

УДК 546.66:546.832:548.736:538.91

**ЛОКАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)****А.П. Менушенков¹, В.В. Попов¹, Я.В. Зубавичус², А.А. Ярославцев¹**¹Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия²НИИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

Статья поступила 16 апреля 2015 г.

С использованием комплекса современных локально-чувствительных методов структурного анализа, основанных на взаимодействии синхротронного излучения с конденсированными средами (XAFS спектроскопия, PDF-анализ, аномальная рентгеновская дифракция), исследована кристаллическая, локальная и электронная структуры сложных оксидов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), образующихся в результате отжига аморфных смешанных гидроксидов $\text{LnHf}(\text{OH})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (прекурсоров). Показано, что термообработка прекурсоров в интервале температур 600—700 °C/3 ч приводит к началу образования нанокристаллитов со структурой флюорита, характеризующейся существенной неэквивалентностью локального окружения катионов Ln^{3+} и Hf^{4+} . Установлено, что в нанокристаллах гафнатов гадолиния $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и тербия $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ имеет место катионное упорядочение пирохлорного типа. Установлено, что фазовый переход флюорит → пирохлор протекает путем образования нанодоменов пирохлора в матрице хорошо закристаллизованного флюорита. В случае $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ формирование локальной структуры пирохлора завершается при отжиге ~1000—1200 °C/3 ч, а при ≥ 1300 °C/3 ч пирохлорная фаза регистрируется дифракционными методами. В $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ процесс образования пирохлорной фазы носит более сложный характер. Нанокристаллы гафната диспрозия $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ сохраняют структуру дефектного флюорита во всем диапазоне температур термообработки (до 1600 °C).

DOI: 10.15372/JSC20160721

Ключевые слова: флюорит, пирохлор, EXAFS спектроскопия, PDF-анализ, аномальная дифракция.**ВВЕДЕНИЕ**

Соединения и твердые растворы, образующиеся в двухкомпонентных системах Ln_2O_3 — MO_2 (Ln — катионы РЗЭ; M — катионы подгруппы IVB), представляют собой большой класс неорганических веществ [1] интенсивно исследуемых в последнее время в связи с перспективностью их использования в качестве теплозащитных покрытий [2], твердых электролитов [3], нейтронопоглощающих материалов [4], матриц для иммобилизации радиоактивных отходов [5] и т.д. При этом область применения материалов во многом определяется типом и устойчивостью образующейся кристаллической структуры, наличием фазовых переходов и т.п. [6]. Данная группа веществ представляет существенный интерес и с фундаментальной точки зрения (фазовый переход порядок (пирохлор) → беспорядок (флюорит) [1, 6]; образование фрустрированных спиновых структур [7] и т.д.).

Фазовые диаграммы бинарных систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—MO}_2$ имеют довольно сложный вид [8]. При этом в зависимости от химического состава (вида катионов, их содержания) и условий синтеза (температуры, давления) возможно образование бинарных соединений $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ с суперструктурным упорядочением позиций катионов Ln^{3+} , M^{4+} и кислородных вакансий, имеющих кристаллическую структуру типа пирохлора (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) [1, 6, 8], твердых растворов со структурой разупорядоченного флюорита $(\text{LnM})_2\text{O}_{8-x}$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) [1, 6, 8], а также δ -фаз $\text{Ln}_4\text{M}_3\text{O}_7$ (пространственная группа $R\bar{3}$) [6]. Одним из важнейших факторов, определяющих тип образующейся кристаллической структуры, является отношение радиусов трех- и четырехзарядных катионов, входящих в состав синтезируемых соединений. При отношении $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{M}^{4+}} = 1,46\text{—}1,78$ наблюдается образование соединений $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ с упорядоченной пирохлорной структурой, а при более низких значениях $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{M}^{4+}}$ — веществ с флюоритной структурой [9—11] или δ -фаз [6]. Наиболее интересными являются сложные оксиды пограничной области с $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{M}^{4+}} \sim 1,46$, которые в зависимости от условий синтеза могут иметь как флюоритную, так и пирохлорную структуру [6, 9—11].

Следует отметить, что, наряду с химическим составом и геометрическим фактором, существенным параметром, определяющим структуру получаемого материала, является размер кристаллитов, который можно изменять, варьируя условия синтеза [12]. При этом в случае небольшого размера нанокристаллитов $\sim 1\text{—}5$ нм локальная атомная структура, определяемая локально-чувствительными методами, может сильно отличаться от усредненной кристаллической структуры нанофаз, установленной с помощью рентгеновской дифракции [13]. В то же время именно локальная структура часто определяет такие важные свойства наноструктур, как термостабильность, электронные, оптические, каталитические свойства и др. [13]. К сожалению, в научной литературе, как правило, приводятся данные по исследованию структуры и свойств хорошо закристаллизованных соединений $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$, полученных методом твердофазного синтеза [9, 10], и имеется относительно мало сведений о процессах формирования и эволюции нанокристаллических структур, образующихся в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—MO}_2$ из рентгеноаморфных прекурсоров [11].

Настоящая работа подводит итог наших исследований, направленных на изучение влияния вида РЗЭ на особенности процесса образования локальной кристаллической структуры сложных оксидов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), имеющих отношение радиусов катионов $\text{Ln}^{3+}/\text{Hf}^{4+}$, близкое к 1,46, с использованием комплекса современных локально-чувствительных методов структурного анализа, основанных на взаимодействии синхротронного излучения с конденсированными средами, включая XAFS-спектроскопию, PDF-анализ и аномальную рентгеновскую дифракцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения порошков $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) использовали метод обратного осаждения, позволяющий достичь максимально гомогенного смешения катионов на стадии синтеза прекурсоров — смешанных гидроксидов $\text{LnHf}(\text{OH})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [14]. В качестве исходных реагентов были взяты нитраты РЗЭ $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %), а также $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (98+ %) и водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ЧДА). Высушенные порошки прекурсоров подвергали изотермическому отжигу в диапазоне температур 400—1600 °С на воздухе в течение 3 ч. Подробно методика синтеза образцов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ описана в [15, 16].

Серии порошков $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, соответствующие различным температурам обработки, были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского источника синхротронного излучения. Измерения проводили в геометрии пропускания при длине волны $\lambda = 0,68886 \text{ \AA}$ и расстоянии образец—детектор 150 мм с использованием двухкоординатного детектора Imaging Plate Fuji Film BAS-5000. Интегрирование двумерных картин в стандартный вид $I(2\theta)$ проводили в программе Fit2D [17]. Профильный анализ дифрактограмм по методу Ритвельда проводили с помощью программы

Jana2006 [18]. Для исследуемых образцов уточняли параметры профиля дифракционных рефлексов, из которых были определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микронапряжений. Для повышения контраста между катионами Ln^{3+} и Hf^{4+} дополнительно были измерены дифрактограммы в режиме аномальной (резонансной) рентгеновской дифракции вблизи L_3 -края поглощения гафния (9561 эВ).

Спектры рентгеновского поглощения (XAFS) измеряли в геометрии на пропускание при комнатной температуре. Для образцов серии $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ выше краев поглощения $L_3\text{-Gd}$ (7243 эВ) и $L_3\text{-Hf}$ (9561 эВ) — на станции *muSpot* накопительного кольца BESSY-II (HZB, Берлин, Германия). Для образцов $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ выше краев поглощения $L_3\text{-Tb}$ (7514 эВ) и $L_3\text{-Hf}$ — на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского источника синхротронного излучения. Для образцов $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ — на станции С накопительного кольца DORIS-III (DESY, Гамбург, Германия) выше краев поглощения $L_3\text{-Dy}$ (7790 эВ) и $L_3\text{-Hf}$. Обработку и моделирование EXAFS спектров проводили с использованием программных комплексов VIPER [19] и IFFEFIT [20]. Амплитуды и фазы обратного рассеяния рассчитывали с помощью программы FEFF-8.20 [21] на основе известных параметров кристаллической структуры флюорита и данных дифракции.

Рентгеновские дифрактограммы для исследования парной функции распределения атомов (PDF) для образцов были получены в геометрии на пропускание при комнатной температуре. Для образцов серии $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ — на станции P02 накопительного кольца PETRA-III (DESY, Гамбург, Германия) при энергии фотонов 59,82 кэВ ($\lambda = 0,20727 \text{ \AA}$). Для порошков серии $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ — на станции BW5 накопительного кольца DORIS III (DESY, Гамбург, Германия) при комнатной температуре в режиме на пропускание при энергии фотонов 100 кэВ ($\lambda = 0,12392 \text{ \AA}$). Во всех случаях полученные двухмерные дифрактограммы были проинтегрированы с помощью программного пакета Fit2D [17]. Дальнейший расчет полного структурного фактора и парной функции распределения (PDF) производили с помощью программы PDFgetX2 [22]. Для моделирования экспериментальных данных использовали программу PDFGUI [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографический анализ высушенных порошков прекурсоров показал, что во всех случаях, независимо от вида катионов, синтезируемые образцы являлись рентгеноаморфными. При этом атомно-кристаллическое строение частиц нельзя считать полностью неупорядоченным, поскольку на рентгенограммах всех образцов наблюдался первый отчетливый широкий максимум в области $2\Theta \sim 13\text{--}14^\circ$, свидетельствующий о наличии в них ближнего порядка. Это подтверждалось также данными EXAFS спектроскопии, согласно которым на всех EXAFS спектрах прекурсоров фиксировали наличие двух координационных сфер: первой, соответствующей кислородному окружению катионов (металл—кислород), и второй — катионному окружению (металл—металл). Точное определение размера кристаллитов в прекурсорах было затруднено из-за большой ширины пика. Оценочное значение ОКР составило ~ 1 нм.

Порошки, отожженные при температурах $< 500\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, также сохраняли аморфную структуру. При этом, наряду с интенсивным пиком в области $2\Theta \sim 13,5^\circ$ (межплоскостное расстояние 0,296 нм), на фоне аморфного гало наблюдали появление двух дополнительных пиков в области $2\Theta \sim 21,5^\circ$ (межплоскостное расстояние 0,186 нм) и $2\Theta \sim 25\text{--}25,5^\circ$ (межплоскостное расстояние 0,156—0,157 нм), что указывало на начало процесса упорядочения структуры термообрабатываемых веществ с образованием кристаллической решетки. Для анализа полученных результатов был использован метод компьютерного моделирования дифрактограмм на нанокластерах с использованием уравнения Дебая по методике, предложенной в работе [24]. Моделирование рентгенограмм порошков, полученных изотермическим отжигом смешанных гидроксидов Dy—Hf при низких температурах ($400\text{--}600^\circ\text{C}/3$ ч), показало, что в анализируемых образцах, возможно, наблюдается наличие областей ближнего порядка в виде нанокластеров $(\text{Dy,Hf})_{87}\text{O}_{184}$ диаметром около 2 нм, имеющих флюоритоподобную структуру (параметр элементарной ячейки $a \sim 5,25 \text{ \AA}$) [25]. Увеличение температуры отжига $\geq 600\text{--}$

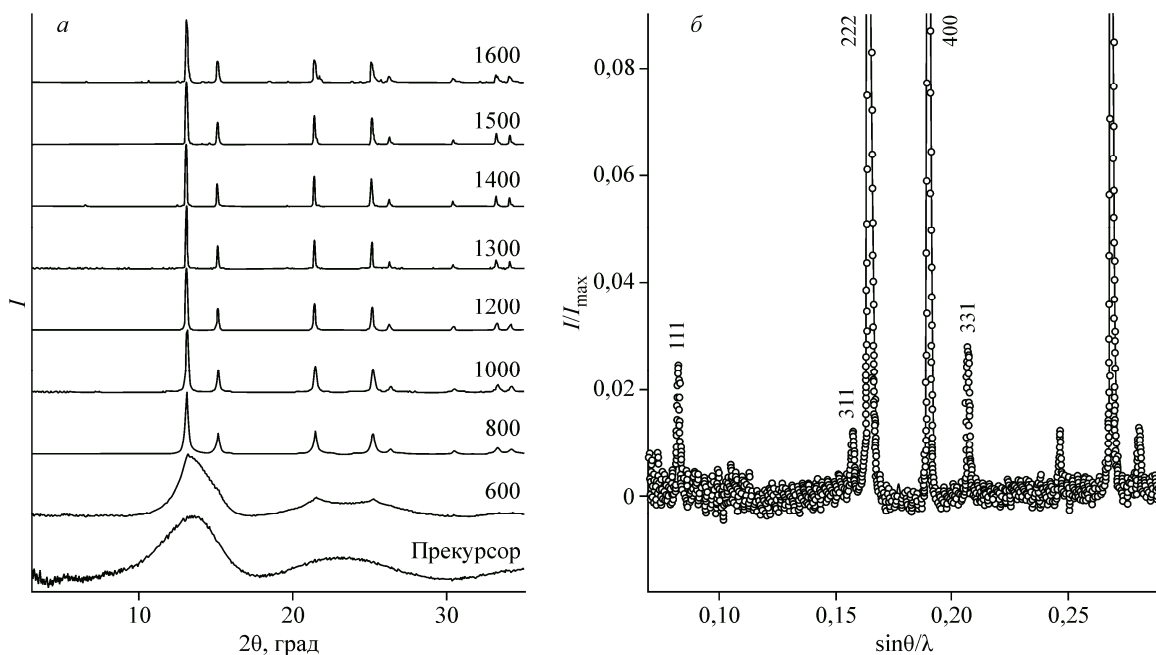


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов $Gd_2Hf_2O_7$, полученных изотермическим отжигом прекурсора при различных температурах.

Значения температур указаны на соответствующих кривых (а); сопоставление экспериментальных дифрактограмм, измеренных в условиях резонансной (кружки) (9561 эВ) и нерезонансной рентгеновской дифракции (черная линия) (17998 эВ) для порошка $Gd_2Hf_2O_7$ 1400 °С/3 ч

700 °С/3 ч приводило к образованию нанокристаллических порошков, в дифрактограммах которых наблюдалось около 12 отчетливых уширенных рефлексов (рис. 1, а), соответствующих ГЦК решетке со структурой флюорита ($Fm\bar{3}m$) с $a \sim 5,23\text{—}5,25$ Å. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1200 °С приводило к сужению пиков, обусловленному увеличением размеров ОКР, уменьшением величин микронапряжений, а также к некоторому изменению значения параметра элементарной ячейки, происходящему в результате удаления ОН-групп и процессов перестройки и упорядочения образующейся кристаллической структуры (см. таблицу) [16, 26].

Картина процесса кристаллизации начинала качественно изменяться при температурах отжига ≥ 1300 °С/3 ч. Было установлено, что на рентгенограмме $Gd_2Hf_2O_7$ ($r_{Gd^{3+}/r_{Hf^{4+}}} = 1,483$) (1300 °С/3 ч) наблюдается появление сверхструктурных пиков (111), (311) и (511), позволяющих судить о начале катионного упорядочения пироклорного типа ($Fd\bar{3}m$). Для более точного определения структуры образующихся оксидных соединений использовали метод аномальной (резонансной) дифракции синхротронного излучения. Было показано, что настройка монохроматора на энергию вблизи L_3 -края поглощения Hf (9561 эВ) приводит к существенному увеличению интенсивности пироклорных пиков. При этом сильнее всего эффект аномального рассеяния проявляется для рефлекса (331), интенсивность которого в резонансных условиях составляла $\sim 3\text{—}4$ % от интенсивности главного пика (222), в то время как в нерезонансном режиме она не превышала статистического шума (см. рис. 1, б) [15, 16]. В случае $Tb_2Hf_2O_7$ ($r_{Tb^{3+}/r_{Hf^{4+}}} = 1,465$) сверхструктурные пики пироклора появляются только в результате отжига при 1400 °С/3 ч. При этом их интенсивность значительно ниже, а ширина существенно больше, чем у общих флюорит-пироклорных максимумов. В случае $Dy_2Hf_2O_7$ ($r_{Dy^{3+}/r_{Hf^{4+}}} = 1,446$) во всем исследованном диапазоне температур отжига (до 1600 °С) сохраняется структура дефектного флюорита без дальнего сверхструктурного упорядочения катионных позиций, характерного для структуры пироклора [26]. Сопоставление наблюдаемых (экспериментальных) интенсивностей сверхструктурных рефлексов (в режиме как обычной, так и аномальной дифракции) с теоретическими расчетными величинами позволило сделать вывод, что в случае $Gd_2Hf_2O_7$ и $Tb_2Hf_2O_7$

Влияние температуры отжига на фазовый состав и параметры атомно-кристаллической структуры образующихся порошков $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)

Вещество	Фаза, параметр	Температура, °C						
		600	700	800	1000	1200	1300	1400
$\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	Фаза	Аморф.	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$n - Fd\bar{3}m$ в $Fm\bar{3}m^*$	$n - Fd\bar{3}m$ в $Fm\bar{3}m^*$
	ОКР, нм	~1	8	16	27	62	140	259
	ε , %	—	1,795	0,280	0,173	0,201	0,150	0,045
	a , Å	~5,26	5,2411	5,2383	5,2404	5,2502	10,5215	10,5128
$\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	Фаза	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$n - Fd\bar{3}m$ в $Fm\bar{3}m^*$
	ОКР, нм	16	17	19	33	67	86	179
	ε , %	4,919	1,041	0,774	0,254	0,093	0,009	0,007
	a , Å	5,2242	5,2135	5,2138	5,2144	5,2181	5,2218	10,4488
$\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	Фаза	$Fm\bar{3}m$	—	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	—	$Fm\bar{3}m$
	ОКР, нм	5	—	8	27	79	—	118
	ε , %	—	—	1,803	0,614	0,423	—	0,212
	a , Å	~5,20	—	5,2095	5,2121	5,2162	—	5,2179

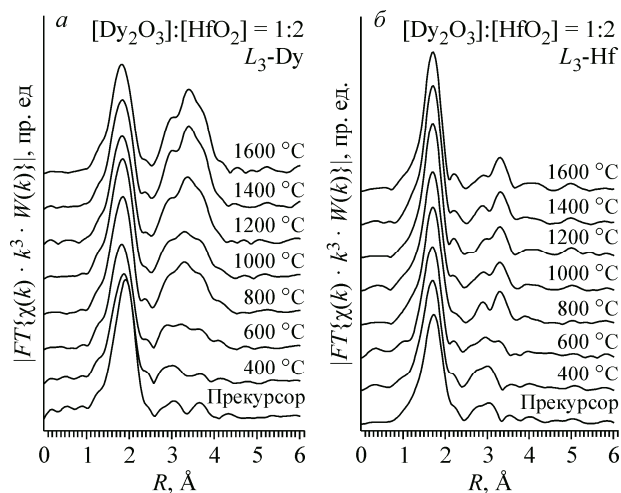
* $n - Fd\bar{3}m$ в $Fm\bar{3}m$ — нанодомены пирохлора в матрице хорошо закристаллизованного флюорита.

первоначально происходит образование пирохлорных нанодоменов в крупнокристаллической флюоритной матрице [16]. Аналогичное явление было обнаружено нами ранее при образовании пирохлорной фазы в $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($r_{\text{Gd}^{3+}}/r_{\text{Zr}^{4+}} = 1,463$) [27].

Следует отметить, что установленное критическое значение $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{M}^{4+}} \sim 1,46$, соответствующее нижней границе твердофазного перехода флюорит \leftrightarrow пирохлор, хорошо совпадает с экспериментальными результатами [9, 10], однако отличается от выводов, сделанных в теоретических работах, постулирующих возможность пирохлорного упорядочения в $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [28, 29].

Использование EXAFS спектроскопии позволило проследить за изменениями локальной структуры образующихся соединений $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. На рис. 2 показаны модули фурье-преобразования EXAFS функций, полученных выше L_3 —Dy и L_3 —Hf краев поглощения образцов $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, отожженных при различных температурах. Первый крупный максимум отвечает кислородному окружению диспрозия (см. рис. 2, а) и гафния (см. рис. 2, б). Его величина уменьшается при переходе от аморфной к кристаллической фазе по мере увеличения температуры отжига и роста размера ОКР. Как видно из рис. 2, этот максимум незначительно смещается в сторону меньших расстояний, что отвечает уменьшению длин связей Dy—O и Hf—O при отжиге. Второй крупный максимум отвечает металлическому окружению диспрозия и гафния. При увеличении температуры отжига резко возрастает его величина и изменяется форма, что соответствует упорядочению кристаллической структуры, обуслов-

Рис. 2. Эволюция модулей фурье-образов EXAFS функций, измеренных выше L_3 -Dy (а) и L_3 -Hf (б) краев поглощения порошков $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, полученных изотермическим отжигом прекурсора при различных температурах (значения температур указаны на соответствующих кривых)



ленному формированию дальних координационных сфер. Видно, что металлический вклад в спектре $L_3\text{-Hf}$ (см. рис. 2, б) по интенсивности гораздо слабее, чем в спектре $L_3\text{-Dy}$ (см. рис. 2, а). Аналогичную картину наблюдали для серии порошков $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. При этом в случае $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ максимум металлического окружения очень ярко выражен, и при высоких температурах отжига 1400—1600 °С даже более интенсивен, чем кислородный максимум.

Для моделирования EXAFS спектров использовали амплитуды и фазы обратного рассеяния фотоэлектрона на локальном окружении атомов РЗЭ и гафния, рассчитанные для модели кристаллической структуры как пирохлора, так и флюорита. Моделирование проводили с учетом координационных сфер, содержащих атомы кислорода, и сфер, содержащих атомы металлов Ln и Hf. При этом моделирование спектров выше краев поглощения $L_3\text{-Ln}$ и $L_3\text{-Hf}$ проводилось одновременно со связанными значениями длин связи Ln—Hf.

Результаты моделирования EXAFS спектров показали, что все исследованные образцы, включая рентгеноаморфные прекурсоры, характеризуются ярко выраженной неэквивалентностью параметров локального окружения катионов редкоземельных металлов Ln^{3+} и Hf^{4+} . Оказалось, что ионы кислорода расположены значительно ближе к ионам гафния с длиной связи $R(\text{Hf}^{4+}\text{—O}^2) \sim 2,10\text{—}2,15 \text{ \AA}$, чем к редкоземельным катионам $R(\text{Ln}^{3+}\text{—O}^2) \sim 2,25\text{—}2,45 \text{ \AA}$.

Было установлено, что в случае порошков $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (т.е. соединений, в которых наблюдается образование пирохлорной фазы) при всех температурах отжига (включая, аморфные прекурсоры) имеет место расщепление первой координационной сферы Ln—O на две из шести и двух атомов кислорода соответственно. При этом шесть связей Ln—O(1) имеют большую длину, чем две оставшиеся более короткие связи Ln—O(2) (рис. 3). Как видно из рис. 3, величина расщепления первой координационной сферы Ln—O ($\sim 0,13\text{—}0,15 \text{ \AA}$) стабильно сохраняется во всем исследованном диапазоне температур отжига вплоть до 1600 °С. Следует отметить, что аналогичные данные были получены нами при исследовании цирконата гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с пирохлорной структурой [27]. Однако в случае $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ кислородное окружение гадолиния в EXAFS спектрах образцов, синтезированных при температурах <800—1000 °С, лучше описывалось одной сферой Gd—O (флюоритная модель), в то время как в EXAFS спектрах образцов, отожженных при температурах $\geq 1000 \text{ °C}$ — двумя сферами Gd—O(1) и Gd—O(2) (пирохлорная модель) [27].

Как видно из рис. 3, а, в $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ величины радиусов кислородных сфер (R) вокруг как гадолиния (Gd—O(1) и Gd—O(2)), так и гафния (Hf—O) уменьшаются при переходе от аморфной к кристаллической фазе и далее по мере увеличения температуры отжига до $\sim 1000\text{—}1200 \text{ °C}$, т.е. роста размера ОКР до $\sim 30\text{—}60 \text{ нм}$ (см. таблицу). Дальнейший рост температуры (и величины ОКР) практически не приводит к изменению их значений. Величина параметра разупорядочения (фактор Дебая—Валлера (σ^2)), характеризующего в EXAFS спектроскопии

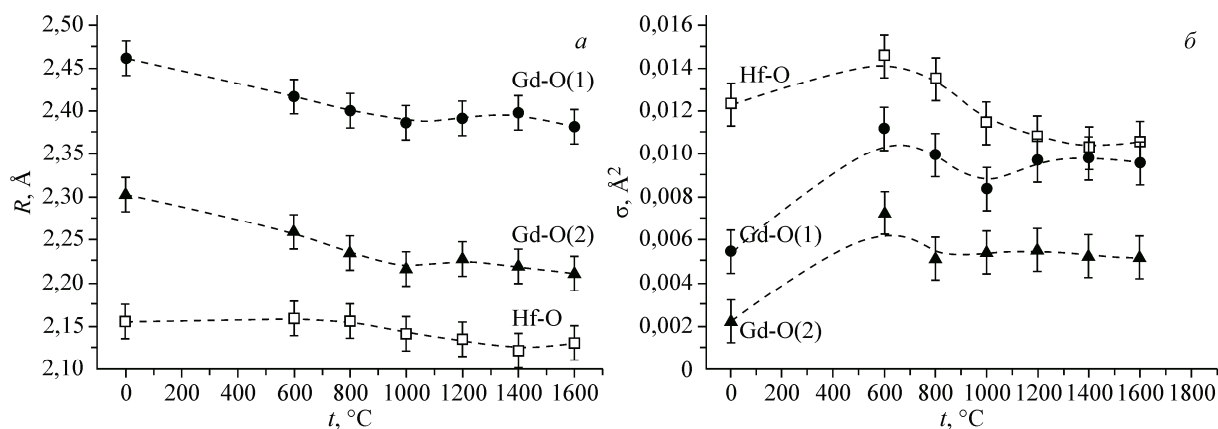


Рис. 3. Зависимость длин связей (а) и параметра разупорядочения σ^2 (б) для первых кислородных координационных сфер Gd—O и Hf—O от температуры отжига порошков $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

среднеквадратичное отклонение от среднего межатомного расстояния, при увеличении температуры отжига в целом уменьшается для всех связей Gd—O и Hf—O, что свидетельствует о росте упорядочения образующейся кристаллической структуры. Величины σ^2 достигают примерно постоянных (минимальных) значений также при температурах отжига ~ 1000 — 1200 °C.

Таким образом, полученные результаты (см. рис. 3) позволяют сделать вывод, что пирохлорная структура на локальном уровне практически полностью сформирована уже при температурах обработки ~ 1000 — 1200 °C/3 ч, хотя она еще не регистрируется по дифракционным данным. Все это подтверждает ранее высказанную нами точку зрения о возможном формировании нанодоменов пирохлора в матрице хорошо закристаллизованного флюорита [27].

Следует отметить, что в отличие от $Gd_2Hf_2O_7$ (см. рис. 3) в случае $Tb_2Hf_2O_7$ наблюдается немонокотное убывание радиусов кислородных координационных сфер с ростом температуры отжига (рис. 4, а). Как показало качественное исследование XANES области на спектре образца $Tb_2Hf_2O_7$ (1000 °C/3 ч) в районе 7525 эВ наблюдается небольшое плечо справа от максимума, которое уменьшается с ростом температуры отжига. Сравнение со спектром Tb_4O_7 позволило сделать вывод о том, что наблюдаемое плечо, по-видимому, обусловлено вкладом от катиона Tb^{4+} . Таким образом, можно предположить, что в порошках $Tb_2Hf_2O_7$ в результате частичного окисления образцов в ходе изотермического отжига наблюдается появление катиона Tb^{4+} . Полученные зависимости были промоделированы с помощью программного комплекса XANDA [30]. Уточнение экспериментальных кривых проводили для области 7480—7530 эВ с помощью разложения спектра на две составляющие, соответствующие вкладам Tb^{3+} и Tb^{4+} . В результате моделирования было установлено, что наибольшее содержание Tb^{4+} наблюдалось в образце, отожженном при 1000 °C/3 ч, и составляло ~ 7 — 8 %, в то время как для порошков, полученных при 1500 — 1600 °C/3 ч, доля Tb^{4+} практически равнялась нулю. Таким образом, обнаруженный немонокотный характер изменения радиусов первых координационных сфер для $Tb_2Hf_2O_7$ (см. рис. 4, а), по-видимому, обусловлен наличием в образцах катионов Tb^{4+} . В этом случае катионы Tb^{4+} , по-видимому, могут занимать позиции в кристаллической решетке не только в соответствии с химической природой, но и в соответствии с зарядом, частично занимая при этом позиции Hf⁴⁺, что и приводит к наблюдаемому немонокотному изменению радиусов первых координационных сфер (см. рис. 4, а).

В случае серии порошков $Dy_2Hf_2O_7$ моделирование EXAFS функций показало, что кислородное окружение диспрозия всех образцов (включая аморфный прекурсор) хорошо описывается одной сферой Dy—O (флюоритная модель). При этом длины связей Dy—O и Hf—O монотонно уменьшаются с ростом температуры отжига, достигая примерно постоянного значения при ~ 1000 °C (см. рис. 4, б). Проведенные расчеты показали, что в $Dy_2Hf_2O_7$ координационные числа (КЧ) для первых кислородных координационных сфер окружения атомов Dy и Hf близки

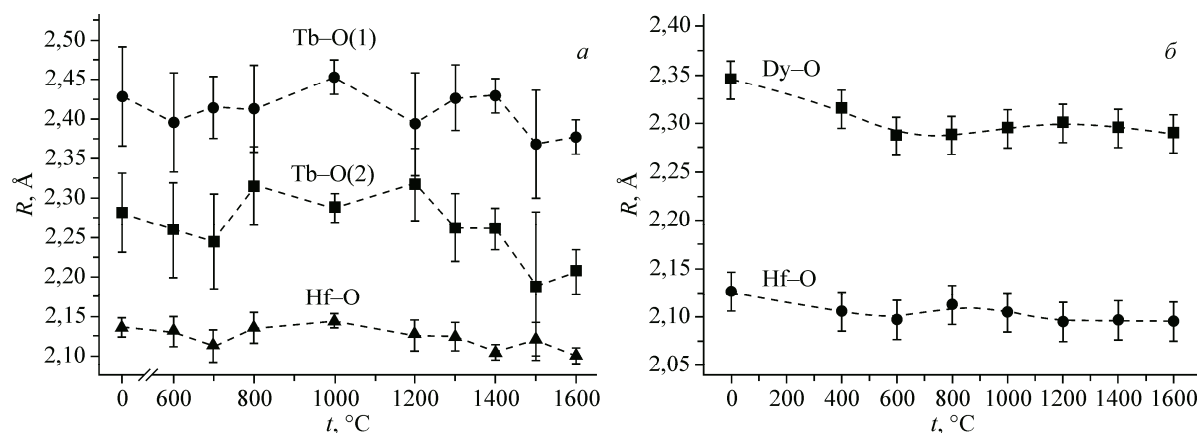


Рис. 4. Зависимость длины связей для первых кислородных координационных сфер от температуры отжига для порошков $Tb_2Hf_2O_7$ (а) и $Dy_2Hf_2O_7$ (б)

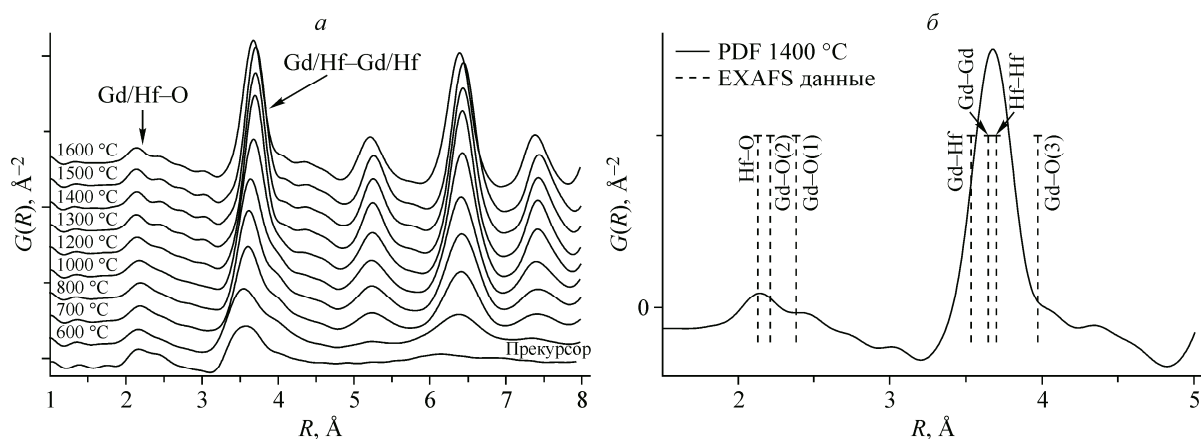


Рис. 5. Эволюция парных функций распределения $G(R)$ (в области малых значений R) с ростом температуры отжига для образцов $Gd_2Hf_2O_7$ (а). Сравнение межатомных расстояний, полученных из моделирования EXAFS функций с положениями пиков парной функции распределения $G(R)$ для порошка $Gd_2Hf_2O_7$ 1400 °С/3 ч (б). Расстояние Gd—O(3) соответствует второй кислородной координационной сфере Gd—O, содержащей 12 атомов кислорода

к 7 (независимо от температуры отжига). Таким образом, даже для высокотемпературных хорошо закристаллизованных образцов $Dy_2Hf_2O_7$ полученные величины КЧ отличаются от теоретической величины как для идеального флюорита (КЧ для Ln^{3+} и Hf^{4+} 8), так и для пироклора (КЧ для Ln^{3+} 8, а для Hf^{4+} 6), занимая некоторое промежуточное значение. Полученные результаты свидетельствуют о существенном разупорядочении исходной флюоритной структуры твердых растворов $Dy_2Hf_2O_7$ (т.е. об образовании дефектной флюоритной структуры), поскольку катионы Dy^{3+} и Hf^{4+} , характеризующиеся разными ионными радиусами, по-разному искажают свое координационное окружение, формально оставаясь в одной и той же кристаллографической позиции флюоритной структуры [26].

Предположения о характере эволюции локальной структуры сложных оксидов $Ln_2Hf_2O_7$, сделанные на основе данных EXAFS спектроскопии, были подтверждены еще одним локально-чувствительным методом — анализом парных функций распределения (PDF-анализом). Анализ функций парного распределения $G(R)$ показал, что повышение температуры отжига аморфного прекурсора увеличивает степень структурного упорядочения получаемых порошков, что проявляется в расширении интервала расстояний, на котором еще различимы максимумы функции парных корреляций $G(R)$, и в последовательном формировании четких узких максимумов функций $G(R)$, соответствующих отдельным координационным сферам в локальном окружении атомов (рис. 5, а). Следует отметить, что для всех исследованных веществ $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Gd, Tb, Dy$) характер функций $G(R)$ имеет ряд общих черт. А именно, в области 2,1—2,3 Å наблюдается первый сильно асимметричный пик, соответствующий кислородному окружению металлов (первой кислородной координационной сфере), далее в области 3,5—3,6 Å проявляется второй более симметричный пик, соответствующий металлическому окружению (связь металл—металл), интенсивность которого существенно возрастает с ростом температуры отжига.

Как видно из рис. 5, а, в случае $Gd_2Hf_2O_7$ пик $G(R)$ при 2,25 Å, соответствующий связи металл—кислород, сильно расщеплен. Причем положение максимума пика с ростом температуры отжига смещается в область меньших значений R , а наблюдаемая величина расщепления пика увеличивается. Это хорошо согласуется с дифракционными данными и результатами моделирования EXAFS спектров, согласно которым в порошках $Gd_2Hf_2O_7$ с ростом температуры отжига происходит формирование пироклорной структуры, характеризующейся расщеплением координационной сферы Gd—O на две составляющие, и, кроме того, с повышением температуры наблюдается уменьшение радиусов кислородных сфер Gd—O и Hf—O (см. рис. 3, а). В случае $Dy_2Hf_2O_7$ интенсивность первого пика, соответствующего связям Dy—O и Hf—O, практически не меняется с увеличением температуры отжига. Это говорит о том, что длины связей в атом-

ных парах Hf—O и Dy—O сильно не изменяются в результате отжига при различных температурах. Зависимости $G(R)$, полученные для $Tb_2Hf_2O_7$, имели промежуточный характер между $Gd_2Hf_2O_7$ и $Dy_2Hf_2O_7$.

Таким образом, проведенный анализ показал, что положение максимумов кривой радиального распределения электронной плотности $G(R)$, соответствующих первой и второй координационным сферам атомов Hf и Ln, хорошо согласуются с радиусами координационных сфер, полученными в результате моделирования EXAFS спектров (см. рис. 5, б).

Результаты моделирования функции парного распределения атомов для хорошо закристаллизованных порошков $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Gd, Tb, Dy$), отожженных при 1000—1400 °C/3 ч, показали, что независимо от типа катиона РЗЭ флюоритная модель хорошо описывает дальний порядок, но в ближней области до 8 Å наблюдается значительное различие модельной и экспериментальной функций $G(R)$, т.е. модель дефектного флюорита не подходит для описания атомно-кристаллической структуры образцов на локальном уровне. Все это подтверждает выдвинутое нами предположение о том, что при температурах отжига ≥ 1300 °C в исследуемых образцах происходит постепенное формирование пироклороподобных нанодоменов в матрице хорошо закристаллизованного флюорита [27]. В случае $Dy_2Hf_2O_7$ формирование локальной структуры порошков, по-видимому, останавливается на стадии дефектного флюорита и не происходит дальнейшего катионного упорядочения с образованием пироклороподобных нанодоменов и их последующего роста до размеров, фиксируемых дифракционными методами (более 2—3 нм). Вероятно, дополнительную информацию о локальной кристаллической структуре образующихся наноструктур $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Gd, Tb, Dy$) можно будет получить с помощью оптических спектральных методов (ИК спектроскопии и комбинационного рассеяния), дающих информацию о характере анионного упорядочения в исследуемых образцах.

ВЫВОДЫ

С помощью локально-чувствительных методов с использованием синхротронного излучения исследованы локальные особенности кристаллической структуры сложных оксидов $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Gd, Tb, Dy$), образующихся в результате отжига аморфных смешанных гидроксидов $LnHf(OH)_7 \cdot nH_2O$ (прекурсоров). Показано, что термообработка прекурсоров в интервале температур 600—700 °C/3 ч первоначально приводит к образованию нанокристаллитов со структурой флюорита, характеризующейся существенной неэквивалентностью локального окружения катионов Ln^{3+} и Hf^{4+} . Согласно данным EXAFS спектроскопии, в порошках $Gd_2Hf_2O_7$ формирование локальной структуры пироклора завершается при отжиге ~ 1000 — 1200 °C/3 ч, а при 1300 °C/3 ч катионное упорядочение пироклорного типа наблюдается также и дифракционными методами. В случае $Tb_2Hf_2O_7$ перестройка локальной структуры имеет более сложный характер, обусловленный частичным присутствием в образцах катионов Tb^{4+} . Сделан вывод о том, что фазовый переход флюорит \rightarrow пироклор в $Gd_2Hf_2O_7$ и $Tb_2Hf_2O_7$ протекает путем образования нанодоменов пироклора в матрице хорошо закристаллизованного флюорита. В случае $Dy_2Hf_2O_7$ образцы сохраняют структуру дефектного флюорита во всем диапазоне температур термообработки (до 1600 °C).

Работа выполнена в НИЯУ МИФИ при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-22-00098).

Авторы выражают благодарность студентам-дипломникам Д.С. Лещеву, Э.С. Кулик, В.А. Кабановой за помощь в проведении экспериментов. В работе использовалось оборудование уникальной научной установки Курчатовский источник синхротронного излучения, финансируемой Министерством образования и науки РФ (код проекта RFMEFI61914X0002).

Авторы выражают благодарность программным комитетам синхротронных центров DESY (Гамбург, Германия) и BESSY-II (Берлин, Германия) за предоставление возможности проведения исследований на источниках синхротронного излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V.* // *Progr. Solid State Chem.* – 1983. – **15**, N 2. – P. 55.
2. *Pan W., Phillpot S.R., Wan C. et al.* // *MRS Bull.* – 2012. – **32**, N 10. – P. 917.
3. *Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G.* // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – **48**, N 1. – P. 1.
4. *Risovany V.D., Zakharov A.V., Muraleva E.M. et al.* // *J. Nucl. Mater.* – 2006. – **355**, N 1. – P. 163.
5. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* // *J. Appl. Phys.* – 2004. – **95**, N 11. – P. 5949.
6. *Cleave A.R.* Atomic scale simulations for waste forms applications. Ph.D. Thesis. – London, UK: Imperial College, 2006.
7. *Gardner J.S., Gingras M.J.P., Greedan J.E.* // *Rev. Modern Phys.* – 2010. – **82**, N 1. – P. 53.
8. *Andrievskaya E.R.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – **28**, N 12. – P. 2363.
9. *Blanchard P.E.R., Clements R., Kennedy D.J. et al.* // *Inorg. Chem.* – 2012. – **51**, N 24. – P. 13237.
10. *Karthik C., Anderson T.J., Gout D. et al.* // *J. Solid State Chem.* – 2012. – **194**, N 1. – P. 168.
11. *Saradhi M.P., Ushakov S.V., Navrotsky A.* // *RSC Advances.* – 2012. – **2**, N 8. – P. 3328.
12. *Шабанова Н.А., Понов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига, 2006.
13. *Moroz E.M.* // *Russ. Chem. Rev.* – 2011. – **80**, N 4. – P. 293.
14. *Понов В.В.* Образование и эволюция оксидных наносистем, полученных гидролитической поликонденсацией. Дис. ... д-ра хим. наук. – М.: ПХТУ, 2011.
15. *Popov V.V., Petrunin V.F., Korovin S.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. – **56**, N 10. – P. 1538.
16. *Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Menushenkov A.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2015. – **60**, N 1. – P. 16.
17. *Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M. et al.* // *High Press. Res.* – 1996. – **14**, N 4-6. – P. 235.
18. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // *Z. Kristallogr.* – 2014. – **229**, N 5. – P. 345.
19. *Klementev K.V.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – **34**, N 2. – P. 209.
20. *Newville M.* // *J. Synchrotron Rad.* – 2001. – **8**, N 2. – P. 322.
21. *Ankudinov A.L., Bouldin C., Rehr J.J. et al.* // *Phys. Rev. B.* – 1998. – **58**, N 12. – P. 7565.
22. *Qiu X., Thompson J.W., Billinge S.J.L.* // *J. Appl. Crystal.* – 2004. – **37**, N 4. – P. 678.
23. *Farrow C.L., Juhás P., Liu J. W. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – **19**, N 33. – P. 335219.
24. *Зубавичус Я.В.* Структурная характеристика слабоупорядоченных интеркаляционных соединений дисульфида молибдена. Дис. ... канд. хим. наук. – М.: ИНЭОС РАН, 2001.
25. *Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Petrunin V.F. et al.* // *Glass Phys. Chem.* – 2011. – **37**, N 5. – P. 512.
26. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Ya.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2013. – **58**, N 12. – P. 1400.
27. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Ya.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2014. – **59**, N 4. – P. 279.
28. *Stanek C.R.* Atomic scale disorder in fluorite and fluorite related oxides. Ph.D. Thesis. – London, UK: Imperial College, 2003.
29. *Zu X.T., Li N., Gao F.* // *J. Appl. Phys.* – 2008. – **104**. – P. 043517.
30. *Klementiev K.V.* <http://www.cells.es/old/Beamlines/CLAESS/software/xanda.html>