

Нейтронная спектроскопия атомной динамики $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при структурных превращениях флюорит-пирохлор

П. С. Савченков⁺¹⁾, Е. А. Горемычкин[×], В. В. Попов^{+*}, Б. Л. Шапир^{*}, П. А. Борисова^{*}, А. А. Ястребцев⁺,
Б. Р. Гайнанов⁺, М. П. Краснов⁺, А. П. Менушенков⁺, П. А. Алексеев^{+*}

⁺ Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

^{*} Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123098 Москва, Россия

[×] Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

Поступила в редакцию 21 августа 2018 г.

После переработки 13 сентября 2018 г.

Методом нейтронной спектроскопии исследовано формирование структурно-динамических свойств $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в процессе кристаллизации при изотермическом отжиге исходно аморфных прекурсоров, полученных соосаждением соответствующих солей. В спектрах аморфной и флюоритной фаз обнаружено наличие колебательных состояний, характерных для водорода, находящегося в том или ином из ряда возможных химических состояний, и инкорпорированного в твердотельную матрицу. На основе DFT-расчета плотности фононных состояний, проведен анализ энергетической структуры экспериментальных фононных спектров для различных фаз соединения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Оценено количество водорода, содержащегося во флюоритной фазе.

DOI: 10.1134/S0370274X18200080

1. Введение. Сложные оксиды на основе редкоземельных и переходных элементов со структурой пирохлора, устойчивой, в случае $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ вплоть до температуры плавления, достигающей 2300 °C [1, 2], проявляют интересные физические и структурные свойства такие, как ионная проводимость [3], геометрически фрустрированный магнетизм [4], фазовый переход порядок–беспорядок [5, 6]. С этим связаны перспективные функциональные возможности, включая использование материалов на основе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в качестве твердотельных высокотемпературных протонных электролитов [7, 8].

В случае получения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ путем высокотемпературного твердофазного синтеза наблюдается образование пирохлорной фазы [2]. При синтезе методом соосаждения растворов солей с последующей термообработкой аморфных прекурсоров первоначально кристаллизуется флюоритная фаза, которая, при дальнейшем повышении температуры отжига, переходит в пирохлорную [9, 10]. Предполагается, что переход флюорит–пирохлор связан с различной степенью упорядоченности катионной и анионной подрешеток [11]. При этом, присутствие водорода в исходных прекурсорах в виде комплексов или в атомарном состоянии, может оказывать определен-

ное влияние на динамику процесса синтеза. Однако рентгеновская дифракция [9, 12], в силу методических ограничений, не позволяет однозначно связать наблюдаемые изменения структурных параметров с возможным влиянием водорода.

Недавно установлено, что наличие водорода в многокомпонентном материале может влиять на параметры структуры, формирующейся в результате термообработки, обеспечивающей термодинамически-равновесное распределение атомов по кристаллографическим позициям [14], однако, эти эффекты анализировались преимущественно теоретическими методами [15, 13].

В данной работе впервые используется метод неупругого рассеяния тепловых нейтронов для анализа атомной динамики $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на уровне нейтронно-взвешенной плотности колебательных состояний (НПКС) $G(E)$, которая позволяет выделить вклад в спектральную функцию не только от кислородной подсистемы, но и от водородных ионов, в какой бы форме (воды, гидроксильных групп ОН и даже отдельных ионов, как в гидридах, например) они не находились [16]. Уникальная чувствительность рассеяния нейтронов именно к водороду обеспечивает надежное детектирование сигнала от следовых количеств водородосодержащих групп, при их концентрации на уровне десятых

¹⁾e-mail: savch92@gmail.com

и менее долей атомных процентов на формульную единицу.

Целью работы является получение информации о динамических характеристиках атомно-колебательных спектров $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, их изменениях в процессе фазовых переходов из аморфного в кристаллическое состояние флюорита и далее пироклора, во взаимосвязи с наличием инкорпорированного водорода с помощью метода неупругого нейтронного рассеяния.

2. Техника эксперимента. Образцы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ были получены химическим методом, заключающемся в синтезе прекурсоров путем обратного соосаждения смеси солей $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и ZrOCl_2 водным раствором аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с последующим их прокаливанием при температурах 600, 900 и 1300 °C в течение 6 ч. Более подробно процесс синтеза описан в статьях [9, 17, 18].

Исследование зависимости спектральной функции плотности фононных состояний от температуры отжига проводилось на нейтронном спектрометре обратной геометрии НЕРА (импульсный реактор ИБР-2 (Лаборатория нейтронной физики, Объединенный институт ядерных исследований)) [19]. Измерения проводились при комнатной температуре со следующими параметрами: масса каждого из измеряемых образцов 25 г, время измерения одного спектра 45 ч, угол рассеяния для дифракции 44° и 143°, интервал передачи энергии 0–140 мэВ, конечная энергия нейтронов 5 мэВ, разрешение на упругой линии 0.72 мэВ.

Дополнительные измерения спектра неупругого рассеяния нейтронов для образцов с $T_{\text{ann}} = 900$ °C и $T_{\text{ann}} = 1300$ °C были проведены на спектрометре неупругого рассеяния прямой геометрии ДИН2-ПИ [20]. Измерения проводились с начальной энергией нейтронов $E_i = 10$ мэВ и энергетическим разрешением $\Delta E_0/E_0 = 10\%$ в диапазоне переданных энергий 0–170 мэВ.

Расчет плотности фононных состояний $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ был проведен исходя из первых принципов с использованием методов теории функционала плотности (Density functional theory – DFT) и теории возмущений в методе функционала электронной плотности (Density functional perturbation theory – DFPT) по стандартным процедурам.

3. Результаты и их обсуждение. 3.1. Нейтронная дифракция. На рисунке 1а представлены результаты измерений нейтронной дифракции при комнатной температуре на время-пролетном спектрометре НЕРА, проведенных для всех трех образцов, синтезированных при различных температурах; на рис. 1б – дифрактограммы порошков после вычитания некоге-

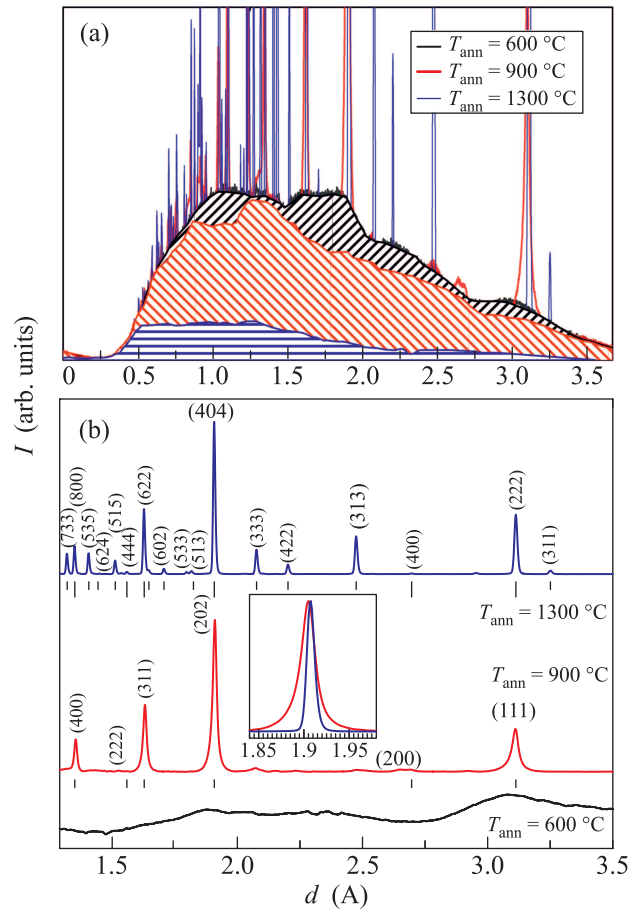


Рис. 1. (Цветной онлайн) Нейтронные дифрактограммы порошков $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, синтезированных при различных температурах. (а) – Исходные дифрактограммы с учетом фона, выделенного штриховкой. Основной источник фона – некогерентное рассеяние (горизонтальная штриховка для $T_{\text{ann}} = 1300$ °C и левая штриховка для $T_{\text{ann}} = 900$ °C). Когерентная составляющая интенсивности в аморфной фазе ($T_{\text{ann}} = 600$ °C) – правая штриховка. (б) – После удаления некогерентного фона. Расчетные положения рефлексов указаны на соответствующих штрих-диаграммах для обеих фаз флюорита и пироклора. Амплитуда сигнала для образца 600 °C умножена на 10. На вставке показан фрагмент дифрактограммы в области значений $d = 1.85\text{--}1.95$ Å

рентного фона. Вклад от алюминиевого контейнера в дифракцию удален. Вследствие удвоения элементарной ячейки индексы отражения фазы пироклора умножены на 2 относительно фазы флюорита.

На дифрактограмме образца с температурой отжига 600 °C отсутствуют кристаллические брэгговские пики и наблюдается значительный некогерентный фон (рис. 1а). Дифрактограмма образца с $T_{\text{ann}} = 900$ °C содержит пики, соответствующие формированию флюоритной кристаллической фазы [9, 12],

с сохранением еще достаточно интенсивного некогерентного фона. Увеличение температуры отжига до $T_{\text{ann}} = 1300^\circ\text{C}$ приводит к фазовому переходу флюорит–пирохлор и значительному уменьшению интенсивности некогерентной составляющей упругого рассеяния нейтронов (рис. 1а, б).

Наиболее вероятным источником столь заметной некогерентной составляющей может являться водород или его производные (молекулы воды и/или гидроксил-ионы), поскольку сечение некогерентного рассеяния атомами примерно на порядок больше, чем у кислорода и любого другого элемента.

Дифракционные пики при переходе из неупорядоченной флюоритной фазы ($T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$) в полностью упорядоченную пирохлорную фазу ($T_{\text{ann}} = 1300^\circ\text{C}$) сужаются примерно на 20 %, (см. вставку на рис. 1б), что коррелирует с ростом области когерентного рассеяния и уменьшением микронапряжений, наблюдаемыми нами при анализе рентгеновских дифрактограмм [9].

3.2. Нейтронная спектроскопия. Спектральные функции $S(Q, E)$ (Q, E – переданные импульс и энергия) на рис. 2, полученные на спектрометре NERA,

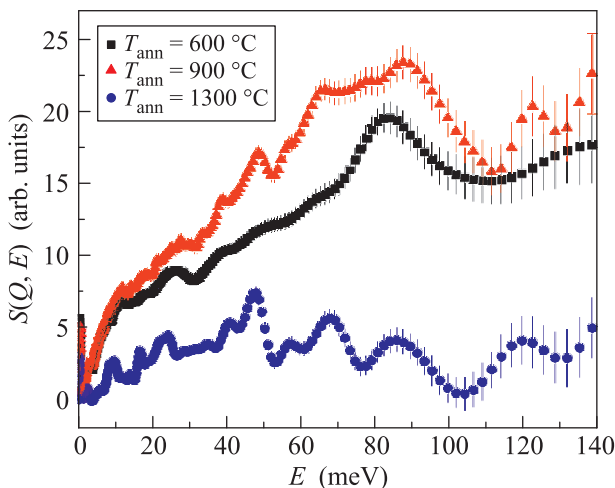


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектральные функции рассеяния нейтронов $S(Q, E)$ для образцов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с разной температурой отжига ($T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ – квадраты, $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$ – треугольники, $T_{\text{ann}} = 1300^\circ\text{C}$ – кружки). Измерения проводились при комнатной температуре на установке NERA

соответствуют НПКС $G(E)$, обусловленной некогерентным рассеянием нейтронов:

$$G(E) = \sum_i \frac{\sigma_i}{m_i} n_i g_i(E). \quad (1)$$

где σ_i – парциальное сечение рассеяния нейтронов i -го элемента, m_i – масса элемента, n_i – концентрация, $g_i(E)$ – парциальная плотность фононных состояний.

$S(Q, E)$ образцов, синтезированных при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ и 900°C , характеризуются большой интенсивностью неупругого рассеяния нейтронов при высоких передачах энергии. Для образца с температурой отжига 1300°C спектральная функция содержит целый ряд пиков, связанных со спектром фононных частот в области относительно низких энергий возбуждений.

В соответствии с результатами работ [21–23] можно предположить, что пики в области энергий 0–40 мэВ связаны с колебаниями тяжелых металлических атомов, пики на энергиях 40–90 мэВ соответствуют колебаниям атомов кислорода, а в области 70–140 мэВ – колебаниям атомов водорода.

В спектре образца с $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$ наблюдается широкий, не имеющий тонкой структуры максимум при $E = 90$ мэВ. Это указывает на наличие водорода в образце и неполную структурную релаксацию в согласии с результатами дифракционных экспериментов (ширина дифракционных пиков на рис. 1б для образца с $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$ заметно больше, чем для пиков с $T_{\text{ann}} = 1300^\circ\text{C}$, ($\Delta d_{900}/\Delta d_{1300} \approx 1.2/1$), которая и приводит к уширению (размытию) фононных пиков. Другим подтверждением наличия водорода в соединении является сопоставление данных спектров с нейтронными спектрами, полученными для гидридов, где водородная плотность фононных состояний доминирует в спектре с максимумом около 100 мэВ [24].

Спектры соединений с температурой отжига в 600°C и 900°C практически не отличаются друг от друга, за исключением более ярко выраженной структурированности спектра на энергиях менее 50 мэВ (область энергий атомных колебаний $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) для последнего образца, уже перешедшего в кристаллическое состояние. Эта особенность говорит о том, что при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ в соединении содержится заметное количество водорода, который, возможно, занимает позиции дефектов в аморфной структуре La–Zr–O. Увеличение температуры отжига до 900°C способствует формированию небольших кристаллитов со структурой флюорита без существенного изменения концентрации водорода, а повышение температуры отжига до 1300°C приводит к переходу в фазу пирохлора и полному выходу водорода.

Для более детального анализа результатов экспериментов было проведено DFT-моделирование плотности фононных состояний $G(E)$ в упорядоченной

пирохлорной фазе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Результаты моделирования, показывают, что основной вклад в плотность фононных состояний связан с колебаниями атомов кислорода. Модельный спектр вместе с результатами нейтронного эксперимента на ДИН2-ПИ показан на рис. 3 (получена более высокая, чем на НЕРА, статисти-

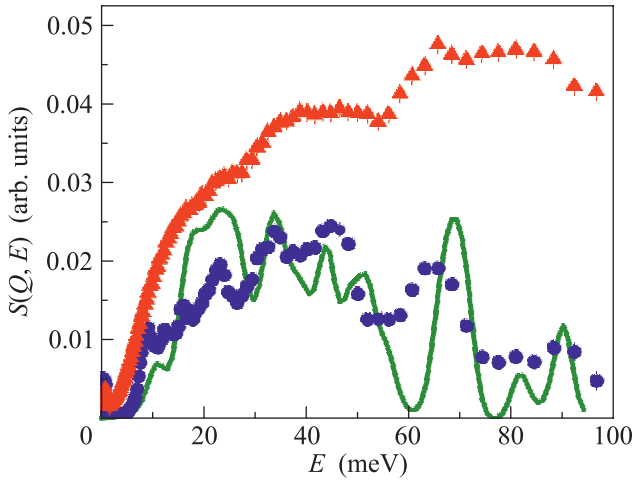


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектральные функции рассеяния нейтронов $S(Q, E)$ для образцов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ полученные на установке ДИН2-ПИ (точки $T_{\text{ann}} = 1300^\circ\text{C}$, треугольники $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$). Сплошной линией показаны результаты DFT-моделирования функции $G(E)$ для пирохлорной фазы (см. текст), без учета зависимости энергетического разрешения от E и передачи импульса Q

стическая точность в области больших передач энергии). Наблюдается неплохое качественное согласие модельного и экспериментального ($T_{\text{ann}} = 1300^\circ\text{C}$, точки на рис. 3) спектров.

Имеющаяся совокупность расчетных и экспериментальных данных позволяет оценить концентрацию водорода в соединениях. Для образца, отожженного до $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$, в котором водород сохраняется в той или иной форме, к плотности состояний $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в формуле (1) следует добавить слагаемое, характеризующее нейтронно-взвешенный парциальный вклад колебаний водорода. НПКС приобретает вид:

$$G(E)_{T=900^\circ\text{C}} = 0.01g_{\text{La}}(E) + 0.013g_{\text{Zr}} + 0.17g_{\text{O}}(E) + 82n_{\text{H}}g_{\text{H}}(E). \quad (2)$$

Благодаря большому значению фактора $\frac{\sigma_{\text{H}}}{m_{\text{H}}} = 82$ у водорода, даже небольшая концентрация его в соединениях, на уровне десятых долей % ат., как отмечалось выше, неизбежно приводит к значительной модификации наблюдаемого $S(Q, E)$ за счет допол-

нительного вклада от водородных локальных колебательных мод (последнее слагаемое в (2)).

На основе данных нейтронной спектроскопии, полученных на спектрометре ДИН-2ПИ, легко оценить процентное содержание водорода в образце с $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$, исходя из его отсутствия в образце с $T_{\text{ann}} = 1300^\circ\text{C}$.

Из (2) следует, что:

$$\int_E G(E)_{T=900^\circ\text{C}} dE = \int_E (G(E)_{T=1300^\circ\text{C}} + 82n_{\text{H}}g_{\text{H}}(E)) dE, \quad (3)$$

где n_{H} – концентрация водорода в % ат. на формульную единицу.

Для экстраполяции в область более высоких энергий (где находится граница фононного спектра) и моделирования экспериментальной $S(Q, E)$ приведенной на рис. 3, используем информацию о спектральных характеристиках водорода из работ [16, 24, 25]. Его вклад в фононный спектр в этом приближении может быть представлен гауссианом с максимумом на $E_{\text{max}} = 85$ мэВ и шириной FWHM = 60 мэВ.

Подстановка полученных значений в формулу (3) приводит к оценке содержания водорода в образце с $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$ на уровне 4 % ат., т.е. формула системы на основе флюорита имеет вид $(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{0.96}\text{H}_{0.04}$.

Дополнительно, с целью изучения возможности присутствия водорода в структуре исследуемых порошков цирконата лантана, мы провели гидрирование в атмосфере водорода образцов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученных при температуре отжига 900°C и 1300°C и далее дегазированных в вакууме (10^{-6} атм) при 300°C , на специальном стенде. Измерение нейтронных дифрактограмм исходных и гидрированных образцов проводилось на дифрактометре ДИСК [26] на реакторе ИР-8 НИЦ КИ при длине волны нейтронов 1.67 \AA .

Проведенные исследования показали, что предварительная дегазация образцов в вакууме заметно уменьшает содержание водорода в флюоритной фазе ($T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$). Последующая выдержка в атмосфере водорода в течение 3 ч при давлении 60 атм приводит к росту содержания водорода примерно на 20 % и, возможно, несколько изменяет кристаллическую структуру этого образца. Отметим, что указанная процедура не вызывает каких-либо изменений в образце с упорядоченной пирохлорной структурой ($T_{\text{ann}} = 1300^\circ\text{C}$).

4. Заключение. Проведенные исследования позволили установить следующее:

– По мере повышения температуры отжига прекурсоров и реализации последовательности структурных фазовых переходов аморфное состояние – флюорит–пирохлор происходит соответствующая модификация спектров фононных состояний. В спектрах аморфной ($T_{\text{анн}} = 600^\circ\text{C}$) и флюоритной ($T_{\text{анн}} = 900^\circ\text{C}$) фаз обнаружено наличие колебательных состояний, характерных для водорода, находящегося в том или ином из ряда возможных химических состояний (воды, гидроксильных групп OH или отдельных ионов), и инкорпорированного в твердотельную матрицу.

– Показано, что отжиг при $T = 1300^\circ\text{C}$ приводит к полному структурному упорядочению в пирохлорную фазу, при этом наблюдается полный выход водорода из структуры соединения, и, возможно, перестройка спектра колебаний кислорода.

– На основе DFT-расчетов плотности фононных состояний, проведен анализ энергетической структуры экспериментальных фононных спектров для различных фаз соединения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, который позволил оценить концентрацию водорода, содержащегося во флюоритной фазе величиной порядка 4 % ат.

– Показано, что гидрирование поликристаллических образцов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с $T_{\text{анн}} = 1300^\circ\text{C}$ и $T_{\text{анн}} = 900^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода при давлении 60 ат. позволяет повысить примерно на 20 % содержание водорода в фазе флюорита, не оказывая какого-либо влияния на фазу пирохлора.

Авторы благодарны О.К. Алексеевой и В.П. Глазкову за содействие при поведении экспериментов и П.П. Паршину за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант # 18-12-00133).

1. E. R. Andrievskaya, J. Eur. Ceram. Soc. **28**, 2363 (2008).
2. A. V. Radha, S. V. Ushakov, and A. J. Navrotsky, Mater. Res. **24**, 3350 (2009).
3. H. Yamamura, H. Nishino, and K. Kakinuma, Solid State Ionics **158**, 359 (2003).
4. J. Gardner, M. Gingras, and J. Greedan, Rev. Mod. Phys. **82**, 53 (2010).
5. M. Subramanian, G. Aravamudan, and G. Subba Rao, Prog. Solid State Chem. **15**, 55 (1983).
6. P. Blanchard, R. Clements, B. Kennedy, C. Ling, E. Reynolds, M. Avdeev, A. Stampfl, Z. Zhang, and L.-Y. Jang, Inorg. Chem. **51**, 13237 (2012).
7. G. Qu, W. Liu, L. Yao, H. Wu, W. Pan, and J. Mater. Chem. **2**, 1855 (2014).
8. В. В. Попов, А. А. Писарев, *Материалы и процессы получения теплозащитных покрытий*, монография, НИЯУ МИФИ, М. (2016).
9. V. V. Popov, A. P. Menushenkov, B. R. Gaynanov, Ya. V. Zubavichus, R. D. Svetogorov, A. A. Yastrebsev, A. A. Pisarev, L. A. Arzhatkina, and K. V. Ponkratov, J. Phys.: Conf. Ser. **941**, 012079 (2017).
10. B. Paul, K. Singh, T. Jaron, A. Roy, and A. Chowdhury, J. Alloys Compd. **686**, 130 (2016).
11. K. E. Sickafus, R. W. Grimes, J. A. Valdez, A. Cleave, M. Tang, M. Ishimaru, S. M. Corish, C. R. Stanek, and B. P. Uberuaga, Nature Mater. **6**, 217 (2007).
12. A. P. Menushenkov, V. V. Popov, B. R. Gaynanov, and Ya. V. Zubavichus, J. Phys.: Conf. Ser. **747**, 012038 (2016).
13. Г. С. Бурханов, Н. Б. Кольчугина, А. А. Лукин, Ю. С. Кошкидбо, Я. Цвик, К. Скотникова, В. В. Ситников, *Физика и химия обработки материалов* **5**, 44 (2017).
14. K. Toyoura, A. Nakamura, and K. Matsunaga, J. Phys. Chem. C **119**, 8480 (2015).
15. M. E. Björketun, C. S. Knee, B. J. Nyman, and G. Wahnström, Solid State Ionics **178**, 1642 (2008).
16. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, А. В. Иродова, В. В. Сумин, ФТТ **40(4)**, 735 (1998).
17. V. V. Popov, Ya. V. Zubavichus, A. P. Menushenkov, A. A. Yaroslavtsev, E. S. Kulik, V. F. Petrulin, S. A. Korovin, and N. N. Trofimova, Russ. J. Inorg. Chem. **59**, 279 (2014).
18. V. V. Popov, A. P. Menushenkov, A. A. Yaroslavtsev, Ya. V. Zubavichus, B. R. Gaynanov, A. A. Yastrebsev, D. S. Leshchev, and R. V. Chernikov, J. Alloys Compd. **689**, 669 (2016).
19. I. Natkaniec, D. Chudoba, V. Y. Kazimirov, J. Krawczyk, I. L. Sashin, and S. Zalewski, J. Phys.: Conf. Ser. **554**, 012002 (2014).
20. И. В. Калинин, В. М. Морозов, А. Г. Новиков, А. В. Пучков, В. В. Савостин, В. В. Сударев, А. П. Булкин, С. И. Калинин, В. М. Пусенков, В. А. Ульянов, ЖТФ **84(2)**, 155 (2014).
21. M. G. Zemlyanov, I. V. Krylov, and P. P. Parshin, ZhETF **104**, 2538 (1993).
22. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, ФТТ **40(4)**, 57 (1998).
23. M. A. Marques, M. I. de Barros Marques, M. I. Cabaco, A. M. Gaspar, M. P. M. Marques, A. M. Amado, and A. A. da Costa, J. Molec. Liquids **134**, 142 (2007).
24. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, М. Е. Кост, А. Ю. Румянцев, Н. А. Черноплеков, Изв. АН СССР. Сер. неорганич. **14(9)**, 1653 (1978).
25. V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, V. Venuti, and A. J. Dianoux, Appl. Phys. A **74**, 555 (2002).
26. V. P. Glazkov, I. V. Naumov, and S. Sh. Shilshstein, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **264**, 369 (1988).