Письма в ЖЭТФ, том 86, вып. 7, с. 544 – 548 © 2007 г. 10 октября

# Инициирующее действие непрерывного нагрева на фазообразование при твердофазном синтезе сложных оксидов редкоземельных элементов

*И. М. Шмытько[1], Е. А. Кудренко, Г. К. Струкова*

*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 16 августа 2007 г.

Рентгеноструктурными исследованиями кинетики твердофазного синтеза сложных оксидов редкоземельных элементов в зависимости от размера кристаллитов исходных простых оксидов показано, что непрерывный нагрев образцов при твердофазном синтезе стимулирует фазообразование при более низких температурах и за более короткие времена, нежели длительные ступенчатые отжиги. Установлено, что инициирующее действие непрерывного нагрева на фазообразование тем эффективнее, чем меньше размер кристаллитов исходных компонентов.

PACS: 61.10.–i, 81.07.–b; 81.10.–h

Обычно фазовые превращения в кристаллах исследуются при максимально равновесных условиях проведения эксперимента. При этом особое внимание уделяется термостабилизации образца и устранению температурных градиентов, поскольку последние приводят к механическим макронапряжениям в кристаллах и, как следствие, к изменению температуры, или размытию фазовых переходов. Часто, однако, наблюдаются структурные эффекты, возникающие при изменении температуры, которые не всегда можно объяснить воздействием макронапряжений или релаксационных процессов при переходе в новое равновесное состояние. В этом плане интересным является изучение структурных процессов при непрерывном охлаждении и нагреве в режиме дрейфа, то есть со скоростями, при которых кристалл успевает выравнивать свою температуру с температурой термостата [1 – 7].

Нами ранее были проведены систематические исследования влияния непрерывного изменения температуры в режиме дрейфа на структурные характеристики кристаллов прустита ($Ag_3AsS_3$), тиомочевины ($(SC(NH_2))_2$), $Rb_2ZnCl_4$ и TMA-$ZnCI_4$, [1 – 6]. Было установлено, что при непрерывном охлаждении образцов повышаются температуры всех известных для этих веществ равновесных фазовых переходов и при том тем больше, чем больше скорость охлаждения, а при данной скорости охлаждения, чем дольше образец находится в состоянии охлаждения [1 – 5]. И наоборот, непрерывный нагрев приводил к понижению температур фазового перехода [6]. При этом было установлено, что наблюдаемый эффект не обусловлен ни термическими напряжениями, ни термополяризацией образцов. Полученные результаты дали нам основание утверждать, что непрерывное изменение температуры в режиме дрейфа является особого рода внешним воздействием, приводящим к инициированию образования структурных состояний задолго до известных равновесных структурных состояний.

Эксперименты проводились на монокристаллических образцах, в которых структурные перестройки осуществляются только на уровне переупаковок атомов внутри отдельной ячейки. Настоящее исследование посвящено изучению воздействия непрерывного изменения температуры на кинетику фазообразования при твердофазном синтезе сложных оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) (боратов $RBO_3$, гранатов $R_3A_5O_{12}$ и перовскитов $RAO_3$, где R = Lu, Eu, Y, Gd а A= Al или Ga) из простых оксидов $R_2O_3$ и соответствующих окислов бора, алюминия и галлия. В этом случае атомные конфигурации образующихся кристаллических структур или пространственно разделены размером кристаллитов исходных оксидов, или находятся на атомарном расстоянии, но хаотически распределены, если синтез проводится из аморфного состояния, полученного после термолиза растворителя из раствора или раствора-расплава исходных оксидов при использовании sol-gel методов [8 – 11]. В последнем случае образованию новых соединений предшествует разложение исходных кристаллических компонентов на отдельные атомы и их последующая взаимодиффузия для образования нового кристаллического состояния.

[1] e-mail: shim@issp.ac.ru

Выбор для исследований сложных оксидных соединений РЗЭ обусловлен их прикладным значением. Так, бораты, перовскиты и гранаты РЗЭ обладают эффективными сцинтилляционными свойствами, которым в настоящее время уделяют большое значение в радиационной технике и, в частности, в томографии. Описанные ниже эффекты в той или иной мере полноты исследования были наблюдены нами при синтезе всех вышеперечисленных сложных оксидов, однако более детальные эксперименты были проведены на образцах бората лютеция $LuBO_3$. Борат лютеция в равновесном состоянии имеет высокотемпературную фазу кальцита (calcite) (пр.гр. $R(\text{-}3)c$, $a = 4.91$ Å, $c = 16.21$ Å), которая стабильна до 1310 °C. Выше этой температуры в процессе фазового перехода первого рода реализуется высокотемпературная фаза фатерита (vaterite) (пр.гр. $P6_3/mmc$, $a = 3.73$ Å, $c = 8.71$ Å) [12]. Однако при твердофазном синтезе бората лютеция из простых оксидов $Lu_2O_3$ и $B_2O_3$ наблюдается необычная последовательность фазовых состояний [13–15], а именно, первой (при температуре синтеза равной $\sim 900$ °C) образуется низкотемпературная фаза фатерита. Эта фаза, как показано авторами работы [14], является метастабильной и при дальнейшем повышении температуры до 1037°C переходит в равновесную фазу кальцита. Последняя в свою очередь при $1350^0$C трансформируется в высокотемпературный фатерит. Это обстоятельство позволяет использовать температуру фазового перехода бората лютеция из низкотемпературного фатерита в кальцит в качестве репера для определения влияния непрерывного нагрева на кинетику образования фаз при твердофазном синтезе.

Было изготовлено три серии образцов. Первая серия образцов представляла собой прессованные таблетки из стехиометрической смеси микропорошков $Lu_2O_3$ и $B_2O_3$, размеры кристаллитов которых варьировались в пределах 1 – 10 мкм.

Вторая серия образцов также представляла собой прессованные таблетки из стехиометрической смеси исходных порошков простых оксидов, размеры кристаллитов $Lu_2O_3$ в которых не превышали 10–15 нм. Такой подбор размеров кристаллитов первой и второй серии образцов был предназначен для выявления влияния наноразмерности исходных компонентов на кинетику образования бората лютеция.

Третья серия образцов была получена sol-gel-методом. Для этого порошки простых оксидов $Lu_2O_3$ и $B_2O_3$ в стехиометрическом соотношении растворялись в азотной кислоте ($HNO_3$) при 300 °C, затем полученный раствор быстро нагревался до 700 °C, что приводило к разложению нитратов. В результате получался порошкообразный образец (называемый в научной литературе прекурсором), структурное состояние которого, как показали дополнительные детальные исследования, является аморфным.

Твердофазный синтез кристаллических фаз $LuBO_3$ проводился в лабораторной печи SNOL-6.7/1300, снабженной программируемым задатчиком маршрута нагрева и охлаждения образцов. Для исследования влияния непрерывного нагрева на кинетику твердофазного синтеза для первых двух серий образцов были выбраны два термо-временных маршрута. Первый режим характеризовался непрерывным повышением температуры от комнатной до 800 °C в течение 2.5 ч и выдержкой при 800 °C в течение 20 мин, после чего образец извлекался из печи для быстрого охлаждения в режиме остывания на воздухе. Общее время отжига образца в этом случае составляло 2 ч 50 мин, средняя скорость нагрева $\approx 3.9$ град./мин.

Второй режим – ступенчатый. Образец нагревался от комнатной температуры до 500 °C в течение 30 мин, затем выдерживался при этой температуре в течение 2 ч, далее нагревался за 15 мин до 600 °C и выдерживался в течение 2 ч и так через каждые 100 °C до 800 °C, где также выдерживался в течение тех же 2 ч. Общее время отжига образца в этом случае составляло 9 ч 15 мин, средняя скорость нагрева $\approx 0.9$ град./мин.

Структурное состояние образцов регистрировалось на рентгеновском дифрактометре D500 (Siemens). Использовалось монохроматизированное Cu $K_\alpha$-излучение.

На рис.1 показаны характерные дифракционные спектры первой серии образцов. Спектр (a) характеризует исходное состояние образца. Крестиками отмечены рефлексы оксида лютеция, звездочкой отмечены рефлексы оксида бора $B_2O_3$. Спектр (b) характеризует состояние образца в результате непрерывного нагрева таблетки. Значком "v" отмечены отражения образовавшейся в результате отжига фазы фатерита бората лютеция. Представленный спектр характеризует образование фазы фатерита при сохранении значительного количества $Lu_2O_3$. Спектр (c) характеризует состояние образца после описанного выше ступенчатого нагрева. Видно, что по сравнению со спектром (b) доля фазы фатерита при ступенчатом нагреве увеличилась, а доля оставшейся исходной фазы оксида лютеция понизилась, хотя и незначительно. Следует, однако, подчеркнуть, что суммарное время ступенчатого отжига образца превышало время непрерывного нагрева в $\sim 3$ раза.

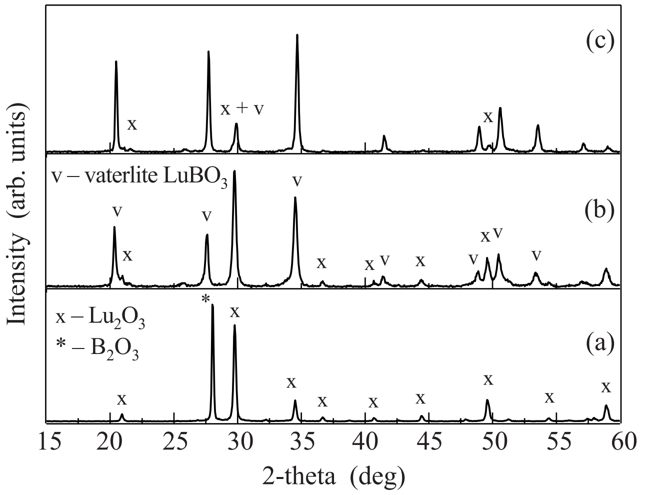


Рис.1. Дифракционные спектры образца бората лютеция, приготовленного из микроскопических компонентов $Lu_2O_3$

На рис.2 показаны характерные дифракционные спектры второй серии образцов. Спектр (a) характеризует исходное состояние образца. Крестиками, как и на рис.1, отмечены рефлексы оксида лютеция. Значительная ширина этих рефлексов по сравнению с аналогичными на рис.1 обусловлена наноскопическим размером рассеивающих элементов. Звездочкой отмечен самый сильный рефлекс оксида бора $B_2O_3$. Спектр (b) характеризует состояние образца после непрерывного нагрева. Сравнение этого спектра с аналогичным для образца из исходных микрокомпонентов наглядно показывает, что в случае использования образца из нанокомпонентов непрерывный на-

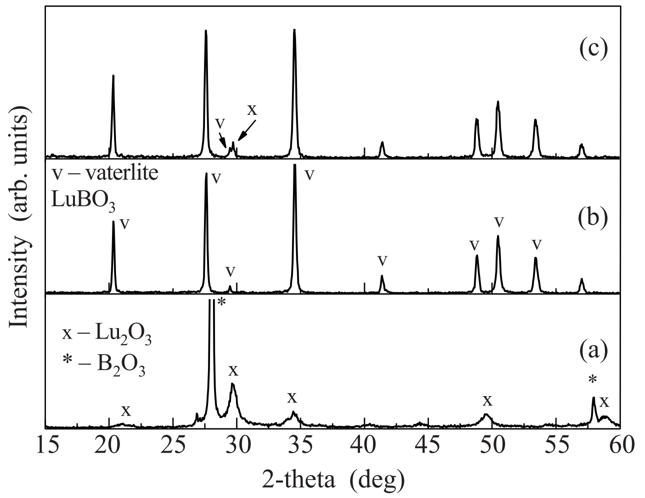


Рис.2. Дифракционные спектры образца бората лютеция, приготовленного из наноскопических компонентов $Lu_2O_3$

грев приводит к полному переходу в фазу фатерита. Однако более важным для нас результатом является сохранение исходной фазы оксида лютеция при ступенчатом отжиге образца, см. спектр (c). И хотя суммарное время пребывания образца в процессе отжига в этом случае в 3 раза больше, а время отжига при 800 °C даже в 6 раз больше, чем при непрерывном нагреве, доля остаточной фазы оксида лютеция составляет ∼ 11%. Налицо стимулирующее действие непрерывного нагрева на фазообразование при твердофазном синтезе.

Еще более впечатляющий эффект влияния непрерывного нагрева на фазообразование при твердофазном синтезе продемонстрировал отжиг образцов третьей серии, см. рис.3. Как уже указывалось выше, исходное состояние в этом случае является аморф-

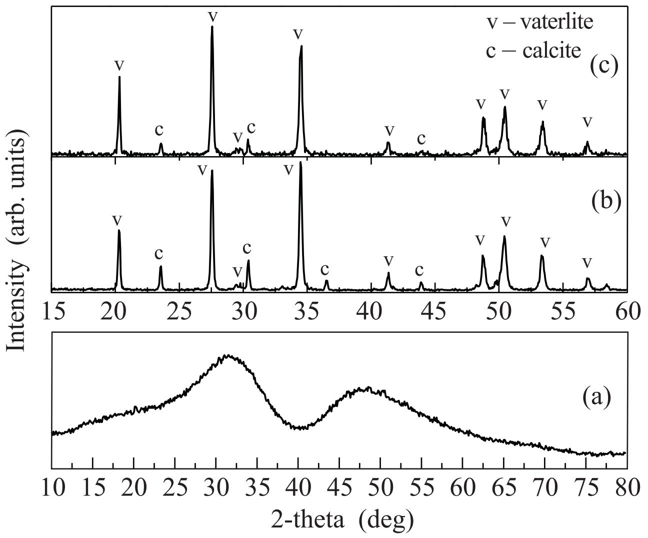


Рис.3. Дифракционные спектры образца бората лютеция, приготовленного sol-gel методом

ным, см. спектр (a) на рис.3. Как видно из рисунка, в отличие от исходно микрокристаллического и нанокристаллического образцов в случае непрерывного нагрева аморфного образца (см. спектр (b) на рис.3) не наблюдается остаточных фаз исходных компонентов ($Lu_2O_3$ и т.д.). Более того, дополнительно с фазой фатерита при таком нагреве образуется значительное количество фазы кальцита, отмеченной на рисунке знаком "c". Имея в виду, что равновесная модификация кальцита при использовании микропорошков образуется только при температуре ∼ 1037 °C, можно уверенно констатировать влияние размера кристаллитов исходных компонентов на фазообразование при твердофазном синтезе сложных оксидов РЗМ.

Сравнение дифракционных спектров (b) и (c) на рис.3 показывает, что и непрерывное и ступенчатое повышение температуры приводит к образованию фазы кальцита, однако доля этой фазы для образца, подвергнутого более короткому по времени, но непрерывному нагреву, значительно больше, нежели для образца, подвергнутого длительному ступенчатому отжигу: $\sim$20.0% и $\sim$9.5%, соответственно. Полученный результат позволяет уверенно констатировать инициирующее действие непрерывного нагрева на фазообразование при твердофазном синтезе сложных оксидов РЗМ.

Следует отметить, что в процессе обоих термовременных маршрутов твердофазного синтеза образцы все время находились при повышенных температурах и, следовательно, синтез бората лютеция осуществлялся непрерывно во всем интервале термовременного маршрута. В этом плане интересно было сравнить полученные результаты с результатами, полученными ступенчатыми отжигами прекурсора в течение фиксированного времени с последующими охлаждениями до комнатной температуры, при которой синтез соединения прекращается. Такой результат представлен на рис.4. На нем показаны

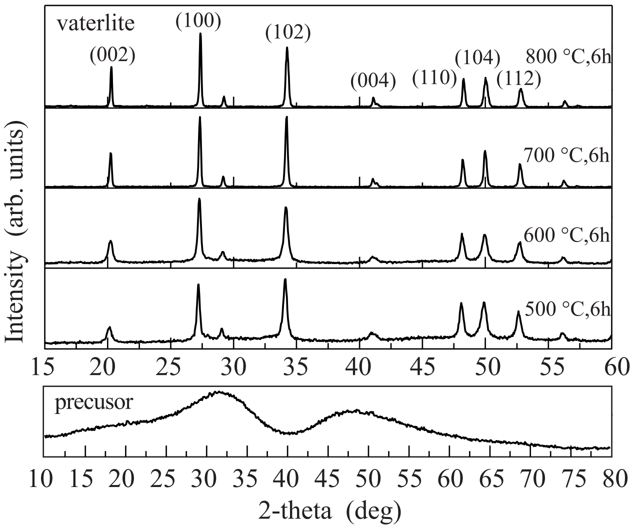


Рис.4. Дифракционные спектры образца бората лютеция, приготовленного последовательными отжигами прекурсора в течение 6 часов при 500 °С, 600 °С, 700 °С и 800 °С

дифракционный спектр прекурсора (нижний спектр) и последующие спектры, полученные при комнатной температуре от образца, подвергнутого ступенчатому отжигу при температурах 500, 600, 700 и 800 °С в течение 6 ч на каждой температурной полочке. Из рисунка наглядно видно, что в этом случае фаза кальцита вообще не образуется, хотя суммарное время отжига составляло 24 ч, что приблизительно в 10 раз больше, нежели при непрерывном термовременном маршруте, при котором образуется заметное количество фазы кальцита.

Полученный результат следует сравнить с результатом кратковременного отжига прекурсора сразу при температуре 800 °С в течение 20 мин (средняя скорость нагрева $\approx$ 25.0 град./мин.), см. рис.5. В этом случае образуется почти равное количество фаз

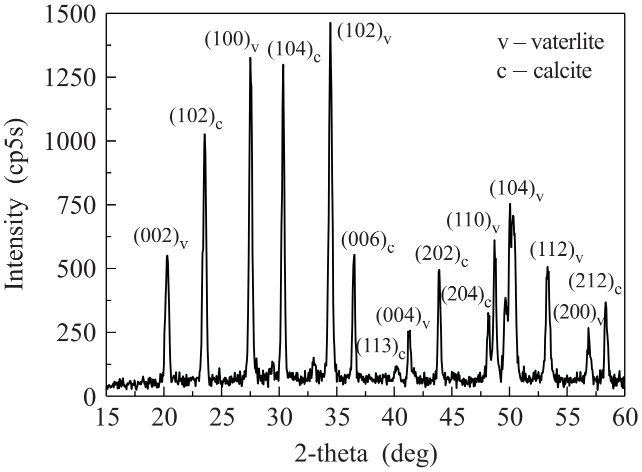


Рис.5. Дифракционный спектр образца бората лютеция, приготовленного кратковременным отжигом прекурсора при Т = 800 °С в течение 20 мин

фатерита и кальцита, хотя время суммарного отжига в 72 раза меньше, чем при последовательных ступенчатых отжигах с охлаждением. Полученный результат отображает ускорение процесса фазообразования с увеличением скорости нагрева.

Следует обратить внимание на значительное различие экспериментальных результатов для микро- и нано-дисперсных исходных образцов первой и второй серий от результатов для исходно аморфных образцов третьей серии. Это различие, на наш взгляд, обусловлено тем, что фазообразование при твердофазном синтезе из микро- или нано-кристаллитов требует пространственной диффузии отдельных атомов от кристаллитов одного типа (например, кристаллитов $Lu_2O_3$) к кристаллитам другого типа (например $B_2O_3$). В исходно же аморфных образцах, полученных sol-gel методом, фазообразование идет только на уровне локального переупорядочения, что значительно ускоряет процесс фазообразования.

В заключение отметим, что, как и в случае инициирующего действия структурных перестроек непрерывным охлаждением и непрерывным нагревом в монокристаллах, природа инициирующего действия непрерывного нагрева на фазообразование при твердофазном синтезе сложных оксидов, обнаруженного в настоящем исследовании, остается неизвестной. Тем не менее, открытый эффект стимулирования фазообразования при твердофазном синтезе за более короткие времена и при более низких температурах уже сейчас может быть использован для производства простых и сложных оксидов редкоземельных элементов с заданным размером нано-кристаллитов. В частности, в настоящем исследовании он был использован для получения нано-кристаллитов простых оксидов и бората лютеция с минимальным размером $\sim 10$ нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 06-02-17298.

1. Н. С. Афоникова, С. С. Хасанов, И. М. Шмытько, Письма в ЖЭТФ **41**, 256 (1985).
2. Н. С. Афоникова, Н. А. Дорохова, А. Е. Ефремов, И. М. Шмытько, ФТТ **31**, 189 (1989).
3. И. М. Шмытько, В. Ш. Шехтман, Б. Ш. Багаутдинов, Н. С. Афоникова, ФТТ **32**, 2441 (1990).
4. И. М. Шмытько, Б. Ш. Багаутдинов, Н. С. Афоникова, Изв. Академии Наук, сер. физ. **56**, 69 (1992).
5. Б. Ш. Багаутдинов, И. М. Шмытько, ФТТ **38**, 2223 (1996).
6. И. М. Шмытько, Н. С. Афоникова, Н. А. Дорохова, ФТТ **40**, 2217, (1998).
7. П. П. Гуранич, П. М. Лукач, В. В. Товт и др., ФТТ **41**, 1276 (1999).
8. G. K. Strukova, I. I. Zver'kova, V. P. Korgeov, and G. V. Strukov, Superconductivity **3**, 1515 (1990); **4**, 2225 (1991).
9. G. K. Strukova, B. S. Red'kin, V. N. Kurlov et al., Ferroelectrics **130**, 333 (1992).
10. G. K. Strukova, V. Sedykh, I. I. Zver'kova, and V. Sh. Shehtman, Appl. Phys. A: Solids Surf. **53**, 426 (1992).
11. G. K. Strukova, I. S. Smirnova, A. V. Bazhenov, and R. A. Dilanyan, Physica C (Amsterdam) **267**, 67 (1996).
12. K. I. Portnov and N. I. Timofeev, *Oxygen-Containing Compounds of Rare-Earth Elements*, M.: Metallurgiya, 1986 [in Russian].
13. E. M. Levin, in *Phase Diagrams*, **3**, Ed. A. M. Alper, 1970, Academic Press, New York, 1970, p. 180.
14. E. M. Levin, R. S. Roth, and J. B. Martin, Am. Mineral. **46**, 1030 (1961).
15. I. M. Shmytko, G. K. Strukova, and E. A. Kudrenko, Crystallography Reports **51**, Suppl.1, S163 (2006).