом состоянии, является и актуальной и своевременной.

Цель работы.

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

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.

Основные положения и результаты выносимые на защиту.

1. Результаты рентгеновских и электронномикроскопических 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 отжигов прекурсоров, при которой вместо известных при твердофазном синтезе температурных последовательностей low-vaterite→calcite↔high-vaterite для бората лютеция и $\alpha\leftrightarrow\beta$ для молибдата европия, наблюдаются последовательности high-vaterite→calcite↔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 $Eu_2(MoO_4)_3$, полученных в процессе последовательных отжигов 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 отжигов, и ее связь с нанофрагментацией 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 YBO_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 прекурсора 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.

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.

Научная и практическая ценность.

Полученные в работе результаты о цикличности структурных состояний в нанокристаллических порошках сложных оксидов РЗЭ, а также одновременное образование двух «изоморфных» фаз на первых этапах кристаллизации из аморфного состояния, полученные в диссертации, расширяют 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 сложных оксидов могут быть использованы для разработки технологии получения нанопорошков с заданным размером кристаллитов, находящихся в узком интервале дисперсии размеров, в промышленных масштабах.

Апробация работы:

1. 10th 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 материалам диссертации опубликовано 7 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, перечня основных результатов и выводов. Диссертация изложена на 151 странице, содержит список литературы из 104 наименований и 57 рисунков.

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.

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертации, в котором кратко описываются особенности структуры и методы получения нанокристаллических материалов в целом, приводятся особенности термодинамических характеристик, фазовых равновесий и кинетических явлений в аморфных и нанокристаллических системах.

Во второй главе изложены вопросы методики и техники проведения эксперимента.

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.

В четвертой главе представлены результаты исследования структурных превращений в моно- и поликристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при отжиге “аморфоподобного” состояния, полученного методом твердофазной аморфизации и методом термолиза растворителя.

В пятой главе изложены результаты, связанные с наблюдением в нанокристаллических порошках Re_2O_3 , где $\text{Re}=\text{Eu}$, Lu , 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 LuBO_3 и

$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после длительного растирания нано и поликристаллических порошков.

В шестой главе рассматриваются результаты, связанные с влиянием легирования на кинетику формирования кристаллических фаз сложных оксидов РЗЭ.

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

Автор выражает искреннюю благодарность за предложенную тему диссертационной работы, чуткую поддержку в течение всего процесса выполнения работы и огромную помощь в оформлении диссертации научному руководителю Шмытько Ивану Михайловичу, всем сотрудникам лаборатории структурных исследований ИФТТ РАН за полезные советы, внимание и помощь в любых вопросах, Струковой Г.К. за помощь в синтезе исследуемых соединений и плодотворное сотрудничество, Классену Н.В. за постоянный интерес к работе и помощь в обсуждении результатов.

Глава I. Литературный обзор.

1.1 Особенности структуры и методы получения нанокристаллических материалов.

Нанокристаллическими материалами принято называть такие материалы, у которых размер отдельных кристаллитов или фаз, составляющих их структурную основу, не превышает 100 нм хотя бы в одном измерении. Этот предел достаточно условен и продиктован тем, что частицы с таким размерным диапазоном обнаруживают так называемые размерные эффекты, если параметры их структурных элементов хотя бы по одному направлению соизмеримы с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размером магнитного домена, длиной диффузии атомов и т.д.) [1]. Поэтому возникает ряд физических свойств, которые очень сильно зависят от размера нанокристаллов (например, геометрия и электронная структура, магнитные характеристики, термодинамические свойства и т.д.). Эти эффекты связывают с большой долей поверхностной энергии по отношению к объемной, т.к. в наночастицах значительное число атомов находится на поверхности [2].

Практически все методы синтеза наночастиц приводят к их получению в неравновесном метастабильном состоянии. С одной стороны это обстоятельство осложняет их изучение и использование в нанотехнологиях для создания новых стабильных устройств, с другой - именно неравновесность системы и позволяет получить ряд необычных физических свойств.

Обычно наноструктурные материалы классифицируют по типам, представленным на рис.1.1 [2]:

Форма	Однофаз- ный	Состав и распределение		
		Многофазный		
		Статистическое		Матричное
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

Рис.1.1 Классификация наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих [2].

Предлагается четыре разновидности наноматериалов по химическому составу и распределению (однофазные, статистические многофазные композиции с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные композиции) и три категории форм структуры (слоистая, столбчатая и содержащая равноосные включения). На самом деле разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, полимерных матриц и др.

Методы синтеза наночастиц.

Диапазон используемых методов получения наноразмерных материалов весьма широк. Можно выделить два основных подхода. Первый из них

объединяет способы, позволяющие получать отдельные наночастицы. Сюда можно отнести испарение металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара при сверхнизких температурах. При этом самостоятельной задачей является собирание полученного конденсацией нанокристаллического порошка, так как его частички настолько малы, что находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в газе, не осаждаясь под действием силы тяжести. Для сбора получаемых порошков используют специальные фильтры и центробежное осаждение [3,4].

Одним из самых распространенных методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является плазмохимический синтез [5-11]. Основными условиями получения высокодисперсных порошков этим методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы; благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении.

К самым первым методам получения наночастиц относят метод осаждения из коллоидных растворов. Обычный способ получения наночастиц из коллоидных растворов заключается в химической реакции между компонентами раствора и прерывании реакции в нужный момент времени [12-16], после чего дисперсионная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое.

Распространенным методом получения высокодисперсных металлических порошков является восстановление соединений металлов (гидрооксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов) в токе водорода при

температуре $< 500\text{K}$. Достоинствами этого метода являются низкое содержание примесей и узкое распределение частиц по размерам.

Для получения нанокристаллических порошков сложного химического состава часто используют методы термического разложения. При термическом разложении используют обычно сложные элементо- и металлоорганические соединения, гидроксиды, нитраты, оксалаты и амиды, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы [17]. Одним из методов термического разложения является метод термолиза раствора – расплава, который использовался в настоящей работе с целью получения нанопорошков сложных оксидов РЗЭ. Подробное описание данного метода будет дано в следующей главе, посвященной методической части.

К методам получения наночастиц с помощью механического воздействия относится механосинтез. В результате механосинтеза происходит измельчение и пластическая деформация твердых смесей, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомном уровне, активизируется химическое взаимодействие твердых реагентов [18-25]. Механосинтез можно разделить на две основные категории: механический размол и механическое сплавление. Механический размол используется как для измельчения исходного материала, так и для его аморфизации. Механическое сплавление обеспечивает измельчение, перемешивание, массоперенос и химическое взаимодействие порошков нескольких чистых элементов, соединений или сплавов. С помощью механического сплавления можно получать вещества как в кристаллическом так и в аморфном состояниях.

Особый класс составляют методы, позволяющие на основе наночастиц получать компактные наноматериалы, которые представляют большой фундаментальный и прикладной интерес, т.к. они более удобны для изучения и применения. Наиболее распространенными методами приготовления компактированных наноматериалов являются традиционные методы

порошковой технологии, т.е. различные виды прессования и спекания нанопорошков [26]. Компактирование нанопорошков можно проводить холодным статическим прессованием с односторонним или двухсторонним приложением давления; формированием литьем из коллоидных гелей с последующим спеканием; магнитно-импульсным, ударным и взрывным прессованием; ультразвуковым прессованием [3,27]. Основной трудностью при использовании порошковой технологии является высокая пористость и рекристаллизация нанопорошков. Компактные наноструктуры можно получить кристаллизацией из аморфного состояния, но этот метод пригоден только для сплавов, которые можно закалить из расплава в аморфное состояние [3,28].

Сформировать наноструктуру можно также в нестехиометрических соединениях карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов с помощью атомного упорядочения. Однако этот метод применим только в том случае, если превращение порядок-беспорядок сопровождается большим объемным эффектом.

Наноструктурированные объемные материалы можно получить и при интенсивной пластической деформации металлов и сплавов, однако этот метод ограничен применимостью только к пластически деформируемым материалам.

Еще одним методом механического воздействия, который позволяет получать как объемные вещества, так и порошки в аморфном и нанокристаллическом состояниях является метод “твердофазной аморфизации”. Данный метод был использован в настоящей работе и требует более детального рассмотрения, которое представлено в следующем параграфе.

1.2 Явление твердофазной аморфизации.

В конце 70-х и начале 80-х годов различные исследователи нашли почти одновременно альтернативные методы аморфизации, которые не требовали перевода аморфизируемого материала в газообразное или жидкое состояние. К ним относится аморфизация металлических сплавов при насыщении водородом

[29-31], при размоле в шаровых мельницах сплавов или смеси элементов [32,33], в условиях аномальной диффузии при контакте двух кристаллических материалов [34] и при больших дозах облучения тяжелыми ионами [35].

Эта группа методик получила название «твердофазной аморфизации» (ТА) [36]. В отличие от традиционных методик ТА не нуждается в высокой скорости охлаждения или в особых условиях теплообмена и может быть использована для коммерческого производства большого количества аморфных материалов. Аморфные порошки сплавов могут быть скомпактированы по порошковой металлургической технологии. Если процедура компактирования выполняется выше температуры кристаллизации, полученный материал остается аморфным и его свойства совершенно отличаются от свойств сплавов того же состава в кристаллическом состоянии. Все эти особенности нетрадиционных методов произвели новый взрыв интереса к аморфным материалам, выбору новых методов аморфизации, включающих широкомасштабные изучения механизмов твердофазной аморфизации, оценку их химических свойств и перспективные области их применения.

Прежде всего рассмотрим самые ранние результаты. В 1965г. Макдональд и соавторы опубликовали статью о сохранении фазы высокого давления GaSbII при низких температурах и атмосферном давлении [37]. Они сжали тонкий диск GaSb между наковальнями Бриджмэна, повысив давление, при этом исходная полупроводниковая модификация GaSbI перешла в металлическую фазу GaSbII, после чего образец охлаждали вместе с камерой при температуре жидкого азота и снимали давление. Когда нагрели до комнатной температуры, GaSbII не вернулся в исходную фазу, а перешел в аморфную фазу. Эта аморфная фаза характеризовалась двумя широкими гало на дифрактограмме. Аналогичные гало наблюдались и когда давление было снято при комнатной температуре. Исходная кристаллическая фаза была получена нагреванием образцов за 1 ч при 200⁰С. Аморфная фаза GaSb, полученная вакуумным паровым осаждением также переходила в нормальную

кубическую фазу при $T=200^{\circ}\text{C}$. Авторы [38] предположили, что аморфная фаза, которую они получили, была высоко разориентированной фазой GaSbI. Ее структура может быть похожа на аморфную форму GaSb, полученную паровым осаждением на подложку при 20°C .

Брикснер [39] в 1972г. наблюдал переход в молибдате гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ в аморфное состояние, пытаясь преобразовать метастабильные β и β' -фазы низкой плотности в стабильную плотную α -модификацию при приложении давления. Все эксперименты по давлению были им проведены в тетраэдрическом прессе в платиновом контейнере. Давление повышали до 6.5 ГПа и держали в течение 2 ч при различных температурах. Затем образец быстро охлаждали. Термобарическая обработка при $T=25-400^{\circ}\text{C}$ сделала возможным получение аморфного состояния, называемого π -фазой. Цвет аморфных образцов зависел от температуры аморфизации под давлением. Тонкие слои продуктов реакции, полученных при $400-250^{\circ}\text{C}$, были прозрачны и оранжево – красного цвета, а после воздействия давлением при 25 и 100°C они были бесцветными. Плотность π -фазы была определена как 5.187 г/см^3 и является промежуточной между плотностями β и α -фаз. Автор сделал следующие выводы:

- 1) Под давлением метастабильные β и β' -фазы с низкой плотностью имеют тенденцию к преобразованию в более плотную α -фазу. При температурах выше 500°C эти переходы действительно происходят. Однако при низких температурах скорости этих реакций очень низкие и промежуточный беспорядок т.о. замораживается, приводя к аморфному состоянию.
- 2) Структурные переходы с большим объемным эффектом всегда сопровождаются промежуточным аморфным состоянием.

Значительным является то, что автор получил одинаковые аморфные фазы интенсивным размолотом $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ в шаровой мельнице и воздействием высокого давления.

В 1975 Белаш и Понятовский [40] наблюдали аморфизацию Zn-Sb сплавов после термобарической обработки. Они изучали фазовые переходы в системе Zn-Sb при высоком давлении и проверяли кристаллическую структуру сплавов после термобарической обработки. При давлении ≈ 8.0 ГПа полупроводниковые соединения Zn_4Sb_3 , Zn_3Sb_2 и ZnSb испытывают фазовый переход, сопровождающийся понижением электрического сопротивления на несколько порядков величины. Для того, чтобы получить и проанализировать новое метастабильное состояние при нормальном давлении, образцы были сжаты при 9.0 ГПа, нагреты до $300^{\circ}C$ и держались в течение 2 часов в этих условиях, разгружены при $20^{\circ}C$ и потом подвергались рентгеновскому анализу. Дифрактограммы Zn_3Sb_2 показали только следы пиков Zn, а в случае ZnSb не наблюдалось пиков вообще: образцы ZnSb перешли в аморфное состояние. Авторы заключили, что переходы Zn_4Sb_3 , Zn_3Sb_2 и ZnSb в твердом состоянии подобны соответствующему разложению этих соединений на составляющие их элементы и что эти процессы происходят выше температур рекристаллизации компонентов и приводят в результате к формированию очень тонкой микроструктуры (рентгеноаморфное состояние). Позже, в обзоре [41], было показано, что явления, похожие на твердофазную аморфизацию, наблюдались также в случае твердых растворов ZnSb-CdSb.

Во всех вышеописанных случаях исходная кристаллическая фаза переводится в аморфное состояние лишь путем изменения термодинамических параметров T и P , без введения дополнительной энергии деформированием, облучением или другими способами. Параметр P соответствует термодинамически связанному параметру V , и в изотермических условиях отклонение аморфизирующей фазы от состояния равновесия определяется величиной $\Delta G = \Delta V \Delta P$, где ΔG – изменение свободной энергии, ΔP – отклонение от точки равновесия, а ΔV – разность объемов двух фаз. Поэтому, естественно, что в системах, где наблюдается ТА при термобарическом воздействии, присутствуют, по крайней мере, две конкурирующие фазы со

значительной разницей удельных объемов. Чем больше различие в плотностях этих фаз, ΔV и отклонение от равновесия ΔP , тем больше величина ΔG и вероятность аморфизации. Различие в плотности фаз обусловлено изменением межатомных расстояний и/или координационных чисел. Именно среди соединений с фазовыми превращениями, сопровождающимися такого рода изменением физических свойств, следует искать объекты для наблюдения термобарической аморфизации [42].

При обнаружении ТА сразу возник и другой вопрос. Какова степень беспорядка в аморфной фазе, образующейся непосредственно из кристаллической фазы при ТА? Возможно, что продукты такого превращения представляют собой мелкокристаллические или сильно разупорядоченные фазы.

Например, в работе [43] показано, что процесс перехода замороженной металлической фазы высокого давления GaSbII в полупроводниковую фазу GaSbI при отогреве идет не через образование аморфного состояния, а через ряд структурных состояний, которые предположительно являются паракристаллическими [44]. В работе [45] проводились эксперименты по аморфизации, индуцированной воздействием высокого давления, на монокристаллах берлинитовой структуры $AlPO_4$. Авторы сообщают, что при нагружении образца до 18 ГПа монокристалл $AlPO_4$ переходил в “аморфоподобное” состояние, в то же время при разгрузке ниже 5 ГПа происходил обратный переход в монокристаллическое состояние с той же ориентацией, как у исходного кристалла. Откуда авторы сделали предположение, что полученное “аморфоподобное” состояние не является аморфным, а образуется вследствие небольших случайных смещений ионов из их первоначальных позиций, что приводит к потере дальнего порядка и легкому его восстановлению при снятии давления.

Т.о. во многих случаях вопрос о природе “аморфоподобного” состояния, индуцированного воздействием высокого давления, пока остается открытым.

Это обусловило интерес в настоящей работе к детальному исследованию аморфного состояния вызванного воздействием высокого давления.

1.3 Термодинамика, фазовые равновесия и кинетические явления в аморфных и нанокристаллических материалах.

Как уже отмечалось, развитая межфазовая поверхность наночастиц дает большой вклад в энергию системы. Отсюда возникает ряд термодинамических следствий, например зависимость температуры плавления и температуры полиморфных превращений наночастиц от их размера, появление новых фаз, которые не существуют в массивных кристаллах. Влияние поверхностной энергии сказывается на термодинамических условиях фазовых превращений [46]. С уменьшением размера частиц вклад поверхности в свободную энергию $F = Fv + Fs$ (Fv -объемный вклад) увеличивается. Если в массивных образцах при некоторой температуре устойчива фаза 1, т.е. $Fv^{(1)} < Fv^{(2)}$, то при уменьшении размера (с учетом Fs) может оказаться, что

$$Fv^{(2)} + Fs^{(2)} \leq Fv^{(1)} + Fs^{(1)} \quad (1.1)$$

и при достаточно малых размерах частицы устойчивой будет фаза 2 [3]. Поскольку поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объемной, то из условия (1.1) следует, что для уменьшения полной энергии системы может оказаться более выгодной такая деформация кристалла, при которой поверхностная энергия будет уменьшаться. Подобное уменьшение может быть реализовано изменением кристаллической структуры нанокристалла по сравнению с массивным образцом. Можно ожидать, что поверхностная энергия будет минимальна для плотноупакованных структур, т.к. для них минимально относительно число связей на атом, оборванных поверхностью.

1.3.1. Зависимость температуры плавления от размера частиц.

Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между температурой плавления и ее размером. Рассмотрим систему, представляющую собой твердую сферическую изотропную частицу, находящуюся в своем расплаве. Если ввести в качестве поверхности, разделяющей две фазы, поверхность натяжения Гиббса, то мы будем иметь три подсистемы: конденсированную фазу 1, окружающий ее расплав (фаза 2) и поверхность раздела фаз 3. В условиях равновесия суммарное изменение энергии этих подсистем равно нулю. Легко показать, что для выполнения этого равенства необходимо и достаточно, чтобы температура и химические потенциалы были одинаковы во всех подсистемах, т.е. $T_1=T_2=T_3$ и $\mu_1=\mu_2=\mu_3$, а давление в фазе 1 превышало давление в фазе 2 на величину $2\sigma/r$ (давление Лапласа¹), обусловленную кривизной поверхности раздела фаз:

$$(p_1-p_2) = 2\sigma/r \quad (1.2)$$

Учитывая равенство химических потенциалов фаз 1 и 2 и соотношение (2), можно получить известную формулу Томсона, описывающую зависимость температуры плавления частицы $T_m(r)$ от ее размера (радиуса r)

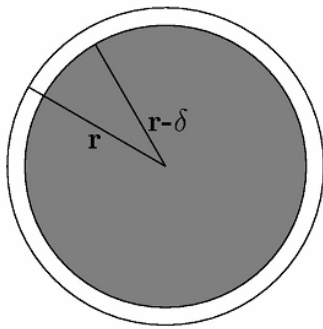
$$[T_m(r) - T_m] / T_m = - (v_l/L)(2\sigma/r), \quad (1.3)$$

где T_m и L , - температура и теплота плавления массивного твердого тела, v_l - объем 1 г вещества, т.е. величина, обратная плотности. Формула Томсона (1.3) предсказывает универсальное понижение температуры плавления частиц, обратно пропорциональное их радиусу. Применительно к системе «частица-расплав» формула противоречит исходному допущению о равновесии твердой частицы с окружающей средой, так как согласно этой формуле при нагревании системы малая частица должна расплавляться раньше, чем появится расплав массивного твердого тела. Иначе говоря, любая частица конечного размера должна иметь более низкую температуру плавления, чем массивное тело; ясно, что в этом случае реально наблюдаемое равновесие кристалла с жидкостью

¹ для размера частиц 1-10 нм, давление Лапласа примерно составляет 10^3 - 10^5 атм

становится невозможным. Несостоятельность формулы Томсона обусловлена сделанным при ее выводе предположением о постоянстве объема системы «твердое тело- расплав» и независимости друг от друга изменений объема поверхностной и массивной фаз [3].

Позднее точку плавления малых кристаллов было предложено определять как температуру, при которой твердая и жидкая сферические частицы одинаковой массы находятся в равновесии со своим паром [47]. Фактически T_m – это равновесная температура, при которой в смеси твердых и жидких частиц с равными массами не происходит перенос вещества через пар твердого тела к жидкости и обратно. При развитии этой идеи были [48-49] получены следующие выражения для равновесной температуры плавления $T_m(r)$ для твердых частиц и для частиц, покрытых слоем расплава толщиной δ :



$$T_m(r) = T_m \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_s L r} [\sigma_s - \sigma_l (\rho_s / \rho_l)]^{2/3} \right\} \quad (1.4)$$

$$T_m(r) = T_m \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_s L} \left[\frac{\sigma_{sl}}{r - \delta} + \frac{\sigma_l}{r} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right] \right\} \quad (1.5)$$

где σ_s , σ_l , σ_{sl} – поверхностные натяжения твердой и жидкой частиц, а также на границе твердой и жидкой фаз; ρ_s , ρ_l плотности твердой и жидкой частиц.

Для условий термодинамического равновесия температура плавления определяется как температура, при которой полные свободные энергии твердой и жидкой фаз равны между собой. В работе [50] в выражении полной свободной энергии была учтена поверхностная энергия, и для температуры плавления сферической частицы была предложена формула

$$T_m(r) = T_m \left\{ 1 - \frac{3}{\rho_s L r} [\sigma_s - \sigma_l (\rho_s / \rho_l)^{2/3}] \right\}, \quad (1.6)$$

дающая наименьшее возможное значение температуры плавления $T_m(r)$. В литературе известны и другие формулы, описывающие понижение температуры плавления малых частиц при уменьшении размера.

Выражения 1.4-1.6, полученные разными авторами для описания размерного эффекта температуры плавления нанокристаллических частиц, можно представить в форме:

$$T_m(r) = T_m(1 - \alpha/r), \quad (1.7)$$

где α – постоянная, зависящая от плотности, теплоты плавления материала и его поверхностной энергии. Легко видеть, что зависимость (1.7) подобна формуле Томсона (1.3).

Результаты электронографического определения зависимости $T_m(r)$ для частиц золота с радиусом более 1 нм [3] (рис.1.2) хорошо описываются как формулой (1.4) так и формулой (1.5).

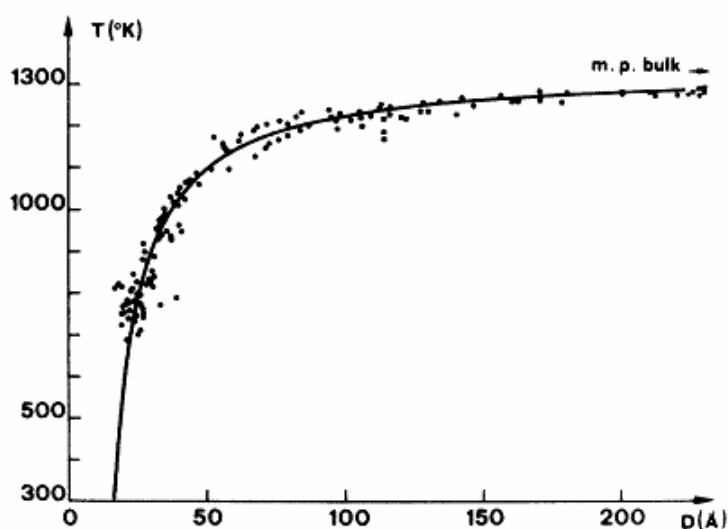


Рис.1.2. Зависимость температуры плавления T_m от размера D наночастиц золота Au[3]: сплошная линия – расчет по формуле (5); пунктир – температура плавления макроскопического образца Au.

Из оценок следует [51], что температура плавления наночастицы стремится к нулю, когда ее радиус становится меньше 0.5-0.6 нм. Большинство авторов

полагает, что из-за пространственной неоднородности плавление наночастиц начинается с поверхности. В этом случае наилучшее описание экспериментальной зависимости $T_m(r)$ должно давать уравнение (1.5), учитывающее наличие жидкой оболочки. Согласно результатам [52], жидкая оболочка образуется на частицах, содержащих не менее 350 атомов.

1.3.2 Фазовые равновесия.

Как уже упоминалось выше, увеличение вклада поверхностной энергии в общую энергию системы может приводить к изменению кристаллической решетки, вызывать ее деформацию и т.д. Деформацией структуры наночастиц можно объяснить существование при комнатной температуре нестабильных фаз Fe(C) (аустенита) и γ – Fe, тогда как для массивных тел они существуют выше 800⁰C и 1000⁰C соответственно. Известны также стабильные кластеры CdS со структурой каменной соли, в то время как подобная структура для массивного материала стабилизируется только лишь при высоком давлении [53].

Рассмотрим более подробно изменение температуры фазового перехода в наночастицах на примере фазового перехода первого рода в сегнетоэлектриках BaTiO₃ и PbTiO₃ [54]. Этот переход характеризуется критической температурой T_c (подобно точке Кюри ферромагнетиков), выше которой вещество переходит в параэлектрическое состояние. Спонтанная поляризация в этих сегнетоэлектриках происходит в результате фазовых переходов первого рода за счет тетрагонального искажения кристаллической решетки (за счет изменения соотношения параметров c/a) При температуре выше T_c тетрагональная решетка переходит в кубическую, при этом $c/a \rightarrow 1$.

Для нанокристаллов PbTiO₃ (20 – 100 нм) методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучено влияние размера наночастиц на температуру и характер фазового перехода. Данные ДСК свидетельствуют о том, что с уменьшением размера наночастиц

температура фазового перехода понижается, а сам переход размывается. Понижение температуры составило $\sim 20^{\circ}$ [54].

Другим достаточно известным примером изменения температуры фазового превращения является ZrO_2 . Известно, что ZrO_2 имеет низкотемпературную моноклинную фазу, которая устойчива до $1130^{\circ}C$, от $1130^{\circ}C$ до $2300^{\circ}C$ диоксид циркония существует в тетрагональной фазе, а выше $2300^{\circ}C$ вплоть до точки плавления ($2710^{\circ}C$) он является кубическим. В работах [55-56] было показано, что для частиц с размером ~ 2 нм (при комнатной температуре) устойчивой является кубическая фаза, которая является наиболее плотной. В наших экспериментах по размолу в шаровой мельнице монокристаллических шариков ZrO_2 , находившихся в моноклинной модификации, мы также наблюдали переход в высокотемпературную кубическую фазу для частиц со средним размером ~ 5 нм.

1.3.3 Параметр решетки.

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки [3]. Основной вопрос состоит в том, уменьшаются или увеличиваются параметры решетки при уменьшении размера частиц и при каком размере наночастиц это изменение становится заметным [3]. Имеющиеся по этому вопросу экспериментальные данные достаточно противоречивы.

В [57] методом электронной дифракции было обнаружено небольшое (примерно 0,3 %) уменьшение параметра решетки наночастиц Au диаметром 2,5-14 нм. Сжатие параметра решетки примерно на 0,1% было установлено [58] при уменьшении наночастиц Au и Ag от 40 до 10 нм (рис.1.3).

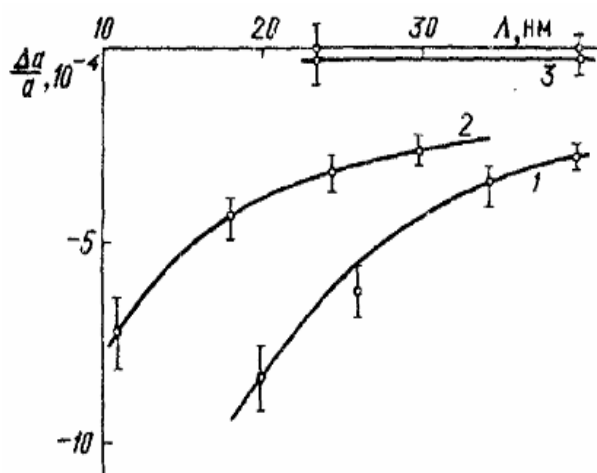


Рис. 1.3 Зависимость параметра решетки Au(1), Ag(2) и Cu(3) от размера частицы [59].

Влияние размера наночастиц на параметр решетки отмечено не только для металлов, но и для соединений. Уменьшение периодов решетки ультрадисперсных нитридов титана, циркония и ниобия в зависимости от размера частиц описано в [60-63].

В некоторых случаях наблюдается не сжатие, а увеличение параметра решетки наночастиц. Увеличение периода решетки оксида CeO_2 при уменьшении размера частиц от 25 до 5 нм (рис.1.4) обнаружено в [64];

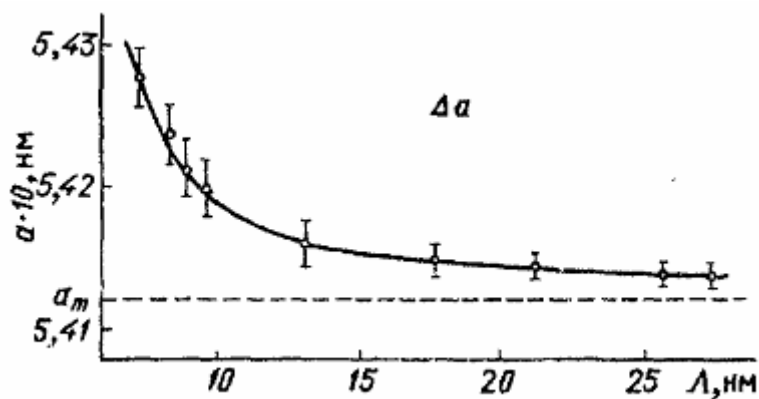


Рис.1.4 Зависимость периода решетки a от размера частиц CeO_2

Т.о. экспериментальные данные по размерному эффекту параметра решетки наночастиц неоднозначны. В первую очередь это может быть связано с адсорбцией примесей или (в случае соединений, имеющих области гомогенности) с различным химическим составом частиц; другая возможная причина неоднозначности результатов – структурные превращения,

вызываемые уменьшением размера частиц; еще одной причиной могут быть систематические ошибки методик измерения параметра [3].

Многие авторы предполагают, что сокращение параметров решетки наночастиц является следствием избыточного давления Лапласа $\Delta p = 2\sigma/r$, создаваемого поверхностным натяжением σ . Согласно теории упругости относительное изменение объема $\Delta V/V$ частицы пропорционально Δp , т.е. $\Delta V/V = 3(\Delta a/a)$, тогда $\Delta a/a = k/r$, где k – коэффициент пропорциональности. Однако значения k для одного и того же вещества сильно различаются у разных авторов. Кроме того, в некоторых случаях наблюдалось не сжатие, а расширение малых частиц. Если бы лапласовское давление сжимало наночастицы, то сжатие было бы их универсальным свойством. Физический смысл давления Лапласа проанализирован в работе [65], согласно которой оно не может вызывать однородного сжатия физических тел. Действительно, давление Лапласа стремится изменить форму тела таким образом, чтобы снизить его поверхностную энергию F_S . В свою очередь F_S пропорциональна площади поверхности S т.е. $F_S = \sigma S$, где поверхностное натяжение σ считается постоянным. Однако феноменологическое соотношение $F_S = \sigma S$ верно лишь в единственном случае, когда изменение площади поверхности производится при неизменном объеме. Это означает, что поверхностное натяжение определяет равновесную форму малых частиц, но не приводит к их сжатию.

Т.о. приведенные выше данные демонстрируют отсутствие систематических исследований каких-либо структурных классов или структурных типов сложных химических соединений в нанокристаллическом состоянии. Детальное изучение какой-либо группы многокомпонентных нанокристаллических систем поможет значительно продвинуться 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. Одним из перспективных классов многокомпонентных соединений являются сложные оксиды редкоземельных

элементов, которые обладают хорошими сцинтилляционными свойствами. Недавние экспериментальные данные показали, что керамики из наногранул сложных оксидов РЗЭ обладают параметрами, значительно превосходящими уровень монокристаллических сцинтилляторов как с позиции светового выхода, так и времени высвечивания. В то же время детального исследования их структуры в наносостоянии и влияния этой структуры на их физические характеристики до постановки настоящих исследований не проводилось.

1.4 Сложные оксиды редкоземельных элементов – структура и свойства.

Как ранее уже было отмечено, в качестве объектов исследования в настоящей диссертационной работе были выбраны сложные оксиды редкоземельных элементов РЗЭ, представителями которых являлись перовскиты (ReAlO_3), гранаты ($\text{Re}_3\text{Me}_5\text{O}_{12}$), бораты (ReBO_3) и молибдаты ($\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$), где $\text{Re} = \text{La} \div \text{Lu}$; $\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$. Подробное обоснование выбора именно этих объектов было представлено выше, основной мотивацией являлось то, что данные соединения обладают хорошими сцинтилляционными характеристиками, которые в свою очередь зависят от особенностей структурного состояния вещества. В то же время наноструктурированные сцинтилляторы обладают характеристиками превосходящими монокристаллические аналоги, что требует детального исследования структурны и структурных перестроек в нанокристаллических сложных оксидах РЗЭ. Ниже представлены структурные данные всех изученных в работе сложных оксидов РЗЭ.

1.4.1 Структура перовскитов редкоземельных элементов.

К наиболее распространенным соединениям со структурой типа перовскита относятся соединения CaTiO_3 , BaTiO_3 и PbTiO_3 . Многие из этих соединений являются сегнетоэлектриками. В элементарной ячейке перовскита ионы титана занимают вершины, ионы кислорода помещаются в серединах

граней, а ион бария – внутри ячейки (см. рис.1.5). Структура типа перовскита характерна для высокотемпературной, параэлектрической фазы обширного семейства соединений, таких, как титанат бария. Ниже температуры Кюри они переходят в сегнетоэлектрическую фазу. При фазовом переходе кубическая ячейка слегка искажается, становясь тетрагональной или ромбической [70].

В настоящей диссертационной работе исследовались соединения типа ReAlO_3 - моноалюминаты редкоземельных элементов (РЗЭ), а именно YAlO_3 , LaAlO_3 и LuAlO_3 . Они имеют при комнатной температуре искаженную

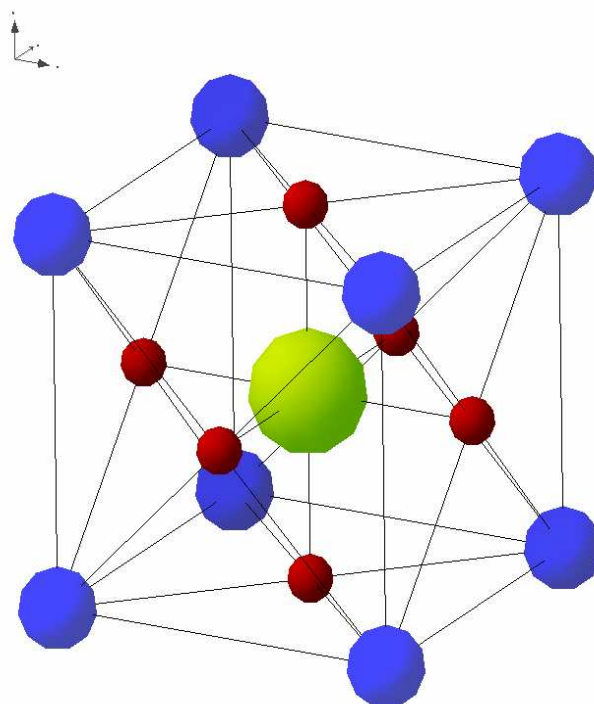


Рис.1.5 Структура перовскита BaTiO_3 (ионы Ti в вершинах, ионы кислорода O в центрах граней и ион Ba в центре ячейки).

структуру перовскита – ромбоэдрическую (моноалюминаты цериевой группы) и ромбическую (моноалюминаты от самария до лютеция, иттрия и скандия). Для соединений ReAlO_3 ($\text{Re} = \text{La} \div \text{Gd}$) установлены полиморфные превращения. Полиморфизм исследован главным образом при высоких температурах. Перовскитные ячейки с симметрией ниже кубической можно рассматривать как получающиеся из кубической путем небольшой

деформации. Всего возможно существование пяти типов искаженных перовскитных ячеек, однако для рассматриваемых нами оксидных соединений РЗЭ наиболее характерны два типа: ромбоэдрические и ромбические. В первом случае деформация идеальной ячейки происходит по оси третьего порядка (тригональные искажения), во втором – по осям второго порядка (ромбические искажения). Структурные характеристики перечисленных перовскитов приведены в таблице. 1, а элементарные ячейки $YAlO_3$ и $LaAlO_3$ показаны на рис.1.6 а-б, соответственно.

Таблица 1.1. Структурные параметры алюминиевых перовскитов.

Соединение	симметрия	a, нм	b, нм	c, нм	α , град.	Простр. группа	t, С плавления
$LaAlO_3$	Ромбоэдр	0.5356	-	-	60.02	R-3c	2095
	куб	0.3818	-	-	-	Pm3m	2095
$YAlO_3$	орторомб	0,518	0,5328	0,737	-	Pbnm	1920
$LuAlO_3$.	орторомб	0.510	0.533	0.729	-	Pbnm	-

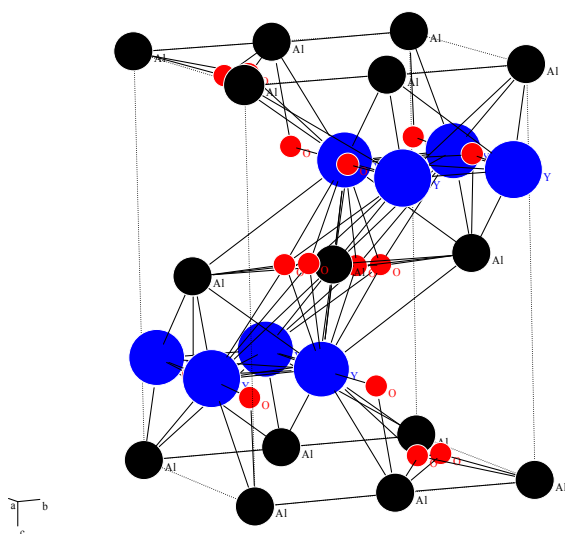


Рис.1.6 а) элементарная ячейка перовскита $YAlO_3$

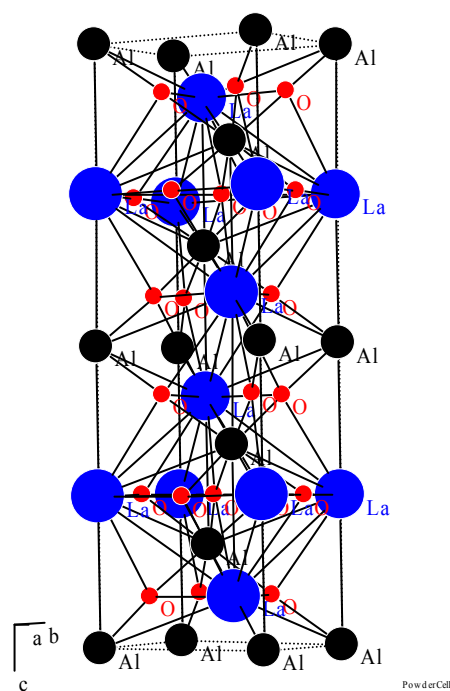


Рис.1.6 б) элементарная ячейка перовскита $LaAlO_3$

1.4.2 Структура гранатов редкоземельных элементов.

К гранатам относятся соединения типа $\text{Re}_3\text{Me}_5\text{O}_{12}$, которые кристаллизуются в одном структурном типе граната с пространственной группой $Ia\bar{3}d$ [71-73]. Элементарная ячейка структуры граната представлена на рис.1.7. Структурный тип граната содержит восемь формульных единиц. В рамках этого структурного типа катионы Al^{3+} могут занимать 16-кратные позиции a - типа (октаэдрические пустоты) и 24-кратные позиции d - типа (тетраэдрические пустоты). Катионы лантаноидов и иттрия занимают 24-кратные c позиции (додекаэдрическая полость). Следует отметить, что структурный тип граната допускает в широких пределах изоморфное

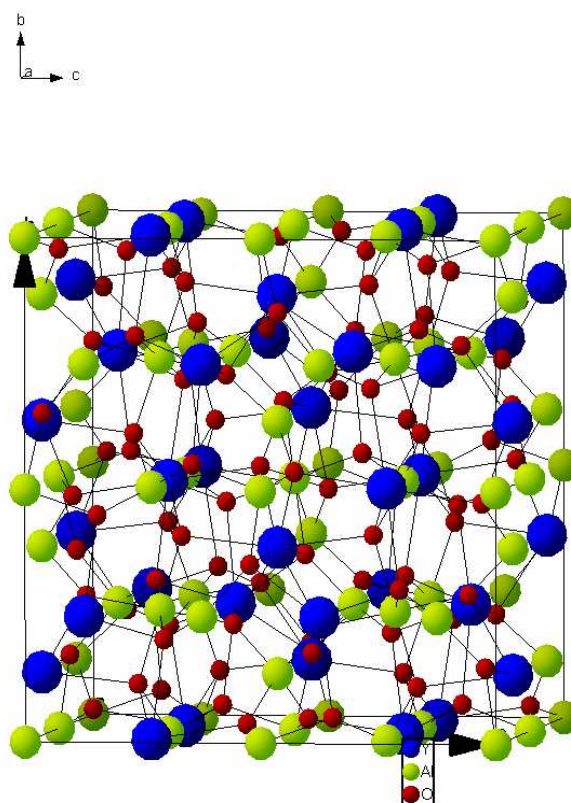


Рис.7 элементарная ячейка граната

замещение катионами больших размеров (хромом, железом, скандием, индием и др.). В целом редкоземельные алюминевые гранаты являются изотропными

диэлектриками. Основные структурные характеристики исследуемых гранатов РЗЭ приведены в табл.1.2.

Таблица 1.2. Структурные данные гранатов РЗЭ.

Соединение	a, нм	Пр.гр.	t плавления, °С
$Y_3Al_5O_{12}$	1,20	Ia3d	1940
$Lu_3Al_5O_{12}$	1,207	Ia3d	2060
$Y_3Ga_5O_{12}$	1,227	Ia3d	1750

1.4.3 Структура боратов редкоземельных элементов.

К редкоземельным боратам относятся соединения $ReVO_3$, которые кристаллизуются в трех структурных типах: арагонита, фатерита и кальцита [74]. Авторы [75] показали, что $LaVO_3$ изоструктурен арагонитовой, YVO_3 -фатеритовой, а одна из полиморфных форм $LuVO_3$ - кальцитовой модификации карбоната кальция $CaCO_3$. Полиморфные превращения и фазовые диаграммы ортоборатов РЗЭ были изучены в работе Е.М.Левина и др. [76]. В таблице 1.3 приведены структурные характеристики боратов РЗЭ, выбранных нами для исследования.

Таблица 1.3 Структурные характеристики боратов РЗЭ.

Соединения	a, нм	b, нм	c, нм	Пр.гр.	Z (число форм.ед.)	t плавления
Структура типа фатерита						
$LuVO_3$	0,3725	-	0,8710	$P6_3/mmc$	2	1650
YVO_3	0.3778	-	0.8810	$P6_3/mmc$	2	1650
$GdVO_3$	0.3839	-	0.8906	$P6_3/mmc$	2	1590
Структура типа кальцита						
$LuVO_3$	0,4915	-	1,6210	R-3c	6	1650

Известно, что ортобораты РЗЭ от гадолиния до иттербия, а также иттрия при низких температурах твердофазного синтеза кристаллизуются в

низкотемпературной «фатеритовой» модификации, при высоких температурах синтеза – высокотемпературной. Переход одной «фатеритовой» модификации в другую для боратов сопровождается большим температурным гистерезисом.

Ортоборат лютеция выше 1320°C и ниже 900°C имеет «фатеритовый» тип структуры (соответственно высокотемпературный и низкотемпературный) [77].

В интервале $1320^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$ стабилен кальцитовый тип.

На рис.1.8а,б показаны структуры гексагональной фазы фатерита и ромбоэдрической фазы кальцита LuVO_3 , соответственно.

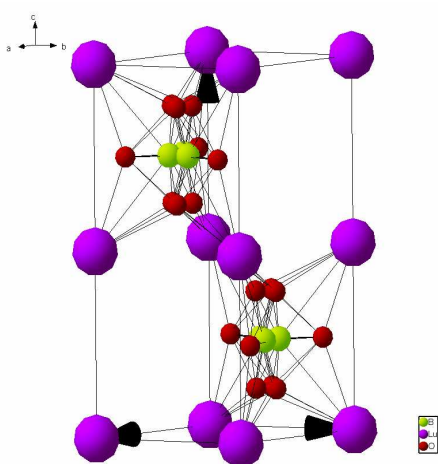


Рис.1.8а структура фатерита LuVO_3

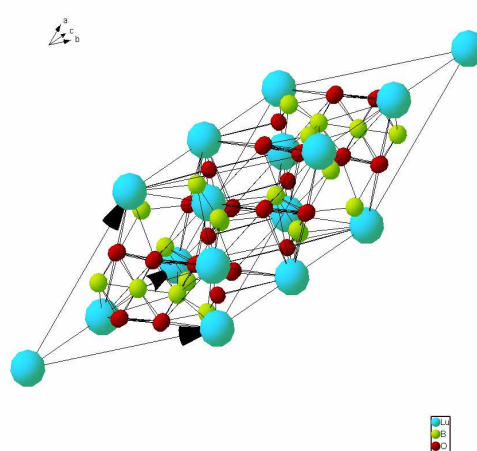


Рис.1.8б структура кальцита LuVO_3

Попытки определить структуру ортоборатов «фатеритового» типа предпринимались неоднократно, хотя надежных данных не получено до сих пор. Newnham R.E. с соавторами [78] предположили две возможные структурные модели: искаженную гексагональную структуру с пространственной группой $P6_3/mmc$ и упорядоченную с пр.гр. $P6_3/mst$. Бредли и др. [79] описали структуру фатерита с пр.гр. $P-6c2$. Недавно Chadeyron с соавторами [80] изучили структуру фатерита YVO_3 с помощью монокристаллической рентгеновской дифрактометрии и определил пр.гр. как $P6_3/m$.

Лин и соавторы [81] исследовали структуру фатерита YVO_3 с помощью методов нейтронной и рентгеновской дифракции, а также с использованием методики рамановской спектроскопии. В этой работе авторы определили

решетку модификации фатерита как моноклинную с пр.гр. $C2/c$. В работе Bredly at al. [79] авторы установили на примере $YbVO_3$, что при переходе от низкотемпературной модификации фатерита к высокотемпературной при сохранении симметрии немного изменяются параметры решетки a и c соответственно. Следует также отметить, что данные о структурных особенностях низкотемпературной и высокотемпературной форм фатерита $LuVO_3$ в литературе отсутствуют. Если предположить, что эти две фазы, как и в случае $YbVO_3$, имеют слегка различные параметры и одну и ту же пространственную группу, то возникает вопрос, почему переход из низкотемпературной в высокотемпературную фазу фатерита сопровождается образованием фазы кальцита с совершенно другим локальным порядком. В то же время если предположить совпадение этих двух форм фатерита возникает вопрос о причине возникновения низкотемпературной метастабильной формы на первых этапах образования соединения $LuVO_3$. Перечисленные выше вопросы являлись причиной более детальных исследований структурных превращений в боратах РЗЭ в представленной диссертационной работе.

1.3.2 Структура молибдатов редкоземельных элементов.

Кристаллы $Eu_2(MoO_4)_3$ относятся к семейству редкоземельных молибдатов с общей формулой $Re_2(MoO_4)_3$ (где $Re = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$), образующих изоструктурный ряд [82]. При атмосферном давлении в этих соединениях реализуются две термодинамически стабильные кристаллические модификации: высокотемпературная β -фаза ($P42_1m$) и низкотемпературная α -фаза ($C2/c$) [82]. При нагревании в $Eu_2(MoO_4)_3$ переход $\alpha \Rightarrow \beta$ имеет место при температуре $820^\circ C$ и сопровождается большим объемным эффектом $\sim 25\%$ [82,39]. Такое различие в удельных объемах замедляет кинетику обратного $\beta \Rightarrow \alpha$ полиморфного превращения и позволяет сохранить β -фазу в метастабильном состоянии до температуры $180^\circ C$, при которой молибдат европия испытывает фазовый переход первого рода близкий ко второму с

малым объемным эффектом в другую метастабильную сегнетоэлектрическую β' -фазу с симметрией $Pba2$, [82,83]. Структурные данные молибдата европия приведены в таблице 1.4.

В ранних работах [39] было высказано предположение, что высокое давление должно индуцировать переход метастабильной β' -фазы в более плотную α -фазу. Однако для $Gd_2(MoO_4)_3$ воздействие давления привело не к $\beta' \Rightarrow \alpha$ превращению, а к аморфоподобному состоянию.

Таблица 1.4 Структурные данные молибдата европия

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	β , градусы	Пр.гр.	V. Å ³	Z(кол-во формульных единиц)
α	7.554	11.459	11.497	109.08	C/2c	940,3	4
β	7.363	7.363	10.727	-	P-42 ₁ m	581,55	2
β'	10.411	10.444	10.727	-	Pba2	1166,37	4

В работах [84-85] Сеницына и Дмитриева были проведены исследования фазовых превращений в поли- и монокристаллах молибдата европия под воздействием высокого давления. Как было показано в этих работах, поликристаллический образец испытывал аморфизацию под воздействием высокого давления, однако при этом наряду с аморфной фазой сосуществовала ранее неизвестная δ -фаза, структура которой не была определена, вследствие чего механизм аморфизации был не вполне ясен. В исследованиях монокристаллического образца в процессе воздействия высокого давления авторами [85] был обнаружен ряд фазовых превращений, после которых образец аморфизировался, однако его монокристалличность разрушалась, вследствие образования зародышей новой фазы и возможные механизмы твердофазной аморфизации установлены не были. Более подробные

исследования процесса аморфизации были реализованы в качестве одной из задач в настоящей работе и будут изложены ниже (Гл. IV).

Выводы из литературного обзора и постановка задачи.

Приведенный выше литературный обзор демонстрирует заметный интерес к изучению нанокристаллических систем, которые в силу большой реакционной способности имеют физические свойства резко отличающиеся от крупнокристаллических аналогов. Как видно из представленных литературных данных, основные исследования в этой области проводились на металлах и их сплавах, в то время как соединения сложного химического состава изучены мало. В научной литературе отсутствуют систематические исследования каких-либо структурных классов или структурных типов сложных химических соединений в наноскопическом состоянии. В этом смысле детальное изучение какой-либо группы сложных химических соединений в наноскопическом 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. В ряде случаев, как показали предварительные эксперименты, керамики из наногранул сложных оксидов обладают параметрами, значительно превосходящими уровень монокристаллических сцинтилляторов как с позиции светового выхода, так и времени высвечивания. В тоже время детальное исследование их структуры в наноскопическом состоянии и влияния этой структуры на их физические характеристики до постановки настоящих исследований не проводилось. Имея в виду не только научный интерес, но и практическую значимость изучаемых соединений основной целью настоящих исследований являлось установление общих закономерностей образования и

перестройки структуры сложных оксидов РЗЭ, обусловленных их нанокристаллическостью.

На основе приведенных рассуждений задачами диссертационной работы являлось:

1. Исследование структурного состояния прекурсоров, получаемых в процессе термолиза растворителя из раствора или раствора-расплава простых оксидов РЗЭ, определяющего кинетику фазообразования и структуру сложных оксидов РЗЭ при последующих высокотемпературных отжигах.
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. Изучение структурных состояний и особенностей структурных перестроек в одном и том же соединении, полученном в нанокристаллическом состоянии разными методами, а именно (на примере молибдата европия): при отжиге прекурсора, полученного методом термолиза растворителя, аморфного состояния, полученного методом «твердофазной аморфизации» исходно кристаллических порошков, и при обратном фазовом переходе из фазы высокого давления исходно монокристаллических образцов.
4. Исследование влияния допирующих элементов на кинетику образования сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолиза растворителя.

Глава II. Аппаратура и методы эксперимента.

В настоящей главе кратко описаны методы получения сложных оксидов РЗЭ и методы исследования их структурного состояния. Исследования структурных перестроек в сложных оксидах РЗЭ проводились с использованием рентгendifракционных методов и методов просвечивающей электронной микроскопии. Использование этих методов обусловлено тем, что электронная микроскопия позволяет получать локальную информацию о микроструктуре объекта, а рентгеновская дифрактометрия дает усредненные характеристики больших объемов вещества, и, следовательно, оба метода являются взаимодополняющими и дают возможность иметь более полное представление о структуре исследуемого объекта. Поскольку методы и рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии детально описаны в многочисленных монографиях, в настоящей главе описаны только их специфические особенности, использованные при выполнении темы настоящей диссертации.

Более детально в настоящей главе описан метод получения сложных оксидов РЗЭ, основанный на термолизе раствора или раствора-расплава простых оксидов РЗЭ. Значительное внимание уделено также методу твердофазной аморфизации, использованного для получения аморфного состояния молибдата европия $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Кроме того, дано краткое описание характеристик высокотемпературной рентгеновской камеры НТК-2000 (ANTON PAAR), использованной в экспериментах для детального изучения фазовых превращений, происходящих в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при обратном фазовом переходе из фазы высокого давления и последующем нагреве.

2.1 Методы получения нанопорошков сложных редкоземельных оксидов.

Для получения нанокристаллических порошков сложных оксидов был выбран метод термолиза раствора–расплава, разработанный в ИФТТ РАН Струковой Г.К. [86-91]. Выбор данного метода обусловлен в первую очередь

тем, что он позволяет получить весь ряд интересующих нас соединений и, кроме того, имеет следующие преимущества: позволяет получать нанопорошки в узком интервале размеров; прост в применении и не требует дорогостоящего оборудования; имеет высокую производительность, обусловленную высокой скоростью синтеза. Очень важным преимуществом метода является возможность получения исследуемых соединений в аморфном или нанокристаллическом состоянии с заданным размером кристаллитов. Это достигается путем варьирования температуры и времени синтеза. Нам удалось экспериментально найти режим синтеза сложных оксидов РЗЭ термолизом раствора смеси оксидов или нитратов в азотной кислоте при температурах 700°C – 1100°C и временах выдержки ~ 3 -10 минут - метод “быстрого синтеза”. 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 следующей главе приведены результаты рентгендифракционных исследований, которые показывают, что в найденных условиях могут быть получены ранее неизвестные неравновесные фазы (фаза кальцита в борате иттрия).

Типовая методика синтеза включает в себя растворение стехиометрических количеств нитратов или оксидов металлов в растворителе (расплав нитрата аммония, азотная кислота, вода) и термолиз полученного раствора-расплава при повышенных температурах. Приготовление раствора-расплава проводили в стандартных алундовых тиглях при нагревании на электроплите в вытяжном шкафу. Далее тигель помещался в лабораторную печь шахтного типа, предварительно разогретую до температуры синтеза. Температура печи задавалась с помощью регулятора типа ПТ200. Печь закрывали сверху кварцевым колпаком с отводом для удаления продуктов термолиза. Отвод кварцевого колпака соединен с помощью шланга через ловушки кислых газов с водоструйным вакуумным насосом (см. рис.2.1).

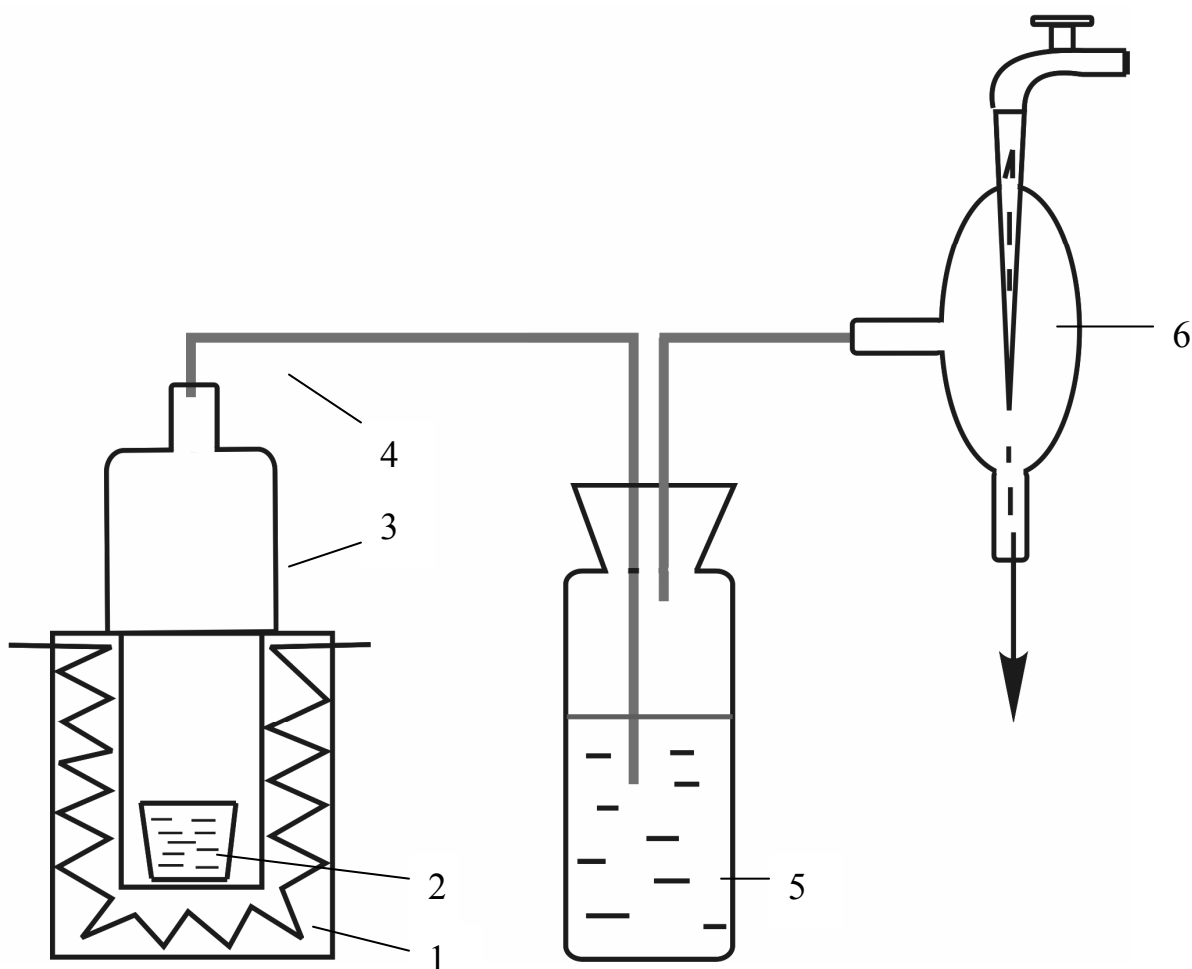


Рис.2.1. Схема установки, в которой проводится синтез: 1 - резистивная печь шахтного типа, 2- алундовый тигель с раствором исходных реагентов, 3 – кварцевый колпак с отводом газовых продуктов, 4 – резиновый шланг, 5 – ловушка кислых газов со щелочью, 6 – водоструйный насос.

Образование твердых продуктов этих реакций происходит симбатно с выделением значительного количества газообразных продуктов, - тем самым обеспечивается автодиспергирование твердых фаз, поэтому процесс синтеза нанопорошка сложного оксида проходит в узкой зоне (десятки ангстрем) и, в отличие от твердофазного синтеза по керамической технологии, без диффузионных затруднений.

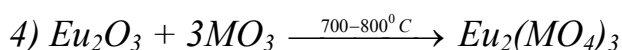
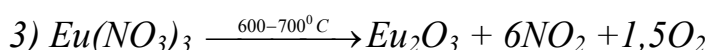
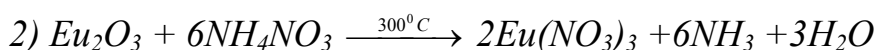
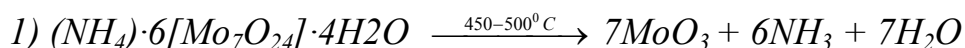
В таблице 2.1 приведены целевые сложные оксиды РЗЭ, синтезированные описанным методом, а также исходные реагенты и используемые растворители.

Табл.2.1 Химические формулы соединений и используемых для синтеза реагентов.

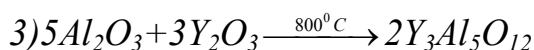
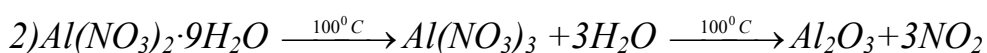
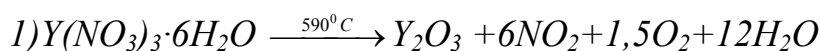
Синтезируемое соединение	Реагенты	Растворитель
LuBO ₃	Lu ₂ O ₃ ; B ₂ O ₃	HNO ₃
YBO ₃	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O; H ₃ BO ₃	H ₂ O
Eu ₂ (MoO ₄) ₃	Eu ₂ O ₃ (NH ₄) ₆ [Mo ₇ O ₂₄]·4H ₂ O	NH ₄ NO ₃
Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O; Ga ₂ O ₃	HNO ₃
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O; Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	HNO ₃
YAlO ₃	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O; Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	HNO ₃
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	Lu ₂ O ₃ ; Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	HNO ₃
LuAlO ₃	Lu ₂ O ₃ ; Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	HNO ₃
LaAlO ₃	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O; Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	H ₂ O

В качестве примеров ниже приведены последовательности синтеза молибдата европия $Eu_2(MoO_4)_3$ и иттрий - алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$.

Последовательность синтеза молибдата европия $Eu_2(MoO_4)_3$:



Последовательность синтеза иттрий - алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$:



2.2. Метод рентгеновской дифрактометрии.

Рентгеновские исследования структуры образцов проводились на дифрактометрах SIEMENS D-500 и ДРОН-4.0. При проведении исследований использовалась фокусировка по Бреггу–Брентано, см. рис.2.2 [92], где 1 – источник, 2 – образец, 3 – след первичного пучка, 4 – счетчик.

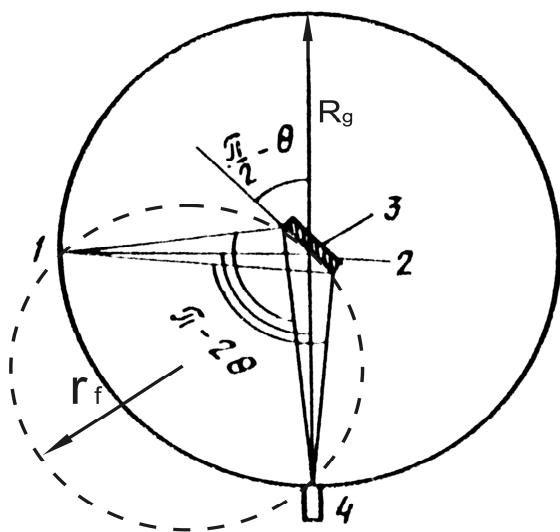


Рис. 2.2 Схема фокусировки по Бреггу-Брентано

Источник излучения 1 и счетчик 4 располагаются на окружности радиусом R_g , в центре которой находится образец 2. Радиус фокусирующей окружности $r_f = R_g/2\sin\theta$ меняется при изменении угла отражения θ , при этом плоскость образца 2 касается фокусирующей окружности. Для того чтобы выполнялось условие фокусировки, достаточно установить плоскость образца при $\theta = 0$ вдоль первичного пучка, а при изменении положения счетчика поворачивать образец на угол θ , в два раза меньший угла поворота счетчика.

Задача идентификации кристаллических фаз проводилась по стандартной методике. Если в образце имеются две или более фаз, то определенному набору межплоскостных расстояний для каждой фазы на рентгенограмме будет соответствовать определенная система линий (дифракционных рефлексов), подчиняющихся уравнению Вульфа-Брегга [92]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

Относительная интенсивность этих линий зависит от структуры фазы и ее количества в образце. Определив набор d_{hkl} исследуемого материала и сопоставив его с известными данными, можно установить фазовый состав материала. Для идентификации фаз использовался банк эталонов дифракционных спектров JCPDS (прежнее название ASTM) с использованием программного обеспечения, являющегося частью базы данных JCPDS [93].

Съемки дифрактограмм для всех образцов сложных оксидов проводились с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Шаг изменения угла дифракции варьировался в интервале от 0.02 до 0.1 град, в зависимости от

поставленной задачи. Дифракционные спектры обычно регистрировались в интервалах углов $15^\circ - 60^\circ$ для кристаллических образцов и от $2-5^\circ$ до 100° для галообразных спектров (в ряде случаев до 120°). Время считывания сигнала ($T_{сч}$) в каждой точке при прохождении всего углового интервала регистрации менялось в зависимости от исследуемого образца. Для получения «оценочных» кривых $T_{сч}$ равнялось 1-2 сек. При необходимости выделения очень малого пика съемка велась с $T_{сч}$ от 30 до 100 сек. В случае, когда дифракционные линии частично перекрывались, их разложение осуществлялось с помощью набора программ обработки дифракционных спектров дифракционного комплекса Diffract AT (Siemens).

Для проверки правильности юстировки дифрактометров использовалась эталонная пластина из поликристаллического α -кварца, положения линий для которого поставляются вместе с дифрактометром Siemens D-500.

2.3 Методика рентгенодифрактометрических измерений для изучения широких областей обратного пространства [94].

Для проведения исследований широких областей обратного пространства кристалла была использована разработанная в ЛСИ программа автоматического управления дифрактометром по принципу независимого движения кристаллодержателя и детектора рентгеновского излучения, модифицированная к дифрактометру Siemens D-500. Раздельное движение образца и детектора, кроме известных схем $\theta - 2\theta$, θ -const, 2θ -const, позволяет осуществлять также схемы двухкоординатного сканирования, а именно, получать двумерные сечения в заданных областях обратного пространства, лежащих в плоскости падающего и дифрагированного лучей. При этом раздельное движение детектора и кристалла кроме известных i - φ маршрутов в обратном пространстве допускает также сечения по произвольным направлениям, т.е. в схеме $m\delta\theta$ - $n\delta(2\theta)$, где m и n – целые числа, $\delta\theta$ и $\delta(2\theta)$ – интервалы углов образца и детектора. Такая схема сканирования позволяет исследовать распределение

рассеянного излучения между произвольными узлами обратной решетки без переюстировки кристалла.

Данная схема автоматизации обеспечена программным управлением нескольких режимов сканирования:

1. Движение образца θ и детектора 2θ из начального $(\theta, 2\theta)_{нач}$ в конечное положение $(\theta, 2\theta)_{кон}$ положение.

2. Многократное считывание значения измеряемой интенсивности рассеяния в каждой точке $(\theta_{nm}, 2\theta_{nm})$ вдоль маршрута сканирования с дальнейшим усреднением и вычислением дисперсии измеряемой величины.

3. Съём одномерных спектров вида:

а) θ -const. $(2\theta)_n = (2\theta)_{нач} + n\delta(2\theta)$ в заданном интервале углов детектора $(2\theta)_{нач} - (2\theta)_{кон}$ с шагом сканирования $\delta(2\theta) = 0.002N$ (N – целое число);

б) 2θ -const. $\theta_n = \theta_{нач} + m\delta\theta$ в заданном интервале углов образца $\theta_{нач} - \theta_{кон}$ с шагом сканирования $\delta = 0.002M$ (M – целое число);

в) $m\delta\theta - n\delta\theta$ в заданном интервале углов детектора $(2\theta)_{нач} - (2\theta)_{кон}$ и образца $\theta_{нач} - \theta_{кон}$ с шагом образца $\delta\theta = 0.002M$ и детектора $\delta(2\theta) = 0.002N$. Если $\delta(2\theta)/\delta\theta = 2$, то реализуется известная схема $\theta - 2\theta$.

4. Съём двумерных спектров вида: $\theta_{nm} = \theta_{нач}^m + n\Delta\theta$, $(2\theta)_{nm} = (2\theta)_{нач}^m + n\Delta(2\theta)$, где $\theta_{нач}^m = \theta_{нач} + m\delta\theta$, $(2\theta)_{нач}^m = (2\theta)_{нач} + m\delta(2\theta)$.

В общем случае маршрут спектра показан на рис.2.3а. В случае $\Delta\theta = 0$ реализуется известная для диффузионного рассеяния i - φ схема рис. 2.3б. В случае $\Delta(2\theta) = 0$ реализуется схема $\varphi - i$ рис. 2.3с.

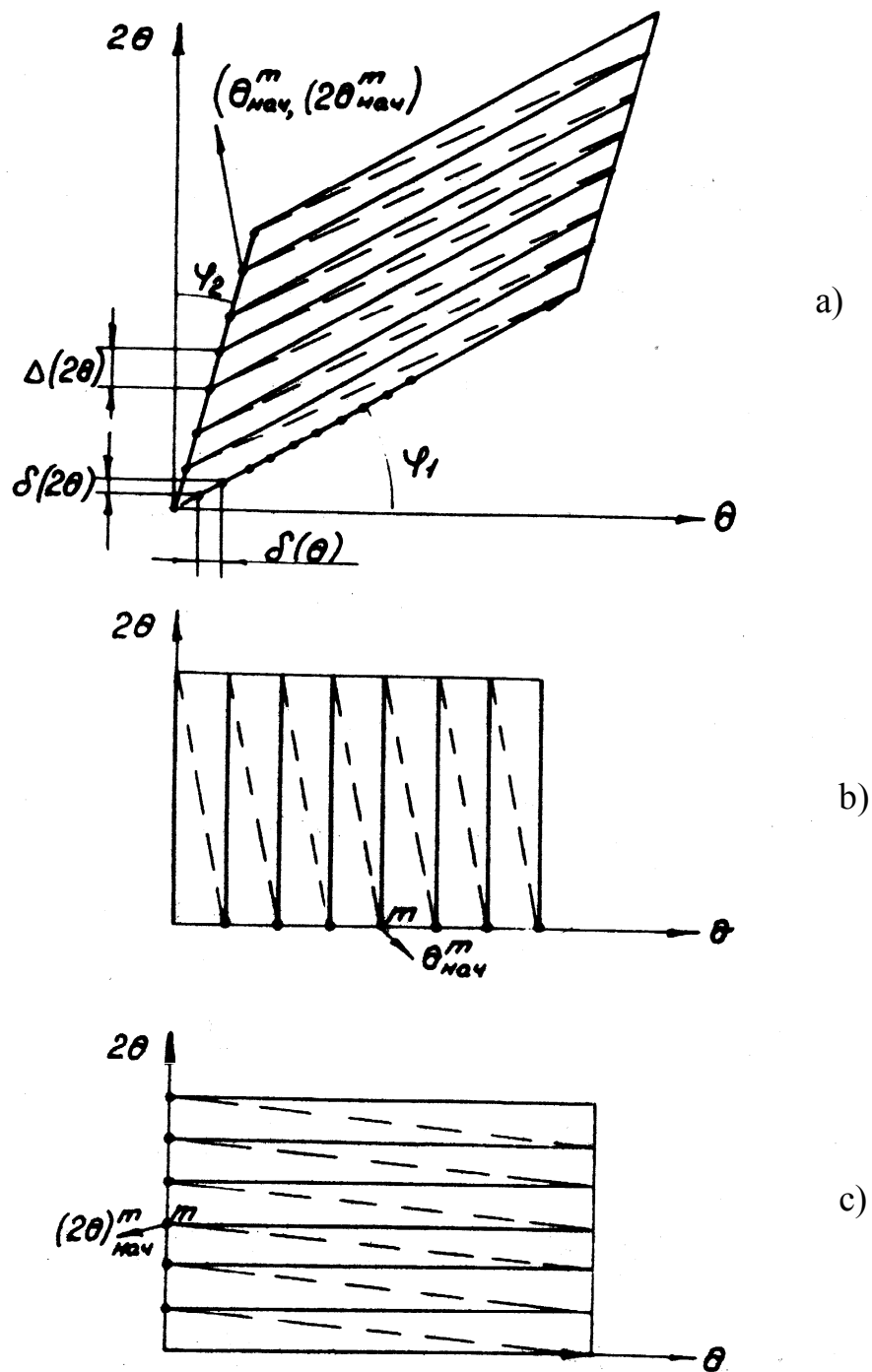


Рис. 2.3. Схемы маршрутов сканирования в обратном пространстве: произвольного (а), i - φ (б), φ - i (с).

2.4. Высокотемпературная камера для рентгеновских исследований.

Как правило, высокотемпературные камеры применяются для исследования фазовых превращений, химических реакций, измерения коэффициентов температурного расширения и т.д. В настоящих исследованиях высокотемпературная камера использовалась в качестве приставки к дифрактометру Siemens D-500 для проведения исследований *in situ* фазовых превращений в монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ с последовательным повышением температуры.

Использовалась высокотемпературная камера НТК-2000 (ANTON PAAR) (см. рис.2.4), которая позволяет проводить рентгендифракционные исследования образцов как на воздухе, так и в вакууме и в атмосфере различных инертных газов.



Рис. 2.4 Фотография высокотемпературной камеры НТК16/ 2000.

Основные технические характеристики камеры НТК-2000:

- диапазон рабочих температур от 25 до 2300⁰С;
- платиновая термопара Pt -10% RhPt (102x10x1 мм);

- точность поддержания температуры $\sim 1^{\circ}\text{C}$;
- вакуум – до 10^{-4} мбар;
- держатель образца – тонкая кювета из монокристаллического Al_2O_3 , помещаемая непосредственно на нагревательный элемент камеры.

2.5. Методы электронной микроскопии.

Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе JEM-100CX II с ускоряющим напряжением 100 кВ (длина волны $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$). Использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В ПЭМ возможны два режима работы: получение изображения микроструктуры образца и микродифракции с просвечиваемого участка образца. Микродифракция дает возможность получать дифракционную картину от малых участков образца, так что можно связать особенности структуры образца, выявляемые на микрофотографии, с его кристаллографией, а также идентифицировать фазы в образце.

В случае ПЭМ для формирования контраста используется рассеянный на образце пучок электронов. Конечное изображение, сформированное прямым пучком, называется светлопольным. Изображение, которое сформировано любым из дифрагированных пучков или путем смещения диафрагмы в сторону от центрального положения, пока она не пропустит через себя дифрагированный пучок, известно как темнопольное изображение.

Яркость светлопольного изображения определяется значением квадрата амплитуды дифрагированного пучка. Интенсивность прямого пучка, $I_{\text{пр}}$, формирующего светлопольное изображение, пренебрегая эффектами поглощения электронов, можно записать [92]:

$$I_{\text{пр}} = I_0 - I_{\text{д}}, \quad (2.2)$$

где I_0 – интенсивность падающего на объект пучка, $I_{\text{д}}$ – интенсивность дифрагированного пучка (рис.2.5 а). Таким образом, распределение яркости в электронно-микроскопическом изображении объекта в светлом поле задается

распределением интенсивности электронов, покидающих нижнюю поверхность объекта в направлении прямого пучка.

Распределение яркости изображения в темном поле задается распределением интенсивности или числа электронов, покидающих нижнюю поверхность объекта в направлении выбранного дифрагированного пучка (рис. 2.5. б)

$$I_{\text{д}} = I_0 - I_{\text{пр}}. \quad (2.3)$$

Контраст изображения определяется распределением интенсивности электронов, отраженных по закону Брегга от различных участков тонкого образца и называется амплитудным контрастом [92], который составляет основу дифракционной электронной микроскопии, позволяя визуализировать многообразные нарушения правильной кристаллической структуры.

Расчет электронограмм заключался в определении межплоскостных расстояния d_{hkl} исследуемых фаз по формуле [95]:

$$d_{\text{hkl}} = \lambda L / r, \quad (2.3)$$

где λ – длина волны электрона, L – расстояние от образца до фотопластинки в колонне электронного микроскопа, $C = \lambda L$ – постоянная прибора, r – модуль радиуса-вектора рефлекса на микродифракционной картине. Постоянная прибора $C = \lambda L$ определялась при помощи образца-эталоны (золото), при этом фиксировалось значение тока объективной линзы. Съемка микродифракции образцов проводилась при постоянном токе объективной

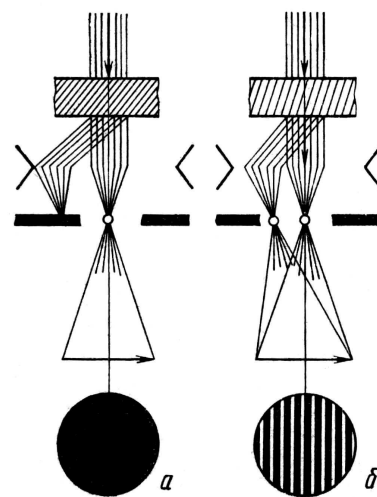


Рис. 2.5 Два типа контраста в электронном микроскопе

линзы $I = 3.1$ мА.

На рис. 2.6 приведен пример электронно-микроскопического изображения порошка LuVO_3 , полученного в разных контрастах.

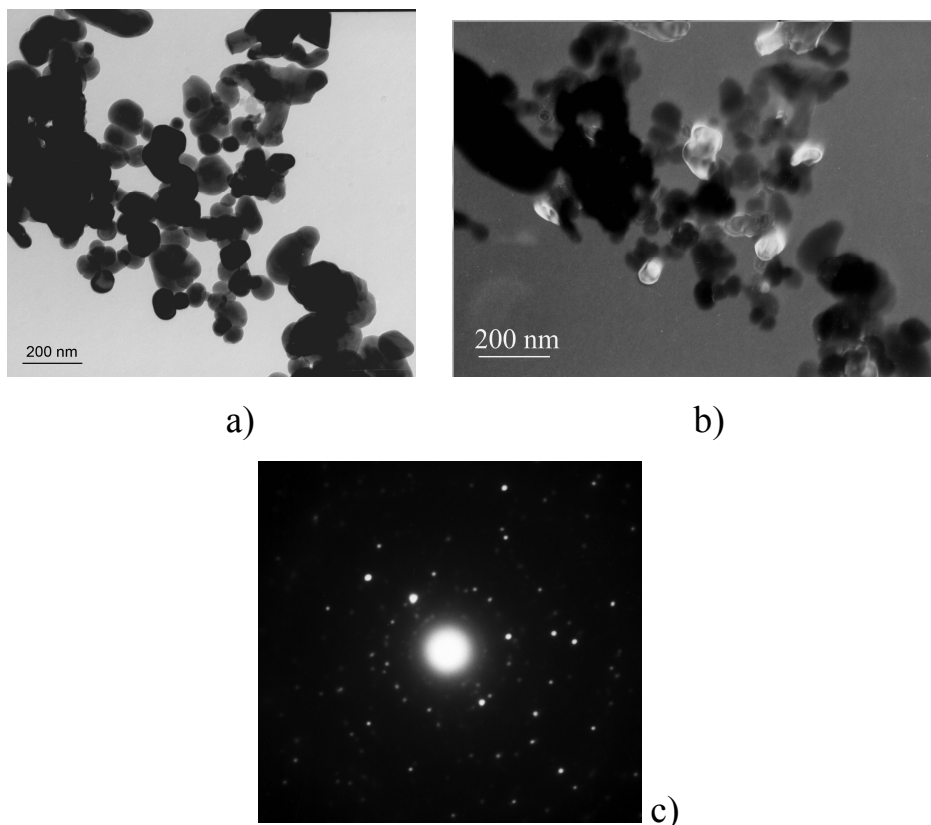


Рис.2.6 Микрофотография структуры фатерита LuVO_3 , полученного при отжиге 800°C : а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение; в – электронограмма в светлом поле.

2.5 Методы барической обработки.

Для исследования влияния наноразмерности кристаллитов на последовательность фазовых переходов, а также структурного механизма твердофазной аморфизации молибдата европия в настоящей диссертационной работе проводились детальные исследования кинетики обратного перехода из фаз высокого давления $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (аморфной фазы для поликристаллических образцов и тетрагональной фазы высокого давления для монокристаллических образцов) при последующих отжигах с повышением температуры. Для получения фаз высокого давления $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в настоящей работе использовались камеры типа “тороид”, разработанные в Лаборатории физики

высокого давления ИФТТ РАН, см. рис.2.7. С помощью таких камер можно было получать давления ~ 7 и ~ 10 ГПа (матрицы 23/43 и 20/37, соответственно), необходимые для проведения наших экспериментов. Камеры представляют собой пуансоны из твердого сплава ВК-6, запрессованные в стальные кольца. Система этих колец (обычно 3 кольца, запрессованные друг в друга) обеспечивала необходимую боковую поддержку при работе пуансонов.

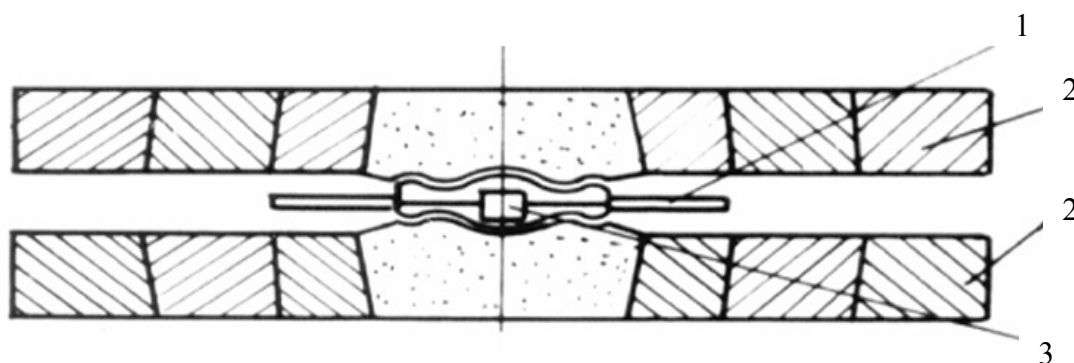


Рис. 2.7 Схема камеры типа “тороид” для проведения термобарической обработки.
1 – полихлорвиниловая изоляция термопарных проводов; 2 – камера высокого давления;
3 – катлитовый контейнер с тefлоновой ячейкой высокого давления.

Образцы помещались в специальную тefлоновую ячейку. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь спиртов этанол-метанол, остающаяся в жидком состоянии при этих давлениях и, следовательно, обеспечивающая гидростатичность нагрузки. Для создания нагрузки на камеру высокого давления применялся стандартный гидравлический пресс ДО137А. Исследуемые образцы представляли собой поликристаллические порошки растертого в алундовых ступках монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и ориентированные монокристаллические пластинки а- и с-срезов размером $3.0 \times 4.0 \times 1.0 \text{ мм}^3$.

Глава III. Аномальная последовательность фаз в боратах РЗЭ.

В данной главе рассматриваются результаты исследований, связанные с наблюдением аномальной последовательности фаз в LuVO_3 , YVO_3 и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученных в нанокристаллическом состоянии при отжиге с повышением температуры прекурсоров этих соединений, см. п.3.2 и п.3.3. Для более полного понимания причин образования ранее неизвестных фазовых последовательностей в изучаемых сложных оксидах РЗЭ приводится детальное исследование структурного состояния прекурсоров этих соединений, полученных методом термолиза растворителя из раствора или раствора-расплава исходных простых оксидов РЗЭ, см. п.3.1.

3.1 Структурное состояние прекурсора сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолиза растворителя.

Выше уже говорилось о том, что методом получения нанокристаллитов сложных оксидов РЗЭ в настоящей работе является метод термолиза растворителя [86-91]. В результате синтеза методом термолиза растворителя образуется некое промежуточное состояние в виде порошка, получившее название прекурсора. Прекурсоры сложных оксидов РЗЭ дают в рентгеновском эксперименте широкие галообразные рефлексы. В зависимости от характера рефлексов такой спектр может соответствовать аморфному или нанокристаллическому состоянию. Ясно, что от структурного состояния прекурсора зависит кинетика фазообразования сложных оксидов при последующих высокотемпературных отжигах. В частности, если структура прекурсора зависит от типа растворителя, кинетика образования кристаллической структуры, а иногда и сама структура РЗЭ, могут также зависеть от типа растворителя или термо- временных параметров последующего отжига, см. в качестве примера результаты главы VI настоящей диссертации. Поскольку структура прекурсоров сложных оксидов до настоящего времени детально не изучалась, а также имея в виду наши результаты по аномальной последовательности фаз в некоторых сложных оксидах, полученных при высокотемпературных отжигах прекурсоров (см. п.3.2 и п.3.3), для выяснения влияния структурного состояния прекурсоров на фазообразование мы провели детальные исследования особенностей структуры прекурсоров сложных оксидов РЗЭ методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

Как отмечалось выше, галообразные рефлексы в дифракционном эксперименте в зависимости от их структуры могут принадлежать либо аморфному, либо нанокристаллическому состояниям образца. Однако в некоторых случаях дифракционные картины для нанокристаллического и аморфного состояний могут быть трудно различимы. Это часто вызывает неопределенность в установлении истинного структурного состояния вещества.

Для решения вопроса о структуре прекурсоров сложных оксидов РЗЭ воспользуемся некоторыми особенностями рентгеновских спектров рассеяния для аморфного и нанокристаллического состояний вещества, а именно:

- 1- положение рефлексов и распределение их интенсивности от аморфного состояния определяется ближним или средним атомным порядком (первая, вторая и т.д. координационные сферы);
- 2- в нанокристаллическом состоянии дифракционный спектр, характеризующийся галообразными рефлексами, обусловлен перекрытием уширенных структурных максимумов, положение и интенсивность которых определяется кристаллической структурой нанокристаллитов;
- 3- интенсивность рассеяния рентгеновских лучей отдельным атомом пропорциональна квадрату числа электронов в этом атоме.

Перечисленные особенности позволяют сделать следующее заключение: в отличие от кристаллического состояния, для которого интенсивность рефлексов определяется интерференционной функцией, для аморфного состояния самый интенсивный рефлекс будет определять самый тяжелый элемент, в нашем случае редкоземельный атом (при условии, что концентрация этого элемента в соединении достаточно велика). Например, для состава $Y_3Al_5O_{12}$ интенсивность рассеяния в направлении падающего пучка на атоме Y ($n=39$) будет пропорциональна 1521, а на атоме Al ($n=13$) – 169. И хотя отношение числа электронов в Y к числу электронов в Al равно только 3-м, отношение интенсивностей рассеяния от этих атомов будет ≈ 9 . Это приведет к тому, что для аморфного состояния $Y_3Al_5O_{12}$ самый сильный рефлекс (который

соответствует малым углам рассеяния, что позволяет использовать оценки в направлении падающего пучка) будет определяться парами Y-Y, а не Y-Al, или Al-Al, и тем более не парами Y-O, Al-O, или O-O.

Из вышесказанного следует, что для установления структуры прекурсоров РЗЭ необходимо получить дифракционные спектры как можно большего числа различных соединений с данным типом редкоземельного атома и определить для них центры тяжести и полуширины наиболее сильного рефлекса. Для этой цели были исследованы прекурсоры следующих соединений: LuVO_3 , $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LuAlO_3 , LaAlO_3 , YAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YVO_3 и EuVO_3 . Данный выбор был обусловлен необходимостью проведения сравнительного анализа положения наиболее интенсивного рефлекса для соединений разного химического состава. Особое внимание при этом уделялось соединениям, в состав которых входил один и тот же тяжелый элемент РЗЭ, например, LuVO_3 и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Сравнение дифракционных спектров этих соединений позволило нам провести более полный анализ структурного состояния прекурсоров РЗЭ.

Согласно дифракционной теории [97] для описания структуры жидкости и аморфных тел используется интерференционная часть выражения для интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в виде:

$$a(S) = \frac{I(S)}{NF^2(S)} = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi R^2 [\rho_{a0}(R) - (\rho_{a0})] \frac{\sin SR}{SR} dR \quad (3.1)$$

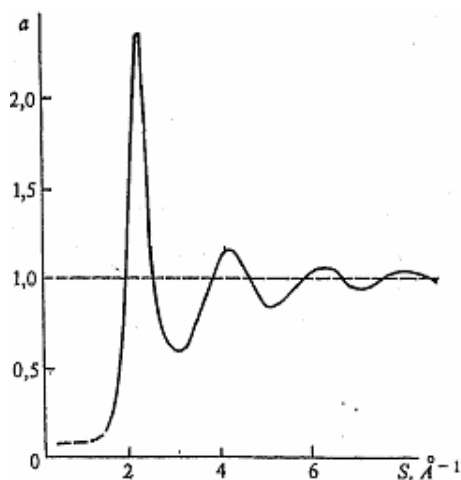


Рис.3.1 Структурный фактор рассеяния жидкого олова

где $a(S)$ - структурный фактор, $I(S)$ - интенсивность, измеряемая экспериментально, $F^2(S)$ - атомный фактор рассеяния, N - число атомов, R - вектор, определяющий положение атома, $\langle \rho_{am} \rangle = N/V$ - электронная плотность атомов. При больших значениях S ($S=4\pi/\lambda \sin\theta$), а также в тех случаях, когда распределение атомов хаотичное (например, в газах), функция $a(S) = 1$. При переходе вещества из состояния с неупорядоченным расположением атомов в состояние с упорядоченным их расположением происходит перераспределение интенсивности, усиление ее в одних направлениях и ослабление в других. Функция $a(S)$ осциллирует с постепенно уменьшающейся амплитудой около единицы, оставаясь положительной при всех значениях S (рис.3.1). Согласно (3.1) последовательность максимумов $a(S)$ определяется последовательностью максимумов функции $SR/(SR)$. Эта функция имеет максимумы при значениях SR , равных 7.73; 14.06; 20.46;.... Следовательно,

$$R_1 = 7.73/(S_1)_{\max} = 14.06/(S_2)_{\max} = 20.46/(S_3)_{\max} = \dots \quad (3.2)$$

Отсюда видно, что в случае одноатомных жидкостей и аморфных тел среднее расстояние от фиксированного атома до ближайших соседей определяется по значению S , соответствующему любому максимуму интерференционной функции $a(S)$. Это означает, что определяющим в образовании картины рассеяния одноатомными жидкостями и аморфными веществами является кратчайшее расстояние R_1 , повторяющееся в разных порядках интерференции. Характерно, что значение R_1 , определяемое по кривой $a(S)$, близко к значению истинного межатомного расстояния, только для жидкостей с плотной упаковкой атомов. Если же взаимное расположение атомов не соответствует плотной упаковке, значение R_1 , вычисленное по формуле (3.2), не совпадает со значением межатомного расстояния. В этом случае экспериментальная кривая $a(S)$ определяется наложением ряда кривых, описываемых уравнением (3.1).

Соотношение $S_1 R_1 = 7.73$, т.е. $4\pi R_1 \sin\theta = 7.73 \lambda$, аналогично формуле Вульфа – Брега $2d \sin\theta = \lambda$. Из этих формул следует, что

$$R_1 = \frac{7,73}{4\pi(\sin \theta / \lambda)_{1i\ddot{a}e\ddot{n}}} = \frac{0,615}{(\sin \theta / \lambda)_{1i\ddot{a}e\ddot{n}}}, \quad d_1 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_1} = \frac{0,5}{(\sin \theta / \lambda)_{1i\ddot{a}e\ddot{n}}}$$

Отношение этих величин дает $R_1 = 1.23d_1$. Уравнение Вульфа – Брегга для этого частного случая имеет вид,

$$2R_1 \sin \theta = 1.23\lambda \quad (3.3)$$

где 1.23 - поправочный коэффициент.

Опираясь на изложенную выше теорию, был проведен анализ прекурсоров некоторых из исследуемых сложных оксидов РЗЭ. Прежде всего отметим, что нам удалось получить достаточно хорошие однофазные состояния прекурсоров $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$, $LaAlO_3$, $LuVO_3$, $Lu_3Al_5O_{12}$. Дифрактограммы прекурсоров перечисленных выше соединений представлены на рис. 3.2-3.6. Для соединений $LuAlO_3$, YVO_3 , $EuVO_3$ наряду с широкими галообразными рефлексами были также зарегистрированы и узкие дифракционные рефлексы от нитратов РЗЭ, см. параграф 2.1, однако их суммарная интегральная интенсивность не превышала нескольких процентов от суммарной интенсивности всего спектра, что позволяло достаточно точно определять положение и полуширину основного максимума. Ниже представлены только результаты анализа дифрактограмм прекурсоров, на которых дополнительных отражений от кристаллических компонентов зарегистрировано не было.

$Y_3Al_5O_{12}$

На рис.3.2 представлена дифракционная картина прекурсора иттрий - алюминиевого граната (структурные характеристики см. в главе I), которая характеризуется двумя галообразными максимумами. Положение первого наиболее интенсивного пика соответствует значению $Q_1 = 2,1 \text{ \AA}^{-1}$ ($Q_1 = 2\pi/d_1 = 4\pi \sin \theta / \lambda$, $d_1 = 2.94 \text{ \AA}$). Используя уравнения (3.3) можно оценить радиус первой координационной сферы $R_1 = 3.63 \text{ \AA}$. Полученное значение R_1 было сопоставлено со значениями длин связей Y-Y в ионном соединении

$Y_3Al_5O_{12}$ и оказалось, что данное соединение не имеет расстояний в решетке, близких к значению 3.63\AA (возможные расстояния для ионов иттрия в решетке граната следующие: $3.34, 2.59, 2.1, 3.73\text{\AA}$). Однако величина радиуса первой координационной сферы R_1 очень хорошо согласуется с межатомным расстоянием $Y-Y = 3.62\text{\AA}$ (радиус атома иттрия $Y = 1.81\text{\AA}$). Можно сделать предположение, что полученное состояние относится к аморфному.

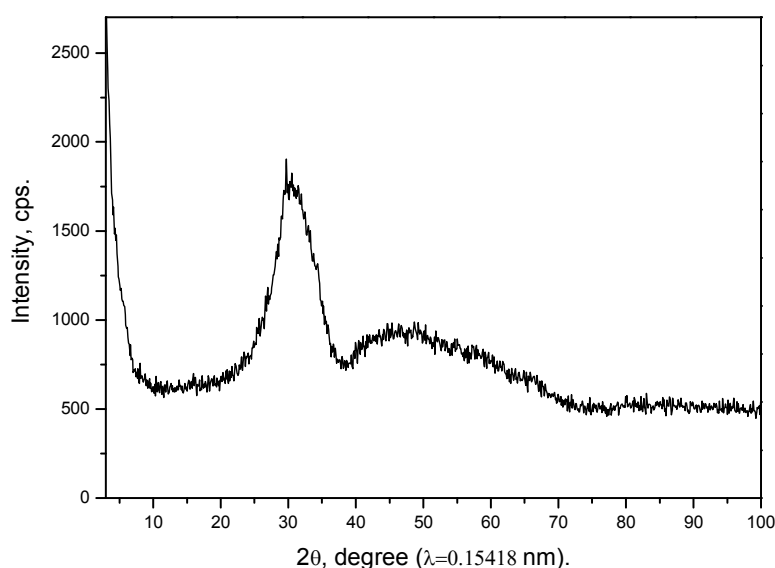


Рис.3.2 Дифрактограмма прекурсора $Y_3Al_5O_{12}$.

В некоторых случаях подобная дифракционная картина может соответствовать и нанокристаллическому состоянию. Однако оценка размеров областей когерентного рассеяния по известной формуле Селякова – Шеррера [92,98] дала значение $D \sim 13\text{\AA}$. Полученный размер кристаллитов не может принадлежать гранату $Y_3Al_5O_{12}$, т.к. этот размер сравним с его параметром решетки $a = 12.08\text{\AA}$. В то же время состояние прекурсора может характеризоваться набором кристаллических фаз непрореагировавших нитратов или окислов РЗЭ ($Y_2O_3, Al_2O_3, Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), дифракционные рефлексы которых вследствие перекрытия образуют галообразный спектр. Сопоставление данной дифрактограммы с положениями структурных максимумов перечисленных реагентов показало, что наиболее

интенсивные рефлексы лежат в стороне от основного галообразного максимума, а если данные фазы и присутствуют в образце, то их доля мала относительно аморфной части.

Из выше сказанного можно сделать заключение, что приведенный дифракционный спектр наиболее характерен для аморфного состояния.

YAlO₃

На рис.3.3 приведена дифрактограмма прекурсора иттрий – алюминиевого перовскита $YAlO_3$ (структурные данные приведены в Гл.1). Дифракционная картина представляет собой аморфоподобный спектр. Радиус первой координационной сферы R_1 , оцененный по формуле (3.3), соответствует величине $\sim 3.64\text{\AA}$. Данное значение R_1 было сопоставлено с величинами длин связей в ионном соединении $YAlO_3$. Однако в решетке иттрий – алюминиевого перовскита нет расстояний, близких к значению 3.64\AA . В то же время величина радиуса первой координационной сферы R_1 очень хорошо согласуется с межатомным расстоянием $Y-Y = 3.62\text{\AA}$ (радиус атома иттрия $Y = 1.81\text{\AA}$). Т.о. можно сказать, что первый интерференционный максимум образуется в результате рассеяния на тяжелых атомах Y и характеризует, по рентгендифракционным данным, аморфное состояние прекурсора $YAlO_3$.

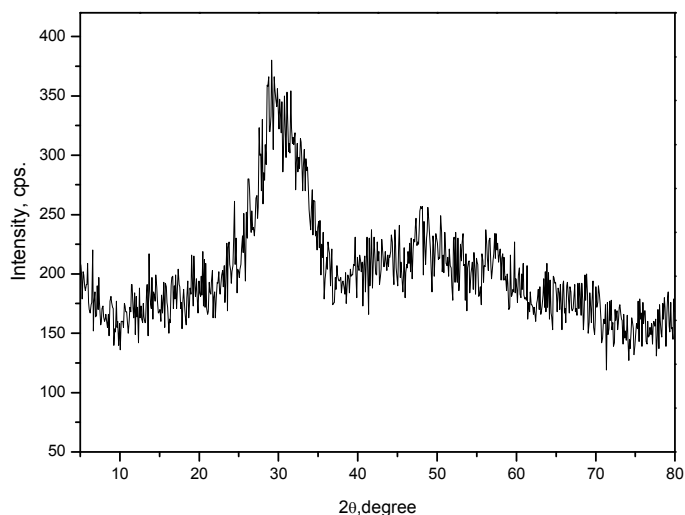


Рис. 3.3 Дифракционная картина прекурсора YAlO_3

Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают исследования, проведенные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (см. рис. 3.4 a-b). На рис.3.4а приведено светлопольное изображение частички прекурсора YAlO_3 и дифракция с этого участка (рис.3.4b). Представленная электронограмма характеризуется набором диффузных колец, свидетельствующих об аморфной структуре образца.

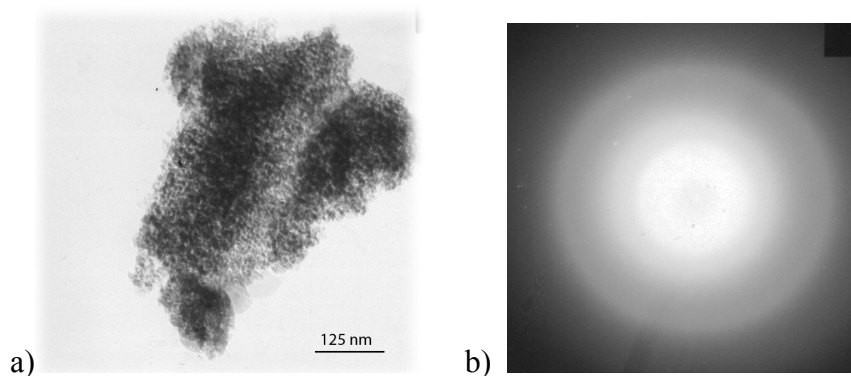


Рис. 3.4 a, b) Структура прекурсора YAlO_3 , полученного при 800°C 5 мин.; a)- светлопольное изображение; b)- электронограмма.

Из всего выше сказанного можно сделать заключение, что структура прекурсора YAlO_3 характеризуется аморфным состоянием. Сравнение

дифракционных спектров прекурсоров перовскита $YAlO_3$ и граната $Y_3Al_5O_{12}$ показало, что положение первого галообразного максимума практически совпадает для этих соединений и характеризуется рассеянием на атомах иттрия.

LaAlO₃

На рис.3.5 представлена дифракционная картина прекурсора лантан – алюминиевого перовскита $LaAlO_3$ (структурные данные приведены в главе I). Дифрактограмма представляет собой широкие галообразные максимумы, на фоне которых видны кристаллические пики фазы $LaONO_3$, однако суммарная интегральная интенсивность кристаллической фазы не превышает несколько процентов от суммарной интенсивности всего спектра. Это дает возможность достаточно точно определить из положения первого галообразного максимума радиус первой координационной сферы, который соответствует $R_1 = 3.78\text{\AA}$. Полученное значение близко по величине к межатомному расстоянию La – La = 3.74\AA (радиус атома La = 1.87\AA).

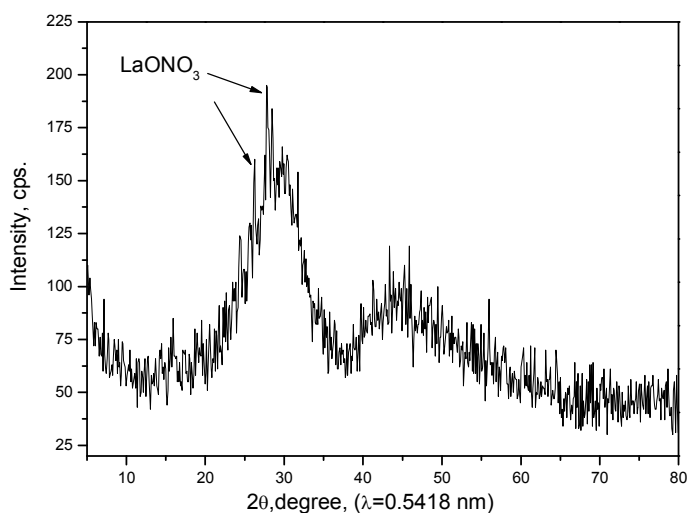


Рис.3.5. Дифрактограмма прекурсора $LaAlO_3$ (стрелочками указаны пики, соответствующие фазе $LaONO_3$)

Исследования прекурсора $LaAlO_3$ методом просвечивающей электронной микроскопии показаны на рис.3.6 (а-с). На рисунке представлены изображения

частицек LaAlO_3 , полученные с трех различных участков образца. Рис.3.6а соответствует светлопольному изображению частички, составленной из более мелких зерен преимущественно сферической формы. Размер этих зерен составляет 20–30 нм. В углу светлопольного изображения рис. 6а приведена электронограмма, на которой присутствуют диффузные кольца, характеризующие аморфное состояние образца. На рис.3.6б показано светлопольное изображение с другого участка образца LaAlO_3 . В правом нижнем углу приведена электронограмма, представляющая собой набор диффузных колец, что снова говорит об аморфной структуре показанного участка образца. Следующему светлопольному изображению прекурсора LaAlO_3 (см. рис.3.6с) соответствует более сложная дифракционная картина (правый верхний угол). Электронограмма содержит как точечные рефлексы, так и значительно уширенные рефлексы, которые расположены по строго определенным направлениям, что является следствием текстуры в образце. Попытка индцировать электронограмму и отнести ее к какой-либо кристаллической фазе ни к чему не привела. Для расчета данной электронограммы требуется более детальный анализ, что выходит за рамки настоящих исследований.

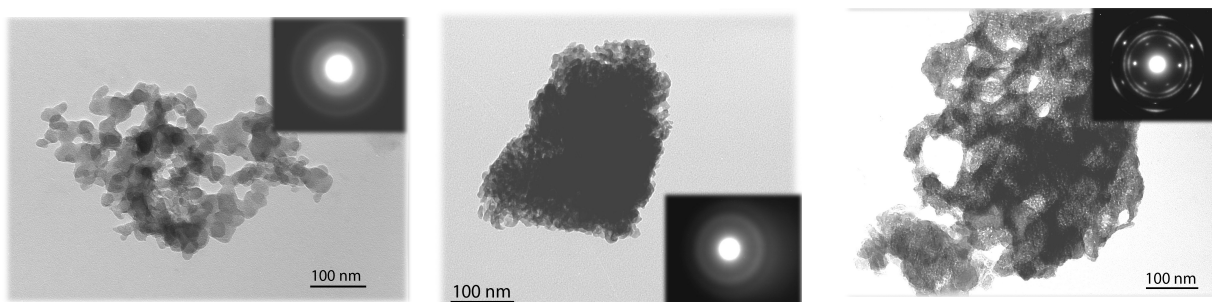


Рис. 3.6 а)

b)

c)

Структура прекурсора LaAlO_3 , полученного при 800°C 3 мин.: а – с светлопольные изображения с разных участков образца (справа сверху и внизу – электронограммы)

Из всего выше изложенного можно сделать вывод, что состояние прекурсора лантан – алюминиевого перовскита является неоднородным, но как показывают

рентгеновские и электронномикроскопические исследования, основная фаза прекурсора принадлежит аморфному состоянию.

LuVO₃

На рис.3.7 представлена дифрактограмма прекурсора бората лутеция LuVO₃, которая характеризуется набором широких галообразных максимумов. Положение первого гало соответствует значению $Q_1=2,1\text{\AA}^{-1}$ ($d_1 = 2.82\text{\AA}$). Отсюда была получена оценка радиуса первой координационной сферы по формуле (3.3) $R_1=3.47\text{\AA}$. Это значение снова имеет хорошее соответствие с межатомным расстоянием Lu - Lu = 3.48 Å (радиус атома лутеция Lu = 1.74 Å), как и во всех вышеописанных случаях. Это дает возможность предполагать, что состояние прекурсора является аморфным.

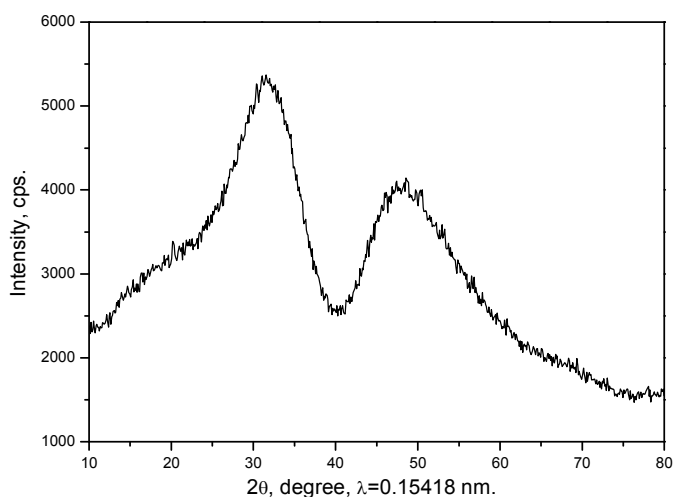


Рис. 3.7 Дифракционный спектр прекурсора LuVO₃.

Данное предположение подтверждается электронномикроскопическими исследованиями, представленными на рис. 3.8 (a-b). Рис.3.8a соответствует светлопольному изображению частички прекурсора LuVO₃, а на рис.3.8b показана электронная дифракция с этого участка. Видно, что дифракция представляет собой диффузные кольца, которые являются характерными для аморфного состояния. Учитывая, что данные, полученные при использовании

двух методик, не противоречат друг другу можно говорить, что состояние прекурсора бората лутеция является аморфным.

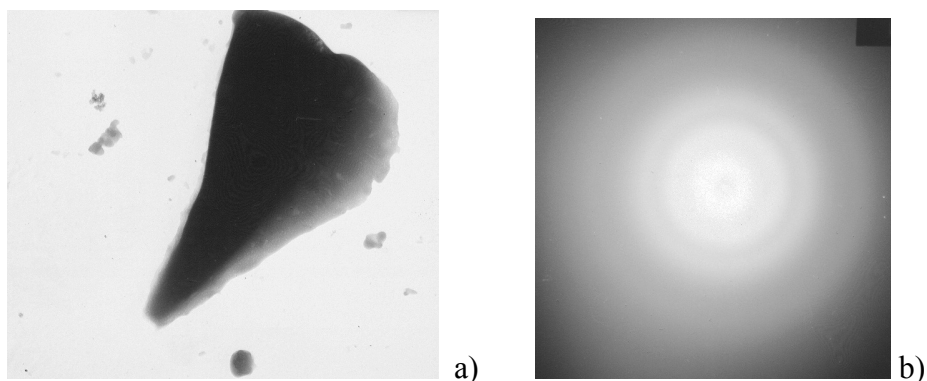


Рис. 3.8a,b) Структура прекурсора LuBO_3 ; а)- светлпольное изображение, б)- электронограмма.

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

На рис.3.9 представлена дифракционная картина прекурсора лутеций – алюминиевого граната $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Дифракционный спектр представляет собой набор широких галообразных максимумов. Расчет радиуса R_1 первой координационной сферы по формуле (3.3) дал значение $= 3.50\text{\AA}$, которое близко к межатомному расстоянию $\text{Lu-Lu}=3.48\text{\AA}$. Сопоставление дифрактограмм $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и LuBO_3 показало, что центр тяжести основного наиболее интенсивного рефлекса совпадает для обоих спектров.

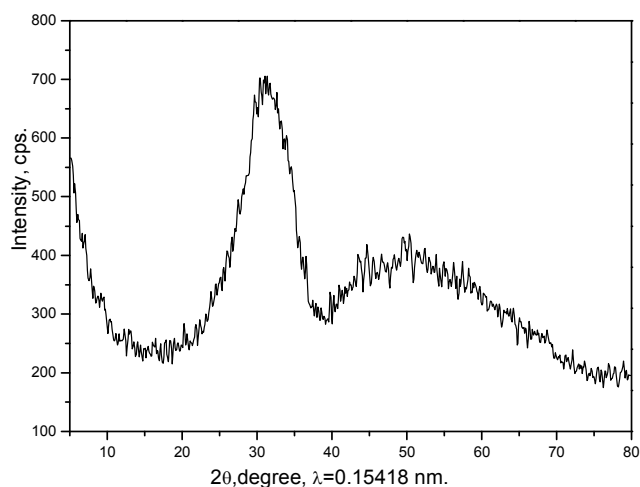


Рис. 3.9 Дифракционная картина прекурсора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Это дает основание полагать, что исходное состояние прекурсора не зависит от стехиометрии закладываемого соединения и определяется межатомным расстоянием тяжелого элемента РЗЭ - Lu. Следовательно, состояние прекурсора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ является аморфным.

Как указывалось выше, для соединений LuAlO_3 , YVO_3 , EuVO_3 не удалось получить чистых аморфоподобных спектров. Для них наряду с широкими галообразными рефлексами были зарегистрированы и узкие дифракционные рефлексы от кристаллитов синтезируемых сложных оксидов. Однако анализ положения самых сильных галообразных рефлексов, определяемых ближайшими соседями самого тяжелого атома, показал, что для LuAlO_3 положение определяется межатомным Lu-Lu расстоянием, для YVO_3 - межатомным Y-Y расстоянием, а для EuVO_3 межатомным Eu-Eu расстоянием, как и в случае выше проанализированных соединений.

Подводя итоги настоящего параграфа, можно сказать, что результаты рентгеноструктурных и электронномикроскопических исследований прекурсоров сложных оксидов LuVO_3 , $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LuAlO_3 , LaAlO_3 , YAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YVO_3 , и EuVO_3 позволяют заключить, что прекурсоры сложных оксидов РЗЭ в основе своей являются аморфными и именно аморфное состояние прекурсоров определяет структурные перестройки в сложных оксидах при их дальнейших высокотемпературных отжигах.

3.2 Циклическая последовательность фаз в LuVO_3 , полученном методом термолиза растворителя.

Как уже отмечалось выше (гл. I), борат лютеция имеет низкотемпературную фазу кальцита (calcite) (пространств. группа $R(-3)c$, $a=4.91\text{\AA}$, $c=16.21\text{\AA}$), которая стабильна до 1310°C . Выше этой температуры в процессе фазового перехода первого рода реализуется высокотемпературная фаза фатерита (vaterite) (пространств. группа $P6_3/mmc$, $a=3.73\text{\AA}$, $c=8.71\text{\AA}$).

На рис. 3.10 приведена диаграмма состояния [99] для бората лютеция LuBO_3 , синтезированного традиционным методом твердофазного синтеза.

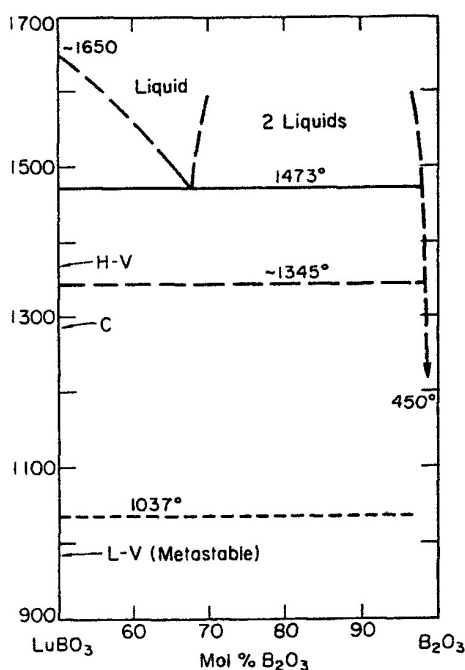


Рис.3.10 Диаграмма состояния системы LuBO_3 - B_2O_3

Из диаграммы следует, что первой образуется низкотемпературная фаза фатерита, которая, как указано авторами, в этой области температур 900-1037⁰С является метастабильной. Дальнейшее повышение температуры до 1037⁰С приводит к переходу в равновесную фазу кальцита, которая при 1350⁰С трансформируется в высокотемпературный фатерит. Т.о. борат лютеция имеет две фазы фатерита, низкотемпературную и высокотемпературную. Разница между структурными характеристиками этих двух фаз для бората лютеция не описана. В то же время известно, что для других боратов РЗЭ [79] низкотемпературная и высокотемпературная формы фатерита имеют разные параметры решеток.

В настоящей работе синтез бората лютеция проводился методом термолиза растворителя. На рис.3.11 показаны дифракционные спектры состояния

прекурсора и последующих фаз LuVO_3 , полученных в процессе ступенчатых отжигов. Рис.3.11а соответствует структурному состоянию образца после быстрого разложения нитрата аммония при температуре $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 3 мин., т.е. состоянию прекурсора. Отжиг прекурсора при $\sim 500^\circ\text{C}$ характеризуется появлением широких (по отношению к микрокристаллическому состоянию) дифракционных рефлексов. Положение этих рефлексов соответствует положению отражений фатерита. Дальнейший отжиг приводит к сужению дифракционных рефлексов фатерита. Окончательно фаза фатерита стабилизируется при температуре 800°C в течение 6 часов, как это показано на рис.3.11б. Из рисунка видно, что рефлексы фатерита и при 800°C остаются уширенными.

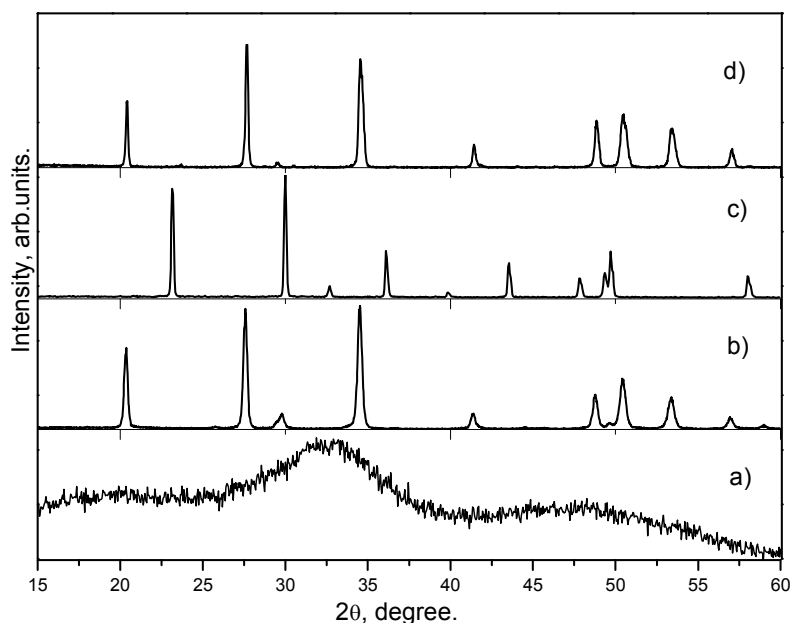


Рис.3.11 Структурные состояния бората лютетия LuVO_3 в процессе отжига прекурсорного состояния, полученного термолизом растворителя раствора-расплава простых окислов лютетия и бора в селитре; а) - прекурсор; б) - фаза фатерита, полученная при 800°C 6 ч; в) - фаза кальцита, полученная при 1000°C 6 ч; д) - фаза фатерита, полученная при 1250°C 6 ч

Проанализируем причину уширения рефлексов. Первое, с чем может быть связано уширение - это ограниченность размера областей когерентного рассеяния (дисперсность). Этот тип дефекта может быть рассчитан по известной формуле Селякова – Шеррера [92,98] $\beta = \zeta \lambda / D_{hkl} \cos\theta$ (3.4), где β –

полная ширина дифракционной линии на половине высоты; D_{hkl} – средний размер кристаллитов в направлении нормали к отражающей плоскости; ζ – множитель, учитывающий форму частиц и индексы отражающей плоскости. Диапазон измерений этой величины составляет от 0.98 до 1.39, но обычно ее принимают равной ~ 1 .

Учитывая все выше сказанное, мы построили зависимость полуширины β от $\sec\theta$ рис.3.12.

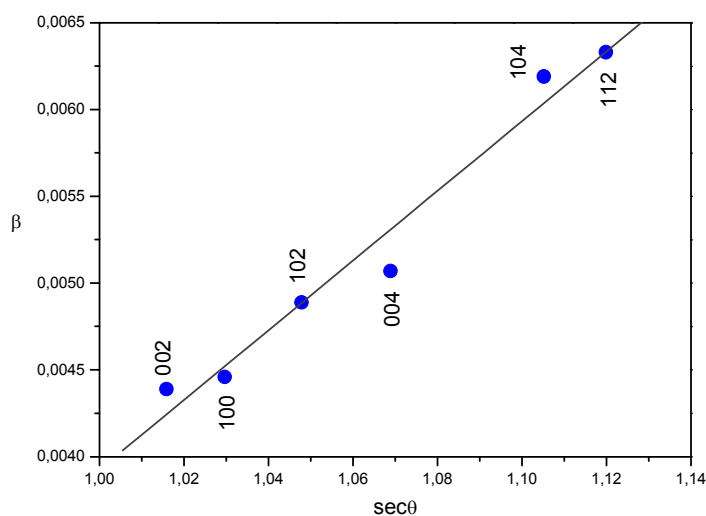


Рис.3.12 Зависимость полуширины дифракционных рефлексов LuVO_3 от $\sec\theta$.

Как видно из рисунка, не все экспериментальные точки достаточно хорошо соответствуют этой зависимости, что говорит о существовании дополнительных причин уширения рефлексов. Однако если полагать, что уширение связано в основном с дисперсностью порошка, то можно оценить средний размер частиц D по формуле Селякова-Шеррера (3.4). При этом также необходимо учитывать инструментальное уширение, связанное с геометрией съемки, шириной щели и т.д. Для этого в тех же условиях снимается образец – эталон, затем рассчитывается его полуширина $\beta_{инстр}$ и вычитается из экспериментально наблюдаемой полуширины β , рассчитанной непосредственно из экспериментальной кривой. В нашем случае за инструментальное уширение принималась ширина входной щели детектора, которая составляла $\beta_{инстр} = 0.15$

градуса. Т.о. истинное уширение вычислялось по формуле $\beta_{ист} = \beta - \beta_{инстр}$. Оценка размера областей когерентного рассеяния по формуле $D = \lambda / \beta_{ист} \cos \theta$ дала величину $D \sim 80$ нм.

Еще одной причиной, которая может вызывать уширение, пропорциональное $\sec \theta$, является наличие в материале дефектов упаковки (ДУ). Известно, что в материалах с плотноупакованными кристаллическими структурами (г.ц.к. и г.п.у.) возможно нарушение чередования плотноупакованных слоев. Так, вместо последовательности... АВАВАВ... базисных плоскостей (001) в г.п.у. решетке может возникнуть ее нарушение ... АВАСАВ..., т.е. образуется дефект упаковки. Теория рассеяния рентгеновских лучей на кристаллах с ДУ показывает, что уширение, вызываемое ДУ, аналогично уширению от малости частиц, но величина его зависит от концентрации дефектов и от индексов отражения. Т.о. дефекты упаковки должны вызывать на дифракционной картине уширение только определенных линий, например, только (111, 222, 333, ... или 100, 200... и т.д.), в нашем же случае на дифрактограмме уширены все рефлексы. Откуда следует, что наблюдаемое уширение не может быть вызвано ДУ.

Следующий тип дефектов, вызывающих уширение, связан с микронапряжениями в образце. Например, если кристалл деформировать так, что во всем его объеме возникают одинаковые деформации (однородное растяжение или сжатие), то изменится просто межплоскостное расстояние для всего образца и на рентгенограмме будет наблюдаться лишь смещение интерференционных максимумов. Если же объект деформирован пластически, то в нем всегда имеются блоки как сжатые, так и растянутые (в целом кристалл деформирован неоднородно), и исследуемый образец можно характеризовать целым набором межплоскостных расстояний, лежащих в пределах $d_0 \pm \Delta d$. Каждый из блоков дает свой интерференционный максимум. Суммарный максимум от всего образца образуется за счет наложения максимумов от отдельных блоков. В итоге возникает размытие результирующего

интерференционного максимума. Ясно, что распределение интенсивности вдоль максимума зависит от характера распределения микронапряжений в образце. Необходимо отметить, что изменение межплоскостного расстояния может быть связано еще и с незавершенностью фазового перехода (с неупорядоченностью), что также приводит к локальным изменениям периодов кристаллической решетки. В нашем случае вклад в уширение максимумов, связанный с незавершенностью фазового перехода может иметь место, так как рассматриваемая фаза получена на первых этапах кристаллизации и локальный порядок внутри зерна может быть не до конца сформирован.

Выражение для интегральной ширины линии, размытой за счет микродеформаций, получают дифференцированием уравнения Вульфа – Брегга. Оно имеет следующий вид:

$$\beta(2\theta) = 4(\Delta d/d)\text{tg}\theta_0, \quad (3.5)$$

где $\Delta d/d$ – относительная деформация, которая возрастает с углом θ по закону $\text{tg}\theta$. На рис.3.13 показана построенная зависимость β от $\text{tg}\theta$ для LuVO_3 .

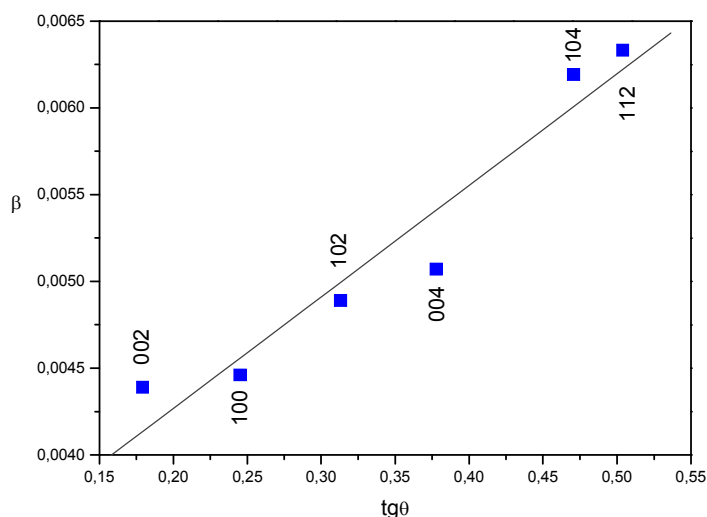


Рис.3.13 зависимость полуширины β дифракционных максимумов от $\text{tg}\theta$

Из рисунка видно, что экспериментальные точки плохо подчиняются зависимости $\text{tg}\theta$. Расчет относительной деформации $\Delta d/d$ по формуле (3.2) дал

величину ~ 0.002 (если использовать предположение, что уширение связано только с микронапряжениями). Рассмотрим, с чем может быть связано полученное изменение межплоскостного расстояния. Одна из причин – это микронапряжения в решетке, возникающие вследствие деформаций. Однако в нашем случае на образец не оказывалось никаких внешних воздействий, которые могли бы вызвать неоднородную деформацию. Наиболее вероятной причиной в нашем случае является локальная неупорядоченность в решетке, возникающая вследствие незавершенности фазового перехода.

Из приведенных выше зависимостей следует, что наблюдаемое уширение дифракционных линий не может быть однозначно описано зависимостью как от $\sec\theta$, так и от $\operatorname{tg}\theta$, что соответствует наличию как минимум двух типов дефектов в решетке низкотемпературного фатерита.

Дальнейшее повышение температуры отжига привело к фазовому переходу из фазы фатерита в фазу кальцита при температуре $\sim 1000^{\circ}\text{C}$. Дифракционный спектр модификации кальцита (рис.3.11с) характеризуется достаточно узкими дифракционными рефлексам, полуширины которых обусловлены в основном немонахроматичностью характеристического излучения рентгеновской трубки. Как следует из теории рентгеноструктурного анализа, такое малое уширение дифракционных максимумов дают кристаллиты с размером, превышающим 1000\AA . При повышении температуры отжига до 1250°C , фаза кальцита трансформируется снова в фазу фатерита. На рис.3.11d показан дифракционный спектр высокотемпературной фазы фатерита при отжиге $\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 6 часов. Дифракционные рефлексы полученного на этом этапе фатерита снова уширены. Это может быть объяснено с позиций незавершенности фазового перехода первого рода, идущего со сменой локального порядка в расположении атомов при переходе из симметрии $R(-3)c$ в $R6_3/mmc$ симметрию, а также с возможностью возникновения двойниковой структуры, если следовать результатам работы [78] по уточнению симметрии фатерита.

Параллельно с рентгенографическими исследованиями LuVO_3 были проведены электронномикроскопические исследования. На рис.3.14а показано светлопольное изображение модификации фатерита бората лутеция, полученной при отжиге 800°C в течение 6 ч. Из рисунка видно, что частички имеют преимущественно эллипсоидальную форму, оценка среднего размера дала величину ~ 80 нм, что хорошо согласуется с рентгенографическими данными. Исследования фазы кальцита с помощью просвечивающей электронной микроскопии показаны на рис.3.14б. На рисунке приведено темнопольное изображение частички кальцита. Видно, что ее форма имеет хорошо выраженную огранку, характерную для крупных кристаллитов. На электронограмме, представленной в правом верхнем углу, видны точечные рефлексы, что говорит о монокристалличности изображенного зерна, размер которого ~ 0.5 мкм. На рис.3.14с показано светлопольное изображение структуры фатерита LuVO_3 , полученной при отжиге 1250°C 6ч.

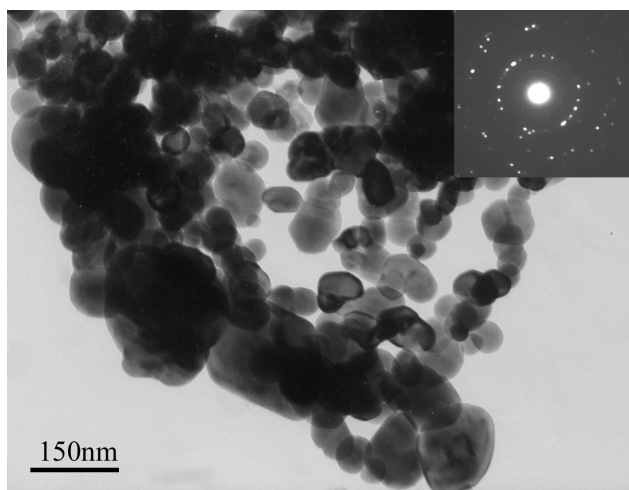


Рис.3.14а. Структура фатерита LuVO_3 , полученного при 800°C в течение 6 часов. Представлено светлопольное изображение (справа вверху электронограмма)

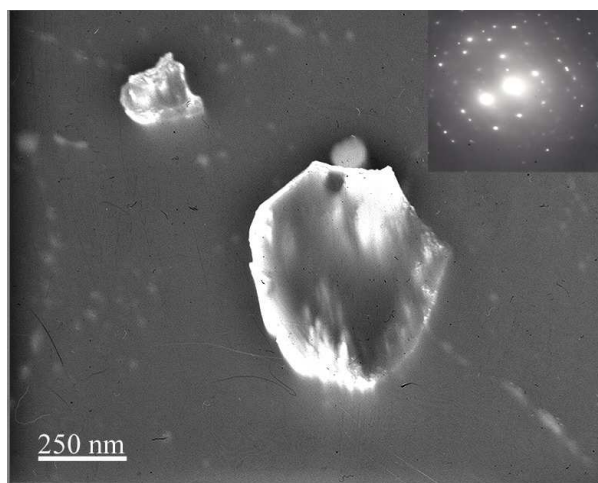


Рис.3.14б. Структура кальцита LuVO_3 , полученного при 1000°C в течение 6 ч. Показано темнопольное изображение (справа вверху электронограмма)

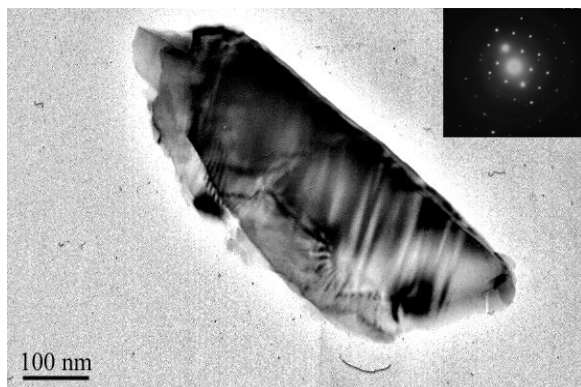


Рис.3.14с. Структура LuVO_3 , полученная при 1250°C в течение 6 ч. Приведено светлопольное изображение (справа вверху электроннограмма)

Как видно, зерно имеет ограниченную форму в отличие от сферической формы частиц, полученных для низкотемпературной фазы фатерита. Размер вдоль длинной оси зерна составляет ~ 0.65 мкм. То, что частички высокотемпературного фатерита достаточно крупные, позволяет исключить вклад дисперсности в уширение максимумов на дифрактограмме рис.3.11d.

На следующем этапе исследований был проведен ряд последовательных отжигов с понижением температуры. Отжиг высокотемпературной фазы фатерита при понижении температуры до 1000°C привел к возврату образца в фазу кальцита. Последующий отжиг полученной фазы кальцита ниже 800°C в течение длительного времени не привел к возврату образца в фазу фатерита, получаемую на первых этапах отжига прекурсора. Последнее указывает на то, что фаза кальцита, образовавшаяся из «низкотемпературной» фазы фатерита, является равновесной, а «низкотемпературная» фаза фатерита является метастабильной и образуется только на пути последовательных изохронных отжигов прекурсора от низких температур к высоким.

Сравнение дифракционных спектров высокотемпературной и низкотемпературной форм фатерита, показало, что приведенные спектры совпадают по положению центра тяжести рефлексов и соотношению их интенсивностей. Это дает основание полагать, что низкотемпературная и высокотемпературная фазы фатерита имеют одинаковые решетки, 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.

Возникает вопрос о причине образования фазы фатерита в LuVO_3 на первых этапах отжига прекурсора при температуре 800°C . Для возможного объяснения этого факта проанализируем полученные экспериментальные данные.

На первых этапах кристаллизации при температуре 800°C образуется модификация фатерита, которая равновесна выше 1310°C . Рентгенографическими и электронномикроскопическими исследованиями показано, что средний размер кристаллитов этой фазы лежит в нанометровой области (~ 80 нм). Ясно, что такой размер кристаллитов не мог появиться внезапно. В процессе синтеза зарождение новой фазы начинается с единиц нанометров. Известно, что для наночастиц характерно повышенное значение отношения поверхностной энергии к объемной² (см. Гл. I). Это в свою очередь равносильно повышенному значению эффективной температуры. Вследствие этого средняя энергия атомов нанозародыша может стать близкой к средней энергии атомов высокотемпературной фазы. Естественно ожидать, что образующаяся таким образом структура нанозародышей должна соответствовать структуре высокотемпературной фазы фатерита. При последующих повышениях температуры отжига эти нанозародыши будут разрастаться до тех пор, пока кинетически не станет возможным образование стационарной равновесной фазы кальцита.

Из этой модели становится понятным, что после образования равновесной высокотемпературной фазы обратный переход в фазу фатерита, которая образуется при отжиге 800°C , невозможен вследствие микроскопического размера частиц этой фазы.

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

3.3 Новые структурные состояния и циклическая последовательность фаз в кристаллах YVO_3 , полученных методом термолиза растворителя.

В связи с наблюдаемым эффектом образования высокотемпературной фазы в борате лутеция возник интерес провести исследования на других боратах РЗЭ в нанокристаллическом состоянии. Для этой цели был выбран борат иттрия YVO_3 . Из литературных данных (см. Гл. I) известно, что борат иттрия YVO_3 кристаллизуется в структуре фатерита. При этом возможны две формы фатерита, низкотемпературная и высокотемпературная. Фазовая диаграмма YVO_3 по данным [99] показана на рис. 3.15.

Из диаграммы видно, что низкотемпературная фаза фатерита переходит в высокотемпературную при 1024°C . Этот переход обратим и сопровождается температурным гистерезисом, т.к. обратный переход в низкотемпературную фазу имеет место при температуре 450°C .

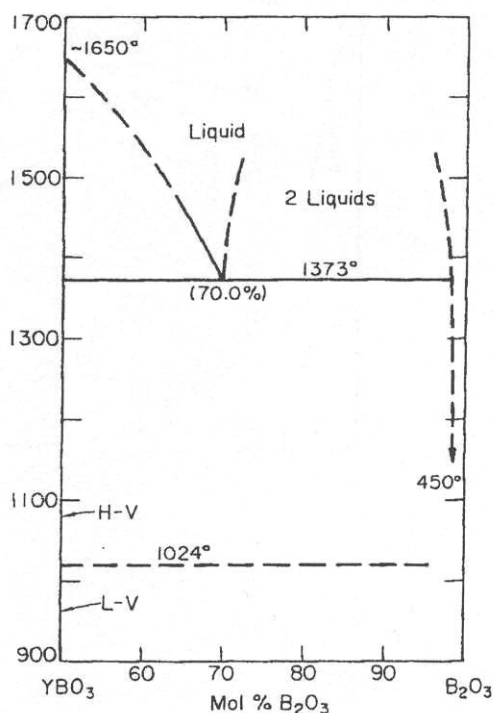


Рис.3.15 Фазовая диаграмма системы $YVO_3 - B_2O_3$.

Результаты рентгеновских дифракционных исследований бората иттрия, полученного методом термолиза растворителя, показаны на рис.3.16. На первых этапах кристаллизации при отжиге прекурсора 650°C в течение 6 часов образуется низкотемпературный фатерит YVO_3 , которому соответствует черный спектр. Дальнейший нагрев до 1100°C в течение 6 ч. приводит к переходу в высокотемпературный фатерит – это серый спектр на рис.3.16. Налицо отличие в положении центров тяжести рефлексов этих двух фаз. Максимумы, принадлежащие низкотемпературной модификации, смещены в сторону меньших углов по отношению к рефлексам, принадлежащим высокотемпературной фазе. Расчет параметров решеток этих двух фаз с помощью программы PowderCell дал следующий результат: для низкотемпературного фатерита $a=3.772\text{\AA}$, $c=8.790\text{\AA}$; для высокотемпературного фатерита $a=3.764\text{\AA}$, $c=8.773\text{\AA}$.

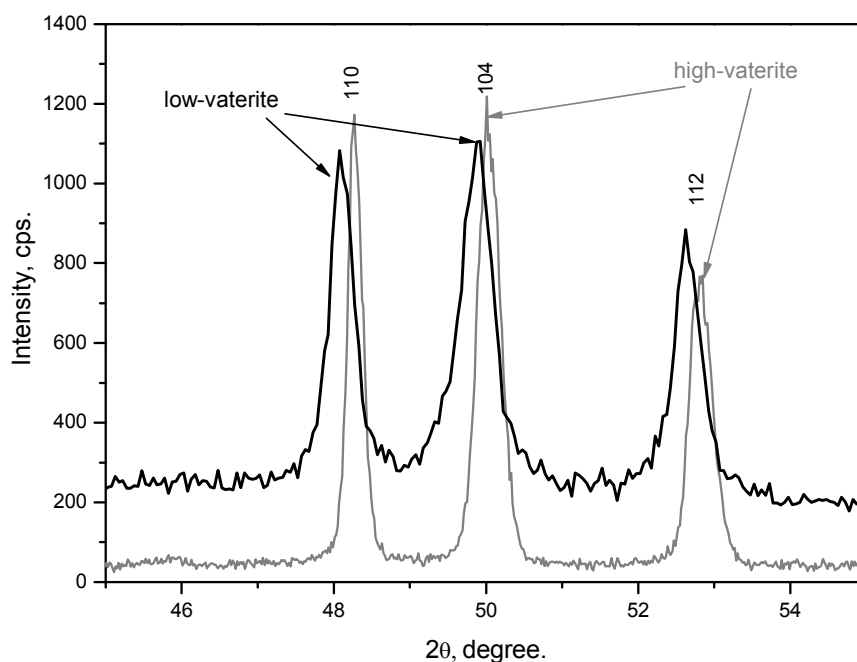


Рис.3.16 Дифракционные спектры двух фаз фатерита YVO_3 . Черный спектр соответствует низкотемпературной фазе фатерита, полученной при температуре 650°C 6 ч., серый спектр характеризует структуру высокотемпературного фатерита, полученного при отжиге 1100°C 6ч.

Из приведенных данных следует, что параметры низкотемпературной модификации примерно на 0.3% больше, чем параметры высокотемпературной фазы как вдоль направления (h00), так и вдоль (00l). Соотношение интенсивностей рефлексов этих двух фаз совпадает, откуда следует, что они имеют одну и ту же пространственную группу $R\bar{6}_3/mmc$, которая соответствует модификации фатерита для всех ортоборатов РЗЭ. Здесь необходимо отметить, что обе фазы были получены традиционно при ступенчатом отжиге исходного состояния прекурсора. Однако в настоящей работе для получения нанокристаллического размера использовался также метод “быстрого синтеза” (см. Гл. II). Этот метод заключается в непрерывном нагреве исходного раствора при высоких температурах (700°C – 1000°C) в течение короткого времени (~3-10 минут), которого достаточно для разложения нитратов РЗЭ и процесса образования кристаллических фаз синтезируемых соединений. Использование высоких температур и коротких времен в этом методе приводит к высокой скорости зародышеобразования фазы, но в то же время образовавшиеся кристаллиты не успевают разрастаться до микронных размеров. Задание определенного режима синтеза позволяет получать нанопорошки заданного размера с узкой дисперсией.

На рис.3.17 показан результат “быстрого синтеза” YVO_3 , проведенного при температуре 700°C в течение 7 минут. Анализ фазового состава показал наличие нескольких фаз в образце. Одна из них соответствует фазе низкотемпературного фатерита, что подтверждает хорошее совпадение экспериментальной (черный спектр) и расчетной (синий спектр) дифрактограмм. Попытка проиндицировать остальные рефлексы как продукты не успевших прореагировать окислов или нитратов не дала результата. Исходя из того, что для некоторых боратов РЗЭ кроме фазы фатерита известно о существовании еще двух полиморфных модификаций: кальцита и арагонита, была проведена попытка отнести оставшиеся линии к одной из них. Как показал расчет с помощью программы PowderCell эти рефлексы соответствуют

фазе кальцита³ с параметрами решетки $a=4.953\text{\AA}$, $c=16.625\text{\AA}$ (рис.3.17 красный спектр). Из рисунка видно хорошее совпадение экспериментальных дифракционных максимумов (черный спектр) с расчетными рефлексами для фазы кальцита (красный спектр), как по положению центров тяжести рефлексов, так и по соотношению интенсивностей.

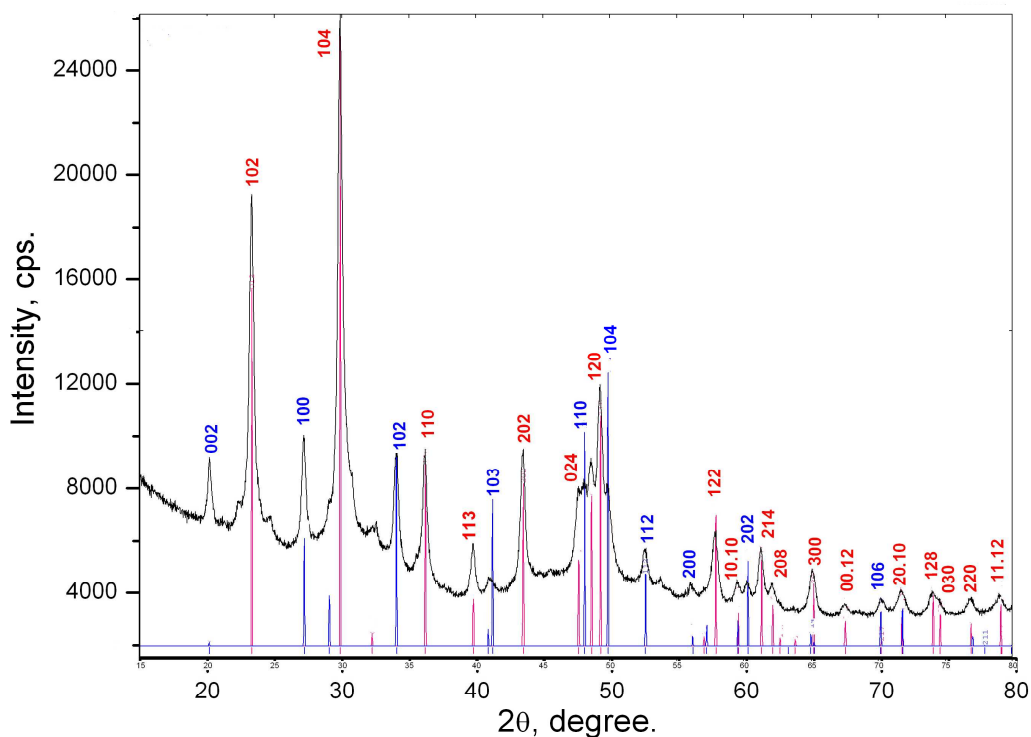


Рис.3.17 Черный спектр соответствует экспериментальной дифрактограмме бората иттрия YBO_3 , полученного при 700°C 7 мин.; красный спектр – расчетная дифрактограмма, соответствующая фазе кальцита YBO_3 ; синий спектр – фаза фатерита YBO_3

Т.о. в результате проведения “быстрого синтеза” бората иттрия методом термолиза растворителя была получена не известная ранее для этого соединения модификация кальцита. Проанализируем полученный результат. Экспериментальную дифрактограмму рис.3.17 (черный спектр) характеризует высокий уровень фона и уширенный характер рефлексов, что говорит о

³ Следует отметить, что в одной из ранних работ было выдвинуто предположение о том, что YBO_3 имеет высокотемпературную модификацию изоструктурную кальциту [75], правда впоследствии эти данные не подтвердились.

незавершенном процессе кристаллизации в образце. Оценка размера по формуле Селякова – Шеррера [92,98] дала следующую величину: для фазы кальцита $\sim 45\text{-}50$ нм; для фазы фатерита $\sim 55\text{-}60$ нм. Т.о. размеры рассеивающих центров лежат в нанометровом диапазоне. Дальнейший отжиг образца при 800°C в течение 6 часов привел к переходу бората иттрия в однофазное состояние с низкотемпературной модификацией фатерита (см. рис.3.18b). Из дифрактограммы видно, что рефлексы полученной фазы фатерита достаточно узкие, что, как известно, отвечает более совершенной кристаллической структуре с крупными кристаллитами ($\geq 1000\text{\AA}$). Следовательно, при разрастании зерен фаза кальцита, полученная в неравновесных условиях, переходит в стабильную для YVO_3 фазу фатерита.

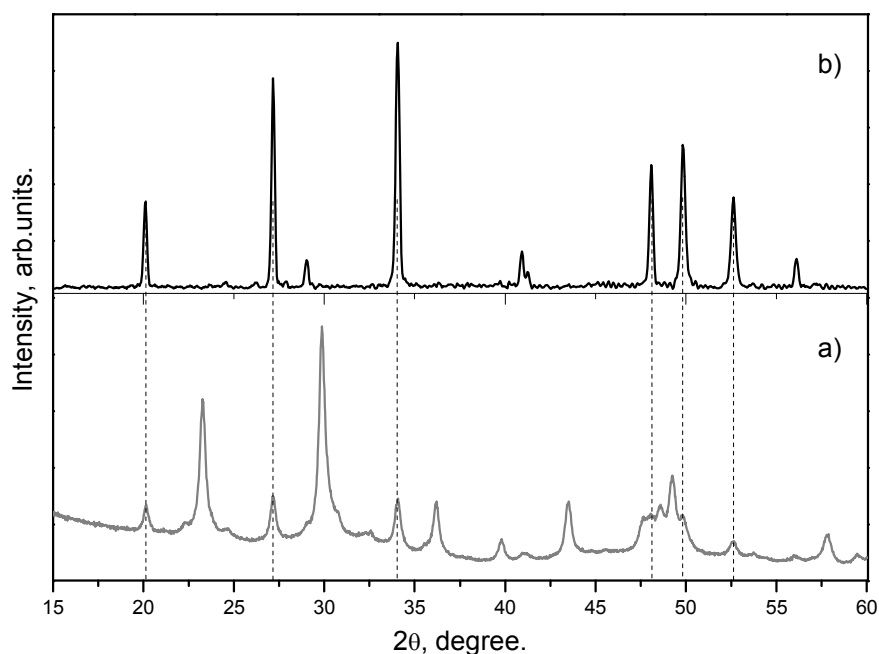


Рис.3.18 Дифрактограммы YVO_3 , полученного при 700°C 7 мин. – спектр а) и при 800°C 6ч. – спектр б).

Т.о. в результате “быстрого синтеза” системы YVO_3 процесс фазового образования существенно отличается от известного (низкотемпературный фатерит \leftrightarrow высокотемпературный фатерит), протекающего при равновесных

условиях. На первых этапах кристаллизации, когда размер кристаллитов лежит в нанометровой области, образуется ранее неизвестная для бората иттрия фаза кальцита. Сравнивая приведенный результат с эффектом образования при низких температурах высокотемпературной фазы фатерита в системе LuVO_3 (см. §3.2), можно предположить, что полученная модификация кальцита в YVO_3 является следствием именно малого размера образующих ее кристаллитов. Как известно, для маленьких кристаллитов роль поверхности велика и для уменьшения суммарной энергии может быть выгодна такая деформация решетки и изменение ее симметрии, при которой поверхностная энергия будет уменьшаться (см. Гл. I).

В связи с выше изложенными результатами возникает вопрос: полученные эффекты образования необычной последовательности фаз и ранее неизвестных фаз связаны именно с наноразмером кристаллитов образующихся фаз или решающую роль в этом играют особенности используемого метода синтеза. Для ответа на этот вопрос были проведены исследования по получению нанокристаллических материалов методом твердофазной аморфизации (подробно см. Гл. I), который существенно отличается от золь – гель технологии. Полученные результаты этих исследований приведены в следующей главе.

Глава IV. Аномальная последовательность фаз в молибдате европия $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Дальнейшие исследования структурных превращений в наноматериалах проводились на системе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Выбор этого соединения обусловлен несколькими причинами. Во-первых, исходно аморфное состояние, предшествующее образованию нанокристаллической фазы, для $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ можно получить не только методом термолиза растворителя, но и методом твердофазной аморфизации. Это позволит провести сравнительный анализ структурных превращений в зависимости от метода получения молибдата. Во-вторых, молибдат европия, по аналогии с LuVO_3 , имеет высокотемпературную β и низкотемпературную α -фазы (подробно см. Гл.I), что дает возможность сравнить последовательность образования фаз для двух разных соединений, полученных в нанокристаллическом состоянии, и возможно найти общие закономерности этих процессов.

4.1 Циклическая последовательность фаз в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученном методом термолиза растворителя.

На рис.4.1 показаны дифракционные спектры молибдата европия $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, синтезированного методом термолиза растворителя раствора - расплава в нитрате аммония (NH_4NO_3) из окисла Eu_2O_3 и гексамолибдата $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В результате отжига прекурсора (аморфного состояния) при температуре $T=500^\circ\text{C}$ первой синтезируемой фазой оказалась высокотемпературная β -фаза (см. рис.4.1a), а не равновесная в этой области температур α -фаза. Кристаллические рефлекссы полученной фазы значительно уширены, однако оценка размера по полуширине максимумов в данном случае является почти не разрешимой задачей, поскольку дифракционная картина β -фазы имеет большое количество рефлекссов, значительная доля которых перекрывается. По аналогии с боратом лютеция (см. Гл.III, § 3.2) можно

предполагать, что уширение пиков высокотемпературной β -фазы, полученной на первых этапах кристаллизации, связано с нанодисперсностью частиц. Это обычное явление, т.к. наноматериалы часто получают при кристаллизации аморфного состояния. При дальнейшем повышении температуры до $T=700^{\circ}\text{C}$ (см. рис.4.1b) образец переходит в низкотемпературную α -фазу. Из дифрактограммы видно, что рефлексы имеют значительно меньшую полуширину в сравнении с β -фазой. Это является следствием того, что в процессе отжига кристаллиты увеличились в размере и структура стала более совершенной. Повышение температуры до $T=950^{\circ}\text{C}$ сопровождается переходом снова в высокотемпературную β -фазу (см. рис.4.1c).

Т.о. в процессе последовательного отжига прекурсора была получена следующая последовательность фаз: высокотемпературная β -фаза \rightarrow низкотемпературная α -фаза \rightarrow высокотемпературная β -фаза. Данная последовательность отлична от известной для крупнокристаллических образцов, полученных традиционным твердофазным синтезом, при котором первой образуется низкотемпературная α -фаза, которая трансформируется в высокотемпературную β -фазу при повышении температуры до $\sim 800^{\circ}\text{C}$. Налицо отличие последовательности фазовых состояний, полученных методом термолиза растворителя, от последовательности фазовых состояний, полученных обычным твердофазным синтезом.

Для того чтобы выяснить, является ли высокотемпературная β -фаза, образующаяся на первых этапах кристаллизации при температуре 500°C , стабильной, был проведен отжиг β -фазы, полученной при 950°C (область равновесия высокотемпературной модификации), с последовательным понижением температуры. На рис.4.2(а-с) представлены рентгеновские дифракционные результаты этого эксперимента. Отжиг высокотемпературной β -фазы при понижении температуры до 700°C привел к возврату образца в α -фазу (рис.4.2b). Дальнейший отжиг полученной α -фазы ниже 500°C в течение длительного времени не привел к возврату образца в

высокотемпературную β -фазу. Последнее указывает на то, что α -фаза, образовавшаяся из «низкотемпературной» β -фазы, является равновесной, а «низкотемпературная» β -фаза является метастабильной и образуется только на пути последовательных изохронных отжигов прекурсора от низких температур к высоким.

Для ответа на вопрос, является ли anomальная последовательность фаз $\beta \rightarrow \alpha \leftrightarrow \beta$ результатом какого-либо нарушения стехиометрии состава образца при синтезе методом термолиза растворителя, или полученные фазовые состояния обусловлены наноразмером кристаллизующихся фаз, образец $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ был получен в исходно аморфном состоянии методом твердофазной аморфизации (см. Гл. I).

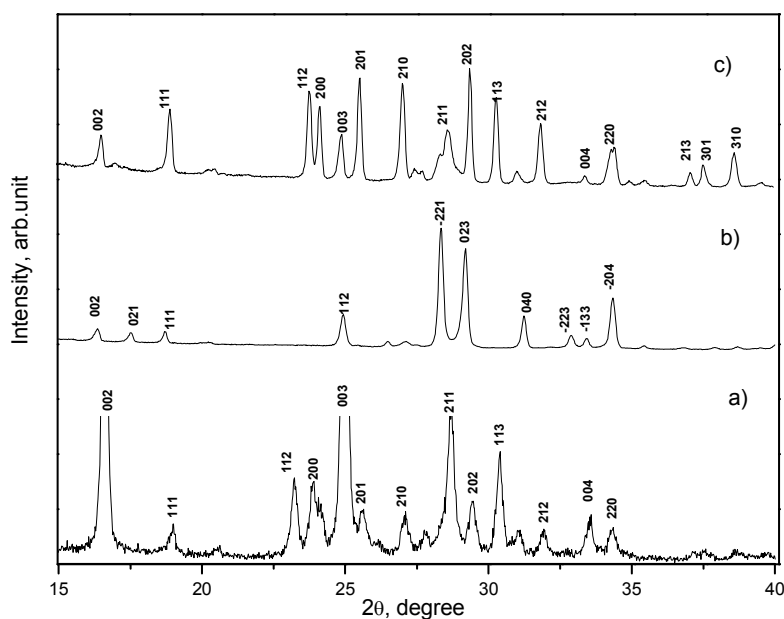


Рис.4.1 Структурные состояния молибдата европия $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученные в процессе отжига прекурсорного состояния, полученного термолизом растворителя раствора-расплава простых окислов молибдена и европия в селитре.

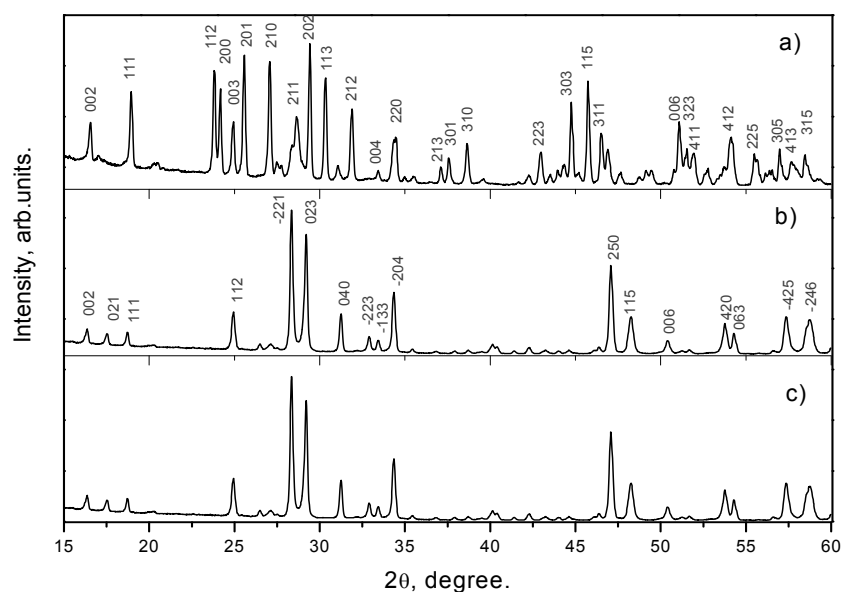


Рис. 4.2. Дифракционные спектры $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученные при отжиге с последовательным понижением температуры. а) – β -фаза, полученная при 950°C ; б) – α -фаза, образующаяся при температуре 700°C ; в) – α -фаза при отжиге 500°C

4.2 Циклическая последовательность фаз в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученном методом твердофазной аморфизации.

Как отмечалось выше (Гл. I), методика твердофазной аморфизации позволяет получать молибдаты РЗЭ в аморфном состоянии под воздействием высокого давления. Для проведения этого эксперимента поликристаллический порошок $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ был изготовлен размолотом объемного монокристалла, который находился в высокотемпературной β -фазе. Дифракционный спектр поликристалла молибдата европия представлен на рис.4.3а. Индексирование рефлексов показало, что все они соответствуют β -фазе. После этого полученный поликристалл был подвергнут барической обработке под давлением 90 ГПа в течение 2^x часов в гидростатических условиях (в качестве среды, передающей давление, использовалась смесь спиртов этанол – метанол). В результате такой обработки образец перешел в аморфное состояние (см. рис.4.3б), которое характеризуется набором широких галообразных рефлексов на дифрактограмме с небольшим включением кристаллических пиков, природа

которых будет обсуждаться ниже. Аморфизацию порошка подтверждают также электронномикроскопические исследования. На рис.4.4 приведено светлопольное изображение, полученное с участка образца после снятия давления. Снизу приведена соответствующая электронная дифракция, которая содержит диффузные кольца. Подобная дифракция характерна для аморфного состояния. Т.о. по результатам рентгенографических и электронномикроскопических исследований можно предполагать, что состояние молибдата европия после снятия давления является аморфным. Последующий отжиг полученного аморфного состояния привел к той же аномальной последовательности фаз, что и в случае отжига прекурсора (см. рис.4.3 с-е). Первой кристаллической фазой при отжиге = 500⁰С образуется высокотемпературная β -фаза (рис.4.3 с), затем при температуре = 700⁰С низкотемпературная α -фаза (рис.4.3 d), которая с дальнейшим повышением температуры до $T = 900^0\text{C}$ снова переходит в β -фазу (рис.4.3 е).

Таким образом, появление высокотемпературных фаз в приведенных примерах не зависит от метода получения исследуемого соединения, и определяющим фактором является наноразмерность кристаллитов, составляющих фазу, которые образуются при кристаллизации аморфного состояния. Учитывая подобие приведенных результатов в $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ с результатами, полученными на системе LuVO_3 , можно предложить аналогичную модель, объясняющую эффект аномальной последовательности фаз. При кристаллизации аморфного состояния первые зародыши кристаллической фазы состоят из нескольких элементарных ячеек, можно даже предположить, что элементарным носителем синтезированной фазы будет одна объемная элементарная ячейка, окруженная поверхностными ячейками. Такой нанокристаллит из-за дополнительной поверхностной энергии будет обладать значительно большей плотностью свободной энергии, нежели микрокристаллит, у которого доля поверхностных атомов на порядки ниже. 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 средняя энергия атомов нанозародыша может стать близкой по значению к средней энергии атомов высокотемпературной β -фазы. Естественно ожидать, что образующаяся таким образом нанокристаллическая структура должна соответствовать структуре высокотемпературных фаз. При последующих повышении температуры отжига эти нанокристаллиты будут разрастаться до тех пор, пока энергетически не станет выгодным переход в стационарную равновесную α -фазу.

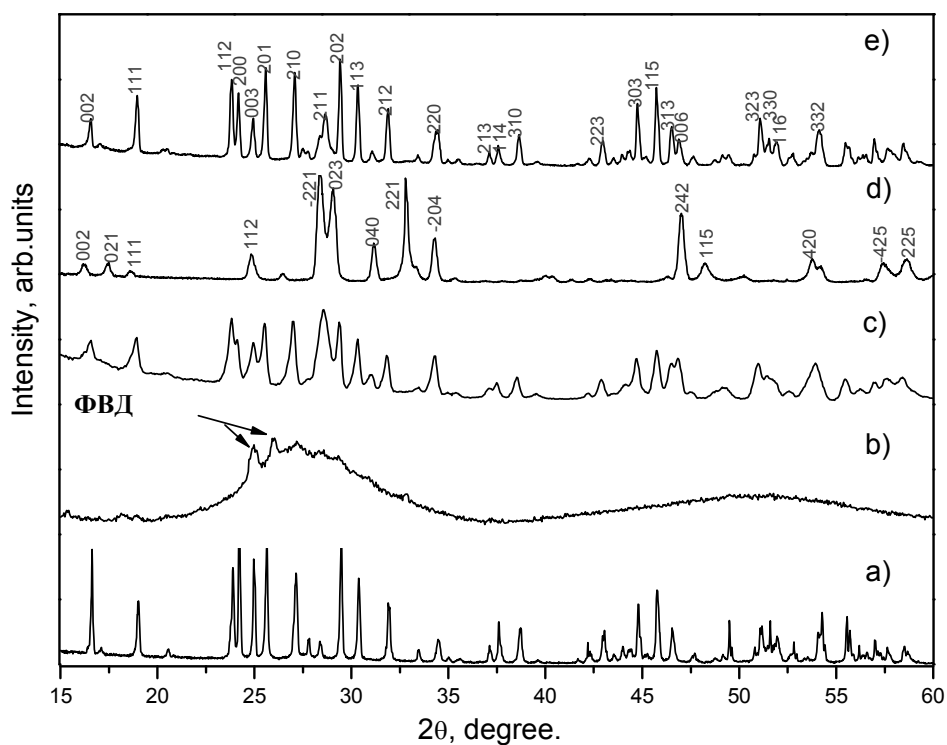


Рис.4.3 Структурные состояния молибдата европия, полученные в процессе следующих обработок: (а) – размол исходно объемного монокристалла, (б) – порошок, подвергнутый барической обработке при 90 ГПа в течение 2 часов, и (с-е) - последующие отжиги аморфизованного порошка при 500°C , 700°C и 950°C , соответственно.

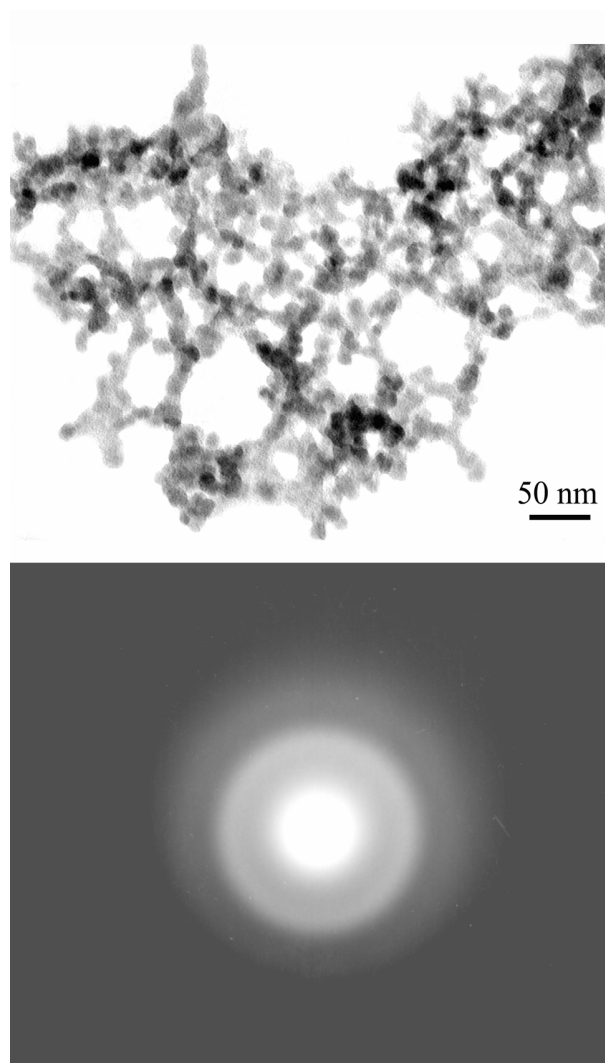


Рис.4.4 Структура $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутого воздействию высокого давления 9 ГПа, 2 часа (сверху представлено светлопольное изображение частицы, снизу- электронная дифракция).

Подводя итоги этого параграфа, отметим главные:

- синтез $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в нанокристаллическом состоянии приводит к аномальной последовательности фазовых превращений, а именно, вместо известной при твердофазном синтезе из микропорошков температурной последовательности фаз $\alpha \leftrightarrow \beta$, наблюдаются последовательность $\beta \rightarrow \alpha \leftrightarrow \beta$,

- показано, что обнаруженная аномалия не зависит от способа получения исходных компонентов, а определяется их нанокристаллическим характером.

4.3 Монокристалл $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в фазе высокого давления как наноблочный объект.

Полученные результаты на поликристаллах молибдата европия при воздействии высокого давления было бы интересно сравнить с превращениями, протекающими в монокристаллических образцах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Для этих целей были выбраны два образца, развитая поверхность одного была параллельна плоскости (001) (“с”-срез), а другого (h00) (“а”-срез), соответственно. На рис.4.5 представлены дифракционные спектры плоскостей (001) исходного монокристалла (рис.4.5 а), и подвергнутого воздействию высокого давления 9.0 ГПа в течение 7 дней в гидростатических условиях (рис. 4.5 б). Индицирование рефлексов исходного образца показало, что он находится в высокотемпературной β -фазе. Анализ спектра образца, подвергнутого воздействию высокого давления, показал, что в отличие от поликристалла монокристалл не испытывает аморфизации, а переходит в неизвестную ранее фазу высокого давления ФВД, что подтверждается смещением структурных отражений в область больших углов дифракции. При этом необходимо отметить, что на спектре видны только порядки отражения и образец остался прозрачным. Это говорит о сохранении монокристаллическости образца. Эксперимент по воздействию высокого давления на втором образце (срез-а) дал аналогичный результат (см. рис.4.6). Как и в первом случае на дифрактограмме были зарегистрированы только порядки отражений (приведены только отражения (200) для наглядной демонстрации увеличения полуширины рефлексов ФВД относительно исходной β -фазы). Т.о. после выдержки монокристаллических образцов “а” и “с” срезов при 9 ГПа в течение 7 суток в дифракционном эксперименте для каждого среза регистрируется только один

параметр решетки, реализующийся в виде нескольких порядков отражения (срез c - на рис.4.5b и срез a на рис.4.6b). Следовательно, в процессе воздействия высокого давления на монокристаллы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ осуществляется фазовый переход из тетрагональной β -фазы, метастабильно устойчивой при атмосферном давлении, в новую тетрагональную фазу высокого давления. Из положения дифракционных максимумов были рассчитаны параметры ячейки новой фазы, которые равны $a \approx 7.03 \text{ \AA}$ и $c \approx 9.70 \text{ \AA}$, соответственно. Объем ячейки новой фазы высокого давления равен $V \approx 478.8 \text{ \AA}^3$, что на 18.6 % меньше объема исходной тетрагональной фазы ($a \approx 7.364 \text{ \AA}$, $c \approx 10.641 \text{ \AA}$, $V \approx 577.05 \text{ \AA}^3$). Т.е. монокристалл перешел в монокристалл с той же симметрией и ориентацией, но с меньшими параметрами ячейки. Обратим внимание на значительное увеличение полуширины рефлексов в ФВД по отношению к рефлексам исходной фазы, см. рис.4.5 и рис.4.6.

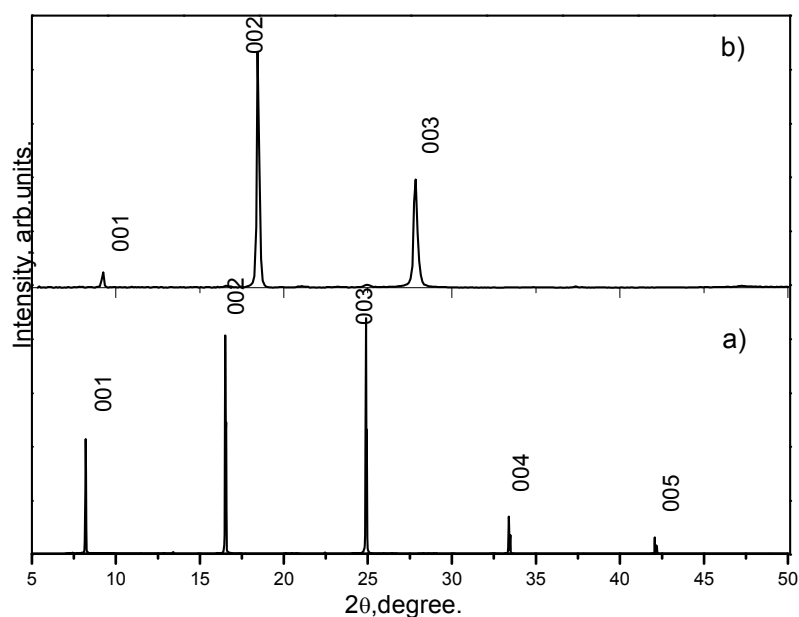


Рис. 4.5. Дифракционные спектры монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3 \parallel (001)$: исходный -(a) и выдержанный под давлением 9.0 ГПа 7 суток -(b).

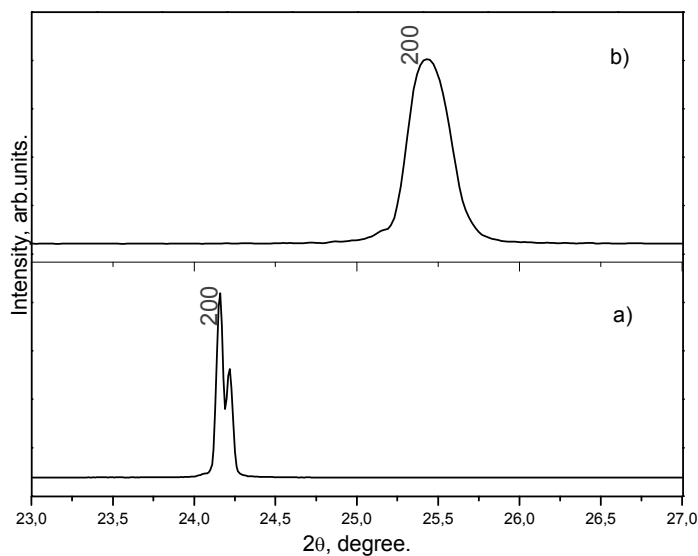


Рис.4.6. Отражение (200) монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$:исходный (а) и выдержанный под давлением 9.0 ГПа 7 суток (b).

Аномальное увеличение полуширины базисных рефлексов в ФВД характеризует особую структуру образцов после фазового превращения. В таблице 4.1 приводятся углы дифракции, значения полуширины различных порядков дифракции для *a*- и *c*-срезов, а также вычисленные по формуле Селякова [92] размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для различных порядков отражения для разных фазовых состояний.

Совпадение размеров ОКР для образцов фазы высокого давления, вычисленных из рефлексов разных порядков отражения (отдельно для *a*- и *c*-срезов), указывает на то, что уширение рефлексов обусловлено в основном нанофрагментацией образца. Изменение полуширины рефлексов образцов, подвергнутых гидростатической обработке давлением всего 3.5 ГПа, при которой никакого фазового перехода не наблюдается, соответствует обычному уширению рефлексов за счет неоднородной деформации. Такое различие в зависимостях полуширины рефлексов от порядков отражения для образцов, испытавших и не испытавших фазовый переход, дает основание заключению о

нанофрагментации образцов в результате фазового превращения, а не за счет воздействия высокого давления как такового.

Таблица 4.1 Данные, полученные из анализа дифракционного спектра монокристаллов молибдата европия.

Образцы	2 θ , degree	B(полуширина), degree	D, (размер кристаллита) \AA
а-срез, исходный			
(200)	24,10	0,06	>1000
(400)	49,46	0,06	
(600)	77,69	0,065	
а-срез, 9.0 ГПа , 7 дней			
(200)	25,45	0,30	300
(400)	38,37	0,27	330
с-срез, исходный			
(001)	8,19	0,05	>1000
(002)	16,51	0,05	
(003)	24,88	0,05	
с-срез, 9.0 ГПа, 7 дней			
(001)	9,26	0,26	290
(002)	18,49	0,27	300
(003)	27,87	0,29	305

Такое состояние структуры является весьма необычным. С позиции описания качества монокристалличности через порядки субструктуры такое состояние можно отнести к субструктуре 5-го порядка, имея в виду, что субструктура 1-го порядка характеризует разбиение кристалла на блоки с размерами несколько мм и углами разориентации в несколько градусов, субструктура 2-го порядка характеризует фрагментацию кристалла на блоки размеров в десятые доли мм с

углами разориентации в несколько десятков минут, а субструктура 3-го порядка характеризует фрагментацию кристалла на блоки размеров в десятки мкм с углами разориентации в несколько минут и т.д. При такой классификации можно представить монокристалл в фазе высокого давления как наноблочный объект.

Основным выводом из выше сказанного является то, что монокристаллы молибдата европия в отличие от поликристаллических образцов не переходят в аморфное состояние под воздействием высокого давления, а трансформируются в ранее неизвестную фазу высокого давления. При этом монокристалл разбивается на наноблоки, сохраняя исходную ориентацию.

4.4. Структурные аспекты твердофазной аморфизации в монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Так как при отжиге аморфного состояния, полученного при воздействии высокого давления на поликристаллы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, была получена аномальная последовательность фаз (см. п.4.1), интересным являлось исследование структурных превращений при обратном переходе из фазы высокого давления в монокристаллических образцах. В этом направлении было проведено два эксперимента. Один из них был реализован на образце, который после выдержки в течение суток под давлением 9 ГПа находился в двухфазном состоянии, являющемся смесью исходной β -фазы и новой фазы высокого давления ФВД. Второй эксперимент заключался в проведении исследования обратного перехода в образце, который полностью перешел в ФВД.

Проанализируем более детально двухфазное состояние в образце, с плоскостью (001) (c -срез) (см. рис.4.5). На дифрактограмме рис.4.5 видны только порядки отражений исходной β -фазы и новой ФВД. Это указывает на монокристаллическость обеих фаз. Наличие двух различных монокристаллических фаз в одном образце ставит вопрос об их сопряжении. Ответ на это вопрос следует из анализа двумерных дифракционных спектров, полученных при сечении в обратном пространстве базисных отражений типа

(001) для образца в двухфазном состоянии. Пример двумерного спектра в области отражений $(002)_{(\text{atmospheric pressure})}$ β -фазы и $(002)_{(\text{high pressure})}$ ФВД показан на рис.4.7. Из рисунка видно, что отражения исходной фазы и ФВД соединены тяжем, который характеризуется несколькими изоуровнями дифрагированной интенсивности, общими для обеих фаз. Наличие тяжа, соединяющего эти рефлексы, означает, что переход из одной фазы в другую происходит в определенной межфазовой области, внутри которой происходит непрерывное изменение периодов решеток от $d(002)_{(\text{atmospheric pressure})}$ к $d(002)_{(\text{high pressure})}$.

Такой переход возможен, на наш взгляд, только при сохранении симметрии локального порядка в обеих фазах и в переходной межфазовой области. Последнее означает, что фазовый переход из исходной тетрагональной фазы в тетрагональную фазу высокого давления является подгрупповым или, возможно, даже изоморфным. За такую интерпретацию говорит и сохранение прозрачности образцов в двухфазном состоянии.

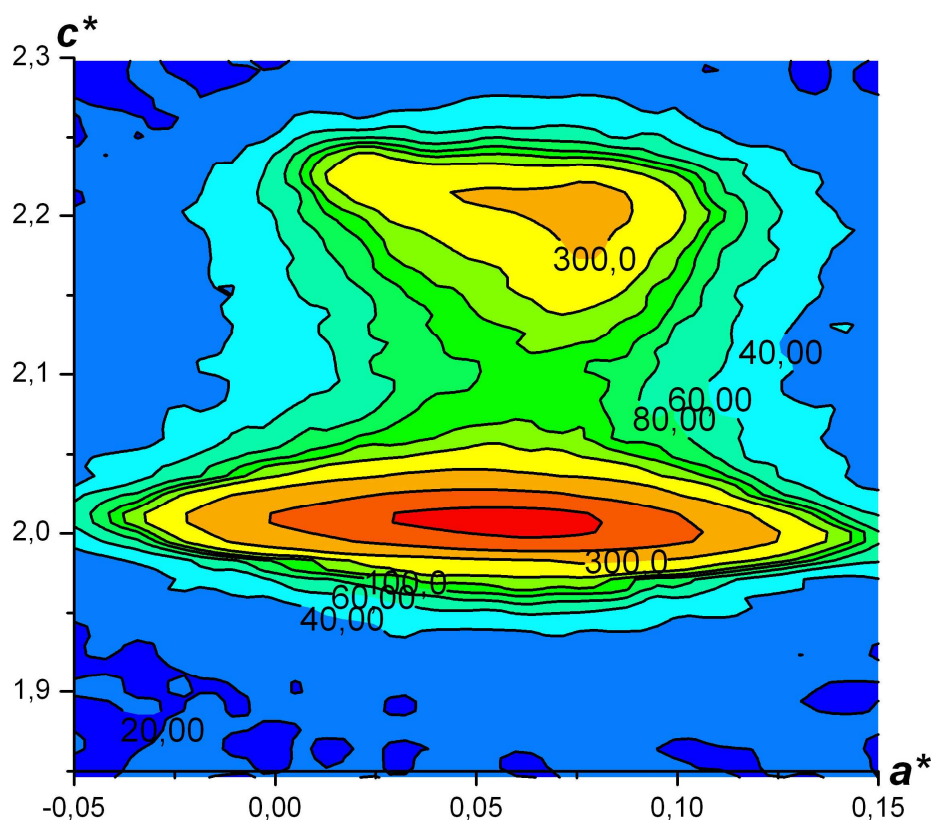


Рис.4.7 Двумерное сечение обратной решетки $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ вблизи узлов $(002)_{(\text{atmospheric pressure})}$ и $(002)_{(\text{high pressure})}$. Градиент цвета отображает изменение интенсивности от минимального (синий) до максимального значения (красный).

В противном случае смена локального порядка приводила бы к случайным межфазовым границам и, следовательно, к потере прозрачности.

Выдержка образца, находившегося в ФВД, в течение нескольких месяцев при комнатной температуре привела к восстановлению отражений исходной β -фазы при одновременном сохранении порядков отражения от ФВД (см. рис. 4.8 с - d). Это указывает на протекание обратного перехода в исходную фазу уже при комнатной температуре. При этом в основании дифракционных максимумов β -фазы и ФВД наблюдаются ярко-выраженные галообразные рефлексы, которые отображены на спектре (d).

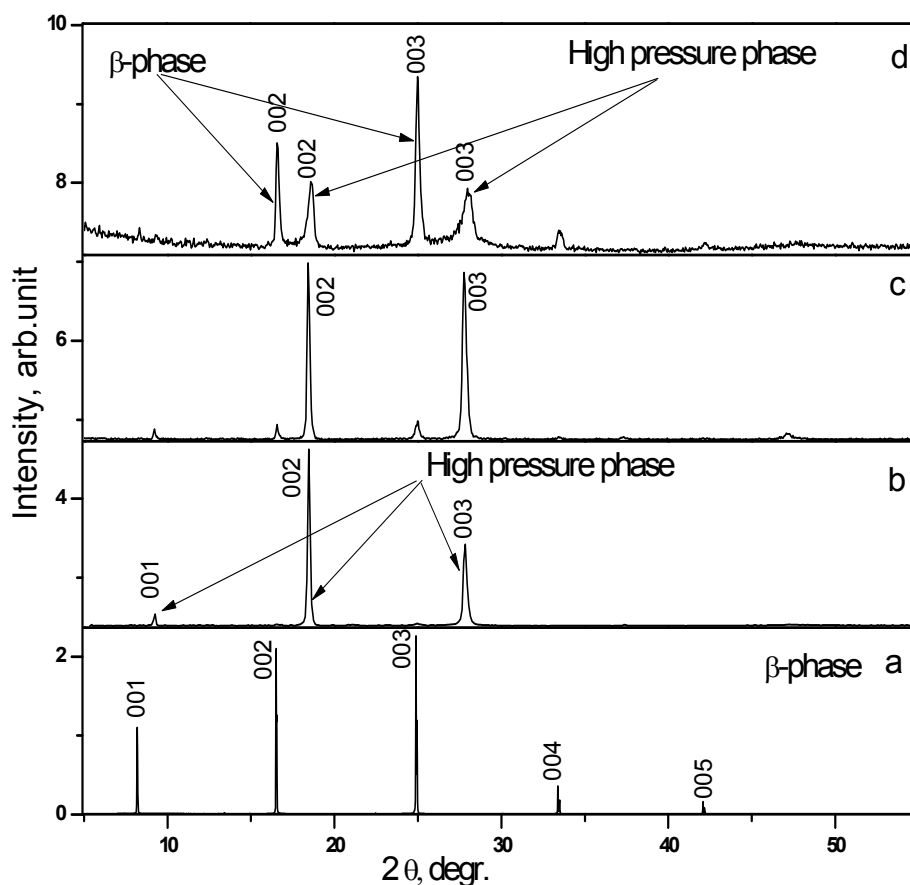


Рис.4.8 а) – исходная β – фаза, б) – фаза высокого давления, с) – двухфазное состояние спустя 2 месяца, d) – двухфазное состояние спустя 9 месяцев.

Появление этих гало и повышенный уровень фона указывают на значительное увеличение при обратном фазовом переходе доли протяженных межфазовых границ, описанных выше.

Для изучения детальной эволюции структуры в процессе обратного фазового перехода из метастабильной фазы высокого давления в равновесную β -фазу исследовался образец a -среза без «вкраплений» исходной фазы рис.4.9. Для него были получены дифракционные спектры после изохронных отжигов при повышенных температурах и исследованы структурные изменения непосредственно в высокотемпературной рентгеновской камере при ступенчатом повышении температуры.

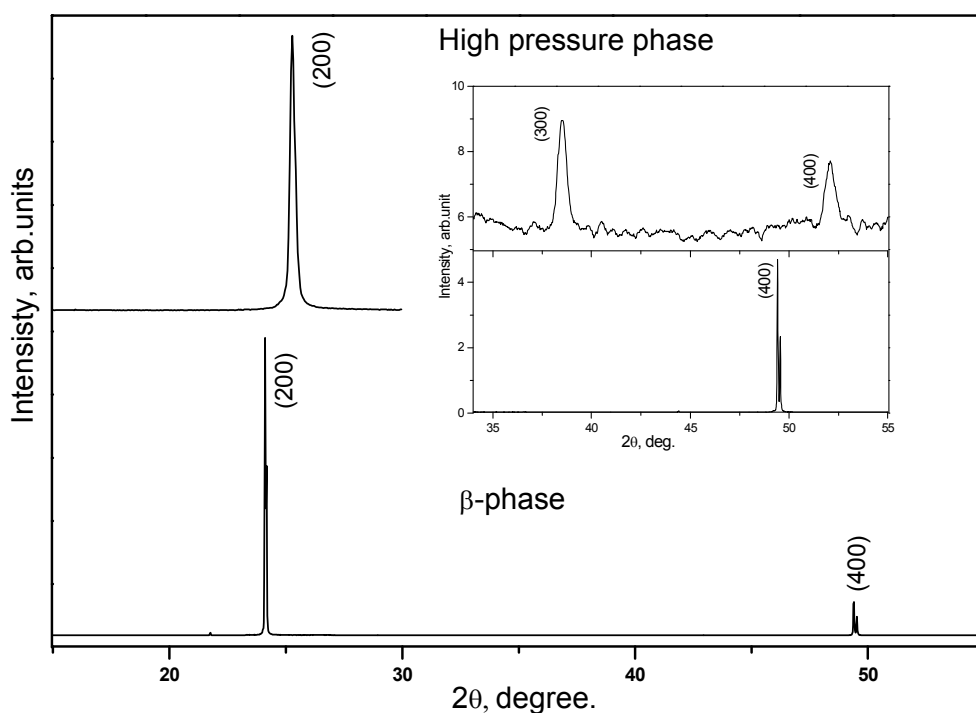


Рис.4.9 Дифрактограммы структурных состояний монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ a -среза. а) – исходный образец; б) - образец подвергнут гидростатической обработке давлением 90 кб в течение 7 дней (на вставке приведены дальние порядки отражений).

Рис.4.10 показывает структурные изменения в образце a -среза $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в процессе выдержки при комнатной температуре и его последующих

изохронных отжигах при повышенных температурах. Для того, чтобы более наглядно наблюдать межфазовые границы, характеризующие непрерывным изменением периодов решетки, образец был отклонен от точного брегговского положения отражений ФВД в направлении восстанавливаемой β -фазы на небольшой фиксированный угол φ . Спектр (а) на рис.4.10 отображает структурное состояние образца после двухмесячной выдержки при комнатной температуре. Так же как и для образца, не испытавшего полного превращения в ФВД, см. рис.4.8, на дифракционном изображении появились заметные структурные изменения. Видно, что пик, соответствующий отражению (200) ФВД, заметно уширен у основания, а на месте отражения (400) появился широкий галообразный рефлекс. Отжиг такого образца при температуре $T = 200^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов привел к понижению интенсивности дифракционного отражения (200) ФВД, а в положениях других возможных брегговских отражений выявились более интенсивные галообразные рефлексы, см. спектр (б). Такие галообразные рефлексы можно интерпретировать как образование в образце значительного количества областей с непрерывным изменением периодов решетки. Данная ситуация возможна в предположении, что в образце образовалось большое количество зародышей β -фазы и что они структурно соединены с ФВД через, наблюдаемые выше переходные зоны. Это и определяет положение центра тяжести гало ближе к ФВД. С повышением температуры отжига до $T=350^{\circ}\text{C}$ (см. рис.4.10с) дифракционные пики полностью трансформируются в широкие галообразные рефлексы и спектр, на первый взгляд, выглядит как от аморфного состояния. Аморфное состояние характеризуется межатомными радиусами первой, второй, третьей и т.д. координационных сфер, которые не кратны друг другу. На дифракционных спектрах рис.4.10с центры тяжести галообразных рефлексов совпадают с возможными порядками отражения данного среза и, следовательно, кратны периоду решетки.

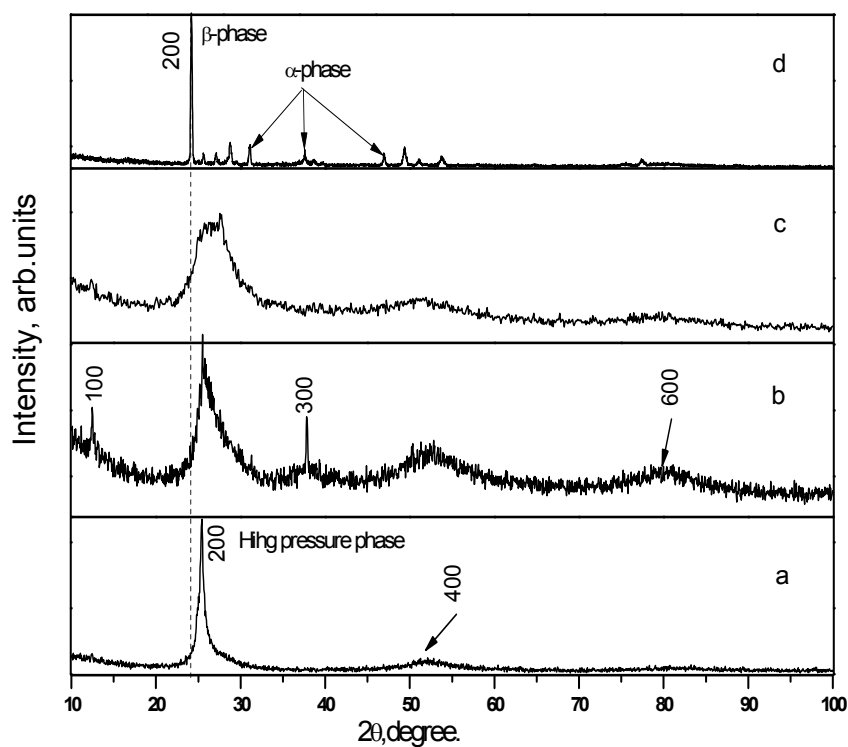


Рис.4.10 Структурные изменения в образце *a*-среза $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в процессе выдержки при комнатной температуре и его последующих изохронных отжигах при повышенных температурах. а) – дифрактограмма образца, подвергнутого гидростатической обработке давлением 90 кбар в течение 7 дней и выдержанного при комнатной температуре в течение 2-х месяцев; б) - дифрактограмма образца, отожженного при 200°C ; в) дифрактограмма образца, отожженного при 350°C ; д) - дифрактограмма образца, отожженного при 500°C .

Имея в виду существование межфазовых границ, такой дифракционный спектр можно интерпретировать как структурное состояние с непрерывным изменением периодов решетки внутри области когерентного рассеяния. Т.о. приведенные спектры указывают на рост с увеличением температуры отжига числа межфазовых границ, характеризуемых плавным и непрерывным изменением периодов решетки. Характерно, что при повышении температуры отжига центр тяжести первого гало сместился к центру тяжести будущего отражения (200) исходной β -фазы, а сам рефлекс заметно расширился. Такое состояние в переходных границах можно характеризовать как промежуточное между фазой высокого давления ФВД и β -фазой. Необходимо заметить, что на

всех этапах отжига образец визуально оставался прозрачным. Последнее, как и в случае двухфазного состояния c -среза, возможно, если ориентация зародышей β -фазы, или прослоек β -фазы, совпадает с ориентацией монокристаллической ФВД. Такое заключение подтверждается и наличием на дифракционных спектрах a - и c -срезов только порядков отражения при отсутствии других структурных рефлексов.

На этом этапе образец был разделен на две приблизительно равные части. Назовем их А-1 и А-2. Образец А-1 подвергся дальнейшему изохронному отжигу при температуре $T=500^{\circ}\text{C}$ (см. рис.4.10d). Из рисунка видно, что произошли сильные структурные изменения. Галообразный спектр образца при отжиге $T=500^{\circ}\text{C}$ трансформировался в набор узких структурных рефлексов. При этом образец сильно помутнел. Анализ дифрактограммы показал, что самая сильная дифракционная линия на спектре (d) соответствует отражению (200) исходной β -фазы, но на спектре присутствуют и другие (h00) отражения β -фазы, а остальные рефлексы принадлежат α -фазе. Такое состояние можно интерпретировать как двухфазное, состоящее из монокристаллической матрицы β -фазы с вкраплениями α -фазы. Появление вкраплений α -фазы, по-видимому, стало возможным из-за некоторого локального перегрева, при котором сначала произошел возврат образца в β -фазу и уже начался $\beta \Rightarrow \alpha$ переход в стабильную при этих температурах α -фазу.

Для более полной детализации структурных состояний при переходе из ФВД в исходную β -фазу был проведен температурный дифракционный эксперимент *in situ*. Исследовался образец А-2 – свидетель образца А-1. Использовалась высокотемпературная рентгеновская камера НТК 2000 (ANTON PAAR). Регистрация спектров дифракции осуществлялась последовательно через каждые 50°C после предварительного 15-ти минутного прогрева образца при регулируемой температуре. В отличие от образца А-1 регистрация дифракционных спектров от образца А-2 проводилась при

ориентации кристалла в строгом бреговском положении, см. рис.4.11. Основное внимание при этом уделялось отношению интегральной интенсивности отражения (200), $I_{(200)}$, к интегральной интенсивности фонового рассеяния, I_b , измеренной в конечном интервале углов дифракции (в нашем случае в интервале 5-70°). Это отношение $I_{(200)}/I_b$ характеризует полноту и возможный структурный механизм перехода из ФВД.

Спектр (а) на рис.4.11 относится к состоянию образца при температуре 350°С, которое характеризуется наличием большого количества переходных зон с непрерывным изменением периодов решетки (см. рис.4.10с). Для этой температуры $I_{(200)}/I_b = 0.461$. Сравнение этого значения со значениями $I_{(200)}/I_b$ для состояния образца, полученного сразу после механической разгрузки, $I_{(200)}/I_b=2.83$, и после двухмесячной выдержки кристалла при комнатной температуре, $I_{(200)}/I_b=1.77$, показывает, что обратный переход из ФВД с увеличением времени и температуры отжига сопровождается уменьшением доли кристаллической части образца и увеличением областей кристалла, ответственных за фоновую часть интенсивности рассеяния. С дальнейшим повышением температуры отжига интегральная интенсивность рефлекса (200) ФВД продолжала снижаться, а фон возрастал. При приближении к температуре 450°С на спектре обозначилось появление первых признаков отражения от β -фазы при сохранении порядков отражения от ФВД. Повышение температуры образца до 550°С привело к тому, что доля кристаллической части образца снизилась по отношению к кристаллической части исходного образца, измеренного сразу после механической разгрузки, в 47 раз. Такое состояние (см. рис.4.11b) характеризуется падением интенсивности отражения (200) ФВД практически до фонового значения и значительным увеличением интенсивности фонового рассеяния. Отношение $I_{(200)}/I_b$ в этом случае составляет ~ 0.06 , что фактически соответствует перекачке интенсивности кристаллических рефлексов в фоновую часть спектра. Дальнейшее повышение температуры привело к переходу образца в монокристаллическое состояние β -

фазы, так как на дифракционном спектре регистрируются только порядки отражений этой фазы (см. рис.4.11с). При этом фоновая часть дифрактограммы имеет заметную интенсивность, хотя и сильно понизилась. В этом случае отношение $I_{(200)}/I_b \sim 0.21$, что указывает на сохранение в образце значительной доли неупорядоченных областей. Последующее повышение температуры до 675°C привело к частичному фазовому переходу в α -фазу и одновременному повышению фона. Здесь необходимо отметить важный результат, что последовательность фаз, образующихся в процессе отжига монокристалла, полностью совпадает с последовательностью, наблюдаемой в поликристаллических образцах при отжиге аморфного состояния, т.е. первой появляется высокотемпературная β -фаза, которая с дальнейшим повышением температуры переходит в низкотемпературную α -фазу. Полученная последовательность была объяснена с позиции наноразмерности образующейся фазы и обусловлена большим вкладом поверхностной энергии. Данная модель не противоречит и результатам, полученным на монокристаллическом образце, т.к. в предыдущем параграфе было показано, что монокристалл в ФВД разбивается на наноблоки, т.е. он также как и поликристалл наноструктурирован, а повышенная энергия нанооблоков обусловлена наличием переходных границ.

Интересной особенностью приведенных на рис.4.11 спектров является фактически полная перекачка интенсивности дифракционных отражений ФВД в фоновую часть вблизи температуры перехода в β -фазу. Такое состояние можно охарактеризовать как состояние с полной потерей дальнего порядка. Однако отсутствие при этом четко выделенных гало-образных максимумов дает основание считать переходное состояние между ФВД 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 скоррелированы в объеме. Учитывая

наличие межфазовых границ в виде переходных зон с непрерывным изменением периодов решетки, «твердофазную аморфизацию» в монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ предположительно можно представить как образование смешанного состояния из небольших сильно нарушенных участков ФВД и β -фазы, соединенных широкими межфазовыми границами.

Остается вопрос об остаточных рефлексах малой интенсивности ФВД и зарождающейся β -фазы (см. рис.4.11b). Наиболее вероятно, что эти рефлексы отображают структуру приповерхностного слоя образца, который характеризуется релаксацией упругих напряжений, вызванных деформацией сопрягающихся решеток обеих фаз. Из коэффициента поглощения $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ рентгеновского $\text{Cu-K}\alpha$ излучения и отношения интенсивностей рефлексов в исходном и промежуточном состояниях по формуле $dI/I = -\mu dx$ (I – интенсивность лучей на границе слоя толщиной dx , μ – коэффициент ослабления интенсивности при прохождении слоя толщиной dx) была оценена толщина этого слоя. Она составляет ~ 0.3 мкм.

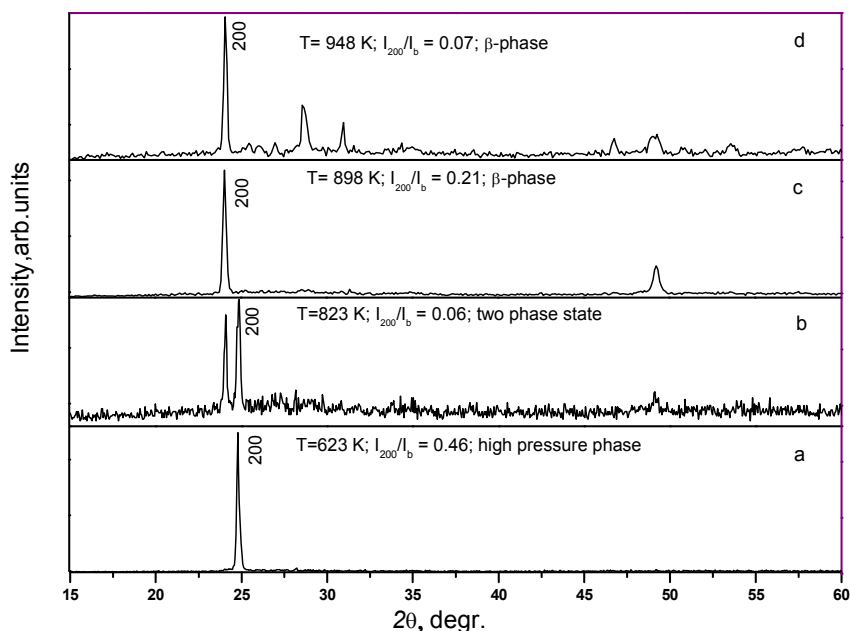


Рис.4.11 Структурные изменения в образце А-2 a -среза $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в процессе изотермических *in situ* отжигов в высокотемпературной камере НТК-2000.

Подводя итоги настоящего параграфа, отметим главное:

- показано, что переход из исходной β -фазы в новую тетрагональную ФВД в монокристаллических образцах молибдата европия осуществляется путем образования широких переходных зон, вдоль которых происходит непрерывное и плавное изменение параметров из одной решетки в другую, при этом происходит значительное падение дифрагированной интенсивности до уровня фонового значения. Такой дифракционный спектр можно объяснить как промежуточное состояние между ФВД и β -фазой.
- одновременное восстановление из этого состояния монокристаллического состояния β -фазы при повышении температуры отжига указывает на то, что нанокристаллиты в переходном состоянии структурно скоррелированы между собой.
- последовательность фаз в монокристалле $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при отжиге ФВД совпадает с полученной последовательностью $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ на поликристаллических образцах, в процессе отжига “аморфоподобного” состояния.

4.5 Дифракционная модель для кристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в переходном состоянии между β -фазой и ФВД.

В предыдущем разделе было показано, что монокристаллы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при обратном переходе из ФВД в β -фазу проходят через некоторое промежуточное состояние с полной потерей дальнего порядка и отсутствием ближнего порядка, характерного для аморфного состояния. Данное состояние характеризуется на дифракционном спектре равномерно распределенной в большом интервале углов фоновой интенсивностью и отсутствием каких-либо дифракционных рефлексов, что само по себе достаточно необычно. При этом дальнейший отогрев образца приводит к переходу данного состояния в монокристаллическую β -фазу, что в свою очередь свидетельствует о строгой корреляции остатков фазы высокого давления и зарождающихся областей

β -фазы в промежуточном состоянии. Для теоретического объяснения полученного результата была поставлена задача построить модель такого переходного состояния между ФВД и β -фазой, которая в дифракционном эксперименте приводит к полной потере дифракционных рефлексов. Для этой цели проанализируем подробно дифракционную задачу для непериодических кристаллов в отсутствие усредненной решетки, следуя методологическому подходу Дж. Каули в книге «Физика дифракции» [102].

Прежде чем переходить к построению модели, напомним, что в теории дифракции для описания структуры идеальных периодических кристаллов в обратном пространстве используют функцию рассеивающей способности

$$J(u) \sim |F_0(u)|^2 = \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \delta\{u - (ha^* + kb^* + lc^*)\} * |S(u)|^2, \quad (4.1)$$

где a^*, b^* и c^* – векторы обратной решетки, δ -дельта-функция, F_{hkl} - структурный фактор для точки h, k, l обратной решетки, $S(u)$ -функция формы, $*$ - операция свертки. Обратное Фурье-преобразование функции $|F_0(u)|^2$ дает функцию Паттерсона в реальном пространстве

$$P(r) = \left[\rho_0(r) * \rho_0(-r) * \sum_l \sum_m \sum_n \delta\{r - (la + mb + nc)\} \right] * [S(r) * S(-r)], \quad (4.2)$$

где $\rho_0(r)$ -электронная плотность элементарной ячейки, a, b и c – векторы прямой решетки, l, m, n – координаты точки, находящейся на расстоянии r от начала координат.

Функция Паттерсона является функцией межатомных векторов и по существу есть функция корреляции, дающая пространственную корреляцию электронных плотностей $\rho(r)$. Обычно в реальных кристаллах присутствуют различного рода кристаллические дефекты, которые приводят к разнообразным дифракционным эффектам. Существует два класса кристаллических дефектов: дефекты, для которых можно определить усредненную периодическую решетку, и дефекты, для которых этого сделать невозможно. Рассматриваемый нами случай принадлежит ко второму классу дефектов, так как по мере того как в матрице ФВД образуется все большее количество зародышей β -фазы, которые играют

роль дефектов, уменьшается расстояние, в пределах которого можно выделить корреляцию между атомными положениями, кристалличность ухудшается, и определить усредненную периодическую решетку становится невозможным. Описать такую дефектную структуру можно с использованием обобщенной функции Паттерсона, которая задается для совокупности атомов и не требует периодичности структуры

$$P(r) = \rho(r) * \rho(-r) = \int \rho(R) \rho(r+R) dR. \quad (4.3)$$

Учитывая выше сказанное, сформулируем задачу для построения дифракционной модели. В исходном состоянии мы имеем монокристалл в ФВД, разбитый на наноблоки с размером ~ 30 нм, границы которых предположительно состоят из узких прослоек β -фазы, см. рис.4.8 б, что приводит к случайно меняющемуся расстоянию между блоками и нарушению когерентности рассеяния, вследствие чего происходит уширение порядков отражений. При дальнейшем отжиге количество зародышей исходной β -фазы увеличивается и порядки отражений постепенно трансформируются в галообразные рефлексы, см. рис.4.10 а-с. Такое структурное состояние можно охарактеризовать как набор правильно уложенных атомных плоскостей (пакетов) ФВД и β -фазы со случайно меняющимся расстоянием между ними. Расстояние между пакетами в данном случае меняется во всех трех направлениях, но так как мы исследуем монокристалл с развитой поверхностью, параллельной (h00), то задачу можно упростить и считать, что структура неперIODична только в одном направлении.

В этом случае структуру можно описать с помощью распределения электронной плотности отдельных пакетов $\rho_0(r)$ и одномерной функции распределения $d(z)$, причем набор дельта-функций дает положения соответствующих эквивалентных точек отсчета в пределах пакетов:

$$\rho(r) = \rho_0(r) * d(0,0,z) \quad (4.4)$$

Предполагая, что $\rho_0(r)$ -известно, задача сводится к определению $d(z)$ и к выводу

функции $|D(u)|^2$, которая используется для расчета распределения рассеивающей способности в обратном пространстве $J(u) = |F_0(u)|^2 |D(u)|^2$.

Так как функция $\rho_0(r)$ обладает периодичностями a, b в направлениях x и y , но она непериодична и имеет ограниченную протяженность в направлении z , то $|F_0(u)|^2$ будет состоять из набора бесконечных прямых, параллельных оси ω обратного пространства с постоянными интервалами a^*, b^* в направлениях u и v . Изменение рассеивающей способности вдоль этих направлений будет зависеть от относительных положений атомов внутри пакетов. Далее предполагается, что расстояние между двумя произвольными пакетами не влияет на расстояние между любыми другими пакетами и все расстояния между соседними пакетами дают гауссово распределение вблизи некоторого среднего значения c . Тогда одномерная функция корреляции $d(z)*d(-z)$ имеет форму, показанную на рис.4.12.

Для $z=0$ имеем дельта-функцию веса N , соответствующую нулевому расстоянию от каждой точки до самой себя. Вблизи $z=\pm c$ находится гауссов пик с полушириной γ , соответствующий распределению расстояний до ближайших соседей. Вблизи $z=\pm 2c$ будет более широкий гауссов пик, поскольку для каждого положения пакета, который является ближайшим соседом данного, имеется гауссово распределение расстояний до следующего или второго ближайшего соседнего пакета.

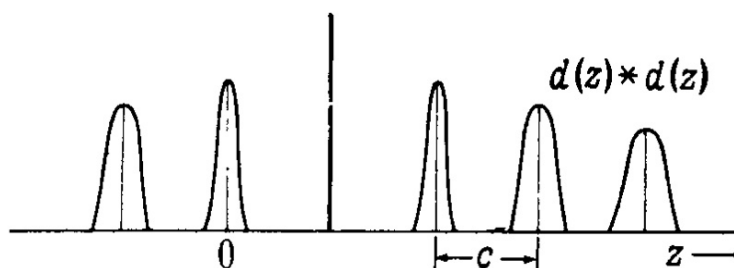


Рис.4.12 Функция распределения Паттерсона для случая двух наборов атомных плоскостей со случайным образом изменяющимися расстояниями между ними.

Тогда второй ближайший соседний пакет имеет распределение положений по отношению к начальному положению вида

$$(\pi\gamma^2)^{-1/2} \exp\{-z^2/\gamma^2\} * (\pi\gamma^2)^{-1/2} \exp\{-z^2/\gamma^2\} = (2\pi\gamma^2)^{-1/2} \exp\{-z^2/2\gamma^2\}. \quad (4.5)$$

Подобным же образом для n -го ближайшего соседнего пакета по отношению к данному размытие положений будет даваться n -кратной сверткой распределений расстояний до ближайшего соседа. Тогда функция Паттерсона от $d(z)$ может быть записана так:

$$d(z) * d(-z) = \sum \delta(z-nc) * 1/(\pi|n|\gamma^2)^{1/2} \exp\{-z^2/|n|\gamma^2\}. \quad (4.6)$$

Фурье преобразование этого выражения дает функцию

$$|D(\omega)|^2 = \frac{1 - \exp\{-2\pi^2\omega^2\gamma^2\}}{1 + \exp\{-2\pi^2\omega^2\gamma^2\} - 2 \exp\{-2\pi^2\omega^2\gamma^2\} \cos 2\pi\omega c}. \quad (4.7)$$

Рис.4.12 дает форму этой функции. В точке $\omega=0$ имеем дельта-функцию, а в точках $\omega=l/c$ – максимумы для целочисленных значений l . Высоты максимумов даются выражением

$$\left| D\left(\frac{l}{c}\right) \right|^2 = \frac{1}{l^2} \frac{2c^2}{\pi^2\gamma^2}, \quad \text{если } l^2\gamma^2 \ll c^2. \quad (4.8)$$

Между максимумами при $\omega=(2l+1)/2c$ минимумы имеют значения, которые сначала возрастают с увеличением ω^2 . Ширина максимумов возрастает приблизительно как l^2 . Общее распределение рассеивающей способности получается умножением этой функции на значения $|F_0(u)|^2$.

Рассмотрим как будет меняться вид функции $|D(\omega)|^2$ в зависимости от соотношения величины среднего расстояния между пакетами c и распределения расстояний между ближайшими соседними пакетами γ . При этом значение среднего расстояния c между пакетами остается постоянным и меняется только величина распределения значений этих расстояний γ . В качестве первого примера получим функцию $|D(\omega)|^2$ для монокристалла в ФВД, разбитого на наноблоки, расстояние между которыми меняется случайным образом, но в узком интервале значений, см. рис.4.8b, так как в этом случае возможно определить усредненную решетку. Допустим, что среднее расстояние между такими блоками (пакетами) условно равно 5, при этом распределение этих расстояний лежит в очень узком интервале значений, примем его равным $\gamma = 0.2$, тогда функция $|D(\omega)|^2$ имеет вид, показанный на рис.4.13а. Сравнение

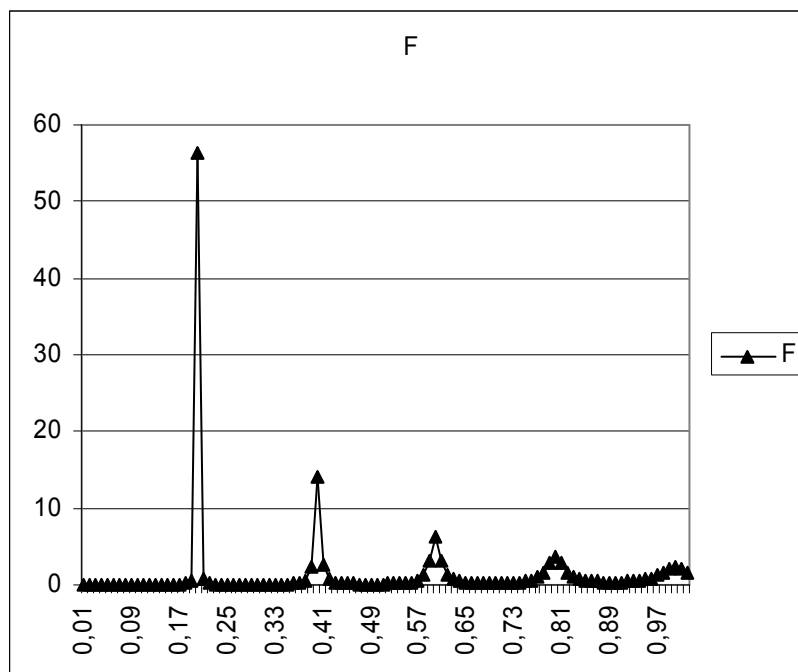
полученной модели с экспериментом, показало, что данная функция хорошо описывает экспериментальные данные. При этом следует отметить, что первый максимум функции $|D(\omega)|^2$ при сравнении с экспериментальными спектрами можно не учитывать, так как в экспериментальных дифрактограммах не задействованы малые углы дифракции.

С увеличением числа зародышей порядка отражений постепенно вырождаются в галообразные максимумы (рис.4.10b-c). Данное увеличение числа и размеров зародышей β -фазы приводит к более широкому распределению возможных расстояний между областями (пакетами) ФВД и β -фазы. Промоделируем функцию $|D(\omega)|^2$ для данного случая. Среднее расстояние остается равным 5, а значение распределения расстояний между ближайшими пакетами γ увеличивается до значения равного 0.5. Результат такого преобразования представлен на рис. 4.13 b и характеризуется “аморфоподобным” спектром, что неплохо описывает дифракционный спектр на рис.4.10 b. При увеличении γ до 0.8 гауссовы пики размываются еще больше (рис.4.13c), что также лежит в хорошем соответствии с экспериментальной дифрактограммой (рис.4.10c), полученной при более высоких температурах отжига и, следовательно, с большим содержанием областей β -фазы.

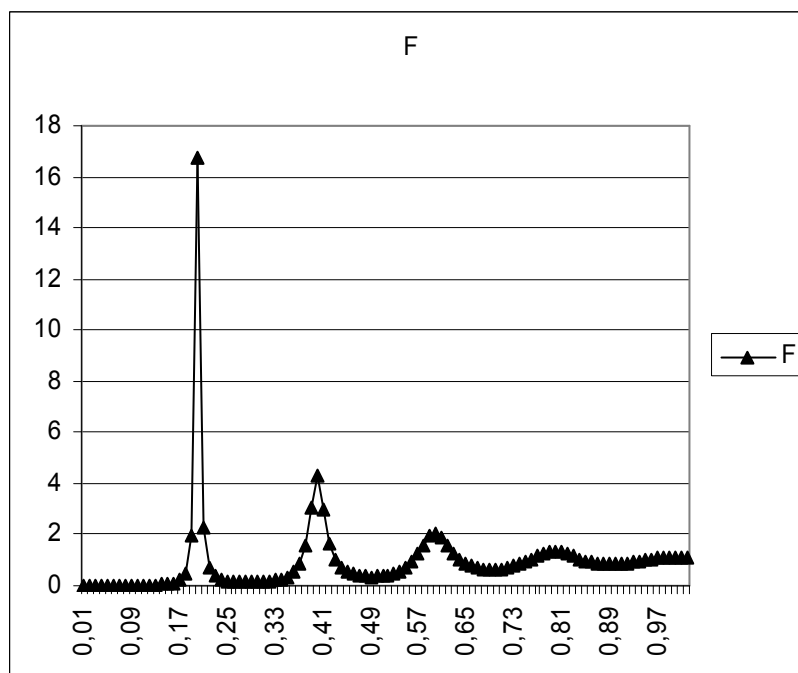
В рамках рассматриваемой модели максимальное нарушение периодичности будет наблюдаться для ситуации с равным или сравнимым количеством ФВД и β -фазы, когда мы имеем наибольшее количество границ между этими фазами, внутри которых параметр решетки меняется непрерывным образом от одной фазы к другой. Дифракционный спектр этого промежуточного состояния характеризуется линией фона с равными значениями интенсивностей вдоль всего интервала приведенных углов дифракции (рис.4.11b). В этом случае распределение расстояний между ближайшими пакетами γ становится большим, что должно приводить к вырождению гауссовых пиков в прямую линию. Для построения функции $|D(\omega)|^2$ переходного состояния между ФВД и β -фазой значение c оставалось

равным 5, а для полуширины γ был подобран интервал значений в пределах которого функция распределения интенсивностей $|D(\omega)|^2$ характеризовалась прямой линией. Начиная со значения $\gamma=2.5$, функция рассеяния характеризуется практически прямой линией (рис.4.13 d). Когда значение полуширины γ становится сравнимым со значением среднего расстояния, например $\gamma =4$, на графике видна только прямая линия (рис.4.13 e). Из рисунка видно, что при малых значениях ω функция $|D(\omega)|^2$ характеризуется резким спадом интенсивности фактически до нулевого значения, однако обычно в дифракционном эксперименте интенсивность рассеяния на малых углах резко возрастает вследствие некогерентного рассеяния вблизи первичного пучка. Если в связи с этим замечанием принять значение полуширины $\gamma =10$, что больше величины среднего расстояния $c=5$ несмотря на противоречие условию (4.8), то мы получим спектр, см. рис.4.13e, с резко возрастающей интенсивностью функции $|D(\omega)|^2$ при малых значениях ω , что согласуется с дифракционным экспериментом.

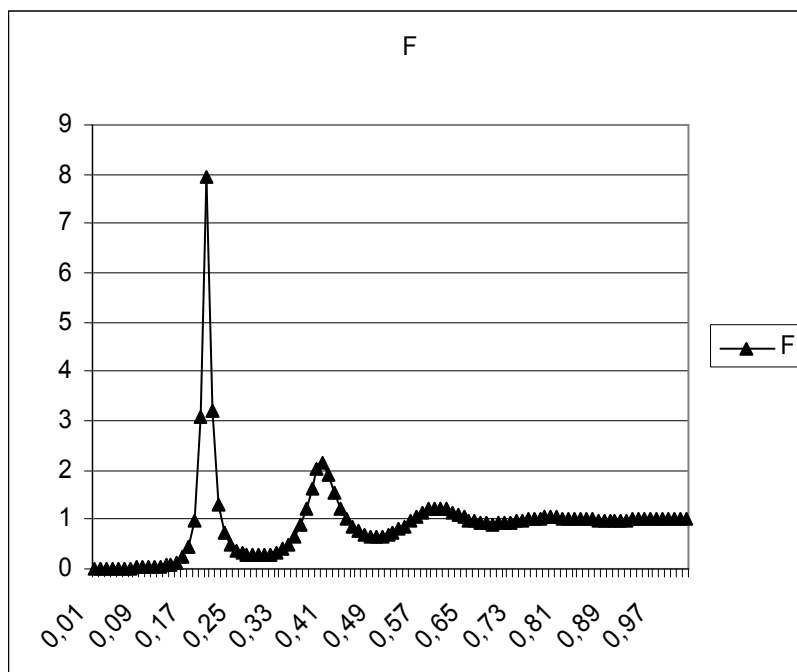
Таким образом, из приведенного моделирования Фурье-образа функции Паттерсона можно заключить, что ситуация возникновения фона с равным распределением интенсивностей вдоль всей линии фона образуется при следующих условиях: наличие в рассматриваемом объеме малых наноразмерных областей (пакетов), принадлежащих разным кристаллическим фазам; данные пакеты должны быть строго скоррелированы между собой в объеме, т.е. атомные плоскости этих фаз ориентированы одинаково относительно друг друга; количественное соотношение этих фаз должно быть сравнимым; расстояние между этими областями меняется случайным образом и распределение расстояний между ближайшими однотипными областями должно быть достаточно большим.



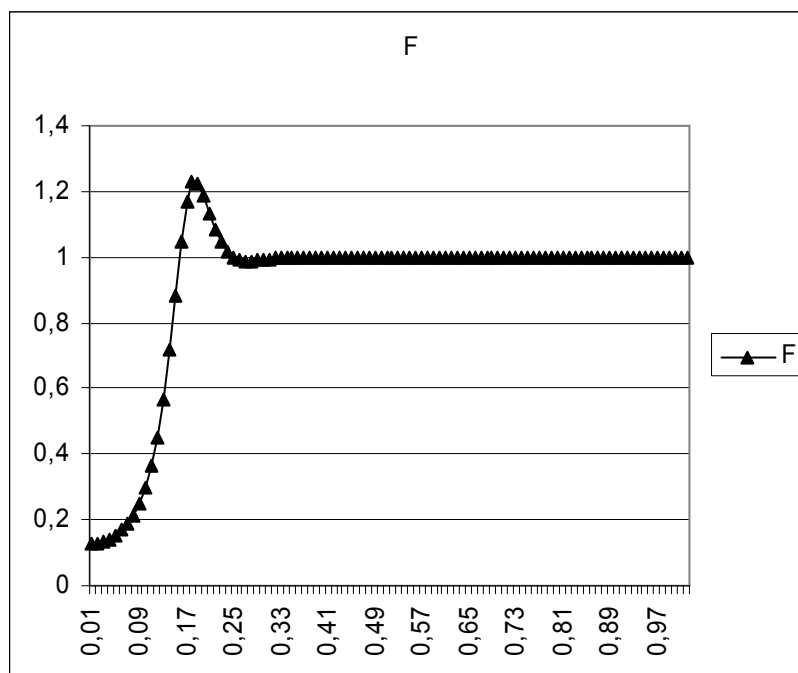
a)



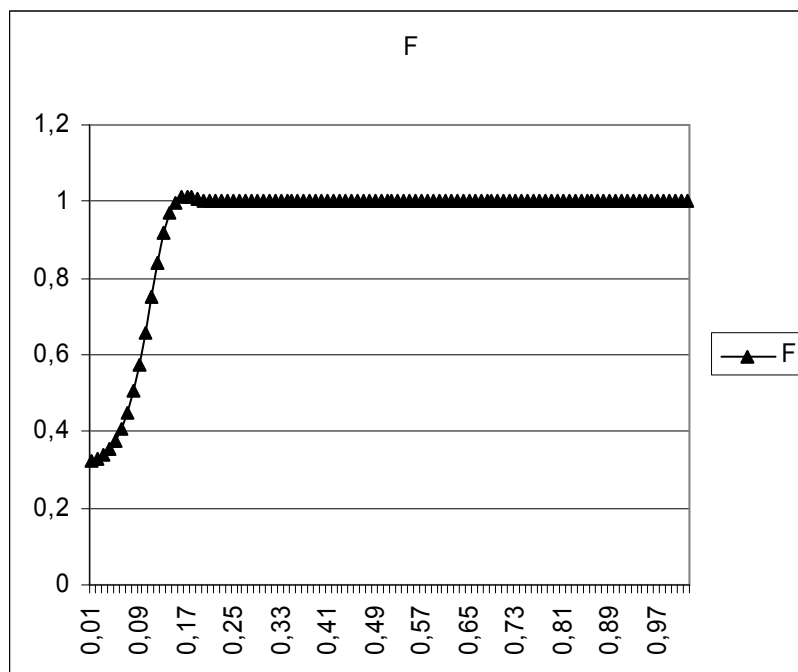
b)



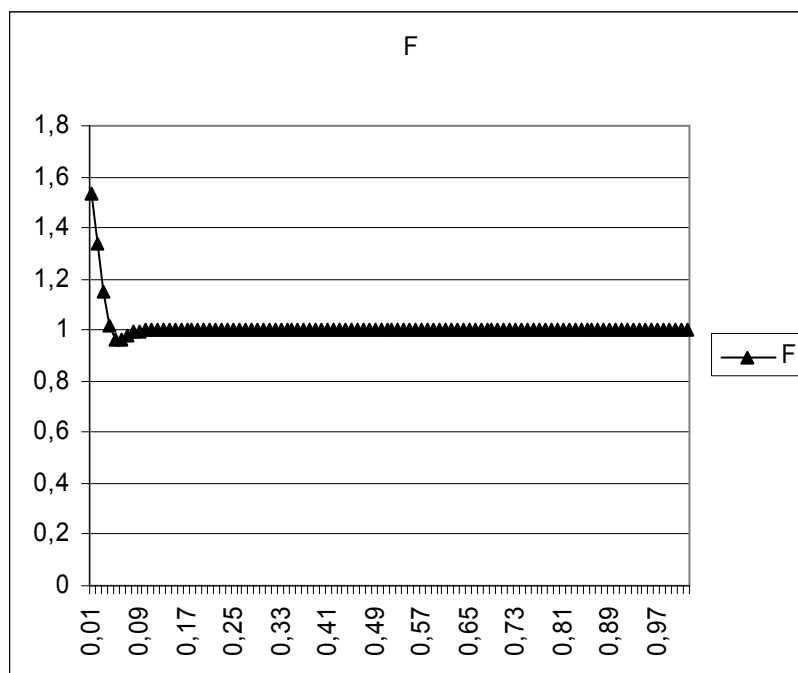
c)



d)



e)



g)

Рис.4.13 Фурье-преобразование функции Паттерсона для случая двух наборов атомных плоскостей со случайным образом изменяющимися расстояниями между ними (сверху вниз (a-g) представлены графики этой функции с разным значением γ).

4.6 Структурные аспекты твердофазной аморфизации в поликристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

В п.4.2 были приведены результаты, полученные на поликристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ под воздействием высокого давления в гидростатических условиях 9.0 ГПа 2ч., там же было показано, что такая обработка образцов приводит к переходу образца в аморфное состояние (см. рис.4.14 с). Кроме этого авторами [100] был также проведен эксперимент по воздействию высокого давления (9.0 ГПа, 2 часа) в квазигидростатических условиях, что также привело к переходу образца в аморфное состояние (см. рис. 4.14b). Из дифрактограммы на рис.4.14с видно, что при гидростатической обработке поликристаллических образцов наряду с широкими галообразными рефлексами присутствуют достаточно узкие дифракционные линии. Последние указывают или на незавершенность процесса аморфизации, или на частичное протекание обратной рекристаллизации. Попытки проиндцировать указанные рефлексы с позиций α - или β -фаз оказались безуспешными. Однако эти рефлексы можно хорошо описать с позиции ФВД. Учитывая этот результат, а также результаты исследований твердофазной аморфизации на монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (см. п.4.3) можно предложить следующее объяснение аморфизации в поликристаллических образцах. И в порошкообразном образце, и в монокристалле реализуется переходное состояние между β -фазой и ФВД, характеризуемое наличием межфазовых границ в виде переходных зон с непрерывным изменением периодов. Так же как расширение рефлексов (h00) на рис.4.6 в случае монокристаллического образца, каждый рефлекс (hkl) поликристаллического образца в переходном состоянии оказывается уширенным. Суммарная картина от всех рефлексов представляет собой галообразный спектр, характерный для аморфного состояния.

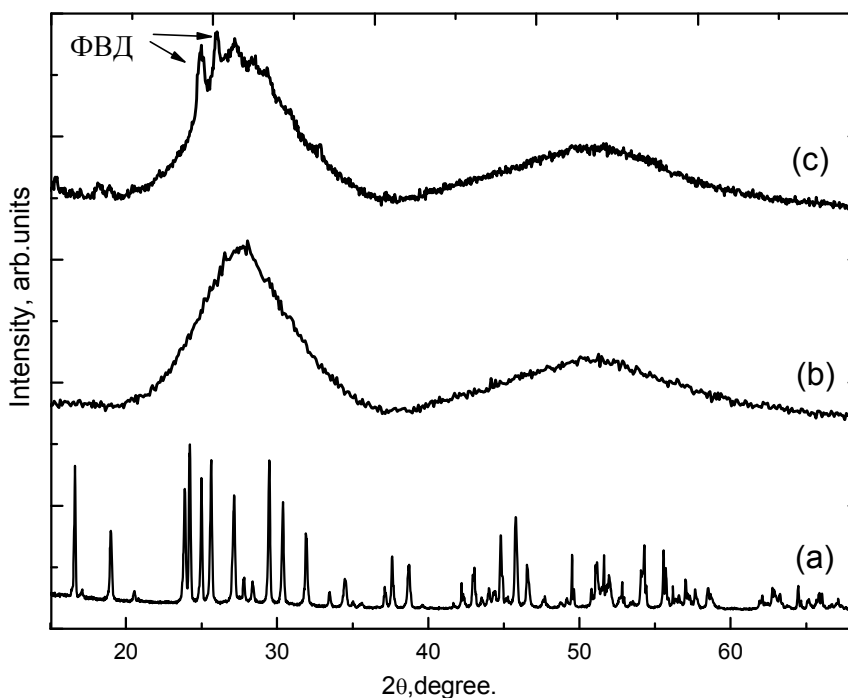


Рис.4.14 Рентгendifракционные спектры от поликристаллических образцов (а), подвергнутых квазигидростатической (b) и гидростатической (с) барической обработке при давлении 9.0 ГПа в течение 2 часов (ФВД – фаза высокого давления).

При этом возникает естественный вопрос, почему «твердофазная аморфизация» наблюдается в поликристаллическом образце после 2-х часовой барической обработки, а в монокристаллическом образце переход в фазу высокого давления осуществляется в течение многих суток барической нагрузки? Для ответа на эти вопросы обратим внимание на то, что переход в ФВД идет со значительным уменьшением удельного объема ($\sim 18\%$), а двухфазное состояние характеризуется наличием межфазных границ в виде широких переходных зон, вдоль которых параметры решетки исходной фазы непрерывным образом переходят в параметры ФВД. Образование таких зон требует дополнительных энергетических затрат, что и сдерживает кинетику превращения. В поликристаллическом образце размеры зерен составляют микроны и десятки микрон. При зарождении новой фазы внутри такого зерна релаксация возникших напряжений из-за рассогласования параметров решетки

значительно облегчена по сравнению с массивным монокристаллом. Это означает, что фазовый переход будет протекать значительно быстрее в поликристалле, нежели в монокристалле, что и наблюдается в эксперименте. В этом плане наглядным подтверждением выдвинутой модели является изменение кинетики изоморфного фазового перехода в монокристаллах и порошках сульфида никеля NiS, см. [101], идущего с большим объемным эффектом. В частности, для того чтобы инициировать фазовый переход в монокристаллическом образце сульфида никеля, его приходится долго «тренировать» резким охлаждением в жидкий азот (термо-удар), в то время как в порошках фазовый переход идет со скоростью изменения температуры. Более того, полнота превращения в порошках составляет 100 %, а в монокристаллах всего десятки процентов, аналогично тому что, наблюдается и в нашем случае.

Согласно результатам, полученным из двумерной дифракции, межфазовые границы в кристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ занимают значительный объем. Исходя из предположения, что в каждом зерне поликристалла реализуется такая граница, можно ожидать, что «аморфоподобный» спектр в поликристалле будет образовываться как на пути $\langle \text{исходная фаза} \rangle \Rightarrow \langle \text{фаза высокого давления} \rangle$, так и при обратном переходе⁴. В этом случае суммарная дифракционная картина от различно ориентированных кристаллитов и даст аморфоподобный спектр, отображающий набор различных кристаллографических плоскостей, участвующих в дифракции.

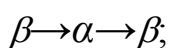
Подводя итоги данной главы, отметим основные результаты:

- в поликристаллических образцах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при отжиге аморфного состояния получена аномальная последовательность фаз высокотемпературная β -фаза \rightarrow низкотемпературная α -фаза \leftrightarrow высокотемпературная β -фаза. Показано, что

⁴ Для ответа на вопрос: чему соответствует аморфоподобный спектр, отображенный на рис.4.12 (b-c) - переходу в ФВД или обратному превращению в исходную β -фазу, необходимы дополнительные исследования.

данная последовательность не зависит от способа получения аморфного состояния и обусловлена нанокристаллическостью синтезируемых соединений;

- монокристаллы молибдата европия в отличие от поликристаллов не аморфизируются под воздействием высокого давления, а переходят в ранее неизвестную фазу высокого давления ФВД. Последовательность фаз при отжиге ФВД совпадает с последовательностью, полученной на поликристаллах



- показано, что переход из исходной β -фазы в новую ФВД в монокристаллических образцах молибдата европия осуществляется путем образования широких переходных зон, вдоль которых происходит непрерывное и плавное изменение параметров из одной решетки в другую. Дифракционный спектр с наличием таких межфазовых границ характеризуется значительным падением интенсивности дифракционных максимумов до уровня фонового значения, что можно определить как промежуточное состояние между ФВД и β -фазой;

- одновременное восстановление из этого состояния монокристаллического состояния β - фазы при повышении температуры отжига указывает на то, что переходные области структурно скоррелированы между собой.

Глава V. “Изоморфные” фазы сложных оксидов РЗЭ.

Исследования, проводимые на оксидах РЗЭ, дали дополнительные результаты, связанные с наноразмерностью изучаемых образцов. Речь идет о структурном состоянии простых и сложных оксидов РЗЭ на первых этапах кристаллизации после термолиза растворителя. Это образование так называемых “изоморфных” фаз. Наиболее эффективным образование “изоморфных” фаз происходит при синтезе нанокристаллических порошков Eu_2O_3 и $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, хотя такие фазы были обнаружены и в системах La_2O_3 , Lu_2O_3 и Y_2O_3 .

В соответствии с вышесказанным в данной главе приводятся результаты детальных исследований структурного состояния простых (п. 5.1.) и сложных оксидов РЗЭ (п. 5.2-5.4).

5.1 “Изоморфные” фазы в нанопорошках простых оксидов РЗЭ.

Из литературных данных для крупнокристаллического поликристалла Eu_2O_3 известно, что данный оксид имеет кубическую решетку в большом интервале температур (Пр.гр. $Ia(-)3$, $a=10.85 \text{ \AA}$), которая выше 1100°C переходит в моноклинную модификацию (Пр.гр. $C/2m$ $a=14.082 \text{ \AA}$, $b=3.604 \text{ \AA}$, $c=8.778 \text{ \AA}$, $\beta=100^\circ$).

На рис.5.1 показаны дифракционные спектры Eu_2O_3 , полученные при разных температурах отжига исходного раствора оксида европия в азотной кислоте (HNO_3). Спектр (а) соответствует твердофазному состоянию, полученному из раствора сразу после разложения растворителя при $T=300^\circ\text{C}$. Согласно проведенному анализу, результатом разложения растворителя является образование кристаллической фазы нитрата европия EuONO_3 . Спектр (б) соответствует состоянию, полученному после отжига нитрата европия при $T=400^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Особенностью спектра (б) является наличие двойных рефлексов. Анализ показал, что такой спектр соответствует состоянию

двух фаз с близкими параметрами решетки. При этом одна фаза (правые компоненты сдвоенных рефлексов) имеет период решетки, равный периоду известной кубической фазы Eu_2O_3 для объемных кристаллов, а другая фаза (левые компоненты сдвоенных рефлексов) имеет больший период и более интенсивные рефлексы. В таблице 5.1 приведены данные расчета размера полуширин различных рефлексов для фазы с большим периодом и вычисленные из этих полуширин размеры кристаллитов. Они оказались близкими между собой и равными $\sim 7-10$ нм. На рис.5.2 на фоне экспериментального дифракционного спектра показаны рассчитанные с помощью программы PowderCell обе сосуществующие кубические фазы (в цвете). Дальнейший отжиг при 800°C в течение 20 мин., см. спектр (с) на рис.5.1, привел к исчезновению фазы с большим периодом и к сужению оставшихся дифракционных рефлексов. Размер кристаллитов после отжига при 800°C достиг ~ 70 нм.

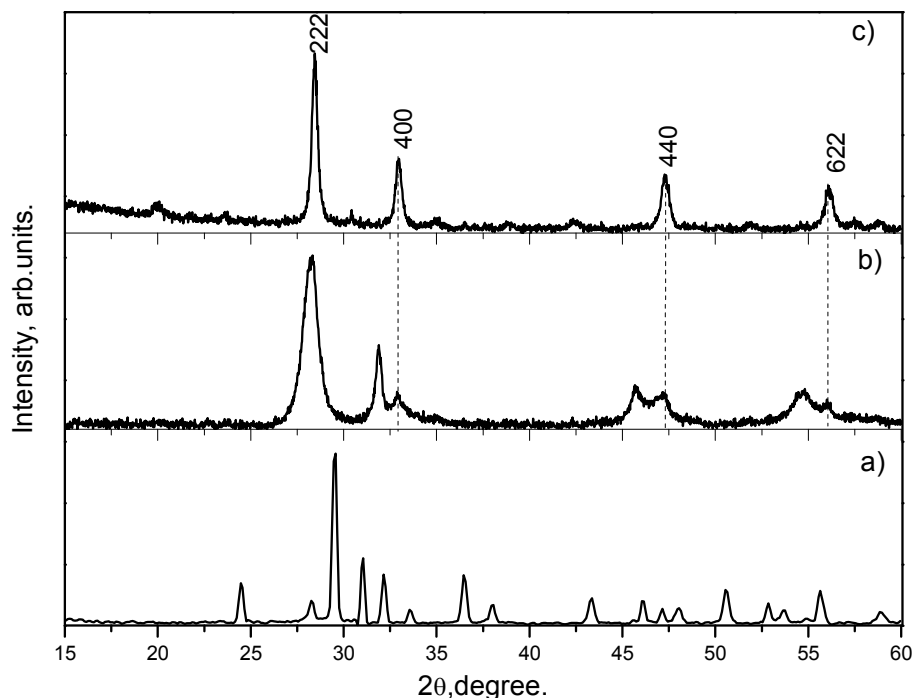


Рис. 5.1 Дифракционные спектры, полученные при отжиге прекурсорного состояния Eu_2O_3 : (а) – после разложения растворителя при 300°C ; (б) – при 400°C в течение 20 мин.; (с) - при 800°C в течение 20 мин

Таблица 5.1. Результаты обработки правых компонент дифракционных отражений двухфазного образца Eu_2O_3 , полученного после разложения растворителя при 300°C и последующего отжига при 400°C в течение 20 мин., см спектр (b) на рис.5.1.

Индексы отражений	2θ , градус	d , Å	β , градус	D(размер зерна) nm
222	28.205	3.16	0.89	10
400	32.877	2.722	1.32	7
440	46.629	1.95	2.28	10
622	55.212	1.662	2.50	8

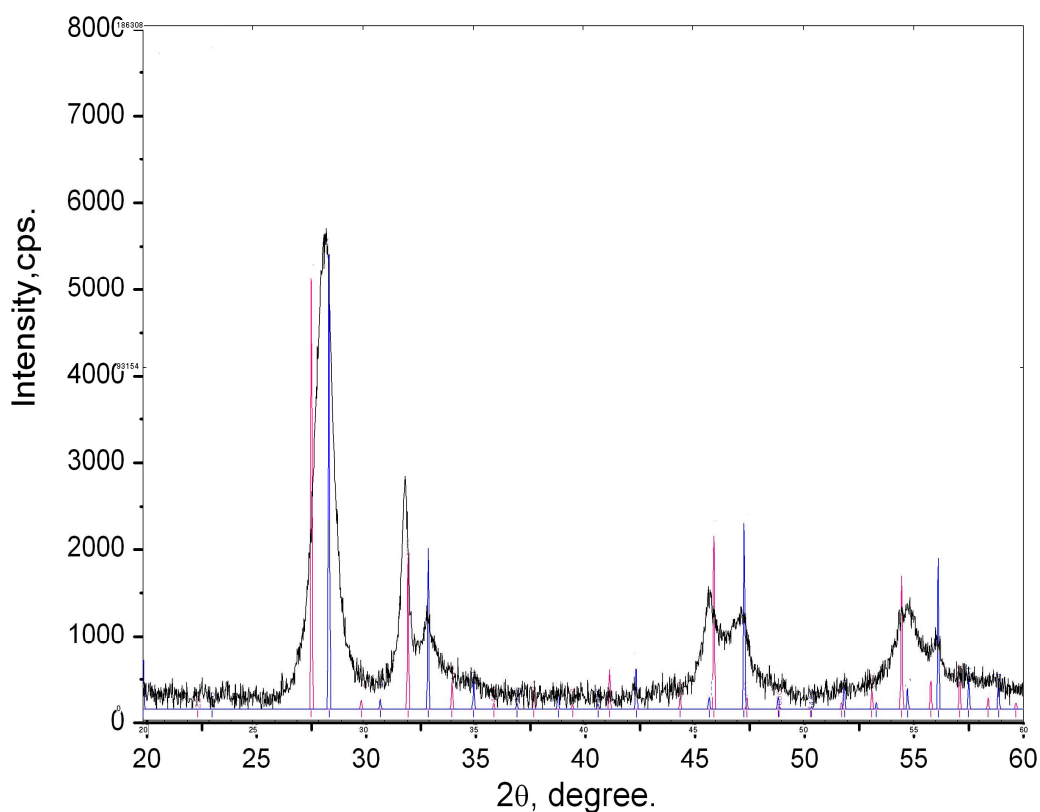


Рис.5.2. Расчетное положение изоморфных фаз Eu_2O_3 (красный и синий цвета) на фоне экспериментального дифракционного спектра двухфазного состояния образца, см. рис.1 (б).

Образование двухфазных состояний было также наблюдаено и в оксидах Gd_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 и $Y_3Ga_5O_{12}$. Для ответа на вопрос о природе таких двухфазных состояний более подробно были исследованы образцы иттрий-галлиевого граната.

5.2 “Изоморфные фазы” в кристаллах $Y_3Ga_5O_{12}$, полученных в процессе температурных отжигов прекурсора.

Структурные характеристики $Y_3Ga_5O_{12}$ подробно описаны в Гл. I, п. 1.4.2. Дифракционные спектры, полученные при последовательных отжигах прекурсора $Y_3Ga_5O_{12}$, показаны на рис. 5.3. Спектр (а) соответствует отжигу прекурсора при $900^{\circ}C$ в течение 6 часов, спектр (б) – последующему отжигу полученного состояния при $1250^{\circ}C$ в течение 6 часов, спектр (с) – отжигу при температуре $1250^{\circ}C$ в течение 25 часов. Положение дифракционных рефлексов на спектре (а) соответствует известной фазе граната (Пр. гр. $Ia\bar{3}d$, $a=12.27 \text{ \AA}$). При этом высокий уровень фона и уширенный характер каждого рефлекса характеризует незавершенность процесса кристаллизации. Сравнение спектров (а) и (б) показывает, что, с одной стороны, дальнейший отжиг приводит к сужению уже полученных дифракционных отражений, 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. Если сужение исходных рефлексов указывает на рост кристаллитов граната и повышение их структурного совершенства, то образование целого ряда дополнительных рефлексов указывает на образование новой фазы. При этом форма сателлитных рефлексов дает основание сделать определенные заключения и о структурном состоянии 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.

Расположение рефлексов новой фазы в области дифракционных углов, меньших по отношению к дифракционным углам граната, означает, что решетка, которую они образуют, имеет параметры ячейки большие, нежели исходная решетка.

Значительная ширина сателлитных рефлексов не позволяет сделать точного заключения о симметрии ячейки новой фазы. Симметрия этой ячейки может быть как кубической, так и любой другой, имеющей близкие значения всех трех осевых параметров и малое отличие межосевых углов от 90 градусов. Такие решетки в научной литературе обычно называют псевдокубическими. Отсюда следует, что интенсивность основных рефлексов не должна сильно измениться, но на дифрактограммах кроме сателлитных рефлексов должны появиться новые отражения в силу понижения симметрии.

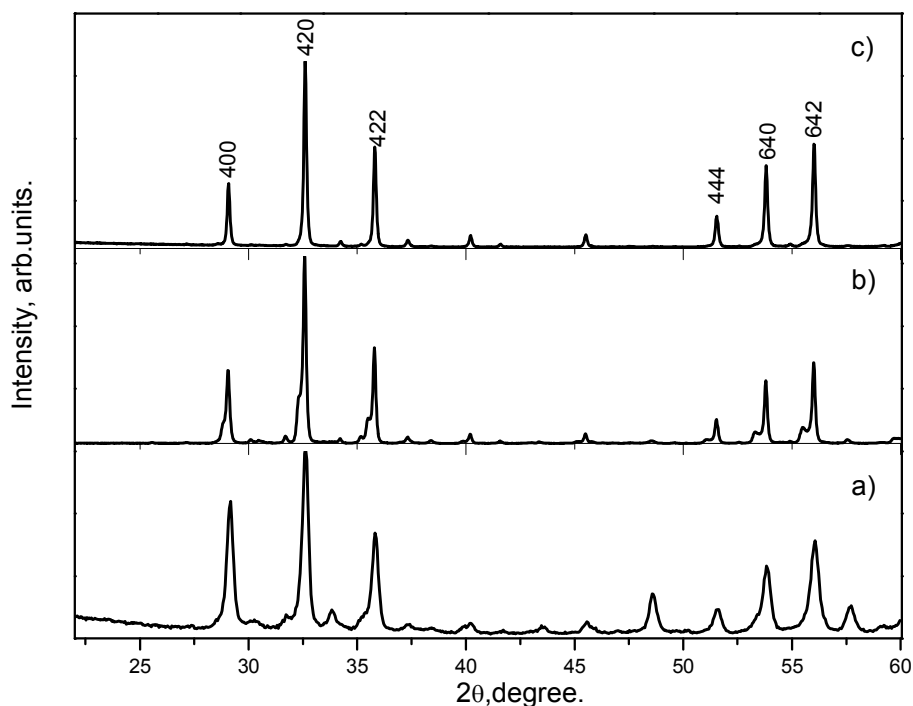


Рис.5.3. Дифракционные спектры, полученные при отжиге прекурсорного состояния $Y_3Ga_5O_{12}$: (а) – при 900 С в течение 6 часов; (б) – последующий отжиг при 1250 С 6 часов; (с) – последующий отжиг при 1250 С в течение 25 часов.

Однако вследствие незначительного отличия таких фаз от кубической прафазы эти рефлексы обычно имеют очень маленькую интенсивность и нужны

дополнительные усилия для регистрации их на дифрактограммах. Вследствие этого такие фазы мы будем в дальнейшем называть «изомофными» в кавычках.

Структурные данные о положениях и полуширинах основных и сателлитных рефлексов граната приведены в таблице 5.2. Разделение двойных рефлексов на компоненты проводилось с помощью программы Fit дифракционного комплекса Diffrac AT, прилагаемого к рентгеновскому дифрактометру D-500 (Siemens). Предполагалось, что оба компонента спектра описываются функцией Voigt.

Таблица 5.2. Результаты анализа дифракционного спектра двухфазного образца $Y_3Ga_5O_{12}$, (см. спектр (b) на рис.5.3). Жирным выделены отражения, принадлежащие “изоморфной фазе” (d_0 , d_1 – межплоскостные расстояния исходной и изоморфной фаз, соответственно).

Отражение (hkl)	d , Å (межплоскостное расстояние)	d_0/d_1 , %	2θ , Å (угол дифракции)	β , градусы (ширина на половине высоте максимума)	D , Å (размер кристаллита)
400	3,092	0.7	28,85	0,216	40
400	3,069		29,068	0,170	55
420	2,76	0.7	32,344	0,225	40
420	2,74		32,587	0,16	57
422	2,52	0.8	35,524	0,286	30
422	2,50		35,80	0,162	58
640	1,72	1.1	53,37	0,40	25
640	1,70		53,805	0,166	58
642	1,65	0.6	55,55	0,42	25
642	1,64		56,01	0,167	60
840	1,38	0.7	67,71	0,566	19
840	1,37		68,28	0,175	62
842	1,35	0.7	69,604	0,537	20
842	1,34		70,21	0,184	59
664	1,32	0.9	71,45	0,597	18
664	1,308		72,117	0,175	63
1040	1,148	0.7	84,304	0,832	15
1040	1,14		85,03	0,189	63
1042	1,128	0.7	86,052	0,70	17
1042	1,12		86,84	0,198	59
880	1,093	0.7	89,564	0,66	20
880	1,085		90,45	0,204	60

Из таблицы видно, что межплоскостные расстояния «сателлитной» фазы отличаются от основной фазы примерно на 0.8% (в сторону больших параметров), а полуширины основных и дополнительных рефлексов отличаются в несколько раз. Причины значительного уширения сателлитных рефлексов могут быть связаны как с малым размером рассеивающих центров, так и с неоднородностью фазового состава, приводящего к изменению параметров решетки. Анализ зависимости полуширин дифракционных рефлексов от секанса угла дифракции ($\sec\theta$) (дисперсность) и от тангенса этого угла ($\operatorname{tg}\theta$) (микронапряжения) показал, что основной вклад в уширение и сателлитов и основных рефлексов дает размер рассеивающих центров. Размер кристаллитов, оцененный по формуле Селякова – Шеррера [92], составляет ~ 60 нм для основных рефлексов и ~ 25 нм для дополнительных отражений. Т.о. на основании данных анализа дифракционных спектров можно сделать заключение, что образец состоит из двух фракций, отличающихся как параметрами решетки, так и размером составляющих их кристаллитов.

На рис. 5.4 на фоне экспериментального дифракционного спектра показаны (в цвете) расчетные спектры двух сосуществующих «изоморфных» фаз, которые, как и в случае оксида европия, были рассчитаны с помощью программы PowderCell. Параметр решетки дополнительной фазы имеет значение $a = 12.37\text{\AA}$, что на 0.8% больше параметра a основной решетки. Налицо хорошее соответствие с экспериментом, как по положению дифракционных рефлексов, так и по их интенсивности.

Дальнейшее увеличение времени отжига до 25 часов при температуре 1250°C приводит к постепенному исчезновению сателлитных рефлексов и росту кристаллитов граната, чему соответствует дифракционный спектр (с) на рис.5.3, снятый на монохроматизированном $K_{\alpha 1}$ излучении, и на рис. 5.5, на котором отображен участок спектра с большими дифракционными углами, снятый в немонахроматизированном излучении. Хорошее разделение дублета $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$ на рис. 5.5 указывает с одной стороны на разрастание кристаллитов до

микроскопических размеров (> 100 нм), а с другой – на высокое совершенство этих кристаллитов.

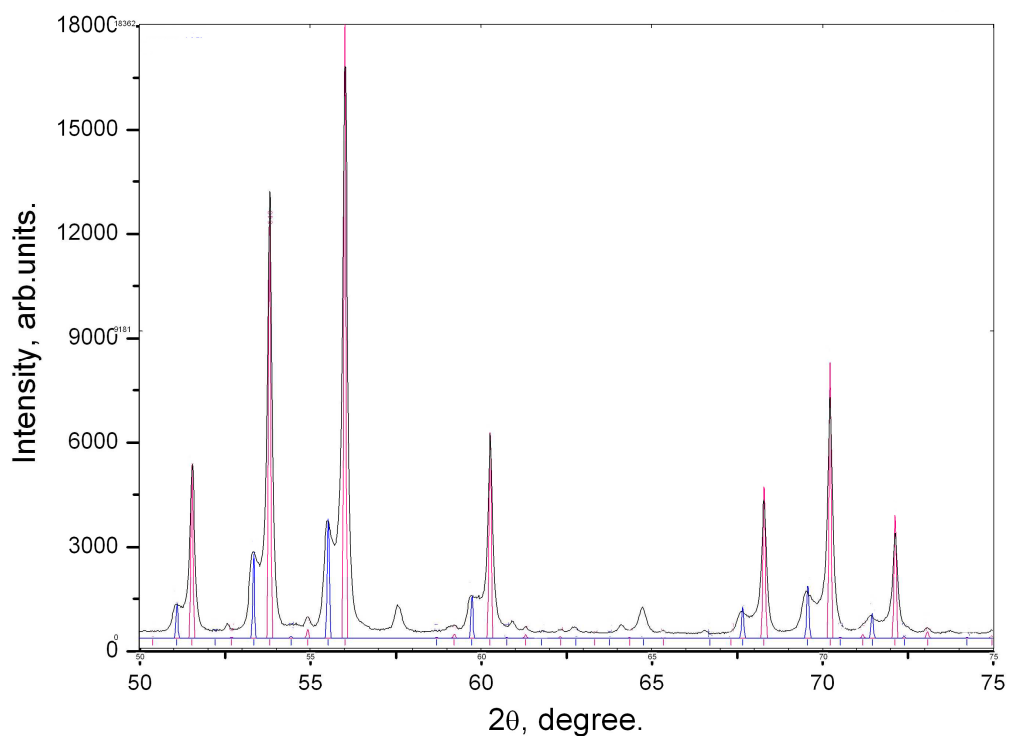


Рис.5.4. Расчетное положение изоморфных фаз $Y_3Ga_5O_{12}$ (красный и синий цвета) на фоне экспериментального дифракционного спектра двухфазного состояния образца, см. рис.2 (б).

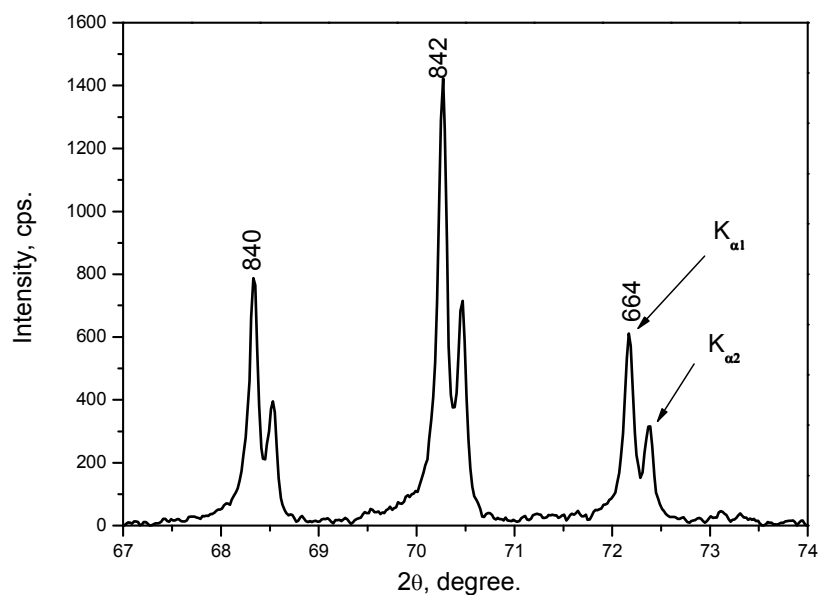


Рис.5.5. Большеугловая часть дифракционного спектра однофазного образца $Y_3Ga_5O_{12}$, снятого на дифрактометре D500 (Siemens) с выходным графитовым монохроматором.

Каковы возможные причины появления «изоморфных» фаз в простых оксидах РЗЭ и гранате галлия $Y_3Ga_5O_{12}$? Одной из возможных причин могла бы быть сепарация размеров кристаллитов с разным содержанием кислорода. В принципе изменение содержания кислорода может приводить к фазовым переходам⁵. Однако при этом непонятен механизм сепарации кристаллитов только на два размера. Можно предположить, что в каждом отдельном нанокристаллите происходит изменение стехиометрии по какому – либо из элементов. Однако обычно это приводит к уширению рефлексов, при этом профиль интерференционных максимумов остается симметричным вследствие непрерывного изменения параметра решетки (в сторону уменьшения или возрастания). В нашем же случае появление ярко выраженных отдельных рефлексов свидетельствует о дискретном изменении параметра.

Для ответа на вопрос о влиянии изменения содержания кислорода на структурные превращения в системе $Y_3Ga_5O_{12}$ был проведен детальный анализ элементного состава образца в двухфазном и однофазном состояниях. Последнее было получено при длительном отжиге $1250^{\circ}C$ двухфазного образца. Идея эксперимента заключалась в следующем. Согласно данным обработки дифракционного спектра двухфазного образца доля «изоморфной фазы» составляет более 30 % от объемной доли основной фазы граната. Если исходить из предположения, что «изоморфная» фаза отвечает измененному составу граната по какому-либо элементу, то это должно легко фиксироваться процентным содержанием данного элемента в образце. Результаты проведенного рентгеноспектрального анализа показаны в таблице 5.3 а-в. Из таблицы видна тождественность состава двухфазного образца в нанодисперсном состоянии составу однофазного образца в микродисперсном состоянии и соответствие этих данных стехиометрическому составу граната.

⁵ Примером таких превращений является манганит лантана $LaMnO_{3+\delta}$, в котором при длительных отжигах в кислороде фаза $RnmaII$ переходит сначала в фазу $RnmaI$, а затем в фазу $R(-3)c$. При этом в процессе переходов содержание кислорода δ меняется от 0 до 0.1.

Следовательно, появление дополнительных рефлексов не связано с нарушением стехиометрии.

Таблица 5.3. Элементный состав двухфазного (a) и однофазного (b) образцов $Y_3Ga_5O_{12}$, полученный на спектрометре SUPRA 50VP.

(a)

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma	
O K	1.05	0.6757	23.67	1.49	59.75
Ga K	2.81	0.9891	44.51	1.72	25.79
Y L	1.27	0.6281	32.34	1.64	14.46
Totals			100.00		

(b)

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma	
O K	1.05	0.6805	23.93	1.48	60.07
Ga K	2.85	0.9881	44.78	1.74	25.80
Y L	1.26	0.6262	31.28	1.63	14.13
Totals			100.00		

Третьей возможной причиной появления спутных рефлексов могло бы быть образование модулированной структуры, например, за счет пространственной модуляции состава. Однако в этом случае должно возникать по два спутных рефлекса, расположенных симметрично около основных максимумов. В нашем случае спутные отражения возникают только с одной стороны от основных рефлексов, и, следовательно, описанный выше эффект нельзя объяснить возникновением модуляций основной структуры.

Приведенные рассуждения указывают на то, что двухфазное состояние реализуется на уровне отдельных нанокристаллитов. Возникает естественный вопрос, какова природа такого состояния, и какова топология фаз в отдельном

зерне? Здесь следует обратить внимание на известные из литературы факты о повышенной энергии атомов в приповерхностных слоях нанокристаллитов по отношению к энергии атомов в объеме.⁶ 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. Именно такой случай может объяснить наблюдаемое нами двухфазное состояние, реализующееся в отдельных нанокристаллитах оксида европия и иттрий - галлиевого граната. В пользу предложенной модели свидетельствует соотношение интенсивностей рефлексов сосуществующих фаз в оксиде европия и иттрий галлиевом гранате. Так, размер нанокристаллитов в Eu_2O_3 , составляет ~ 10 нм, а размер нанокристаллитов $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ~ 60 нм. Следовательно, доля поверхностных атомов в оксиде европия больше, нежели в нанокристаллитах иттрий-галлиевого граната. Соответственно этому и отношение интенсивностей левых рефлексов, отображающих поверхностную фазу, к интенсивностям правых рефлексов, отображающих фазу ядра кристаллита, у Eu_2O_3 больше, нежели чем у $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Предлагаемая модель согласуется с недавними наблюдениями Хиандонга Фенга с соавторами тонкой структуры наночастиц оксида церия с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, [102]. Ими были получены электронномикроскопические изображения нанокристаллитов CeO_2 , покрытых оболочкой TiO_2 (рис.5.6). Оказалось, что в ряде случаев в

⁶ В противном случае при синтезе система стремилась бы к состоянию с наиболее развитой поверхностью, и никакого объемного кристалла получить не удалось бы в принципе.

нанокристаллите сосуществуют две когерентно ориентированные фазы, поверхностная и объемная, и что эти фазы имеют различные периоды решеток. При этом различие в межплоскостных расстояниях достигает $\sim 5\%$ (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 выгодны, чем плавная релаксация упругих напряжений от поверхности с повышенной эффективной температурой (и большим периодом решетки) к центру кристаллита с меньшим периодом решетки.

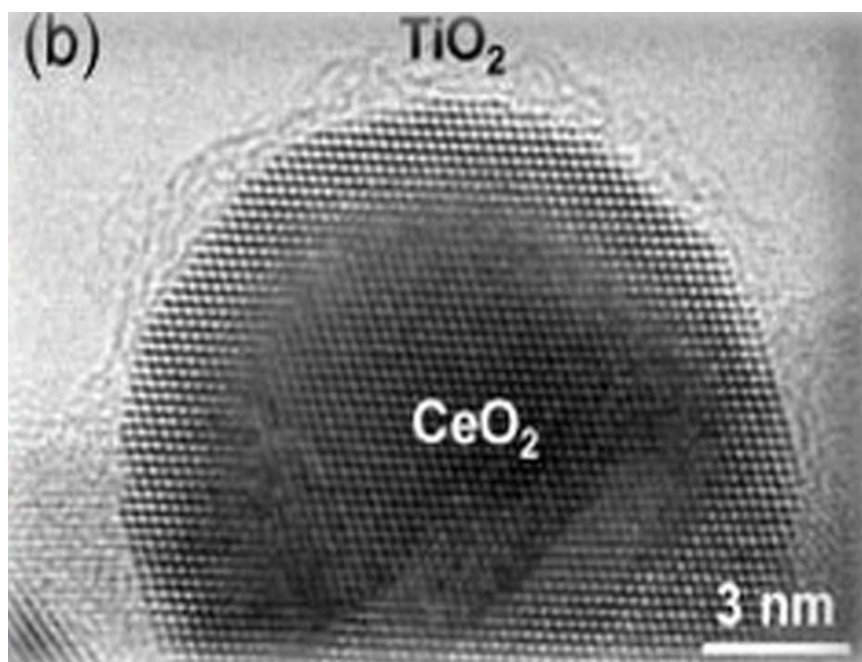


Рис.5.6. Изображение структуры частички CeO_2 , полученное с помощью высокоразрешающей просвечивающей микроскопией.

Описанное двухфазное состояние в нанокристаллических зернах оксида европия Eu_2O_3 и граната $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ было получено также на системах LuVO_3 и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, но в отличие от рассмотренных результатов “изоморфные” фазы в

борате лютеция и молибдате европия были обнаружены в процессе длительного растирания образцов.

5.3 “Изоморфные фазовые состояния” в борате лютеция LuVO_3 , полученные при механическом размоле порошка.

Образцы LuVO_3 были получены методом декомпозиции растворителя из раствора - расплава Lu_2O_3 и V_2O_3 в селитре (NH_4NO_3) и последующего отжига прекурсора при 1100°C в течение 6 часов, см. спектр (а) на рис.5.7. Структурное состояние образца соответствует известной низкотемпературной ромбоэдрической модификации кальцита со средним размером кристаллитов ~ 100 нм. Никаких сателлитных рефлексов при этом выявлено не было. Если исходить из вышеприведенной модели, то двухфазное состояние можно получить при значительном повышении энергии поверхностных слоев нанокристаллитов. Одним из методов повышения энергии частиц является введение в кристаллиты больших локальных напряжений. Для этого образец подвергался длительному (~ 10 часов) растиранию в алундовой ступке, см. дифракционный спектр (b) на рис. 5.7, при комнатной температуре. Ясно, что такой размол не должен приводить к нарушению стехиометрии образца. Однако на спектре хорошо видно, что в основании каждого основного максимума появились дополнительные рефлекссы со стороны меньших углов (стрелкой указано на рисунке).

Мы полагаем, что и в случае бората лютеция появление сателлитных рефлекссов со стороны больших углов имеет ту же природу, что и в случае отжига граната $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Различие лишь в том, что увеличение периода в приповерхностном слое в борате лютеция происходит вследствие «накачивания» дефектов структуры путем механического размола.

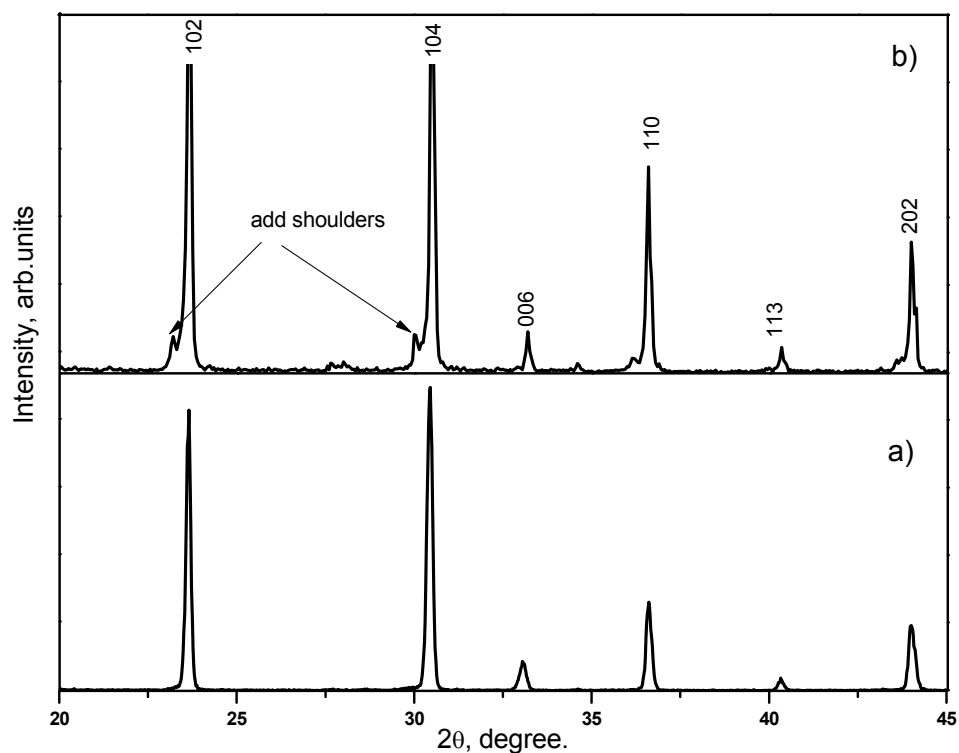


Рис.5.7. Дифракционные спектры LuVO_3 , полученные при отжиге прекурсорного состояния при 1100 С в течение 6 часов (а) и после 10 часового растирания полученного порошка в алундовой ступке (б).

5.4 “Изоморфные фазы” в молибдате европия $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученные при механическом размоле монокристалла.

Описанный выше эффект «изоморфизма» был получен и в кристаллах молибдата европия, $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. В отличие от граната $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и бората LuVO_3 , исходный образец был получен не в процессе отжига прекурсора, который сопровождается нанокристаллизацией, а из монокристалла молибдата европия, который находился в высокотемпературной тетрагональной β -модификации. Для этого монокристалл $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ растирался в агатовой ступке в течение длительного времени с целью получения порошка. На рис.5.8 показан результат размола монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Как и в двух предыдущих случаях возле каждого дифракционного максимума $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ наблюдается дополнительное

плечо со стороны меньших углов. Данный результат не может быть прямо связан с наноразмерностью частичек, т.к. сложно предположить, что простой размол может привести к получению размеров кристаллитов меньше 0.1 мкм ⁷.

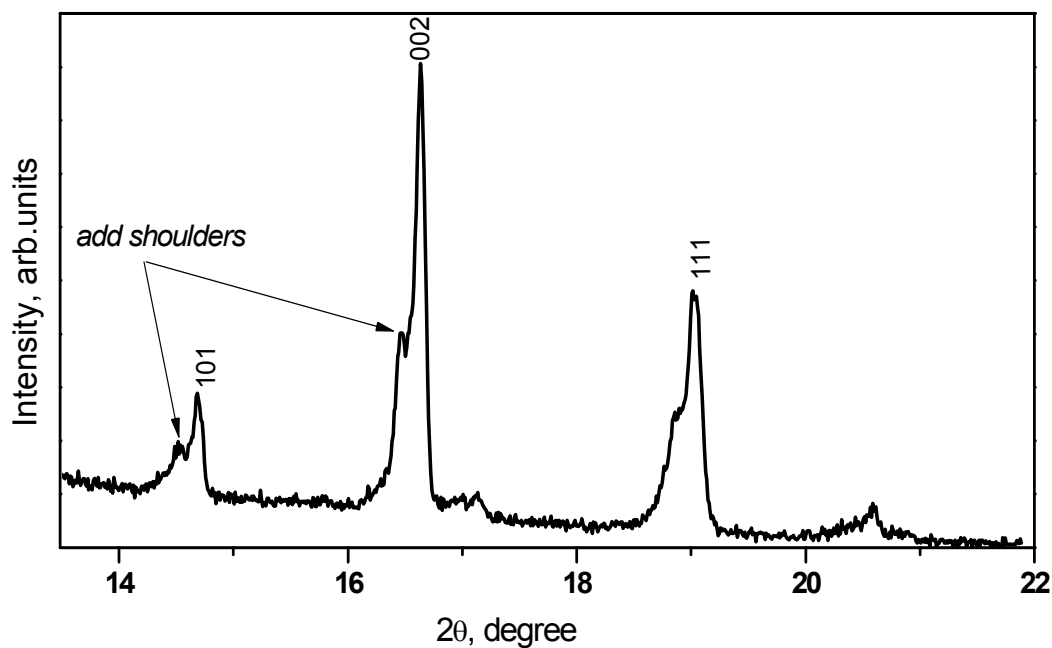


Рис.5.8. Дифракционные спектры порошка $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученного в процессе длительного растирания монокристалла в алундовой ступке.

Полученный результат можно объяснить по аналогии с «изоморфизмом» в LuVO_3 . В процессе длительного растирания мы вводим различного рода структурные дефекты в основном в приповерхностные слои микрокристаллитов, что должно повлечь за собой рост параметров решетки приповерхностных слоев и в свою очередь к появлению упругих деформаций между поверхностью и объемными областями кристаллита. В некоторых случаях понижение образовавшейся упругой энергии сопряжения может осуществляться за счет образования поверхностной фазы, сопрягающейся с объемной частью микрокристаллита через дислокации несоответствия.

⁷ На дальних порядках отражений выявлялось разделение дублета $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$, что свидетельствует в пользу микрокристалличности образца.

Резюмируя полученные результаты, отметим главные:

- для соединений Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, LuVO_3 и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при различных способах приготовления обнаружено одновременное образование двух «изоморфных» фаз, отличающихся размером областей когерентного рассеяния и периодов решетки;
- на основе анализа стехиометрии образцов $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ в двухфазном нанокристаллическом и однофазном микрокристаллическом состояниях сделано заключение, что в случае иттрий–галлиевого граната обе «изоморфные» фазы реализуются в каждом отдельном кристаллите, который состоит из приповерхностной фазы (корочки) и центрального ядра;
- выдвинуто предположение что «изоморфные» фазы сопрягаются между собой через дислокации несоответствия;
- предполагается, что образование «изоморфных» фаз в LuVO_3 и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в процессе длительного растирания порошков происходит за счет образования в приповерхностных слоях гранул большого количества дефектов. Такие дефекты приводят к изменению периодов решетки приповерхностных слоев гранул, и, следовательно, к появлению упругих напряжений между центральной частью кристаллитов и поверхностью. Релаксация возникших напряжений также как в случае иттрий - галлиевого граната осуществляется за счет образования поверхностной фазы.

Глава VI. Влияние допирующих элементов на кинетику образования сложных оксидов.

В предыдущих разделах было рассмотрено влияние размера кристаллитов на структурное состояние сложных оксидов РЗЭ. Не менее важным фактором, влияющим на фазовые равновесия, является введение в кристаллическую решетку примесных ионов. Этот аспект представляет особый интерес в исследовании сложных оксидов РЗЭ, так как от выбора вводимого допанта зависят сцинтилляционные характеристики изучаемых соединений. В рамках этой задачи были исследованы следующие сложные оксиды: LuVO_3+Ce , LuVO_3+Gd , LuVO_3+Eu , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}+\text{La}$, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}+\text{Eu}$, $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}+\text{Ce}$, YAlO_3+La и т.д. Наиболее интересные результаты были получены на соединениях иттрия – алюминиевого перовскита YAlO_3+La и граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}+\text{La}$ при введении 1 ат.% La_2O_3 в исходный раствор нитратов при синтезе этих систем.

6.1. Каталитические свойства допанта La_2O_3 при синтезе перовскита YAlO_3 .

Известно, что в некоторых случаях микроскопические добавки оказывают значительное влияние на кинетику образования и стабилизацию фаз. Так при допировании ZrO_2 оксидами кальция, магния, иттрия и редкоземельными элементами можно стабилизировать высокотемпературные кубическую и тетрагональную фазы при комнатной температуре [103]. Например, при содержании 7.5 масс.% Y_2O_3 тетрагональная фаза диоксида циркония, существующая в чистом ZrO_2 при температуре выше 1170°C , становится стабильной уже при 550°C , а с увеличением содержания допанта тетрагональная фаза становится стабильной при комнатной температуре.

Из литературных данных известно также [75], что получение перовскитной фазы YAlO_3 связано с некоторыми трудностями, которые обусловлены тем, что формирование этой фазы происходит при температуре, близкой к точке плавления ($T_{пл} \sim 1870^\circ\text{C}$) и сопровождается образованием ряда промежуточных

фаз, таких как $Y_3Al_5O_{12}$ и Y_2O_3 . В то же время перовскитные фазы других РЗЭ, например $LaAlO_3$, образуются при более низких температурах $\sim 800-1000^\circ C$ в течение нескольких часов, что говорит о более низкой энергии их образования по сравнению с энергией образования перовскита $YAlO_3$ ($T_{обр} > 1600^\circ C$ [75]). Имея это в виду, а также известное предположение о том, что зарождение фаз происходит на дефектах, мы провели синтез перовскита $YAlO_3$ методом термолиза с добавлением в исходный раствор-расплав (состоящий из нитратов иттрия, алюминия и нитрата аммония (растворитель) $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + NH_4NO_3$ со стехиометрией $YAlO_3$) ~ 1 ат.% оксида лантана La_2O_3 . Это было сделано с целью стимулировать образование фазы перовскита $YAlO_3$ через зародыши $LaAlO_3$, образующиеся при более низких температурах и структурно родственные перовскитной фазе иттрий-алюминиевого оксида.

Полученный результат показан на рис.6.1. Синтез проводился при $800^\circ C$ в течение 6 часов. Анализ фазового состава показывает наличие в образце двух фаз, а именно $\sim 70\%$ фазы оксида иттрия Y_2O_3 (пунктирный спектр) и $\sim 30\%$ $YAlO_3$ (сплошной спектр). Приведенные концентрации фаз определялись из отношения интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов этих фаз. Таким образом, добавление всего одного атомного процента оксида лантана в раствор со стехиометрией $YAlO_3$ привело к образованию 30% фазы иттрий – алюминиевого перовскита, причем при температуре $T=800^\circ C$, которая значительно ниже температуры образования этой фазы без допирования ($\sim 1600-1900^\circ C$). Таким образом можно говорить о том, что малые добавки оксида лантана инициировали фазообразование иттрий-алюминиевого перовскита.

Наблюдаемый эффект может быть 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 [104], который при использовании метода термолиза растворителя образуется уже при температуре 800°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 .

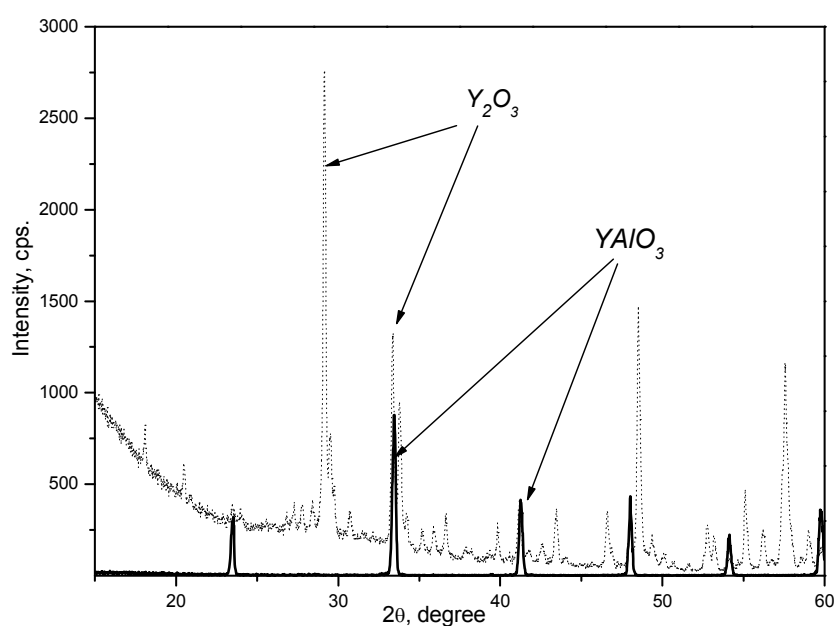


Рис.6.1 Дифракционный спектр $\text{YAlO}_3 + 1\%\text{La}$, полученный при 800°C 6ч; пунктирной линией изображена фаза Y_2O_3 , сплошной – фаза YAlO_3 .

6.2. Подавление кинетики образования фазы граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при легировании исходного раствора-расплава атомами оксида лантана La_2O_3 .

Другая ситуация наблюдается, если оксид лантана добавляется в раствор - расплав со стехиометрией иттрий-алюминиевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). В этом случае зародыши лантан-алюминиевого перовскита уже не являются изоструктурными $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. В этом направлении нами был получен эффект подавления кинетики фазообразования в иттрий – алюминиевом гранате

$Y_3Al_5O_{12}$ при введении такого же количества примеси La_2O_3 , как и в случае синтеза $YAlO_3$.

Известно [75], что иттрий – алюминиевый гранат кристаллизуется только в кубической модификации с параметром решетки $a = 12.08 \text{ \AA}$ и пространственной группой $Ia\bar{3}d$. При синтезе $Y_3Al_5O_{12}$ методом термолиза раствора – расплава процесс образования фазы граната происходит при температуре 800°C в течение нескольких часов, как и в случае образования $LaAlO_3$. Это означает, что допирование смеси $Y_3Al_5O_{12}$ атомами лантана должно привести к образованию зародышей фазы как лантан-алюминиевого перовскита, так и иттрий-алюминиевого граната. Дальнейший рост фазы будет зависеть от того, чьи зародыши образуются раньше.

Получение граната с примесью лантана $Y_3Al_5O_{12}+La$ осуществлялось введением 1 ат.% La_2O_3 в исходный раствор-расплав, состоящий из нитратов иттрия и алюминия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + NH_4NO_3$ в стехиометрическом соотношении граната. Дифракционные спектры, полученные в результате синтеза и последующего отжига, представлены на рис.6.2. Рисунок содержит дифрактограмму прекурсора граната $Y_3Al_5O_{12}$, которая характеризуется набором широких галообразных максимумов. Как было определено в Гл. III, п. 3.1. подобное состояние прекурсора является аморфным. Дальнейший отжиг образца при температуре 800°C в течение 6 часов привел к частичному формированию кристаллической фазы оксида иттрия Y_2O_3 (стрелочками указано на рис. 6.2b). Более длительное время выдержки в течение 68 часов при той же температуре 800°C снова привело практически к полной трансформации спектра в «аморфоподобное» состояние рис.6.2с. И только после выдержки образца при 800°C 80 ч. сформировалась фаза граната $Y_3Al_5O_{12}$. Т.е. при введении 1% ат. La_2O_3 в исходный раствор граната синтез конечного продукта происходит только через 80 часов вместо обычных 3-5 часов, необходимых для полной кристаллизации. Налицо

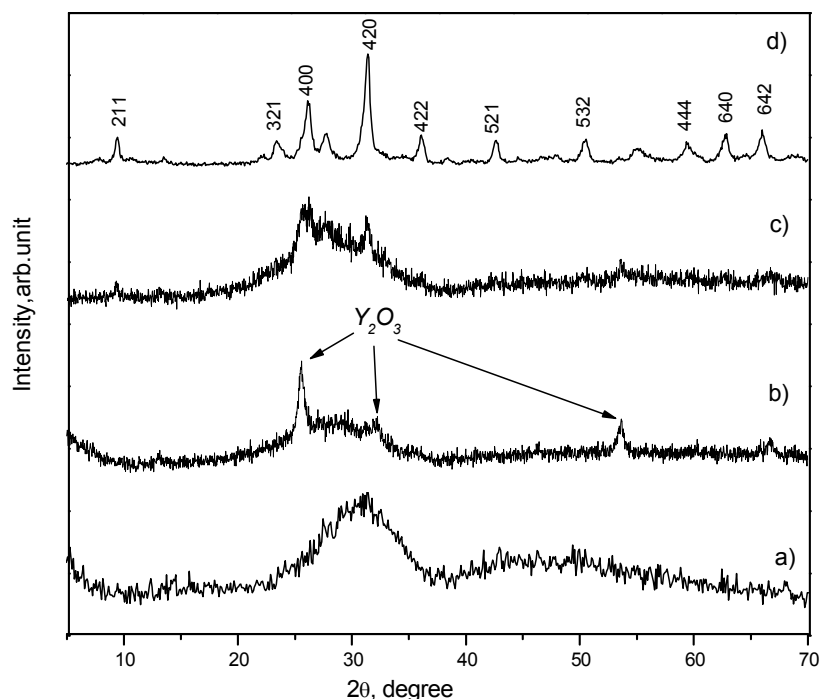


Рис.6.2. Кинетика формирования фазы $Y_3Al_5O_{12}$ при добавлении 1 ат.% La: а) прекурсор; б) отжиг $800^{\circ}C$ 6 ч.; в) $800^{\circ}C$ 68 ч.; д) $800^{\circ}C$ 80 ч.

подавление процесса фазообразования в системе иттрий – алюминиевого граната при введении в исходный раствор примеси оксида лантана.

Проанализируем полученный эффект замедления скорости образования иттрий – алюминиевого граната. Как отмечалось в предыдущем параграфе, структура перовскита $LaAlO_3$ [75], 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 [75], энтальпия образования H фазы перовскита $LaAlO_3$ из исходных окислов 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, с другой - сама система стремится к образованию структуры граната. Однако после выдержки образца при той же температуре $800^\circ C$ в течение 80 часов все же происходит переход в фазу граната (рис.6.2.d). В связи с этим можно сделать заключение, что в данном случае образование фазы граната замедляется атомными процессами, которые носят более сложный характер, обусловленный наличием примеси лантана.

В заключение этой главы отметим основные результаты:

- обнаружен эффект влияния микродобавки лантана на фазообразование в системах $YAlO_3$ и $Y_3Al_5O_{12}$. В случае иттрий – алюминиевого перовскита введение примеси в количестве 1 ат.% La_2O_3 оказывает каталитическое воздействие на формирование фазы перовскита $YAlO_3$. В то же время добавление такого же количества оксида лантана в исходный раствор граната $Y_3Al_5O_{12}$ значительно снижает скорость образования структуры граната.

Следует обратить внимание на то, что полученные в этой главе результаты могут быть использованы в технологических целях при синтезе сложных химических соединений, а именно, инициирование образования одних фаз и подавление формирования нежелательных фаз.

Выводы из диссертации

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 $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, 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 высокотемпературных 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 последовательности 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 $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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 nano-фрагментированы. Это приводит к тому, что как и в случае отжига аморфного состояния, полученного под высоким давлением из порошков $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, 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 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 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 замедлить. 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 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ замедляют образование структуры граната на порядки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д. и др. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М: Химия, 2000.
2. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах // Физика металлов и металловедение. - 1999.-Т.88.-1.- С. 50-51.
3. Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives // Nanostructured materials. – 1995.-V.6.-P.3-14.
4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416с.
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия. - МГУ, 2003. – 288с.
6. Троицкий В.Н. Гуров С.В., Берестенко В.И. Особенности получения высокодисперсных порошков нитридов металлов IV группы при восстановлении хлоридов в низкотемпературной плазме // Химия высоких энергий. – 1979.-Т.13.-3.- С. 267-272.
7. Миллер Т.Н. Плазмохимический синтез и свойства порошков тугоплавких соединений // Изв. Ан СССР. Неорганические материалы. – 1979.-Т.15.-4.- С.557-562.
8. Косолапова Т.Я., Макаренко Г.Н., Заткевич Д.П. Плазмохимический синтез тугоплавких соединений // Журнал ВХО им. Менделеева. – 1979.-Т.24.-3.- С.228-233.
9. Миллер Т.Н. Плазмохимический синтез тугоплавких нитридов // Методы получения, свойства и области применения нитридов. – Рига: Зинате, 1980. – С.5-6.
10. Миллер Т.Н. Нитриды – методы получения, свойства и области применения: Некоторые свойства высокодисперсных порошков тугоплавких нитридов. – Рига: Зинате, 1984.- Т.1.
11. Chorley R.W., Lednor P.W. Synthetic routes to high-surface area nonoxide materials // Advanced Mater. – 1991.-V.3.-10.-P.474-485.

12. Uyeda R. Studies of ultrafine particle in Japan: crystallography. Methods of preparation and technological applications // *Progr. Mater. Sci.* – 1991.-V.35.-1.-P.1-96.
13. Rossetti R., Ellison J.L., Gibson J.M., Brus L.E. Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites // *J. Chem. Phys.*- 1984.-V.80.-9.- P.4464-4469.
14. Herron N., Calabrese J.C., Forneth W.E., Wang Y. Crystal structure and optical properties of $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{36}\text{DMF}_4$, a cluster with a 15 angstrom cadmium sulfide core // *Science.* – 1993.-V.259.-5100.-P.1426-1428.
15. Kuszynski J., Thomas J.K. Surface effects in the photochemistry of colloidal calcium sulfide // *J.Phys. Chem.* – 1993.-V.87.-26.-P.5498-5503.
16. Wang Y., Suna A., Mchugh J. Optical transient bleaching of quantum-confined CdS clusters: th effects of surface-trapped electron-hole pairs // *J. Chem. Phys.* – 1990.-V.92.-11.-P.6927-6939.
17. Herron N., Wang Y., Eddy M.M. et al. Structure and optical properties of cadmium sulfide superclusters in zeolite hosts // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1989.-V.111.-2.-P.530-540.
18. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов.- Новосибирск: Наука, 1988.- 305.с.
19. Аввакумов Е.Г. Механический синтез в неорганической химии.- Новосибирск: Наука, 1991.- 264.с.
20. Shingu H. Mechanical Alloing // *Proc. Intern. Symp. On Mechanical Alloing // Materials Science Forum.*-1991.-V.89-90 – Switzerland: Trans Tech Publications, 1992. – 816 p.
21. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции // *Успехи химии.* – 1984.-Т.53.-11.-С.1769-1789.
22. Бутягин П.Ю. О динамике механохимического синтеза // *Дан СССР.* – 1991.-Т.319.-2.-С.384-388.

23. Бутягин П.Ю. О критическом состоянии вещества в механохимических превращениях // Докл. РАН., 1993.-Т.331.-3.-С.311-314.
24. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии.- 1994.-Т.63.-12.-С.1031-1043.
25. Бутягин П.Ю. Принудительные реакции в неорганической и органической химии // Коллоид. журнал. – 1999.-Т.61.-5.-С.581-589.
26. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник./ Под ред. И.М.Федорченко.-Киев: Наукова думка, 1985.-624с.
27. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Похолков Ю.П., Соколов В.М. Механизмы ультразвукового прессования керамических нанопорошков // Перспективные материалы. – 1999.-№3.-С.88-94.
28. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Похолков Ю.П., Соколов В.М. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики // Перспективные материалы. – 2002.- №1.-С.76-83.
29. Buckel W., Hilsh R., Influence of low-temperature condensation on the electric resistance and superconductivity of various metals// Z.Physik.- 1954.-V.138.-P.109-120.
30. Buckel W. Electron diffraction photograph of thin metal layers// Z.Physik.- 1954.-V. 138.-P.136-150.
31. Klement Jr.W., Willens R.H., Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys // Nature. - 1960.-V.187.-No.4740.-P.869-870.
32. Oesterreicher H., Clinton H., Bittner H. Hydrides of lanthanum-nickel compounds // Mater. Res Bull. - 1977.-V.22.-P. 113-115.
33. Diepen van A.M., Buschow K.H.J. Hydrogen in CeFe₂ and ThFe₂ // Solid State Commun. - 1977.-V.22.-P.113-115.
34. Yeh X.L., Samwer and K. Johnson W.L. Formation of an amorphous metallic hydride by reaction of hydrogen with crystalline intermetallic compounds – a

- new method of synthesizing metallic glasses // *Appl.Phys.Letters.* - 1983.- V.42.-P.242-245.
35. Schwarz R.B., Petrich R.R., Saw C.K. The synthesis of amorphous nickel-titanium alloy powders by mechanical alloying // *J.Non-Cryst Solids.* - 1985. .- V.76.-No.2-3.pP.281-302.
36. Koch c. C., Cavin O.B., McKamey C. G., Scarborough J.O. Preparation of amorphous nickel-niobium (Ni60Nb40) by mechanical alloying // *Appl. Phys. Letters.* - 1983.-V. 43.-P. 1017-1021.
37. Schwarz R.B., Johnson W.L. Formation of an Amorphous Alloy by solid – State Reaction of the Pure Polycrystalline Metals // *Phys.Rev.Letters.* 1983.- V. 51.- No.5.-P. 415-418.
38. Howe L. M., Ramville M.H. A study of irradiation behavior zirconium-aluminium (Zr3Al)// *J.Nucl.Mater.* 1977.-V.68.-P.215-234.
39. L.H. Brixner // *Mat. Res. Bull.* – 1972.-V.7.- P. 879.
40. Belash I.T., Ponyatovsky E.G. Phase transformations in the Zn-Sb system at pressures up to 90 kbar // *High Temp.-High Pressures .* - 1975.-V. 7.-P.523-526.
41. Samwer K., Amorphization in solid metallic system // *Phys.Reports.* - 1988.- V.161.-N.1.-P.1-41.
42. Johnson W.L. Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformations in metallic materials // *Progr. Mater.Sci.* - 1986.-V.30.-P.81-134.
43. Шмытько И.М., Зверев В.Н. Структурные аспекты твердофазной аморфизации в монокристаллах GaSb // *Кристаллография.*-2001.-Т.46.-2.- С.311-319.
44. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М: ФИЗМАТЛИТ, 1961. – 604с.
45. Kruger M.B., Jeanloz R. Memory Glass: An Amorphous material formed from $AlPO_4$ // *Science.*-1990.-V.249.-10.-P.647-649.

46. Nanda K.K., Maisels A., Kruis F.E. et al. Higher surface energy of free nanoparticles // *Phys.Rev.Lett.* -2003.-V.91.-10.-P.106102.
47. Krishnamachari B., McLean J., Cooper B., Sethna J. Gibbs-Thomson formula for small island sizes: Corrections for high vapor densities // *Phys. Rev. B.* -1996.-V.54.-12.-P.8899-8907.
48. Balleto F., Ferrando R. Structural properties of nanoclusters// *Rev.Mod.Phys.*-2005.-V.77.-1.
49. Combes C.J. The melting of small particles of lead and indium // *J. Phys. F: Metal. Phys.*-1972.-V.2.-3.-P.441-449.
50. Hill T.L. *Thermodynamics of Small Systems* // New York: Dover Publications.- 1994.- P.416.
51. Kai H.Y. *Nanocrystalline materials. A study of their preparation and characterization.* PhD Thesis. – Netherlands, Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993. – 113p.
52. Ercolessi F., Andreoni V., Tosatti E. Melting of small gold particles: Mechanism and size effects // *Phys.Rev.Lett.*- 1991.-V.66.-7.-P.911-914.
53. Суздалев И.П. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.*-М: КомКнига, 2006, -592 с.
54. Chattopadhyay S., Ayyub P., Palkar V.R., Multani M., Size-induced diffuse phase transition in the nanocrystalline ferroelectric PbTiO_3 // *Phys.Rev.B.*-1995.-V.52.-18.-P.13177.
55. Заводинский В.Г., Чибисов А.Н. О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония // *ФТТ.*-2006.-Т.48.-2.
56. Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y., Wang J.- T.// *Nano Lett.*-2003.-V.3.-7.-P.871.
57. Vergand F. Effect of grain size on the atomic distance in heavy rare earth metals // *Phil.Mag.* – 1975.-V.31.-3.-P.537-550.

58. Wasserman H.J., Vermaak J.S. On the determination of a lattice contraction in very small silver particles // *Surface Sci.*-1970.-V.22.-1.-P.164-172.
59. Nepojko S.A., Pippel E., Woltersdorf J. Dependence of lattice parameter on particle size // *Phys. Stat. Sol. (a)*.-1980.-V.61.-2.-P.469-475.
60. Woltersdorf J., Nepijko S.A., Pippel E. Dependence of lattice parameters of small particles on the size of the nuclei // *Surface Sci.*-1981.-V.106.-1-3.-P.64-69.
61. Deutscher G., Gershenson M., Grunbaum E., Imry Y. Granular superconducting films // *J.Vac. Sci. Technol.*-1973.-V.10.-5.-P.697-701.
62. Yokozeki A., Stein G.D. A metal cluster generator for gas-phase electron diffraction and its application to bismuth, lead, and indium: Variation in microcrystal structure with size // *J. Appl. Phys.* – 1978.-V.49.-4.-P.2224-2232.
63. Harada J., Yao S., Ichimiya A. X-ray diffraction study of fine gold particles prepared by gas evaporation technique. I. General features. // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1980.-V.48.-5.-P.1625-1630.
64. Петрунин В.Ф., Андреев Ю.Г., Миллер Т.Н., Грабис Я.П. Нейтронография ультрадисперсных порошков нитрида циркония // *Порошковая металлургия.*-1987.-Т.9.-С.90-97.
65. Гармарник М.Я. Размерный эффект в CeO_2 // *ФТТ.*-1988.-Т.30.-5.-С.1399-1404.
66. Cimino A., Porta P., Valigi M. Dependence of the lattice parameter of magnesium oxide on crystalline size // *J. Amer. Ceram. Soc.*- 1966.-V.49.-3.-P.152-156.
67. Apai G., Hamilton J.F., Stohr J., Thompson A. Extended X-ray-absorption fine structure of small Cu and Ni clusters: Binding-energy and bond-length changes with cluster size // *Phys. Rev. Lett.* – 1979.-V.43.-2.-P.165-169.
68. Горчаков В.И., Нагаев Э.Л. Осциллирующая релаксация поверхности с большой глубиной проникновения // *Поверхность.*-1988.-№11.-С.28-35.

69. Loffer J., Weissmuller J., Gleiter H. Characterization of nanocrystalline palladium by x-ray atomic density distribution function // Nanostruct. Mater.-1995.-V.6.-5-8.-P.567.
70. Шаскольская М.П., Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 376 с.
71. Топоров Н.А. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги / Н.А.Топоров, И.А.Бондарь, А.Н.Лазарев, Ю.И.Смолин – Л.: Наука, 1971.- 229 с.
72. Современная кристаллография: В 4 т. / под ред. С.А. Семилетова.- М.: Наука, 1979. Т.2.-348 с.
73. Euler F., Bruce I. Oxygen coordinates of compounds with garnet structure / Acta Crystalogr.-1965.-V.19.-P.971-978.
74. Bartran S.F. On the rare earth borates of composition $3R_2O_3 \cdot B_2O_3$.-In: Proceeding conference rare earth research. II.N.Y. / Gordon and Breach.-1964.-P.165-180.
75. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I-III групп / П.А. Арсеньев, Л.М.Ковба, Х.С. Багдасаров и др.; под ред. И.В. Тананаева. – М.: Наука, 1983.-280 с.
76. Levin E.M., Roth R.S., Martin J.B. Polymorphism of ABO_3 type rare earth borates // The American Mineralogist.-1961.-V.46.-9-10.-P.1030.
77. Панченко Т.А., Панченко А.И., Монаширов О.Я., Боев Э.И. Изучение условий образования кальцитовой и фатеритовой модификаций $LuVO_3$ // X совещание по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. Тез.докл. – М.: ВИНТИ, 1971.-С.245.
78. Newnham R.E., Redman M.J., Santoro R.P. Crystal structure of yttrium and other rare-earth borates // J. Am. Ceram. Soc.-1963.-v.46.-P.253-256.
79. Bradley W.F., Graf D.L., Roth R.S. The vaterite-type ABO_3 rare-earth borates // Acta Cryst. – 1966.-V.20.-P.283.

80. Chadeyron G., El-Ghozzi M., Mahiou R., Arbus a., Cousseins J.C. Revised structure of the orthoborate YBO_3 // *J. Solid State Chem.* – 1997.-V.128.-P.261-266.
81. Lin J., Sheptyakov D., Wang Y., Allenspach P. Structures and phase transition of vaterite-type rare-earth orthoborates: a neutron diffraction study // *Chem. Mater.*-2004.-V.16.-P.2418-2424.
82. Handbook and Chemistry of Rare Earths / L.H.Brixner, J.R.Barkley, W.Jeitschko.; ed. K.A.Gschneidner, Jr. Eyring, L.Eyring, 1979.-Ch 30, -610 p.
83. Fouskova A. The Specific heat of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ // *J. Phys. Soc. Japan.*-1969.-V.27.-P.1699.
84. Dmitriev V., Sinisyn V., Dilanyan R., Machon D., Kuznetsov A., Ponyatovsky E., Lucazeau G., Weber H.H.P. In situ pressure-induced solid-state amorphization in $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals: chemical decomposition scenario // *J. of Phys. And Chem. Solids.*-2003.-V.64.-P.307.
85. Machon D., Dmitriev V.P., Sinitsyn V.V., Lucazeau G. $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ single crystal at high pressure: structural phase thansitions and amorphization probed by fluorescence spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 2004.-V.70.-P.094117.
86. Strukova G.K., Zver'kova I.I., Korgeov V.P., Strukov G.V. Synthesis of high-temperature superconductivity in ammonium nitrate melt // *Superconductivity.*-1990.-V.3.-P.1385-1389.
87. Strukova G.K., Red'kin B.S., Kurlov V.N., Pet'kov I.S., Rossolenko S.N., Dilanyan R.A. Growth of rare-earth molibdates// *Ferroelectrics.*- 1992.-V.130.-P.333-340.
88. Strukova G.K., Sedykh V., Zver'kova I.I., Shehtman V.Sh. // *Appl. Phys.*-1992.-V.53.-P. 426.
89. Strukova G.K., Smirnova I.S., Bazhenov A.V., Dilanyan R.A. A cubic phase in ceramic Y-Ba-Cu-O doped with Nb // *Physica C.*-1996.-V.267.-1-2.-P.67-73.
90. Strukova G.K., Kedrov V.V., Zverev V.N., Khasanov S.S., Ovchinnikov I.M., Batov I.E., Gasparov V.A. On the synthesis and the electric and magnetic

- properties of super conducting barium-niobium-oxide compounds // *Physica C*.-1997.-V. 291.-3-4.-P. 207-212.
91. Strukova G.K., Zver'kova I.I., Dorosinskii L.A., Shovkun D.V., Zverev V.N., Topal U. Synthesis of ruthenium – based layered cuprates in ammonium nitrate melt and their characterisation // *Physica C: Superconductivity*.-2003.-V.387.-3-4.-P.359-364.
92. Уманский Я.С. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н.Расторгуев.- М: Металлургия, 1982.- 631с.
93. JCPDC – International Centre for Diffraction Data, 1997.
94. Вогман В.А., Ефремов А.С., Дорохова Н.А., Рязанкин Г.А., Шмытько И.М. Автоматизация рентгеновских дифрактометров типа ДРОН 2.0 и ДРОН 3.0 – Заводская лаборатория, 1989.-№8.-С.67-71.
95. Хирш П. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А.Хови, Р.Николсон, Д.Пэшли, М.Уэлан.- М.: Мир, 1968.-574 с.
96. Bridgman P.W. Polymorphysm, principally of the elements, up to 50.000 kg/sm² // *Phys. Rev.*-1935.-V.48.-11.-P.803-906.
97. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел: Учебное пособие. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1980.- 328 с.
98. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей.- М.: Иностранная литература, 1950.- 572 с.
99. Levin E.M. In Phase Diagrams.- Edited by A.M. Alper.- Academic press Inc.: New York, 1970.-V.3.-P.180.
100. Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Сеницын В.В., Редькин Б.С., Понятовский Е.Г. Особенности фазовых переходов в монокристаллах Eu₂(MoO₄)₃ при термобарических воздействиях // *Письма в ЖЭТФ*.- 2005.-Т.82.-7.-С.462-463.

101. Аптекарь И.Л., Иванов В.И., Шехтман В.Ш., Шмытько И.М. // ФТТ.- 1982.Т. 24.-С.707.
102. Каули Дж. Физика дифракции. -Пер. с англ. – М.: Мир, 1079.
103. 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.
104. Акимов Г.Я., Тимченко В.М., Горелик И.В. Особенности фазовых превращений в мелкодисперсном диоксиде циркония, деформированном высоким давлением // ФТТ.- 1994.-Т.36.-12.

**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 $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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 $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ // 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 $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ // 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, Impruvement 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.