

Свойства аморфно-нанокристаллического порошка Gd_2O_3 , полученного импульсным электронным испарением

© В.Г. Ильвес¹, С.Ю. Соковнин^{1,2}, С.А. Упоров³, М.Г. Зуев^{2,4}

¹ Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³ Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

⁴ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ilves@ier.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2012 г.)

С помощью импульсного электронного испарения в вакууме получен аморфно-нанокристаллический порошок Gd_2O_3 с удельной поверхностью $155 \text{ m}^2/\text{g}$. Порошок состоит из агломератов частиц с размерами 20–500 nm, образованных кристаллическими наночастицами диаметром 3–12 nm с аморфно-нанокристаллическими перешейками между ними. При комнатной температуре нанопорошок Gd_2O_3 характеризуется парамагнитным поведением. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (40–1400°C) изучены фазовые превращения в порошке. Аморфная фаза нанопорошка термически устойчива до температуры 1080°C. Установлено ингибирующее влияние аморфной фазы на температуру полиморфного превращения кубической фазы в моноклинную. Обнаружено полное гашение фотолюминесценции в нанопорошке Gd_2O_3 по сравнению с микронным порошком.

Работа частично поддержана в рамках госконтракта № 14.740.11.0834, проекта РФФИ № 10-08-96045, а также президиумом УрО РАН (просекты № 12-У-2-032 и 12-2-013-УЭМЗ).

1. Введение

Повышенный интерес к синтезу и изучению свойств наночастиц (НЧ) оксида Gd_2O_3 вызван перспективой их использования в медицинской диагностике в качестве мультимодальных контрастных агентов (СА) в ультразвуковой и магнитно-резонансной визуализации (MRI), компьютерной томографии, для достижения терапевтических эффектов при радиотерапии и Gd нейтронзахватной терапии рака, в биомедицине для маркировки клеток, флуоресцентной микроскопии, спинтронике и микроэлектронике [1–7].

Зависимость физических свойств от размера открывает пути для различных приложений НЧ Gd_2O_3 в качестве защитных и коррозионно-стойких покрытий, активных добавок при низкотемпературном синтезе керамики, ингибиторов роста зерен, фазовых стабилизаторов, а также в оптике (антиотражающие покрытия, тонкие пленки для ультрафиолетовых лазеров), системах рентгеновской визуализации, сенсорах, ядерной инженерии и других областях науки и техники [8–10].

В настоящее время, в методе MRI наиболее широко используются парамагнитные СА на основе хелатов гадолиния [11]. Однако из-за известной токсичности иона Gd^{3+} [12] и появления сообщений о развитии нефрогенного системного фиброза при использовании хелатов гадолиния [2,13] становится более привлекательным поиск новых СА на основе биосовместимых и

инертных оксидов, например оксидов гадолиния, железа, марганца, хрома и др.

НЧ Gd_2O_3 , пригодные для использования в методе MRI, получают с помощью различных методов: зольгель метода [14], микроэмульсионного метода [15], в коллоидных растворах [16] и др. При этом для получения ультрамалых НЧ Gd_2O_3 размером 1–3 nm наиболее широко используется сложный, малопродуктивный многостадийный метод коллоидной химии–полиольный [17–19]. Кроме того, на заключительной стадии приготовления СА-водных суспензий из НЧ Gd_2O_3 , полученных полиольным методом, применяется длительная процедура предварительного диализа. Проводится разработка новых, бесполиольных методов синтеза НЧ Gd_2O_3 [20].

Несмотря на указанные выше проблемы с получением НЧ Gd_2O_3 , исследования свойств ультрамалых парамагнитных кристаллов Gd_2O_3 , полученных полиольным методом, показали перспективу их использования для предклинической диагностики основных типов рака [21,22]. В частности, ультрамалые НЧ Gd_2O_3 с оболочкой из полиэтиленгликоля успешно использовались при MRI *in vivo* одной из наиболее злокачественных и слабо изученных форм рака — GL-261 мультиформной глиобластомы.

В работе [16] исследовалась продольная релаксация водных протонов r_1 (r_1 — параметр позитивных СА MRI) ультрамалых оксидных НЧ размером 1–3 nm на

основе $3d$ - и $4f$ -переходных металлов (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+}). Экспериментально показано [16], что только ультрамалые НЧ оксидов железа, марганца и гадолиния проявляют значимую r_1 -релаксацию, при этом ультрамалые НЧ Gd_2O_3 диаметром 1.5 nm характеризуются рекордной r_1 -релаксацией ($12 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), которая значительно выше r_1 -релаксации традиционных молекулярных Gd^{3+} -комплексов ($3\text{--}5 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), а отношение спин-спиновой релаксации r_2 к продольной спиновой релаксации r_1 у НЧ Gd_2O_3 $r_2/r_1 \rightarrow 1$, что отвечает идеальному отношению для позитивных СА в методе MRI.

С целью уменьшения агрегации НЧ Gd_2O_3 в водных суспензиях, снижения токсичности и усиления контрастных свойств широко проводятся исследования НЧ Gd_2O_3 , покрытых оболочками из различных органических (полиэтиленгликоль [23], декстран [24], полисил-оксан [25], диэтиленгликоль [26]) и неорганических ($\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [15]) веществ. В частности, в [27] наблюдали, что маленькие НЧ Gd_2O_3 , инкапсулированные в сферические частицы альбумина, обеспечивали лучший контраст по сравнению со свободными частицами Gd_2O_3 и в сильных магнитных полях сохраняли контрастные свойства вопреки наблюдениям снижения контрастности у других СА [28].

Для наночастиц Gd_2O_3 при комнатной температуре типичным является парамагнитное состояние [16,29,30]. Однако композитные НЧ на основе Gd_2O_3 обнаруживают разнообразные магнитные свойства.

Например, суперпарамагнитные полые и парамагнитные мезапористые сферические наночастицы Gd_2O_3 диаметром менее 200 nm, синтезированные с помощью золь-гель процесса и осаждением прекурсора при испарении растворителя на темплат из желатина [14], показали хорошую скорость релаксации при низкой концентрации Gd и слабую токсичность. Открытие суперпарамагнетизма в полых наносферах Gd_2O_3 авторы [14] связали с наличием карбоновых остатков на поверхности НЧ.

Аморфные НЧ Gd_2O_3 , покрытые оболочкой из SiO_2 (микроэмульсионный метод [15]), характеризуются ферромагнитным поведением при комнатной температуре (параметры петли гистерезиса: намагниченность насыщения в поле $\pm 10 \text{ kOe}$ составляла 0.28 emu/g , коэрцитивная сила $70 \pm 5 \text{ Oe}$). Наличие ферромагнитных свойств у ядро-оболочечных структур $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ указывает на возможность создания ферромагнитных слоев на интерфейсе в слоистых структурах из указанных выше оксидов и определенную перспективу их использования в спинтронных устройствах.

Результаты работы [15] отчасти позволяли нам рассчитывать на обнаружение ферромагнитных свойств при комнатной температуре (так называемого d^0 -ферромагнетизма [31]) у НЧ недопированного Gd_2O_3 при использовании такого сильно неравновесного метода получения НЧ, каким является метод испарения импульсным электронным пучком (ИЭП).

Экспериментальное обнаружение d^0 -ферромагнетизма в тонких пленках оксида HfO_2 [32] и у НЧ ряда оксидов

(CeO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 [33], ZnO [34], ZrO_2 [35]) усилило наш интерес к изучению магнитных свойств НЧ Gd_2O_3 , полученных методом ИЭП. По мнению авторов [33], за происхождение ферромагнетизма в неорганических НЧ отвечает обменное взаимодействие между неспаренными спинами в кислородных вакансиях на поверхности НЧ; более того, утверждается, что этот тип ферромагнетизма обусловлен дефектами поверхности и является универсальным свойством любых неорганических НЧ.

В настоящее время достаточно хорошо установлена корреляция ферромагнетизма в недопированных оксидах с их низким кристаллическим качеством, границами зерен, напряженностью и неравновесными точечными дефектами (кислородными вакансиями, дефектами внедрения, катионными вакансиями и др.) [36].

Открытие d^0 -ферромагнетизма изменило взгляд многих исследователей на роль допантов—магнитных $3d$ -металлов — в формировании ферромагнетизма в полупроводниковых и изолирующих оксидах [33,37–40]. В частности, авторы [33], а также [39] утверждают, что дефекты в оксидах отвечают за происхождение магнетизма. В [40] установлена корреляция между намагниченностью и объемом границ зерен в недопированном и допированном Mn оксиде цинка. В отдельных работах показано [36,41], что источниками ферромагнетизма могут быть интерфейс пленка—субстрат и развитая поверхность. В ряде работ [35,36,42] наблюдались реверсивные превращения ферромагнетик—диамагнетик—ферромагнетик при отжиге микро- и наноразмерных оксидов в редуцированных и окислительной средах. Очевидно, что нарушение стехиометрии в результате образования вакансий в кислородной подрешетке является одной из главных причин возникновения ферромагнетизма при комнатной температуре в отожженных в вакууме оксидах [43].

С учетом изложенного выше представляло интерес исследовать магнитные свойства при комнатной температуре в НЧ Gd_2O_3 , полученных с помощью ИЭП [44]. Высокая температура испарившихся НЧ (температура в зоне испарения на поверхности мишени составляет $(5\text{--}6) \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$) и их резкая закалка при осаждении на холодную подложку из стекла позволяют получить аморфные НЧ Gd_2O_3 , свойства которых изучены относительно мало. Любопытно было исследовать степень влияния примесей Fe на магнитные свойства НЧ Gd_2O_3 с позиции авторов [33,37–40].

Цель настоящей работы — получить с помощью ИЭП НЧ Gd_2O_3 и изучить их структурные, магнитные и люминесцентные свойства для оценки возможности дальнейшего применения НЧ в качестве контрастных агентов в методе MRI.

2. Методика эксперимента

Нанопорошки (НП) Gd_2O_3 получали испарением керамических мишеней в вакууме (остаточное давление

4 Pa) с помощью ИЭП на установке НАНОБИМ-2 [44]. Мишени — круглые диски диаметром 60 mm, высотой до 20 mm — получены спеканием прессовок из микронного порошка Gadolinium (III) oxide (99.9% Gd) (REO) производства КНР на воздухе при температуре 1100°C в течение 1 h. В соответствии с сертификатом содержание примесей оксидов редкоземельных металлов в порошке менее 50 ppm, железа — менее 6 ppm.

Энергия электронов составляла 40 keV, энергия импульса электронного пучка 1.8 J, длительность импульса 100 μ s, частота импульсов 100–200 Hz. Осаждение НЧ проводилось на подложки из оконного стекла толщиной 4 mm большой площади, размещенные вокруг мишени.

Для исследования свойств НП использовались следующие методы диагностики. Химический анализ выполнялся методами индуктивно-связанной плазмы (ICP) на спектрометре iCAP 6300 Duo и атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) на установке фирмы „Perkin–Elmer“. Удельная поверхность порошка (S_{ssa}) определялась методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (BET) на установке Micromeritics TriStar 3000 после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 300°C в течение 1 h. Рентгенофазовый анализ (XRD) выполнялся на дифрактометре XRD 7000 Shimadzu (Япония). Микроскопический анализ НП проводился на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100. Магнитные измерения осуществлялись на вибрационном магнитометре Cryogenic CFS-9T-CVTI при температуре 300 K и магнитных полях ± 1 T. Термический анализ нанопорошка Gd_2O_3 проводился на термоанализаторе NETZSCH STA-409 с помощью методов термогравиметрии (TG) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Спектры фотолуминесценции записывались на монохроматоре МДР-204, а ИК-спектры — на приборе Spectrum One фирмы „Perkin–Elmer“ на порошках, суспендированных в вазелиновом масле, в интервале частот 400–1000 cm^{-1} .

3. Результаты и обсуждение

В результате испарения под действием ИЭП в течение 1 h в вакууме был получен НП Gd_2O_3 . Цвет полученного порошка белый с сероватым оттенком. Удельная поверхность S_{ssa} НП составила 155 m^2/g , что значительно выше S_{ssa} кристаллического НП (15.6 m^2/g), состоящего из квазисферических НЧ со средним размером 54 nm, полученного с помощью непрерывного электронного пучка [45] при атмосферном давлении. Размер НЧ, рассчитанный по формуле $d_{BET} = 6/\rho S_{ssa}$ в сферическом приближении формы частиц (плотность Gd_2O_3 $\rho = 7.618$ g/cm^3), составил ~ 5 nm. Содержание магнитной примеси железа в НП по данным методов ICP и AAS было менее 0.02 и 0.01 wt.% соответственно.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образца НП Gd_2O_3 до и после отжига на воздухе при температуре 1100°C в течение 1 h. После отжига НП приобрел ярко белый цвет и заметно уменьшился в объеме.

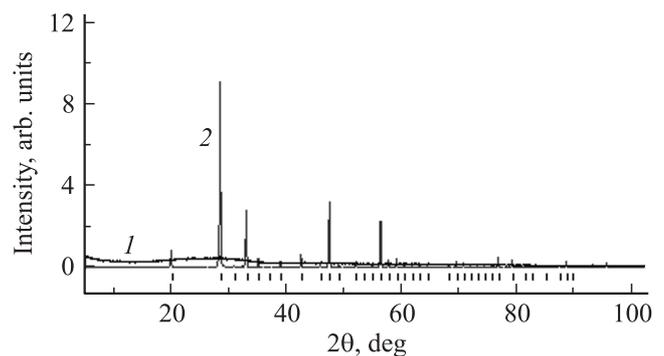


Рис. 1. Дифрактограммы НП Gd_2O_3 до (1) и после (2) отжига на воздухе (1100°C).

До отжига (рис. 1, кривая 1) образец находился в рентгеноаморфном состоянии (кристалличность менее 5%). После отжига (рис. 1, кривая 2) образец полностью перешел в кристаллическое состояние. Кристаллическая решетка отожженного порошка кубическая, параметр решетки $a = 10.8269 \pm 9$ Å (рассчитывался по 15 независимым линиям при углах $2\theta = 60–90^\circ$). Отметим незначительное увеличение параметра решетки отожженного образца по сравнению с эталоном ($a = 10.814$ Å по карте 10-797 JCPDS), что указывает на частичное сохранение деформации решетки Gd_2O_3 после отжига.

На рис. 2 приведены снимки просвечивающей электронной микроскопии НП Gd_2O_3 с низким (TEM) и высоким разрешением (TEM HR). Общая морфологическая картина НП Gd_2O_3 типична для большинства оксидных НП, получаемых с помощью метода ИЭП. НП состоит из агломератов размером от 20 до 500 nm (рис. 2, b). „Пеноподобный“ агломерат, показанный на рис. 2, a (выделен рамкой на рис. 2, b), содержит кристаллические НЧ сферической формы диаметром около 3–12 nm. Сферические НЧ соединены между собой спайками (перешейками) произвольной формы и длины. Отметим, что НП Gd_2O_3 , полученный испарением с помощью непрерывного электронного пучка при атмосферном давлении (рис. 2, c [45]), имеет схожую с нашим НП морфологическую картину (содержит цепочки из сферических НЧ, размером до 200 nm, средний размер НЧ 54 nm). Однако сферические НЧ в [45] не образуют протяженных спаек, как в нашем случае.

Исследование строения спаек (перешейков) в НП Gd_2O_3 показало, что спайки представляют собой цепочки из нанокристаллов малого размера (диаметром $\sim 3–7$ nm), соединенные аморфными перемычками, при этом наблюдается явная периодичность в чередовании кристаллических (С) и аморфных (А) участков по всей длине спайки (рис. 2, e). Отдельные агломераты (рис. 2, d) содержат значительное число ядро-оболочечных НЧ (ядро кристаллическое, оболочка аморфная). Толщина оболочек варьируется в пределах $\sim 2–5$ nm, а общий размер ядро-оболочечных структур ($\sim 12–20$ nm) несколько больше, чем у безоболочечных НЧ. У многих ядро-оболочечных НЧ наблюдается

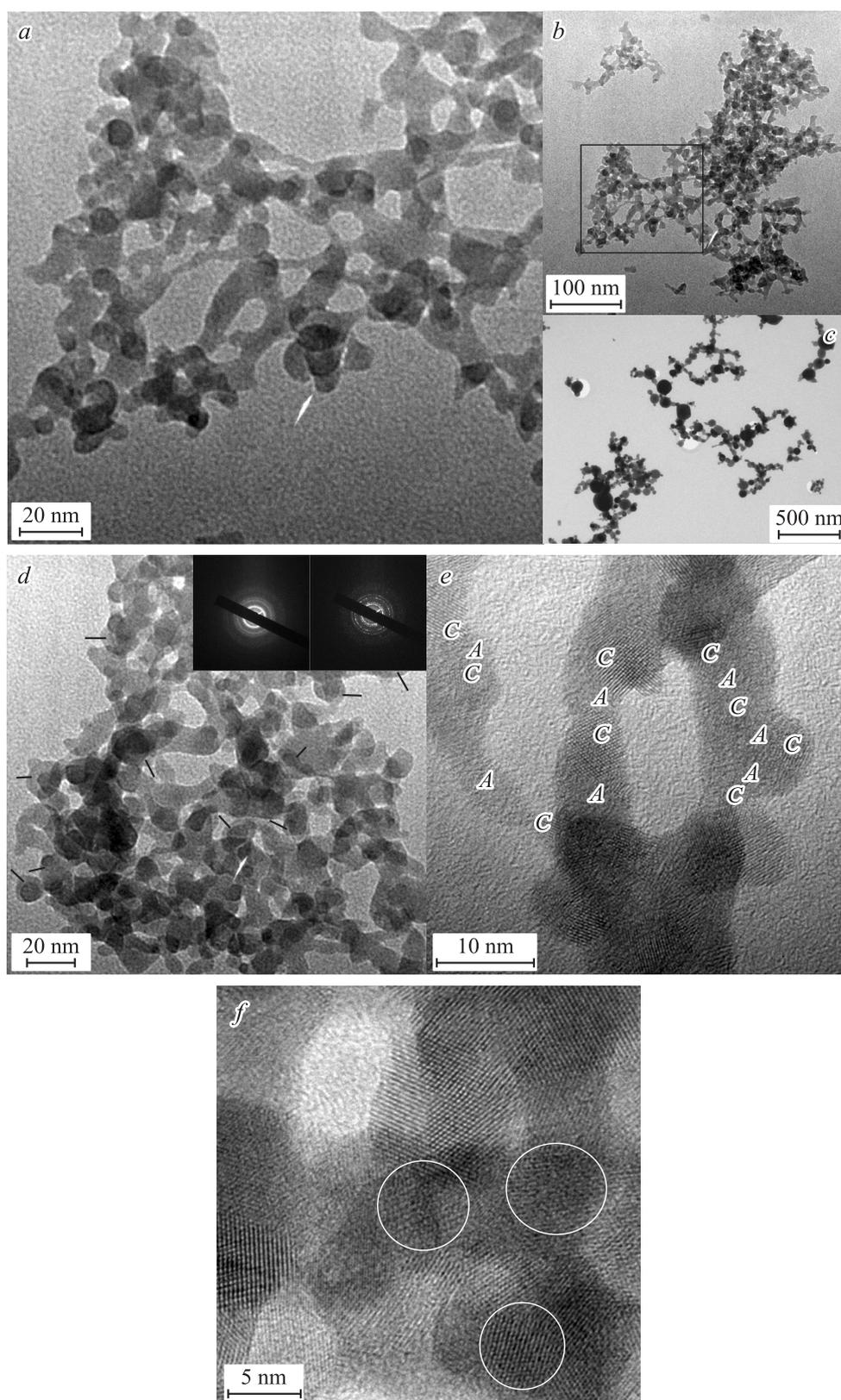


Рис. 2. TEM- и TEM HR-снимки НП Gd_2O_3 , *a* — „дендроподобный“ агломерат из сферических НЧ диаметром 3–12 нм, соединенных между собой спайками произвольной формы; *b* — типичный агломерат НП Gd_2O_3 (выделенный участок агломерата показан на части *a*); *c* — НП Gd_2O_3 , полученный испарением непрерывным электронным пучком в [45]; *d* — структуры в НП Gd_2O_3 с кристаллическим ядром и аморфной оболочкой (показаны линиями), на вставках — электронограммы для аморфного (слева) и кристаллического (справа) участков образца; *e* — морфология спаек НП Gd_2O_3 с чередующимися кристаллическими (С) и аморфными (А) участками по длине спайки; *f* — различные дефекты кристаллических НЧ (кружки).

неполное покрытие аморфной оболочкой кристаллического ядра. НЧ Gd_2O_3 также содержат значительное количество разнообразных структурных дефектов (двойники, искажения решетки, точечные дефекты и др.), что видно из рис. 2, *f*.

Таким образом, с помощью микроскопических исследований установлено, что НП Gd_2O_3 не чисто аморфный, как показано XRD, а по сути является аморфно-нанокристаллическим порошком. Отсутствие рефлексов на рентгенограмме НП Gd_2O_3 (рис. 1, кривая 1) неудивительно, так как известно [46], что при размере НЧ Gd_2O_3 менее 5 nm на рентгенограммах рефлекссы от кристаллических фаз практически не проявляются.

Отметим, что исследование влияния агрегации НП Gd_2O_3 на его контрастные свойства (MRI) показало [22], что агрегация не снижает существенно показатели контрастности. Это отчасти позволяет надеяться на успешное применение наших НП в качестве СА в методе MRI, тем более что есть возможность дезагрегировать НП с помощью создания различных полимерных оболочек на поверхности НЧ. Кроме того, высокая пористость агломератов НП Gd_2O_3 может быть использована для доставки лекарственных средств за счет заполнения пор.

На рис. 3 показаны зависимости намагниченности НП и микрокристаллического порошка (шихты) Gd_2O_3 в магнитном поле ± 1 Т.

Порошки характеризовались парамагнитным поведением. Рассчитанные значения статической восприимчивости χ исходного и наноразмерного образцов приведены в таблице. Магнитная восприимчивость микрокристаллического образца удовлетворительно согласуется со справочными данными. НП в сравнении с исходным порошком показал меньшую величину намагниченности (восприимчивость). Намагниченность как функция магнитного поля в обоих случаях строго линейная, что указывает на отсутствие магнитного порядка в образцах. Известно, что изменение типа структурного порядка неизбежно отражается на характере внутримолекулярного электростатического поля (поля Вейсса), обменного взаимодействия, поэтому наблюдаемое отличие (сни-

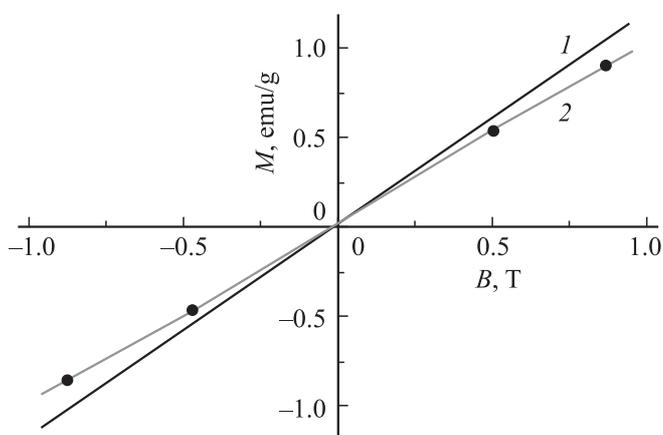


Рис. 3. Зависимость намагниченности микрокристаллического (1) и НП Gd_2O_3 (2) в магнитном поле ± 1 Т.

Статическая магнитная восприимчивость χ нано- и микрокристаллического порошков Gd_2O_3

Образец	χ , $10^{-4} cm^3/g$
Микрокристаллический порошок Gd_2O_3 (отжиг в режиме 1100°C, 1 h)	1.494
Аморфно-нанокристаллический порошок Gd_2O_3	1.286
Данные [47]	1.468

жение) намагниченности аморфного НП от характерной для микрокристаллического порошка вполне ожидаемо. Изменения намагниченности НЧ могут быть также вызваны влиянием размерного фактора и поверхностными эффектами.

Таким образом, магнитные измерения показали отсутствие d^0 -ферромагнетизма у НЧ Gd_2O_3 , полученных электронным испарением. Однако это наблюдение не опровергает заявление авторов [33] об универсальности ферромагнетизма при комнатной температуре в неорганических НЧ при наличии кислородных вакансий на поверхности НЧ. Как показано далее (данные TG-анализа), концентрация кислородных вакансий в НП Gd_2O_3 , полученных методом ИЭП, предельно низка, что подтверждено отсутствием роста массы НП на кривой TG при динамическом нагревании до температуры в 1400°C. При наличии кислородных вакансий на поверхности НЧ должна была бы наблюдаться обратная картина: рост массы образца. Отметим, что в НП Gd_2O_3 , несмотря на пренебрежимо малое содержание кислородных вакансий, присутствует значительное количество дефектов иной природы (рис. 2, *d*), которые, однако, не привели к появлению ферромагнитного отклика в НП. Наличие значительного числа ядро-оболочечных НЧ и прослоек из аморфной фазы в НП (рис. 2, *b, c*) также не индуцировало ферромагнитный отклик. Поэтому отсутствие d^0 -ферромагнетизма у НЧ Gd_2O_3 указывает на исключительную роль кислородных вакансий в формировании ферромагнетизма при комнатной температуре в неорганических НЧ в полном согласии с утверждениями авторов [33].

Отметим, что в изученных нами ранее НП ZnO , $ZnO-Zn$, $ZnO-Cu$ [48,49], CeO_2 , CeO_2-Cu , CeO_2-C [50], Al_2O_3 , Al_2O_3-Al , Al_2O_3-Cu [51], $ZrO_2-Y_2O_3$ [52], ZnS , $ZnS-Al$ [53] при сопоставимом уровне магнитных примесей Fe ($\leq 10^{-2} wt. \%$) с содержанием Fe в НП Gd_2O_3 ($(12) \cdot 10^{-2} wt. \%$) был установлен значительный ферромагнитный отклик. В отличие от НП Gd_2O_3 в большинстве указанных выше НП кислородные вакансии присутствовали, что подтверждено ростом массы образцов при проведении TG-анализа на воздухе.

На рис. 4 приведены ИК-спектры аморфного НП и микрокристаллического порошка (шихты) Gd_2O_3 . Исследование оптических свойств НП Gd_2O_3 показало следующее. У НП полосы в спектре ИК уширены, порошки

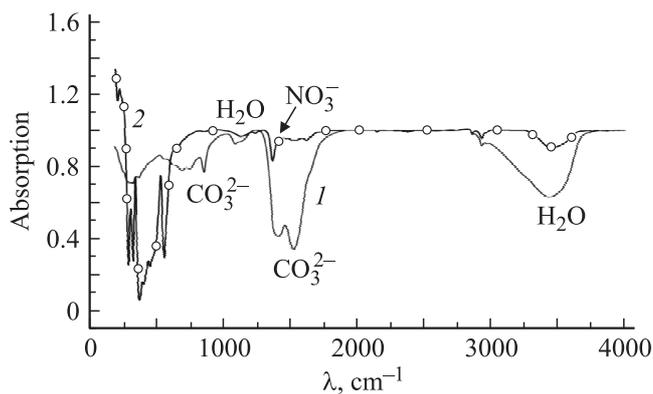


Рис. 4. ИК-спектры НП (1) и микрокристаллического порошка Gd_2O_3 (2).

адсорбировали воду и соединение углерода. Практически исчезла полоса при 545 cm^{-1} , соответствующая колебанию связи $Gd-O$. Собственное свечение порошка-мишени Gd_2O_3 представляет собой широкий спектр с максимумом при длине волны $\sim 456.34\text{ nm}$. Свечение вызвано переносом заряда в Gd -полиэдрах. Отдельные пики на кривой свечения с плоскими максимумами обусловлены, вероятно, электронно-колебательным взаимодействием в Gd -полиэдрах.

На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции аморфного НП и микрокристаллического порошка (шихты) Gd_2O_3 . Собственное свечение НП Gd_2O_3 в области возбуждения $220-300\text{ nm}$ (λ_{ex}^{max}) не наблюдается, что, вероятно, вызвано изменением химических связей в Gd -полиэдрах. При этом происходит полное гашение свечения НП при $\lambda_{max} = 456\text{ nm}$, что, вероятно, обусловлено, большим различием между равновесными расстояниями $Gd-O$ в микро- и нанокристаллических порошках. В рамках конфигурационно-координационной модели данное различие вызывает безызлучательный возврат оптических центров в основное состояние.

Отметим, что изучение флуоресценции керамики (размер зерен $20-25\text{ }\mu\text{m}$) спеченной из кристаллического НП Gd_2O_3 , полученного испарением с помощью непрерывного электронного пучка [45], также показало, что излучение с длиной волны 248 nm возбуждает в керамике из Gd_2O_3 лишь очень слабое красноватое свечение, недостаточное для фиксации спектра флуоресценции.

После изотермического отжига на воздухе при температуре 1100°C в течение 1 h , как показано выше (рис. 1), аморфный НП Gd_2O_3 полностью трансформировался в кубическую фазу, что хорошо согласуется с данными [54] об образовании кубической фазы при изотермическом отжиге (при 1000°C за $6-7\text{ h}$, при 1300°C за $1-2\text{ h}$).

На рис. 6 представлены DSC–TG-термограммы нагрев/охлаждение НП Gd_2O_3 в интервале температур $40-1400^\circ\text{C}$ на воздухе.

Скорости нагрева/охлаждения образца составляли $10^\circ\text{C}/\text{min}$. На кривой нагрева DSC обнаружены четыре термических пика (обозначены цифрами 1–4 на рис. 6).

Эндотермический пик 1 при низких температурах вызван испарением адсорбированной воды с поверхности НП. Из масс-спектра H_2O и излома (I) на кривой TG видно, что испарение большей части молекул H_2O происходит при нагревании образца до температуры $\sim 230^\circ\text{C}$. Протяженный экзотермический пик 2 в температурном интервале $230-1025^\circ\text{C}$ вызван отжигом неизвестных соединений углерода, адсорбированных на развитой поверхности НП. Основная часть органических молекул удаляется из образца при нагревании до температуры около 800°C , на что указывает резкое уменьшение массы образца (излом II на кривой TG в температурном интервале $230-800^\circ\text{C}$) и масс-спектра CO_2 . Окончательно молекулы углерода испаряются из

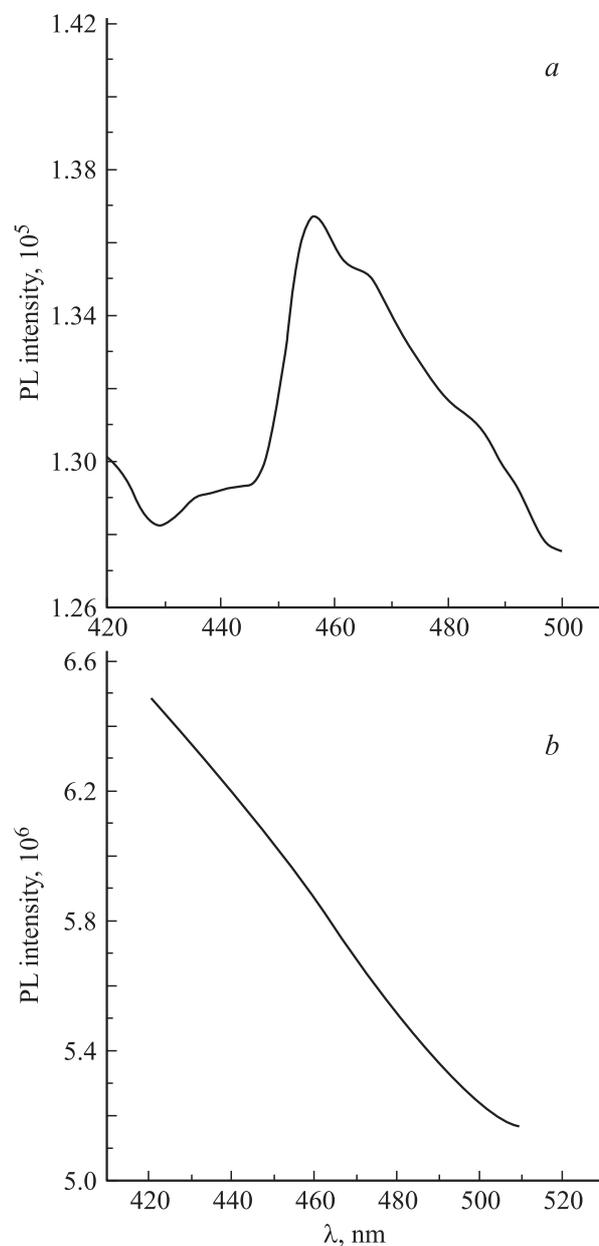


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции микрокристаллического порошка (a) и аморфного НП Gd_2O_3 (b).

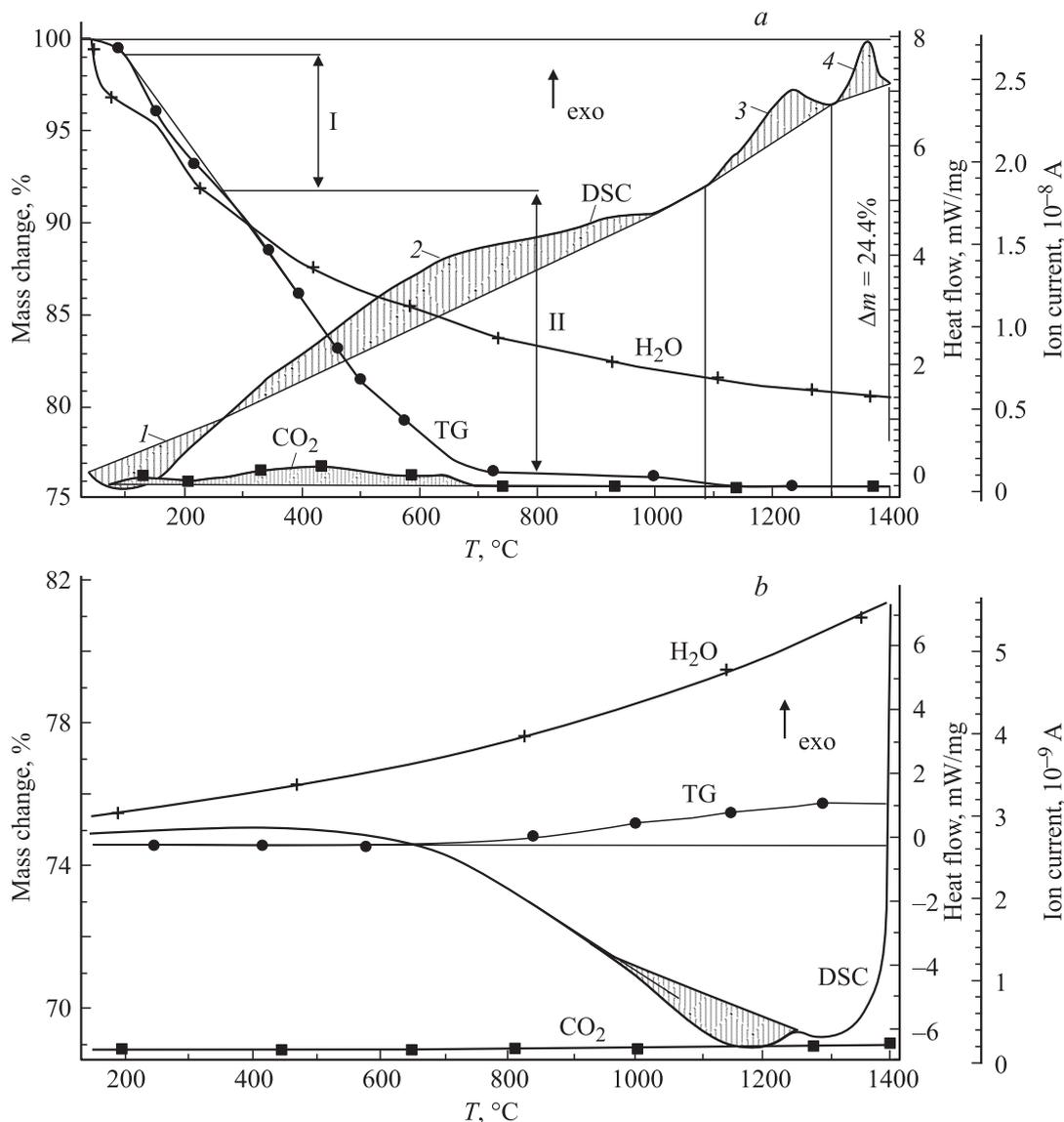


Рис. 6. Кривые нагрева (а) и охлаждения (б) DSC–TG и масс-спектры H_2O и CO_2 в температурном интервале 40–1400 $^{\circ}C$ аморфного НП Gd_2O_3 .

образца при нагревании до температуры около 1080 $^{\circ}C$, что согласуется с данными работы [55], где удаление органических соединений наблюдалось при нагревании НП Gd_2O_3 до температуры 1000 $^{\circ}C$.

Кристаллизация аморфной фазы НП начинается с температуры около 1080 $^{\circ}C$ (экзотермический пик 3 на кривой DSC) и завершается при температуре около 1300 $^{\circ}C$. Тепловой эффект от кристаллизации аморфной фазы в кубическую фазу Gd_2O_3 оказался весьма значительным (160.3 kJ/mol). Отметим, что трансформация аморфной фазы НП Gd_2O_3 (золь-гель-метод [55]) в кубическую наблюдалась при более низких температуре 650 $^{\circ}C$, что подтверждает зависимость фазовых превращений в редкоземельных оксидах от метода их получения.

Экзотермический пик 4 на кривой DSC при температуре 1300 $^{\circ}C$ отвечает полиморфному превращению кубической фазы Gd_2O_3 (C) в моноклинную фазу (B)

и согласуется с литературными данными, из которых известно, что данное полиморфное превращение идет с выделением тепла [54]. При этом равновесная температура полиморфного превращения несколько ниже — 1152 $^{\circ}C$ (1425 K) [56]. Энтальпия фазового превращения $C \rightarrow B$ в образце составила 75.6 kJ/mol и значительно (на порядок) превышает соответствующую энтальпию массивного образца Gd_2O_3 (5.3 kJ/mol при $T = 1561$ K), измеренную методом DSC в работе [57]. Отметим также почти двукратное превышение тепловыделения при кристаллизации аморфной фазы (160.3 kJ/mol) по сравнению с энтальпией перехода $C \rightarrow B$ (75.6 kJ/mol). Повышенное тепловыделение при кристаллизации аморфной фазы и переходе $C \rightarrow B$ по сравнению с соответствующими равновесными параметрами [56] можно объяснить влиянием размерного фактора. Эффект значительно запасаения энергии НЧ, в частности, был показан

в [58,59]. Повышение температуры превращения $C \rightarrow B$ до 1300°C при фазовой трансформации аморфного НП относительно равновесной температуры превращения (1152°C) [56], вероятнее всего, вызвано ингибирующим влиянием аморфной фазы на температуру превращения.

Из кривой охлаждения DSC (рис. 6, *b*) видно, что превращение фаз $C \rightarrow B$ реверсивное, на что указывает мощный эндотермический пик при температуре около 1250°C от реакции $B \rightarrow C$. Незначительное переохлаждение образца (на $\sim 50^\circ\text{C}$), вероятнее всего, вызвано высокой скоростью охлаждения образца ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) и медленной кинетикой полиморфного превращения $B \rightarrow C$, поэтому температура 1250°C не может быть использована для установления температуры начала превращения $B \rightarrow C$.

При нагревании до температуры 1400°C (кривая TG на рис. 6, *a*) произошло значительное уменьшение массы образца (24.4%) за счет испарения воды и углеродной органики с поверхности НЧ Gd_2O_3 . Адсорбция воды и органических молекул на поверхности НЧ Gd_2O_3 могла происходить как непосредственно в процессе осаждения НЧ в испарительной камере из-за высокого остаточного давления (4 Pa), так и после извлечения образца из камеры за счет захвата паров воды и органических молекул из окружающей атмосферы высокоразвитой поверхностью НЧ. Очевидна необходимость создания соответствующих условий для предотвращения загрязнения материала органическими соединениями как в процессах получения/извлечения материала, так и при его дальнейшем хранении.

Непрерывное уменьшение массы образца в процессе нагрева (кривая TG на рис. 6, *a*) свидетельствует о незначительном содержании кислородных вакансий в аморфном Gd_2O_3 , в противном случае отжиг приводил бы к росту массы образца.

Таким образом, в результате DSC-TG-анализа установлено, что аморфная фаза Gd_2O_3 сохраняет термическую устойчивость до достаточно высокой температуры ($\sim 1080^\circ\text{C}$) и окончательно трансформируется в кубическую фазу при температуре 1300°C . Высокая термическая устойчивость аморфной фазы указывает на перспективы ее возможного использования в различных высокотемпературных приложениях.

4. Заключение

Методом ИЭП в вакууме получен аморфно-нанокристаллический порошок Gd_2O_3 с $S_{ssa} = 155 \text{ m}^2/\text{g}$. По данным ИК- и масс-спектрометрии установлена значительная адсорбция углерода на развитой поверхности НП (образец теряет 24% от исходной массы в результате удаления летучих соединений при нагреве до 1400°C).

НП состоит из агломератов размером $\sim 20\text{--}500 \text{ nm}$, образованных совершенными сферическими НЧ диаметром около $3\text{--}12 \text{ nm}$ с аморфно-нанокристаллическими спайками между ними. НП содержит большое количество структурных дефектов различного типа. После

изотермического отжига на воздухе в течение 1 h при температуре 1100°C НП полностью трансформировался в кубическую фазу Gd_2O_3 .

При динамическом нагреве (DSC) до 1400°C аморфная фаза в НП кристаллизуется (1080°C) в кубическую форму Gd_2O_3 , которая далее трансформируется в моноклинную при температуре 1300°C . Увеличение температуры начала фазового перехода $C \rightarrow B$ на $\sim 150^\circ\text{C}$ по сравнению с равновесной температурой перехода в объемном порошке, вероятнее всего, связано с ингибирующим влиянием аморфной фазы на температуру перехода. При охлаждении НП происходит обратное полиморфное превращение $B \rightarrow C$ при температуре около 1250°C .

Магнитные измерения показали, что НП имеет типичное для объемного Gd_2O_3 парамагнитное поведение. Незначительное уменьшение намагниченности НП по сравнению с микронными частицами можно объяснить влиянием размерного эффекта на намагниченность; d^0 -ферромагнетизм в НП Gd_2O_3 не обнаружен. Вероятная причина отсутствия d^0 -ферромагнетизма — малое содержание кислородных вакансий в НП.

Установлено полное гашение свечения в НП Gd_2O_3 при длине волны $\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$.

Высокая термическая стабильность (1080°C), малый размер ($3\text{--}12 \text{ nm}$) и парамагнитные свойства НЧ Gd_2O_3 , сильная адсорбция молекул углерода, высокая удельная поверхность НП указывают на перспективу использования аморфно-нанокристаллического порошка Gd_2O_3 , полученного импульсным электронным испарением, в качестве контрастных агентов в методах магнитно-резонансной, акустической визуализации, Gd нейтрон-захватной терапии в медицине, сенсоров углерода, а также во многих других приложениях.

Список литературы

- [1] J.Y. Park, M.J. Baek, E.S. Choi, S. Woo, J.H. Kim, T.J. Kim, J.C. Jung, K.S. Chae, Y. Chang, G.H. Lee. ACS Nano **3**, 3663 (2009).
- [2] P. Sharma, W.G. Brown, S. Santra, E. Scott, H. Ichikawa, Y. Fukumori, B.M. Moudgil. Adv. Power Technol **18**, 663 (2007).
- [3] S. Roux, O. Tillement. Int. J. Nanotechnology **7**, 781 (2010).
- [4] M. Engström, A. Klasson, H. Pedersen, C. Vahlberg, P.O. Käll, K. Uvdal. Magn. Res. Mater. Phys. Biol. Med. **19**, 180 (2006).
- [5] A. Klasson, M. Ahren, E. Hellqvist, F. Soderlind, A. Rosen, P.O. Kall, K. Uvdal, M. Engstrom. Contrast Media Mol. Imaging **3**, 106 (2008).
- [6] A. Hedlund, M. Ahren, H. Gustafsson, N. Abrikosova, M. Warntjes, J.I. Jonsson, K. Uvdal, M. Engstrom. Int. J. Nanomed. **6**, 3233 (2011).
- [7] L. Faucher, M. Tremblay, J. Lagueur, Y. Gossuin, M.A. Fortin. ACS Appl. Mater. Interfaces **4**, 4506 (2012).
- [8] H.Y. Chen, C.Y. He, C.X. Gao, J.H. Zhang, S.Y. Gao, H.L. Lu, Y.G. Nie, D.M. Li, S.H. Kan, G.T. Zou. Chin. Phys. Lett. **24**, 158 (2007).
- [9] F.X. Zhang, M. Lang, J.W. Wang, U. Becker, R.C. Ewing. Phys. Rev. B. **78**, 064 114 (2008).
- [10] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed. Acc. Chem. Res. **41**, 1578 (2008).

- [11] P. Caravan. Chem. Soc. Rev. **35**, 512 (2006).
- [12] A. Palasz, P. Czekaj. Acta Biochim. Pol. **47**, 1107 (2000).
- [13] C. Briguori, A. Colombo, F. Airoidi, G. Melzi, I. Michev, M. Carlino, M. Montorfano, A. Chieffo, R. Bellanca, B. Ricciardelli. Catheter. Cardiovasc. Intervent. **67**, 175 (2006).
- [14] C.C. Huang, T.Y. Liu, C.H. Su, Y.W. Lo, J.H. Chen, C.S. Yeh. Chem. Mater. **20**, 3840 (2008).
- [15] J. Drbohlavova, R. Hrdy, V. Adam, R. Kizek, O. Schneeweiss, J. Hubalek. Sensors. **9**, 2352 (2009).
- [16] E.S. Choi, J.Y. Park, K. Kattel, W. Xu, G.H. Lee, M.J. Baek, J.H. Kim, Y.C. Tae, J. Kim. J. Korean Phys. Soc. **56**, 1532 (2010).
- [17] R. Bazzi, M.A. Flores, C. Louis, K. Lebbou, W. Zhang, C. Dujardin, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, E. Bernstein, P. Perriat, O. Tillement. J. Colloid Interface Sci. **273**, 191 (2004).
- [18] R. Bazzi, M.A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, P. Perriat. J. Lumin. **102**, 445 (2003).
- [19] U. Louis, R. Bazzi, C.A. Marquette, J.L. Bridot, S. Roux, G. Ledoux, B. Mercier, L. Blum, P. Perriat, O. Tillement. Chem. Mater. **17**, 1673 (2005).
- [20] M. Ahrén, L. Selegård, F. Söderlind, M. Linares, J. Kauczor, P. Norman, P.O. Käll, K. Uvdal. J. Nanoparticle Res. **14**, 1006 (2012).
- [21] L. Faucher, A.A. Guay-Bégin, J. Lagueux, M.F. Côté, E. Petitclerc, M.A. Fortin. Contrast Media Mol. Imaging **6**, 209 (2011).
- [22] L. Faucher, Y. Gossuin, A. Hocq, M.A. Fortin. Nanotechnology. **22**, 295 103 (2011).
- [23] M.A. Fortin, R.M. Petoral, F. Söderlind, A. Klasson, M. Engstrom, T. Veres, P.O. Käll, K. Uvdal. Nanotechnology. **18**, 395 501 (2007).
- [24] M.A. McDonald, K.L. Watkin. Acad. Radiology **13**, 421 (2006).
- [25] J.L. Bridot, A.C. Faure, S. Laurent, C. Rivière, C. Billotey, B. Hiba, M. Janier, V. Josserand, J.L. Coll, L.V. Elst, R. Muller, S. Roux, P. Perriat, O.J. Tillement. J. Am. Chem. Soc. **129**, 5076. (2007).
- [26] J.L. Bridot, D. Dayde, C. Rivière, C. Mandon, C. Billotey, S. Lerondel, R. Sabbattier, G. Cartron, A. Le Pape, G. Blondiaux, M. Janier, P. Perriat, S. Roux, O. Tillement. J. Mater. Chem. **19**, 2328 (2009).
- [27] M.A. McDonald, K.L. Watkin. Invest. Radiology **38**, 305 (2003).
- [28] R.J. Gillies. NMR in physiology and biomedicine. Acad. Press, San Diego (1994). 471 p.
- [29] Y.P. Chang, K.H. Liu, C.S. Chao, S.Y. Chen, D.M. Liu. Acta Biomater. **6**, 3713 (2010).
- [30] J.C. Paeng, D.S. Lee. Open Nucl. Med. J. **2**, 145 (2010).
- [31] J.M.D. Coey. Solid State Sci. **7**, 660 (2005).
- [32] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.M.D. Coey. Nature **430**, 630 (2004).
- [33] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao. Phys. Rev. B **74**, 161 306 (2006).
- [34] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **79**, 988 (2001).
- [35] L.S. Panchakarla, Y. Sundarayya, S. Manjunatha, A. Sundaresan, C.N.R. Rao. Chem Phys. Chem **11**, 1673 (2010).
- [36] S. Mal, T.H. Yang, C. Jin, S. Nori, J. Narayan, J.T. Prater. Scripta Mater. **65**, 1061 (2011).
- [37] L.I. Burova, N.S. Perov, A.S. Semisalova, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, A.L. Roddatis, V.V. Vasiliev, A.R. Kaul. Thin Solid Films **520**, 4580 (2012).
- [38] N.H. Honga, J. Sakaib, F. Gervaisa. J. Magn. Magn. Mater. **316**, 214 (2007).
- [39] T. Tietze, M. Gacic, G. Schütz, G. Jakob, S. Brück, E. Goering. New J. Phys. **10**, 055 009 (2008).
- [40] B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, A.A. Myatiev, P.B. Straumal, G. Schütz, P.A. van Aken, E. Goering, B. Baretzky. Phys. Rev. B **79**, 205 206 (2009).
- [41] N.H. Hong, J. Sakai, N. Poirrot, V. Brize. Phys. Rev. B **73**, 132 404 (2006).
- [42] D.A. Schwartz, R. Gamelin. Adv. Mater. **16**, 2115 (2004).
- [43] P. Karen. J. Solid State Chem. **179**, 3167 (2006).
- [44] Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, С.К. Рhee. Патент РФ № 2353573. Класс В82В 3/00. Оpubл. 27.04.2009. Бюл. № 12.
- [45] С.П. Бардаханов, В.И. Лысенко, А.Н. Малов, Н.А. Маслов, А.В. Номоев. Физ. мезомеханика **11**, 5, 111 (2008).
- [46] F. Soderlind. Doctoral thesis, comprehensive summary. Linkoping Studies in Science and Technology Dissertation. N 1182. Linkoping University (2008). 68 p.
- [47] Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Springer-Verlag, Heidelberg (1986–1992).
- [48] В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин. Рос. нанотехнологии **6**, 1–2, 128 (2011).
- [49] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, М.А. Уймин. В сб.: IV Всерос. конф. по наноматериалам. ИМЕТ РАН, М. (2011). С. 128.
- [50] В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин. Рос. нанотехнологии **7**, 5–6, 34 (2012)
- [51] В.Г. Ильвес, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, С.Ю. Соковнин, А.В. Спирина, М.А. Уймин. Физика и химия обраб. материалов **2**, 65 (2011).
- [52] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес. Письма в ЖТФ **35**, 22, 1 (2009).
- [53] В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин. Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз. сб. науч. тр. УГТУ, Екатеринбург (2010). В. 26. С. 237.
- [54] A. Jandelli. Gazz. Chim. Ital. **77**, 312 (1947).
- [55] A. García-Murillo, C.Le. Luyer, C. Dujardin, C. Pedrini, J. Mugnier. Opt. Mater. **16**, 39 (2001).
- [56] M. Zinkevich. Progr. Mater. Sci. **52**, 4597 (2007).
- [57] U. Kolitsch. PhD thesis. University of Stuttgart (1995).
- [58] А.П. Ильин, Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков. ЖТФ **82**, 8, 140 (2012).
- [59] Г.В. Иванов, Н.А. Яворовский, Ю.А. Котов, В.И. Давыдович, Г.А. Мельникова. ДАН СССР **275**, 871 (1984).