

„Изоморфные“ фазы в нанодисперсных порошках оксидов редкоземельных металлов

© И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова, Н.В. Классен

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 30 августа 2007 г.

В окончательной редакции 23 ноября 2007 г.)

С помощью рентгеновских дифракционных исследований нанокристаллических порошков простых оксидов Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{La}, \text{Lu}$) и $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, полученных методом термолиза растворителя из раствора простых оксидов с последующим отжигом полученного прекурсора при повышенных температурах, обнаружено структурное состояние из двух „изоморфных“ фаз. Выдвинута модель, объясняющая такие двухфазные состояния избыточной энергией приповерхностных слоев нанозерен, приводящей к образованию поверхностной фазы, „изоморфной“ фазе ядра, имеющего меньшие параметры решетки. Аналогичные двухфазные состояния получены и в микрокристаллических порошках LuVO_3 и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых длительному размалыванию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-17298).

PACS: 61.10-i, 81.07-b, 81.10-h

1. Введение

В настоящее время пристальное внимание уделяется изучению физических свойств наноскопических систем. Причина такого внимания к наночастицам обусловлена их необычными свойствами и структурой, не описываемыми в рамках уже развитых закономерностей, и возможностью получения на их основе материалов и приборов с уникальными физическими характеристиками. Анализ литературы показывает, что основные достижения науки о нанокристаллах получены для наночастиц металлов и простых химических соединений [1,2]. В последнее время возрастает интерес и к нанокристаллическим системам сложного химического состава. Особое внимание при этом уделяется сложным оксидным соединениям ввиду их прикладного значения. Так, перовскиты, гранаты, молибдаты и бораты редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают эффективными сцинтилляторными свойствами. Оказалось, что в ряде случаев керамики из наногранул сложных оксидов обладают параметрами, значительно превосходящими уровень монокристаллических сцинтилляторов [3–5]. Это обстоятельство обусловило постановку настоящих исследований по изучению особенностей структуры оксидов РЗЭ, полученных в наноскопическом состоянии. При этом особое внимание уделяется структурным состояниям, возникающим на первых этапах образования нанокристаллитов (~ 10 nm), а также в процессе их роста до размеров микрокристаллитов (> 100 nm).

2. Образцы и методы исследования

Для решения поставленной задачи были выбраны Eu_2O_3 , Lu_2O_3 , La_2O_3 и Gd_2O_3 , а также отдельные представители сложных оксидов, а именно: гранат $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$,

борат LuVO_3 и молибдат $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Из литературных данных для объемных кристаллов известно, что простые оксиды при комнатной температуре имеют кубическую решетку. Так, Eu_2O_3 при комнатной температуре имеет кубическую структуру с пространственной группой $Ia(-3)$, $a = 10.85$ Å, которая выше 1100°C переходит в моноклинную сингонию (пр.гр. $C/2m$, $a = 14.082$ Å, $b = 3.604$ Å, $c = 8.778$ Å, $\beta = 100^\circ$) [6]. $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ существует только в кубической модификации (пр.гр. $Ia3d$, $a = 12.27$ Å) [7]. У кристаллов бората лютеция имеется ряд полиморфных превращений [8]. При комнатной температуре LuVO_3 имеет равновесную фазу кальцита (calcite) (пр.гр. $R(-3)c$, $a = 4.91$ Å, $c = 16.21$ Å), которая стабильна до 1310°C . Выше этой температуры в процессе фазового перехода первого рода реализуется структура ватерита (vaterite), имеющая пространственную группу $P6_3/mmc$, $a = 3.73$ Å, $c = 8.71$ Å. В кристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ реализуются две стабильные кристаллические модификации: высокотемпературная β -фаза ($P42_1m$) и низкотемпературная α -фаза ($C2/c$) [9]. При нагревании $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ до температуры 881°C осуществляется переход $\alpha \Rightarrow \beta$, который сопровождается большим объемным эффектом $\sim 25\%$ [9,10]. Такое различие в удельных объемах замедляет кинетику обратного полиморфного превращения $\beta \Rightarrow \alpha$ и позволяет сохранить β -фазу до температуры 180°C , при которой молибдат европия испытывает фазовый переход первого рода, близкий ко второму с малым объемным эффектом в метастабильную β' -фазу с симметрией $Pba2$ [9,11].

Нанокристаллические образцы Eu_2O_3 , Lu_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и LuVO_3 были получены методом термолиза растворителя [12–15]. Этот метод основан на возможности растворения в азотной кислоте или в расплаве селитры (NH_4NO_3) простых оксидов или

нитратов многих редкоземельных металлов. Нагрев такого раствора (для азотной кислоты) или раствора-расплава (для селитры) до 350–600°C приводит к быстрому разложению растворителя и получению некоторого структурного состояния, получившего название прекурсора. В рентгеновском дифракционном эксперименте прекурсор характеризуется широкими галообразными рефлексами, отображающими, как показано нами, аморфную структуру образцов [16]. При последующем отжиге с повышением температуры состояние прекурсора трансформируется в наноскопические образования синтезируемых фаз.

В отличие от простых оксидов, граната $Y_3Ga_5O_{12}$ и бората $LuBO_3$ порошки $Eu_2(MoO_4)_3$ приготавливались простым растиранием в агатовой ступке объемного монокристалла, находящегося в β' -фазе.

Изучение структурного состояния синтезированных материалов проводилось с помощью рентгеноструктурных методов и различных методов электронной микроскопии. Для этих целей использовались рентгеновский дифрактометр D500 (Siemens) и электронный микроскоп JEM-100CX II. Химический состав полученных соединений определялся с помощью рентгеноспектрального анализа на спектрометре SUPRA 50VP.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 в качестве примера трансформации структурных состояний в простых оксидах РЗЭ, возникающих после термолитиза растворителя и на первых этапах образования нанокристаллитов, показаны дифракционные спектры Eu_2O_3 , полученные при разных температурах отжига исходного раствора оксида европия в азотной кислоте. Спектр *a* 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 *b* соответствует состоянию, полученному после отжига $EuONO_3$ при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 20 min. Характерной особенностью спектра *b* является наличие двойных рефлексов. Анализ показал, что такой спектр соответствует состоянию из двух

Таблица 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 min (см. спектр *b* на рис. 1)

(hkl)	2θ , deg	d_{hkl} , Å	$\Delta(2\theta)$, deg	D (размер кристаллита), 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

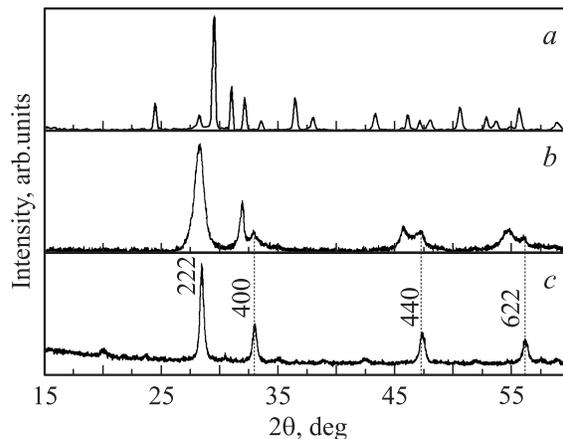


Рис. 1. Дифракционные спектры, полученные при отжиге прекурсора Eu_2O_3 . *a* — после разложения растворителя при 300°C ; *b* — при 400°C в течение 20 min; *c* — при 800°C в течение 20 min.

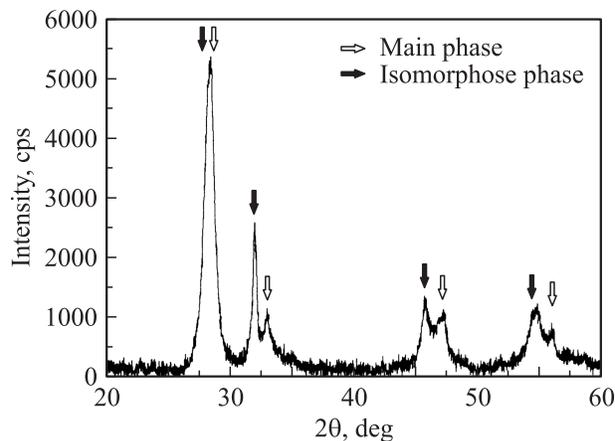


Рис. 2. Расчетное положение основной и изоморфной фаз Eu_2O_3 на фоне экспериментального дифракционного спектра двухфазного состояния образца (см. рис. 1, *b*).

фаз с близкими параметрами решетки. При этом одна фаза (правые компоненты двоянных рефлексов) имеет период решетки, равный периоду Eu_2O_3 для объемных кристаллов, а другая фаза (левые компоненты двоянных рефлексов) имеет больший период и более интенсивные рефлексы. В табл. 1 приведены данные расчета размера полуширин $[\Delta(2\theta)]$ различных рефлексов для фазы с большим периодом и вычисленные из этих полуширин размеры кристаллитов в предположении, что уширение рефлексов обусловлено только размером кристаллитов. Они оказались близкими между собой и равными ~ 7 – 10 nm. Рассчитанные из дифрактограммы рис. 1 значения параметров решетки сосуществующих фаз соотносятся как $a_0 = 10.859$ Å для исходной и $a_1 = 11.14$ Å для изоморфной фазы. На рис. 2 на фоне экспериментального дифракционного спектра светлыми и жирными стрелками показаны рефлексы обеих сосуществующих кубических фаз.

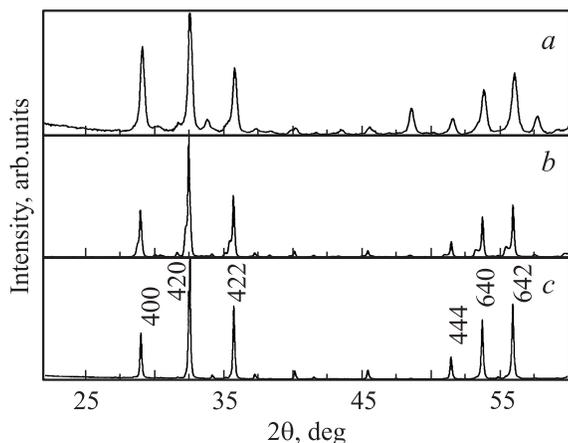


Рис. 3. Дифракционные спектры, полученные при отжиге прекурсора $Y_3Ga_5O_{12}$. *a* — при $900^\circ C$ в течение 6 h; *b* — последующий отжиг при $1250^\circ C$ в течение 6 h; *c* — последующий дополнительный отжиг при $1250^\circ C$ в течение 25 h.

Дальнейший отжиг при $800^\circ C$ в течение 20 min (см. спектр *c* на рис. 1) привел к исчезновению фазы с большим периодом и сужению оставшихся дифракционных рефлексов. Размер кристаллитов после отжига при $800^\circ C$ достиг ~ 70 nm.

Образование двухфазных состояний также наблюдалось в Gd_2O_3 , La_2O_3 и Lu_2O_3 . При этом иногда удавалось зарегистрировать структурные состояния с такой полушириной отдельных компонент сдвоенного дифракционного спектра, что они фактически сливались в один рефлекс с очень большой полушириной. В этом случае сделать какие-либо оценки размера рассеивающих областей не представлялось возможным. Последующий отжиг приводит к сужению дифракционных компонент и их разделению на суммарном дифракционном спектре.

Ответ на вопрос о природе наблюдавшихся двухфазных состояний был получен при детальных исследованиях образцов иттрий-галлиевого граната $Y_3Ga_5O_{12}$. Дифракционные спектры последовательных отжигов прекурсора граната показаны на рис. 3. Положение дифракционных рефлексов на спектре *a* соответствует известной фазе граната (пр. гр. $Ia\bar{3}d$, $a = 12.27$ Å). При этом высокий уровень фона и уширенный характер каждого рефлекса характеризуют незавершенность процесса кристаллизации. Сравнение спектров *a* и *b* показывает, что дальнейший отжиг приводит, с одной стороны, к сужению уже полученных в предыдущем отжиге дифракционных отражений, а с другой — к появлению рядом с каждым рефлексом фазы граната в области меньших углов дифракции дополнительных спутанных рефлексов, значительно более уширенных, чем исходные рефлексы. Если сужение исходных рефлексов указывает на рост кристаллитов граната и повышение их структурного совершенства, то образование целого ряда дополнительных рефлексов свидетельствует об образовании новой фазы. При этом форма спутанных рефлексов дает основание сделать определенные заключения и о структурном состоянии новой фазы. Так как

спутанные отражения расположены вблизи каждого основного рефлекса и не наблюдаются новых отражений, расположенных между отражениями граната, 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, чем исходная решетка.

Значительная ширина спутанных рефлексов не позволяет сделать заключение о точной симметрии ячейки новой фазы. Симметрия такой ячейки может быть как кубической, так и любой другой, но имеющей близкие значения всех трех осевых параметров и малое отличие межосевых углов от 90° . В этом случае интенсивность основных рефлексов сильно не изменится, а появившиеся из-за понижения симметрии дополнительные рефлексы будут иметь очень малую интенсивность, не регистрируемую при стандартных условиях записи дифрактограмм. Вследствие этого такие фазы будем в дальнейшем называть „изоморфными“.

Структурные данные о положениях и полуширинах основных и спутанных рефлексов граната приведены в табл. 2. Разделение двойных рефлексов на компоненты проводилось с помощью программы Fit дифракционного комплекса Diffract AT, прилагаемого к рентгеновскому дифрактометру D500 (Siemens). Предполагалось, что оба компонента спектра описываются функцией Voigt. Из табл. 2 видно, что межплоскостные расстояния „спутанной“ фазы отличаются от расстояний основной фазы примерно на 0.8% (в сторону больших параметров), а полуширины основных и дополнительных рефлексов различаются в несколько раз. Причины значительного уширения спутанных рефлексов могут быть связаны как с малым размером рассеивающих кристаллитов, так и с неоднородностью фазового состава, приводящего к изменению параметров решетки или вдоль отдельного зерна, или в отдельных зернах. Анализ полуширин дифракционных рефлексов для разных порядков отражения

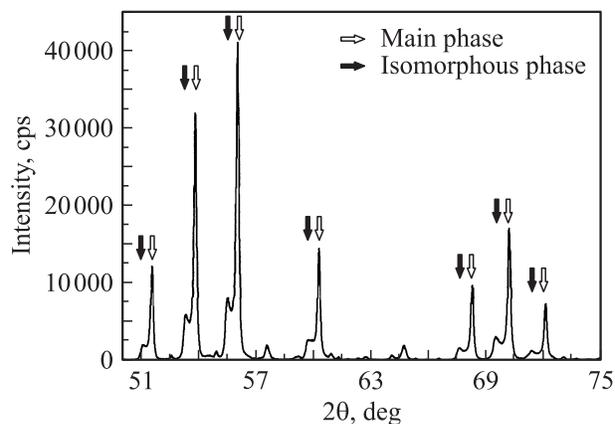


Рис. 4. Расчетное положение основной и изоморфной фаз $Y_3Ga_5O_{12}$ на фоне экспериментального дифракционного спектра двухфазного состояния образца (см. рис. 3, *b*).

Таблица 2. Результаты анализа дифракционного спектра двухфазного образца $Y_3Ga_5O_{12}$ (см. спектр *b* на рис. 3). Жирным шрифтом выделены отражения, принадлежащие изоморфной фазе (d_0, d_1 — межплоскостные расстояния исходной и изоморфной фаз соответственно)

hkl	$d_{hkl}, \text{Å}$	$d_0/d_1, \%$	$2\theta, \text{deg}$	$\Delta(2\theta), \text{deg}$	D (размер кристаллита), nm
400	3.092		28.850	0.216	40
400	3.069	0.7	29.068	0.170	55
420	2.76		32.344	0.225	40
420	2.74	0.7	32.587	0.16	57
422	2.52		35.524	0.286	30
422	2.50	0.8	35.800	0.162	58
640	1.72		53.370	0.40	25
640	1.70	1.1	53.805	0.166	58
642	1.65		55.550	0.42	25
642	1.64	0.6	56.010	0.167	60
840	1.38		67.710	0.566	19
840	1.37	0.7	68.280	0.175	62
842	1.35		69.604	0.537	20
842	1.34	0.7	70.210	0.184	59
664	1.32		71.450	0.597	18
664	1.308	0.9	72.117	0.175	63
1040	1.148		84.304	0.832	15
1040	1.14	0.7	85.030	0.189	63
1042	1.128		86.052	0.70	17
1042	1.12	0.7	86.840	0.198	59
880	1.093		89.564	0.66	20
880	1.085	0.7	90.450	0.204	60

показал, что основной вклад в уширение и сателлитных, и основных рефлексов обусловлен размером рассеивающих областей. Оцененный по формуле Селякова–Шеррера размер кристаллитов составляет ≈ 60 nm для основных и ≈ 25 nm для дополнительных отражений. Поэтому очевиден наноскопический характер кристаллитов обеих сосуществующих фаз. Таким образом, на основе данных обработки дифракционных спектров можно сделать заключение, что образец состоит из двух фракций, отличающихся как параметрами решетки, так и размером составляющих их кристаллитов. Рассчитанные из табл. 2 значения параметров решетки сосуществующих фаз соотносятся как $a_0 = 12.27 \text{ Å}$ для исходной и как $a_1 = 12.37 \text{ Å}$ для изоморфной фазы. На рис. 4 на фоне экспериментального дифракционного спектра светлыми и жирными стрелками показаны положения обеих сосуществующих „изоморфных“ фаз.

Дальнейшее увеличение времени отжига при температуре 1250°C приводит к постепенному исчезновению сателлитных и сужению и росту относительной интенсивности основных рефлексов (см. дифракционный спектр *c* на рис. 1, измеренный на монохроматизированном $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении). Это указывает на уменьшение объема дополнительной фазы с ростом размера кристаллитов и соответственно объема основной фазы

граната. Для подтверждения разрастания размера зерен основной фазы до микроскопических размеров был измерен участок спектра с большими углами дифракции с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучения (рис. 5). Хорошее

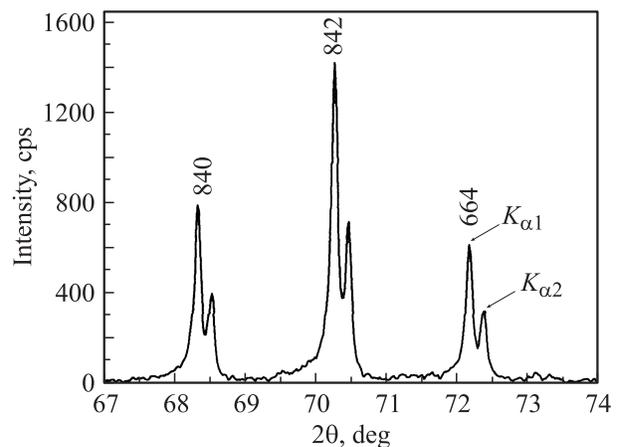


Рис. 5. Большеугловая часть дифракционного спектра однофазного образца $Y_3Ga_5O_{12}$, зарегистрированного на дифрактометре D500 (Siemens) с выходным графитовым монохроматором.

Таблица 3. Элементный состав двухфазного и однофазного образцов $Y_3Ga_5O_{12}$, полученный на спектрометре SUPRA 50VP

Элемент	Двухфазный образец			Однофазный образец		
	Вес, %	Дисперсия веса, %	Атомное содержание, %	Вес, %	Дисперсия веса, %	Атомное содержание, %
O	24.04	1.49	60.20	23.94	1.48	60.07
Ga	44.91	1.72	25.81	44.78	1.74	25.80
Y	31.05	1.64	13.99	31.28	1.63	14.13
Сумма			100.00			100.00

разделение дублетов $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ на рис. 5 указывает на рост кристаллитов до микроскопического размера (> 100 nm) и на высокое совершенство их кристаллической решетки.

Каковы возможные причины появления „изоморфных“ фаз в простых оксидах РЗЭ и гранате галлия $Y_3Ga_5O_{12}$? Одной из возможных причин могла бы быть, например, сепарация размеров кристаллитов с разным содержанием кислорода. Изменение содержания кислорода может приводить к фазовым переходам.¹ Однако при этом непонятен механизм сепарации кристаллитов только на два размера. Можно было бы предположить, что в каждом отдельном нанокристаллите происходит изменение стехиометрии по какому-то элементу. Однако это обычно приводит к уширению рефлексов, при котором 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 фазовые состояния $Y_3Ga_5O_{12}$ был произведен детальный анализ элементного состава образца в двухфазном состоянии и образца в однофазном состоянии, полученном из двухфазного длительным отжигом при 1250°C. Идея эксперимента заключалась в следующем. Согласно данным обработки дифракционного спектра двухфазного образца, доля „изоморфной фазы“ составляет более 30% доли известной фазы граната. Если исходить из предположения, что изоморфная фаза с большим периодом отвечает измененному составу граната по какому-либо элементу, то это должно легко фиксироваться процентным содержанием данного элемента в образце. Сложно ожидать изменения средней концентрации в образце атомов иттрия или галлия с изменением температуры, так как они не образуют летучих газов, а вот содержание кислорода в образце может изменяться как в одну, так и в другую сторону, отдавая или поглощая его в газообразной форме при фазовых перестройках. Результаты проведенного рентгеноспектрального анализа показаны в табл. 3. Из таблицы

¹ Примером таких превращений является манганит лантана $LaMnO_{3+\delta}$, в котором при длительных отжигах в кислороде фаза $Rm\alpha II$ переходит сначала в фазу $Rm\alpha I$, а затем в фазу $R(-3)c$. При этом в процессе переходов содержание кислорода δ меняется от 0 до 0.1.

видны тождественность состава двухфазного образца в нанодискретном состоянии составу однофазного образца в микродисперсном состоянии по всем типам атомов и соответствие этого состава стехиометрическому составу граната. Следовательно, появление дополнительных рефлексов не связано с нарушением состава.

Третьей возможной причиной появления спутанных рефлексов могло бы быть образование модулированной структуры, например за счет пространственной модуляции состава. Однако в этом случае должно возникать по два спутанных рефлекса, расположенных симметрично около основных максимумов. В нашем случае спутанные отражения возникают только с одной стороны от основных максимумов, их расстояние от основного рефлекса изменяется с индексами отражения, что нельзя объяснить за счет модуляции основной структуры. Приведенные рассуждения указывают на то, что двухфазное состояние реализуется внутри самих нанокристаллитов.

Возникают естественные вопросы: 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 нанозерна.² Избыточная энергия атомов поверхностных слоев может, в частности, приводить к увеличению параметров решетки этих слоев. В этом случае возникает вопрос о релаксации упругих напряжений между поверхностью и центром нанокристаллита. Возможны два случая. Первый — непрерывное изменение параметров решетки от центра к поверхности. Второй случай более сложный, но интуитивно более предпочтительный — создание приповерхностной „корочки“ с другим параметром решетки, сопрягающейся с объемной частью через систему дефектов структуры, например через дислокации несоответствия. Именно такой случай может объяснить наблюдаемое нами двухфазное состояние, реализующееся в отдельных нанокристаллитах простых оксидов РЗЭ и иттрий-галлиевого граната.

В пользу предложенной модели свидетельствует соотношение интенсивностей рефлексов сосуществующих фаз в оксиде европия и иттрий-галлиевом гранате. Так,

² В противном случае при синтезе система стремилась бы к состоянию с наиболее развитой поверхностью, и никакого объемного кристалла получить не удалось бы.

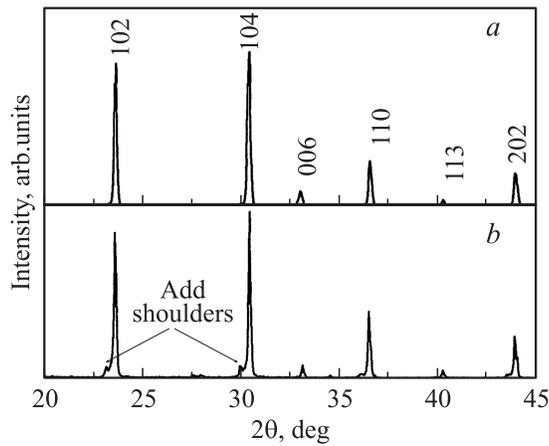


Рис. 6. Дифракционные спектры LuVO_3 , полученные при отжиге прекурсора при 1100°C в течение 6 h (*a*) и после растирания в течение 10 h порошка в агатовой ступке (*b*).

размер нанокристаллитов в Eu_2O_3 составляет ≈ 10 nm, а размер нанокристаллитов в $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ≈ 60 nm. Следовательно, доля поверхностных атомов в оксиде европия больше, чем 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, чем у $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Предполагаемая модель согласуется с недавними наблюдениями с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии тонкой структуры наночастиц оксида церия [17]. Авторы [17] получили электронно-микроскопические изображения нанокристаллитов CeO_2 , покрытых оболочкой TiO_2 . Оказалось, что в ряде случаев в нанокристаллите сосуществуют две когерентно ориентированные фазы, поверхностная и объемная, и что эти фазы имеют различные периоды решетки. При этом различие в межплоскостных расстояниях достигает $\sim 5\%$ (в нашем случае не больше 1%). Проведенный нами 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.

Предложенная модель объяснения природы двухфазного состояния в наноскопических зернах оксида европия и граната $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ была проверена нами на примере кристаллов LuVO_3 и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Образцы LuVO_3

были получены методом декомпозиции растворителя из раствора-расплава Lu_2O_3 и B_2O_3 в селитре (NH_4NO_3) и последующего отжига прекурсора при 1100°C в течение 6 h (см. спектр *a* на рис. 6). Структурное состояние образца соответствует известной низкотемпературной ромбоэдрической модификации кальцита со средним размером кристаллитов ~ 100 nm. Никаких спутанных рефлексов при этом выявлено не было. Если исходить из приведенной выше 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 h) растиранию в агатовой ступке (см. дифракционный спектр *b* на рис. 6) при комнатной температуре. Ясно, что такой размол не должен приводить к нарушению стехиометрии образца. Однако из спектра хорошо видно, что в основании каждого основного максимума появились дополнительные рефлексы со стороны меньших углов (указано на рисунке стрелкой).

Мы полагаем, что и в случае бората лютетия появление спутанных рефлексов со стороны больших углов имеет ту же природу, что и в случае наноскопического граната $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Различие лишь в том, что увеличение поверхностной энергии в борате лютетия происходит вследствие внесения большого количества дефектов структуры в процессе механического размола.

Описанный выше эффект „изоморфизма“ был также 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 молибдата европия был получен не в процессе отжига прекурсора, который сопровождается нанокристаллизацией, а из объемного монокристалла молибдата европия, который находился в высокотемпературной орторомбической β' -модификации. Для получения порошка монокристалл $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ просто растирался в агатовой ступке. На рис. 7, *a* показан дифракционный спектр образца после такого размола в течение нескольких минут. Как видно из индексов отражений на дифрактограмме, в результате такого размола образуется β -фаза молибдена европия, которая, как указывалось выше, существует выше 180°C . Можно предполагать, что с уменьшением размера кристаллитов при внесении в структуру дефектов решетки повышается энергия образца.

Аналогичный результат наблюдался на монокристаллической плоскопараллельной пластинке $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученной сколом из ростовой були. Одна сторона такой пластинки была оптически отполирована, а вторая имела естественную плоскость скола. Оказалось, что поверхностные слои полированной грани находятся в β -фазе, а естественный скол — в β' -фазе (глубина проникновения рентгеновских лучей для молибдата европия составляет несколько μm). Таким образом, даже слабые нарушения поверхности при полировке приводят к значительному энергетическому изменению кристаллической фазы.

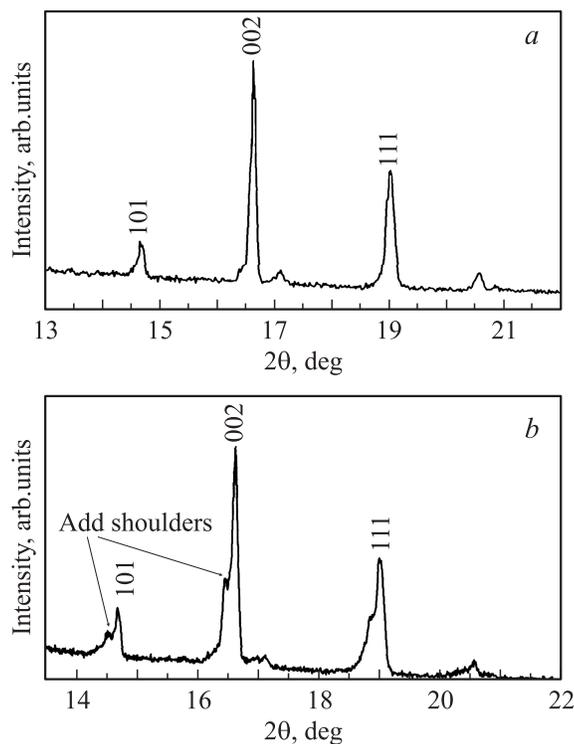


Рис. 7. Дифракционные спектры порошка $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученного в процессе растирания монокристалла в алундовой ступке в течение нескольких минут (а) и 10 h (b).

Еще более сильный эффект наблюдался при длительном размоле порошка молибдата европия. На рис. 7, b показан дифракционный спектр образца после размола монокристалла в течение 10 h. Как и в предыдущем случае размола бората лютетия, 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 кристаллитов, так как сложно предположить, что простой, даже длительный, размол может привести к получению размеров зерен меньше $0.1 \mu\text{m}$.³ Полученный результат можно объяснить по аналогии с „изоморфизмом“ в LuVO_3 . В процессе длительного растирания мы увеличиваем внутреннюю энергию системы, вводя различного рода дефекты структуры в приповерхностные слои микрокристаллитов. Увеличение внутренней энергии поверхностных атомов равносильно повышению эффективной температуры, что должно повлечь за собой рост параметров решетки приповерхностных слоев и в свою очередь появление упругих деформаций между поверхностью и объемными областями кристаллита. В некоторых случаях понижение образовавшейся упругой энергии сопряжения может осуществляться за счет образования поверхностной фазы.

³ На дальних порядках отражений выявлялось разделение дублетов $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, что свидетельствует в пользу микрокристалличности образца.

4. Заключение

Резюмируя полученные результаты, отметим главные.

1) 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, различающихся размером областей когерентного рассеяния и периодов решетки.

2) На основе анализа стехиометрии образцов $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ в двухфазном нанокристаллическом и однофазном микрокристаллическом состояниях сделано заключение, что обе „изоморфные“ фазы реализуются в каждом отдельном кристаллите в виде приповерхностной фазы (корочки) с большим периодом решетки и фазы центрального ядра с меньшим периодом решетки.

3) Сделано предположение, что образование приповерхностной фазы на уровне отдельного нанокристаллита обусловлено повышенной энергией атомов в приповерхностных слоях нанозерен по отношению к энергии атомов в объеме и значительной долей поверхностных атомов по отношению к объемным для наночастиц.

4) Предполагается, что образование „изоморфных“ фаз в LuVO_3 и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в процессе длительного растирания порошков связано с увеличением внутренней энергии кристаллитов 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, так же как в случае иттрий-галлиевого граната, осуществляется за счет образования поверхностной фазы.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2001). 222 с.; А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Физматлит, М. (2005). 416 с.
- [2] Г.М. Сергеев. Нанохимия. Изд-во МГУ, М. (2003). 287 с.
- [3] N.V. Klassen, I.M. Shmyt'ko, S.Z. Shmurak, G.K. Strukova, V.V. Kedrov, N.P. Kobelev, E.A. Kudrenko, A.P. Kiselev, N.F. Prokopiuk. Proc. of the 8th Int. Conf. Inorganic Scintillators and their Use in scientific and industrial applications. Alushta, Ukraine (2005). P. 228.
- [4] S.Z. Shmurak, G.K. Strukova, I.M. Shmyt'ko, E.A. Kudrenko, N.V. Klassen, A.P. Kiselev. Proc. of the 8th Int. Conf. on Inorganic scintillators and their use in scientific and industrial applications, Alushta. Ukraine (2005). P. 125.
- [5] S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, V.V. Sinitsyn, B.S. Red'kin, A.P. Kiselev, N.V. Klassen, E.A. Kudrenko. Proc. of the 8th Int. Conf. on Inorganic scintillators and their use in scientific and industrial applications. Alushta, Ukraine (2005). P. 121.
- [6] П.А. Арсеньев, Д.М. Ковба, Х.С. Багдасаров, Б.Ф. Джуринский, А.В. Потемкин, Б.И. Покровский, Ф.М. Спиридонов, В.А. Антонов, В.В. Илюхин. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп / Под ред. И.В. Тананаева. Наука, М. (1983). С. 280.

- [7] К.И. Портной, Н.И. Тимофеев. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Металлургия, М. (1986). 480 с.
- [8] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *The Am. Mineralogist* **46**, 1030 (1961).
- [9] L.H. Brixner, J.R. Barkley, W. Jeitschko. Handbook and chemistry of rare earths/Eds K.A. Gschneidner, jr., L.R. Eyring. N-Holland Publ. Comp., Amsterdam (1979). Ch. 30. 610 p.
- [10] L.H. Brixner. *Mat. Res. Bull.* **7**, 879 (1972).
- [11] A. Fouskova. *J. Phys. Soc. Jap.* **27**, 1699 (1969).
- [12] G.K. Strukova, I.I. Zver'kova, V.P. Korgeov, G.V. Strukov. *Superconductivity* **3**, 1515 (1990); **4**, 2225 (1991).
- [13] G.K. Strukova, B.S. Red'kin, V.N. Kurlov, I.S. Pet'kov, S.N. Rossolenko, R.A. Dilanyan. *Ferroelectrics* **130**, 333 (1992).
- [14] G.K. Strukova, V. Sedykh, I.I. Zver'kova, V.Sh. Shehtman. *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **53**, 426 (1992).
- [15] G.K. Strukova, I.S. Smirnova, A.V. Bazhenov, R.A. Dilanyan. *Physica C (Amsterdam)* **67**, 267 (1996).
- [16] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *ФТТ* **50**, 924 (2008).
- [17] Xiangdong Feng, Dean C. Sayle, Zhong Lin Wang, M. Sharon Paras, Brian Santora, Anthony C. Sutorik, Thi X.T. Sayle, Yi. Yang, Yong Ding, Xudong Wang, Yie-Shein Her. *Science* **312**, 1504 (2006).