

10,11,09

Структурное упорядочение при отжиге молибдата европия, подвергнутого барическому воздействию

© А.В. Баженов, Т.Н. Фурсова, А.П. Киселев, С.З. Шмурак, С.С. Хасанов,
Б.С. Редькин, В.В. Сеницын

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

E-mail: bazhenov@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 15 сентября 2010 г.)

Обнаружено, что воздействие высокого всестороннего давления на монокристаллы молибдата европия приводит к радикальному изменению их ИК-спектров отражения. Вместо серии узких линий, характерных для спектра исходного кристалла, в спектре образца после барического воздействия наблюдаются широкие полосы. Рентгеноструктурные измерения показали, что такая трансформация ИК-спектров обусловлена тем, что после барического воздействия образец представляет собой аморфную матрицу с включениями нанокристаллов фазы высокого давления. Последняя проявляется в ИК-спектрах в виде новой линии $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$. В результате отжига этих образцов при повышении температуры от 100 до 400°C исчезает фаза высокого давления. Дальнейшее повышение температуры отжига до 550°C приводит к восстановлению кристаллической структуры исходной β' -фазы молибдата европия и появлению линий, соответствующих α -фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и „Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества“, а также проекта РФФИ № 09-02-00405.

1. Введение

Известно, что молибдат европия — одно из соединений класса редкоземельных молибдатов с общей формулой $R_2(\text{MoO}_4)_3$ (где $R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy}$), для которых наблюдается твердофазная аморфизация [1], т. е. переход кристалла в неупорядоченное состояние при воздействии высокого давления.

При атмосферном давлении $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ имеет две равновесные кристаллические модификации: тетрагональную β -фазу ($P\bar{4}21m$), стабильную при $T > 881^\circ\text{C}$ и моноклинную α -фазу ($C2/c$), термодинамически равновесную при $T < 881^\circ\text{C}$. Плотность α -фазы примерно на 25% больше плотности β -фазы. Это приводит к тому, что монокристаллы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, получаемые кристаллизацией из расплава, при температурах ниже фазового перехода остаются в метастабильной β -фазе вплоть до $T = 180^\circ\text{C}$, при которой происходит подгрупповой переход в другую метастабильную орторомбическую β' -фазу ($Pba2$). Эта фаза сохраняется до комнатной температуры. Воздействие всестороннего высокого давления 7–11 GPa на кристаллическую β' -фазу $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $T = 300 \text{ K}$ приводит к ее аморфизации [2].

Аморфизация монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ детально изучалась в [3] методами рентгеновской дифракции и фотолюминесценции в процессе гидростатического сжатия образца. Был обнаружен ряд фазовых переходов при повышении давления, предшествовавших аморфизации образца. В [4–8] теми же методами исследовалось фазовое состояние, в которое переходит монокристалл или порошок $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после снятия всестороннего высокого давления, а также восстановление кристалли-

ческой структуры аморфизованного образца при отжиге. Эти исследования показали, что фазовое состояние, которое получается после воздействия высокого давления, зависит от исходной структуры образца. Так, порошок β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в результате барической обработки давлением 9 GPa ($T = 300 \text{ K}$) в течение нескольких часов переходит в аморфное состояние [2,6,7]. В случае объемного монокристалла, подвергнутого барической обработке в течение 7 суток при $T = 300 \text{ K}$, наблюдалась новая фаза, названная фазой высокого давления [4,6]. В [5] монокристалл после воздействия высокого давления находился в структурно-неоднородном состоянии: на дифракционной картине наблюдались кольца диффузного рассеяния, соответствующие аморфной составляющей, и острые рефлексы, соответствующие фазе высокого давления. Было показано, что доля этой фазы не превышает 10% объема образца, она имеет орторомбическую структуру с объемом элементарной ячейки, на 15% меньшим, чем у β' -фазы.

После снятия давления исследовавшиеся в нашей работе образцы не переходили в исходное кристаллическое состояние в течение длительного времени (несколько месяцев) при хранении их в естественных условиях. Заметим, что в [6] на дифрактограмме появлялись интенсивные рефлексы β -фазы лишь через девять месяцев содержания образцов при $T = 300 \text{ K}$. Переход в β -фазу может быть инициирован отжигом барически обработанных образцов. В [5,7,8] путем внутрицентрированной люминесценции ионов европия при отжиге образцов после их всестороннего сжатия было показано, что в результате отжига при 550°C образцы переходят в исходную, термодинамически метастабильную β -фазу.

Однако спектр люминесценции характеризует лишь локальное окружение ионов Eu^{3+} и не дает информации о состоянии других атомов элементарной ячейки. Более полную информацию о структурных изменениях, происходящих при отжиге аморфизованного образца, можно получить используя метод ИК-спектроскопии. Этот метод чувствует состояние всех атомов элементарной ячейки.

Целью настоящей работы является исследование методом ИК-спектроскопии как структурного состояния, образующегося после барического воздействия на монокристаллические образцы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, так и изменения структуры аморфизованного молибдата европия при термических отжигах. Применялись также методы рентгеновской дифракции и люминесценции.

2. Методика эксперимента

Исследовались монокристаллы $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, выращенные из расплава. Из булы вырезали пластинки размером $3 \times 4 \times 1 \text{ mm}$ с развитой поверхностью, параллельной плоскости (100) (а-срез).

Рентгеновские дифрактограммы измерялись с помощью дифрактометра Oxford diffraction Gemini-R, оснащенного двухкоординатным CCD-детектором. Использовалось монохроматическое MoK_α -излучение.

ИК-спектры отражения кристаллов и спектры пропускания порошков α - и β' -фаз измеряли с помощью Фурье-спектрометра IFS-113V при комнатной температуре в спектральном диапазоне $50\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$. Спектры отражения измеряли в неполяризованном свете в геометрии, близкой к нормальному падению света на поверхность образца. Локальные измерения спектров отражения кристаллов в спектральном диапазоне $600\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ проводились с помощью ИК-микроскопа Фурье-спектрометра, пространственное разрешение составляло $80 \mu\text{m}$. При измерении спектров пропускания тонких слоев порошков в диапазоне $600\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ использовалась подложка KBr, а в диапазоне $50\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ — полиэтилен.

Спектры люминесценции измерялись на автоматизированной установке, состоящей из источника света (лампа ДКСШ-120), двух монохроматоров (МДР-4 и МДР-6) и фотоумножителя (ФЭУ-106). Люминесценция возбуждалась светом с $\lambda = 300$ и 466 nm . В соответствии с [8] это позволяет получать информацию о спектральных характеристиках поверхности ($\lambda = 300 \text{ nm}$) и объема ($\lambda = 466 \text{ nm}$) исследуемого образца.

Барическую обработку монокристалла осуществляли в камере высокого давления типа „тороид“ при всестороннем давлении $\approx 9 \text{ GPa}$ в течение 7 суток при $T = 300 \text{ K}$.

Для исследования изменения состояния, возникающего после барического воздействия, образцы отжигали на воздухе ступенчато: образец выдерживали при определенной температуре в течение нескольких часов,

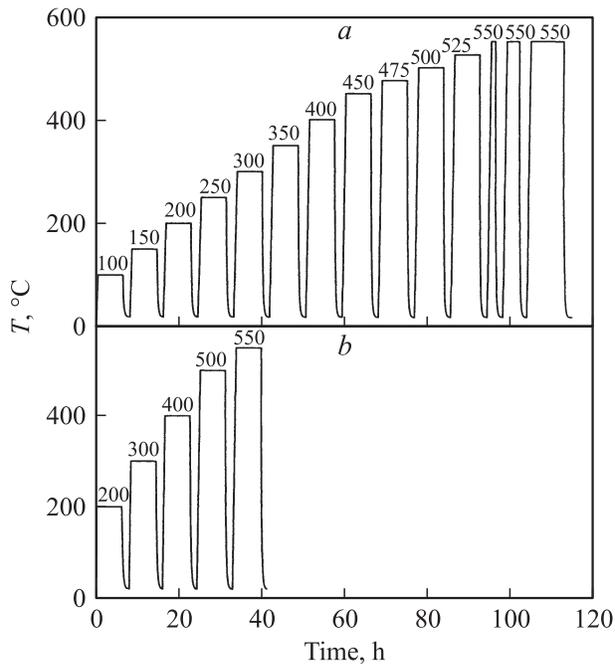


Рис. 1. Кинетика двух режимов отжига образцов: *a* — первого, *b* — второго.

затем охлаждали до комнатной температуры, при которой проводили спектральные и рентгеноструктурные исследования. Каждый последующий отжиг выполняли при более высокой температуре, которую изменяли в диапазоне $100\text{--}550^\circ\text{C}$. Отжиг производили в двух температурных режимах, показанных на рис. 1. В первом (рис. 1, *a*) температуру изменяли с шагом 50 и 25°C и отжигали при $100, 150, 200, \dots, 450, 475, 500$ и 525°C в течение 6 h при каждой температуре. Дальнейшие отжиги проводили при $T = 550^\circ\text{C}$ в течение 1 h , а затем 3 и 8 h . Во втором режиме (рис. 1, *b*) температурный шаг был 100 и 50°C , а температуры отжига — $200, 300, 400, 500$ и 550°C . Время отжига — 6 h при каждой из указанных температур.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

При комнатной температуре кристаллы β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ имеют орторомбическую структуру $Pba2(C_{2v}^8)$. Элементарная ячейка включает четыре формульные единицы и содержит 12 атомов Mo , каждый из которых окружен кислородным тетраэдром. Имеется три кристаллографически различных типа анионных групп MoO_4^{2-} с тетраэдрической конфигурацией, которые образуют последовательно чередующиеся слои вдоль c -оси кристалла. Ионы Eu^{3+} имеют две кристаллографически независимые позиции, также образуя перемежающиеся слои, перпендикулярные c -оси. Каждый ион Eu^{3+} окружен семью атомами кислорода.

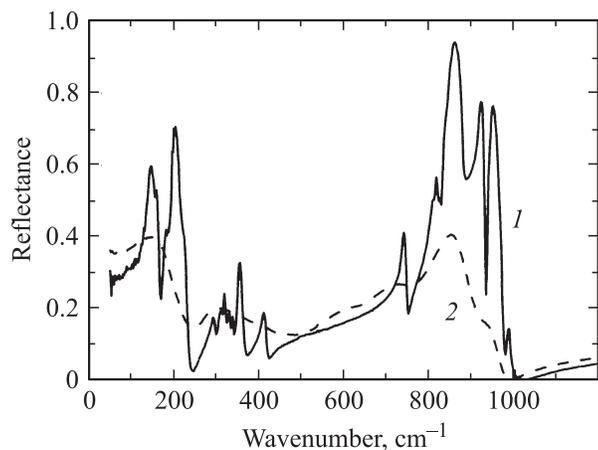


Рис. 2. Спектры отражения монокристалла $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ до (1) и после (2) воздействия давления $P = 9 \text{ GPa}$ при $T = 300 \text{ K}$.

Элементарная ячейка β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ содержит 68 атомов, поэтому в этом кристалле может наблюдаться 201 оптическая мода [9,10]. Теоретический расчет частот, сил осцилляторов столь большого количества мод весьма затруднителен. Поэтому для анализа экспериментально измеренных спектров оптических фононов используется приближение молекулярных комплексов. В этой модели группу MoO_4^{2-} рассматривают как единую молекулу, так как связь внутри группы заметно прочнее, чем между группой и катионом Eu^{3+} . Колебания подразделяют на внутренние (внутримолекулярные колебания) и внешние колебания, для которых молекула движется как жесткое целое. Подразумевается, что влияние кристаллической структуры на внутренние колебания незначительно. Колебания решетки в свою очередь можно разделить на трансляционные, при которых смещается центр тяжести молекул MoO_4^{2-} и ионов Eu^{3+} , и либрационные, при которых меняется ориентация молекул. Из 201 оптического фонона, предсказываемого фактор-групповым анализом [9,10], в ИК-спектре активны 81 внутреннее колебание и 69 внешних.

На рис. 2 линией 1 показан спектр отражения исходного монокристалла β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в области оптических фононов при $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$, $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ (\mathbf{E} — электрический вектор световой волны, \mathbf{q} — волновой вектор). Спектр состоит из набора узких линий, характерных для монокристалла.

Известно, что для тетраэдрической молекулы типа XY_4 симметрии T_d возможны четыре типа нормальных колебаний. Два из них — ν_3 (валентное колебание) и ν_4 (деформационное колебание) — активны в ИК-спектре и являются трехкратно-вырожденными. Для MoO_4^{2-} в нулевом приближении (модель ориентированных молекул газа) частоты этих колебаний равны 895 и 365 cm^{-1} [11]. При переходе к кристаллу симметрия тетраэдрического аниона MoO_4^{2-} понижается до C_1 [9], что приводит к снятию вырождения и соответственно к расщеплению колебательных полос. В спектре отражения кристалла наблюдается набор линий в диапазонах 600 – 1000 и

280 – 420 cm^{-1} , которые мы связываем с валентными и деформационными внутримолекулярными колебаниями аниона MoO_4^{2-} соответственно.

Отражение в низкочастотной области ($\nu < 250 \text{ cm}^{-1}$) обусловлено внешними колебаниями. Две самые интенсивные линии этой спектральной области имеют максимумы при 199 и 143 cm^{-1} . В работе [9] широкие интенсивные линии поглощения с максимумами примерно при тех же частотах наблюдались в спектрах пропускания β' -фаз изоморфных соединений — $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$. Основываясь на интерпретации [9], мы отнесли линию 199 cm^{-1} к либрационному колебанию тетраэдров MoO_4^{2-} , а 143 cm^{-1} — к трансляционному колебанию редкоземельного иона.

После барического воздействия образец остался прозрачным. Его спектр отражения (кривая 2 на рис. 2) существенно отличается от спектра исходного монокристалла. В результате барического воздействия исчезает тонкая структура спектра в области как внутренних колебаний, так и внешних ($\nu < 250 \text{ cm}^{-1}$). Спектр состоит из набора широких полос. Это является результатом нарушения правил отбора при переходе к аморфному материалу, т.е. фононы возбуждаются не только в Γ -точке ($\mathbf{k} \cong 0$), но и при любых \mathbf{k} зоны Бриллюэна исходного монокристалла. В результате линии спектра отражают в первую очередь фононную плотность состояний исходного монокристалла [12]. С точки зрения микроскопической картины при переходе в аморфное состояние тетраэдры MoO_4^{2-} разориентируются. Это обусловлено тем, что появляется разброс в длинах связей $\text{Mo}-\text{O}$, $\text{Eu}-\text{O}$ и углов между ними.

Тем не менее спектр монокристалла, подвергнутого барическому воздействию, сохранил очертания общей формы спектра исходного монокристалла β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Исключением является широкая полоса $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$. Видно, что в спектре исходного кристалла в этой области нет линий, которые можно было бы связать с этой особенностью.

На рис. 3,а приведены спектр исходного кристалла (верхняя кривая), спектр аморфизованного образца (нижняя кривая) и несколько спектров, измеренных после серии отжигов аморфизованного образца. В этом случае использовался режим отжига первого типа (рис. 1,а). На рис. 3,а приведены спектры после тех отжигов, которые приводили к явно выраженным изменениям спектров отражения образца. Более подробно эволюция спектров была представлена нами в [13].

Перестройка спектра отражения аморфизованного образца начинается уже при $T \geq 200^\circ\text{C}$. В соответствующих спектрах наблюдается уменьшение интенсивности полосы 600 cm^{-1} . После отжига при температуре 450°C эта особенность полностью исчезает. Она отсутствует во всех спектрах, соответствующих последующим отжигам. Радикальная перестройка спектров наблюдается после отжигов при температуре 550°C . После отжига в течение 1 h широкая линия 942 cm^{-1} , наблюдавшаяся

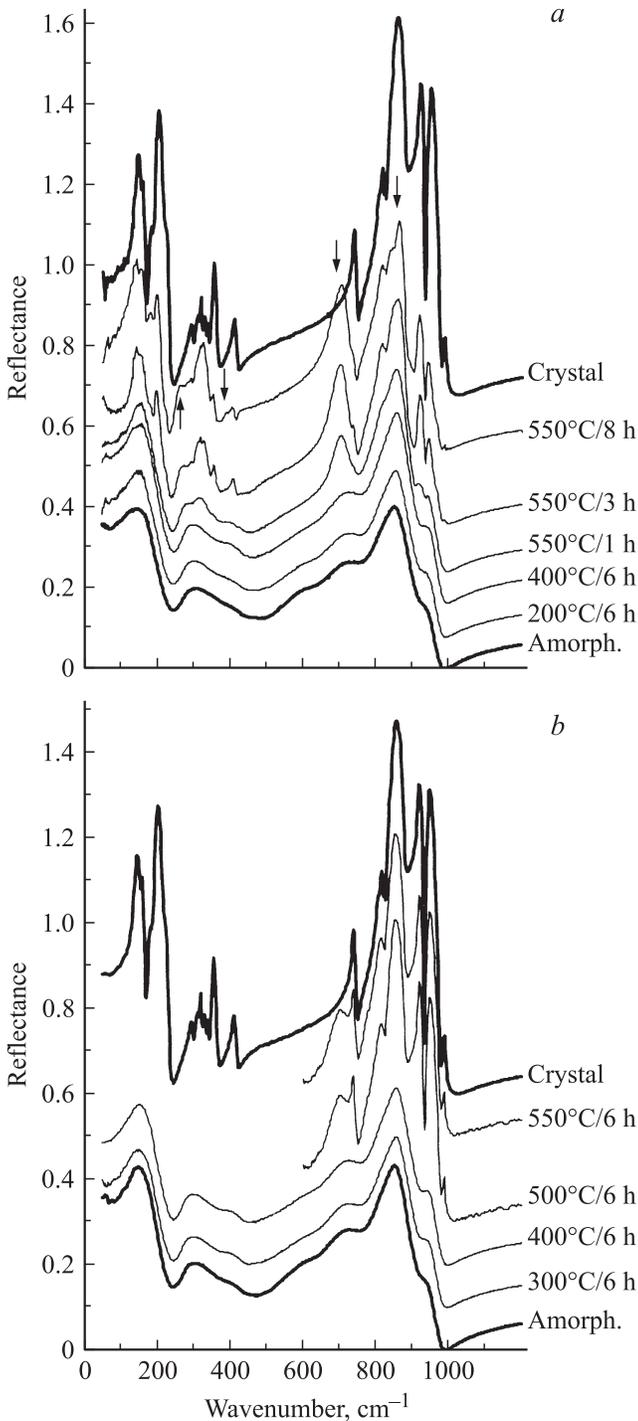


Рис. 3. Эволюция ИК-спектров отражения при отжиге $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутого всестороннему давлению $P = 9 \text{ GPa}$ при $T = 300 \text{ K}$, при использовании первого (*a*) и второго (*b*) режимов отжига: верхние кривые — спектры исходных кристаллов, нижние — после воздействия давления. Между ними — спектры аморфизованного образца после серии отжигов, для которых указаны температура / длительность отжига. Спектры сдвинуты по оси ординат.

в спектре аморфизованного образца, раздваивается. Появляется плечо на линии 860 cm^{-1} со стороны низких энергий, которое трансформируется в линию 814 cm^{-1} при последующих отжигах, возрастает интенсивность линии 700 cm^{-1} и появляется тонкая структура вблизи 315 cm^{-1} . В области низких энергий происходит сужение линии 147 cm^{-1} . Эти изменения свидетельствуют о том, что упорядочение атомарной структуры происходит одновременно как в окружении ионов Mo, так и в окружении ионов Eu.

Необходимо отметить, что после отжига при $T = 550^\circ\text{C}$ в течение 1 h исследованный образец стал непрозрачным (молочно-белым). Таким образом, термическое воздействие привело к формированию зернистой структуры образца, вызывающей рассеяние света видимого диапазона на межзеренных границах и трещинах.

Увеличение времени отжига при 550°C до 8 h привело к дальнейшему сужению линий и развитию тонкой структуры в ИК-спектрах отражения.

Сравнение спектров отожженного и исходного образцов показывает, что все линии, наблюдавшиеся в исходном образце, присутствуют и в спектре отожженного образца. Их спектральные положения и полуширины в обоих спектрах практически совпадают. Это свидетельствует о том, что в результате отжига сформировалась кристаллическая структура, идентичная структуре исходного кристалла, т. е. β' -фаза.

Результаты исследования ИК-спектров подтверждаются исследованиями рентгеновской дифракции. На рис. 4, *a* представлена реконструированная дифракционная картина в узловой плоскости (101) для образца после отжига при 300°C . Узлы сетки, нанесенной на картину рентгеновской дифракции, соответствуют положениям рефлексов фазы высокого давления. Видно, что основной набор наблюдаемых рефлексов (черные точки на рис. 4, *a*) совпадает с узлами, соответствующими фазе высокого давления. То, что рефлексы фазы высокого давления наблюдаются только внутри первого диффузного кольца, свидетельствует об отсутствии в ней дальнего порядка, характерного для обычного кристаллического состояния. Размер кристаллитов фазы высокого давления, оцененный по ширине рефлексов, составил $30\text{--}40 \text{ nm}$. Рефлексы, не попадающие в узлы этой сетки, относятся к зарождающейся фазе β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. В результате дальнейшего отжига при 400°C доля фазы β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в образце увеличивается, а доля фазы высокого давления уменьшается (рис. 4, *b*). На рис. 4, *b* узлы сетки соответствуют кристаллической решетке фазы β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. В этом случае рефлексы, не попадающие в узлы сетки, относятся к фазе высокого давления. После выдержки образца при 500°C рефлексы фазы высокого давления не наблюдаются.

Температурная зависимость содержания кристаллитов фазы высокого давления при отжиге аморфизованного образца, полученная методом рентгеновской дифракции, фактически такая же, как и поведение полосы 600 cm^{-1} в ИК-спектре аморфизованного образца. Она исчезает

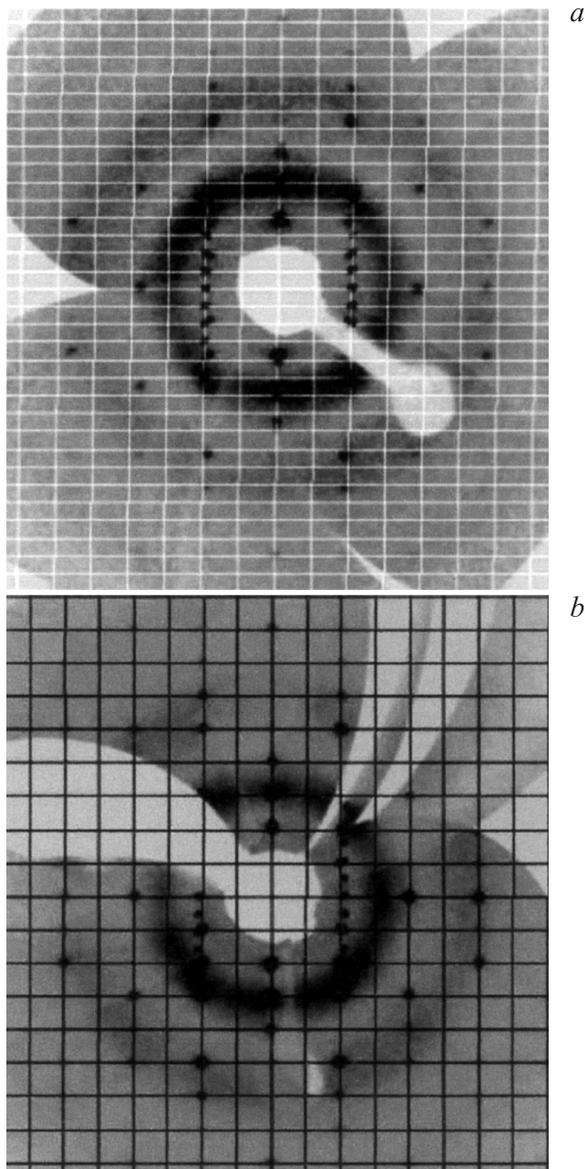


Рис. 4. Рентгеновские дифракционные картины в узловой плоскости (101) образца, подвергнутого воздействию всестороннего давления ($P = 9$ ГПа, $T = 300$ К), после отжига при $T = 300$ (a) и 400°C (b). Узлы сетки, нанесенной на дифракционные картины, соответствуют положениям рефлексов фазы высокого давления (a) и β' -фазы (b).

после термических отжигов образца до $T = 450^\circ\text{C}$. По нашему мнению, такая корреляция является весомым аргументом в пользу того, что особенность 600 cm^{-1} есть проявление фазы высокого давления в ИК-спектре аморфизованного образца.

Отметим, что при аморфизации $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ в [14] наблюдали образование новой кристаллической фазы при давлении 3.5 ГПа, названной фазой II. В ее спектре комбинационного рассеяния наблюдались линии фононов в области 600 cm^{-1} в отличие от спектра исходного кристалла. Не исключено, что наблюдаемая

в наших ИК-спектрах полоса 600 cm^{-1} соответствует фазе, подобной фазе II. Фаза II предшествовала переходу кристалла в аморфное состояние.

Вместе с тем в отличие от спектра ИК-отражения исходного кристалла в спектре аморфизованного образца, отожженного при 550°C , имеется несколько дополнительных линий (помечены стрелками на рис. 3, a). Среди них наиболее отчетливо видна линия 704 cm^{-1} . Она возникает из широкой полосы 700 cm^{-1} в спектре аморфизованного кристалла.

Как упоминалось выше, для молибдата европия при $T < 881^\circ\text{C}$ термодинамически стабильной является моноклинная α -фаза. Ее появление в результате отжига аморфизованного β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $T = 500^\circ\text{C}$ отмечалось в спектрах люминесценции [8]. Отжиг аморфных образцов изоморфного соединения $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при $T = 520^\circ\text{C}$ также приводил к образованию не только β' -, но и α -фазы, причем в соотношении 1:1 [15]. Поэтому мы предположили, что различие спектров отражения исходного кристалла и полученного в результате отжига аморфизованного образца может быть связано с присутствием в последнем α -фазы. Чтобы проверить это предположение, мы измерили спектры пропускания порошков α - и β' -фаз $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, которые затем были преобразованы в спектры поглощения (рис. 5).

Сравнение спектров поглощения порошков α - и β' -фаз показывает, что α -фаза более плотная, чем β' -фаза. Об этом свидетельствуют более высокие частоты фононов α -фазы, по крайней мере в спектральном диапазоне $\nu < 500\text{ cm}^{-1}$. В спектре поглощения α -фазы имеется широкая линия 717 cm^{-1} , существенно отличающаяся по своему спектральному положению и форме от узкой линии 737 cm^{-1} в β' -фазе. Линия 737 cm^{-1} имеется и в спектре отражения исходного кристалла. В спектре отражения отожженного образца она отчетливо проявляется на высокоэнергетическом крыле интенсивной линии 704 cm^{-1} (рис. 3, a). Это указывает на то, что линию 704 cm^{-1} можно отнести к α -фазе молибдата европия. Линии 255 , 386 и 864 cm^{-1} в спектре отра-

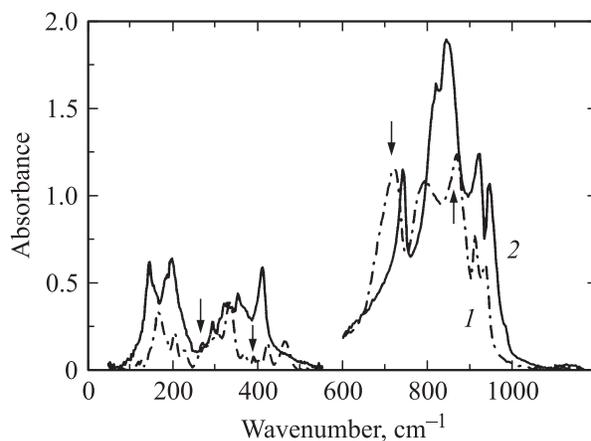


Рис. 5. Спектры поглощения порошков α -фазы (1) и β' -фазы (2).

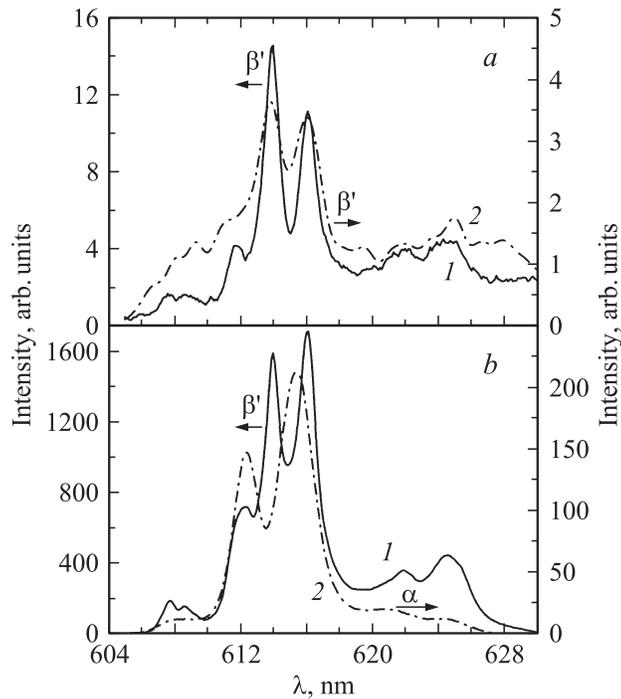


Рис. 6. Спектры люминесценции исходного кристалла до (а) и после воздействия на него давления ($P = 9$ GPa, $T = 300$ K) и последующего отжига при $T = 550^\circ\text{C}$ в течение 8 h (b). Люминесценция возбуждалась светом с $\lambda_{\text{ex}} = 446$ (1) и 300 nm (2).

жения образца после отжига, помеченные на рис. 3, а стрелками, скорее всего, также принадлежат α -фазе. Поскольку спектральные положения этих линий ниже по энергии на $2\text{--}13\text{ cm}^{-1}$ по сравнению с соответствующими линиями в спектре поглощения порошка α -фазы (помечены стрелками на рис. 5), следует заключить, что в отожженном образце α -фаза находится в растянутом состоянии.

Были также измерены спектры люминесценции кристалла до и после воздействия давления и после каждого этапа отжига. Для тестирования объема образца и его поверхности люминесценция возбуждалась светом с $\lambda_{\text{ex}} = 466$ и 300 nm соответственно. На рис. 6, а представлены спектры люминесценции исходного образца в спектральной области 604–630 nm при возбуждении его объема (кривая 1) и поверхности (кривая 2). Спектры подобны наблюдавшимся ранее в работе [5] и характерны для β' -фазы. В работах [8,9] показано, что после воздействия высокого давления вместо узких линий, характерных для спектра исходного кристалла, появляется одна широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm. На рис. 6, б приведен спектр люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 466$ nm) образца, подвергнутого воздействию высокого всестороннего давления и затем отожженного в течение 8 h при $T = 550^\circ\text{C}$ (кривая 1). Спектральные положения самых интенсивных линий с $\lambda_{\text{max}} = 612.2, 613.9$ и 616 nm с точностью ± 0.2 nm соответствуют самым интенсивным линиям исходного образца. Это свидетельствует о

том, что в объеме кристалла сформировалась β' -фаза. При возбуждении поверхности ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm) в спектре люминесценции аморфизованного образца после отжига (кривая 2 на рис. 6, б) наблюдаются две линии с $\lambda_{\text{max}} = 612.3$ и 615.3 nm. Их спектральные положения отличаются от линий β' -фазы, характеризующих объем, и близки к известным линиям α -фазы (612.8 и 615.1 nm) [8]. Это свидетельствует о том, что по своему фазовому составу образец неоднородный: в объеме присутствует преимущественно β' -фаза, а на поверхности — α -фаза. Поскольку при измерении отражения в ИК-диапазоне глубина проникновения света достигает десятков микрометров, в спектре отражения обнаруживается присутствие как β' -фазы, так и α -фазы.

Следует отметить, что в работе [5], в которой режим отжига образцов был иным, в спектре люминесценции аморфизованного кристалла после отжига при $T = 550^\circ\text{C}$ в течение 6 h свечение, соответствующее α -фазе $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, не наблюдалось. Спектр содержал линии, соответствующие только β' -фазе. Исследования ИК-спектров в этой работе не проводилось. Таким образом, результат восстановления кристаллической структуры образцов может зависеть от режима отжига.

Для выяснения влияния режима отжига на формирование α -фазы мы провели отжиг образца той же ориентации (100) во втором температурном режиме (рис. 1, б). При этом режиме в отличие от первого после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ образец стал непрозрачным и распался на части. Из-за разрушения образца его спектры отражения получить традиционным способом измерения спектров макроскопических образцов в широком спектральном диапазоне не удалось. Поэтому спектры одного из фрагментов разрушившегося образца измеряли с помощью ИК-микроскопа в диапазоне 600–5000 cm^{-1} . Результаты измерений показаны на рис. 3, б.

Верхняя и нижняя кривые представляют собой соответственно спектры исходного кристалла и аморфизованного образца. Из рис. 3, б видно, что эволюция спектров в процессе отжига свидетельствует о практически полном восстановлении исходной кристаллической структуры. Как и при первом режиме отжига образца, широкая полоса 600 cm^{-1} исчезает при $T = 450^\circ\text{C}$. Сравнение спектров рис. 3, а и б показывает, что при втором режиме отжига существенные изменения в спектре начинаются с более низкой по сравнению с первым отжигом температуры — 500°C . В спектре отожженного образца линия 737 cm^{-1} β' -фазы восстанавливается как хорошо разрешимая линия в отличие от аналогичного спектра на рис. 3, а, в котором она видна как слабое плечо на фоне линии 704 cm^{-1} . Линия 704 cm^{-1} , которую мы связываем с наличием в образце α -фазы, также присутствует в спектре отожженного образца (рис. 3, б), но интенсивность ее существенно ниже. Спектры люминесценции показали, что во втором режиме отжига α -фаза не детектируется ни в объеме, ни на поверхности кристалла. Рентген также не обнаружил наличия α -фазы. Таким образом, метод ИК-спектроскопии в этом случае

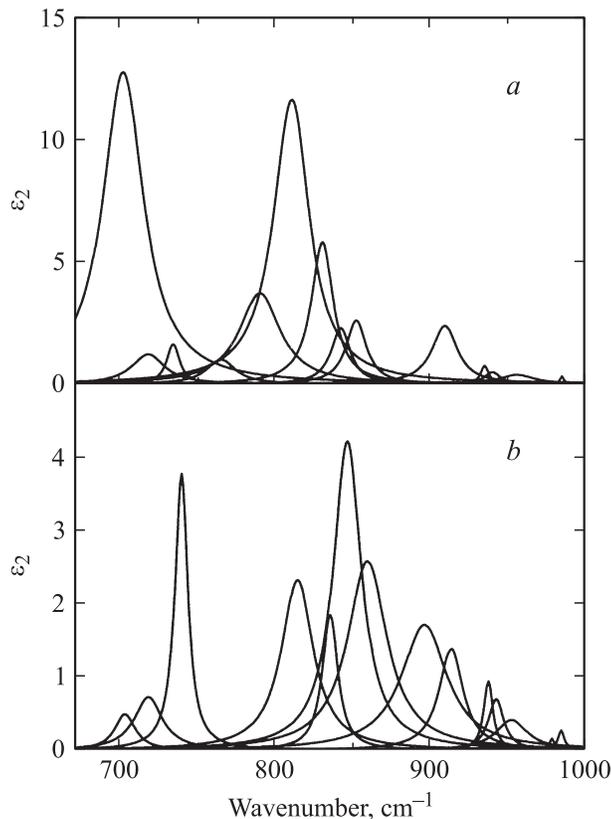


Рис. 7. Контуры мнимой части диэлектрической проницаемости, рассчитанные из спектров отражения образцов после заключительных отжига в соответствии с первым (а) и вторым (b) температурными режимами.

оказался более чувствительным, чем фотолюминесценция и рентген.

Чтобы оценить качество α -фазы в образцах, отоженных в двух разных режимах, их спектры отражения после последнего отжига были обработаны методом классического дисперсионного анализа, где диэлектрическая функция $\epsilon(\omega)$ представляется суммой невзаимодействующих гармонических (лоренцевых) осцилляторов. Из ИК-спектров отражения были получены контуры $\epsilon_2(\omega)$, т.е. мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 7), которые определяют поглощение отдельных осцилляторов в образце

$$\epsilon_{2i} = \frac{\omega_{pi}^2 \gamma_i \omega}{(\omega_{TOi}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2},$$

где ω_{TOi} — ТО-частота, γ_i — скорость рассеяния (затухание), а ω_{pi} — плазменная частота i -го осциллятора.

Спектр поглощения $\alpha(\omega) = 4\pi\nu k$, где

$$k = \sqrt{\frac{\epsilon_1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}$$

— показатель поглощения. При $\omega = \omega_{TO}$ $k = \sqrt{\epsilon_2/2}$. Сравнивая интенсивности максимумов $\epsilon_2(\omega_{TO})$ при

$\nu = 703 \text{ cm}^{-1}$, получим, что поглощение $\alpha(\omega_{TO})$ примерно в 5 раз больше в случае отжига первого типа (рис. 7, а) по сравнению со вторым (рис. 7, б). Таким образом, при отжиге второго типа содержание α -фазы как минимум в 5 раз меньше. Эта величина является оценкой снизу, так как полуширина контура ϵ_2 при $\nu = 703 \text{ cm}^{-1}$ в 2 раза больше в случае отжига первого типа. Таким образом, при отжиге первого типа содержание α -фазы примерно в 7 раз больше.

Большее количество α -фазы, образовавшейся в случае первого режима отжига, можно объяснить, если предположить следующий процесс восстановления кристаллической структуры. Условно его можно разделить на два этапа: сначала происходит образование центров кристаллизации как β -, так и α -фазы, а затем — их рост. Мы предполагаем, что источником центров кристаллизации служит фаза высокого давления, образующаяся в ходе барической обработки. Зарождение центров кристаллизации происходит на начальных этапах отжига при относительно низких температурах отжига (до 450°C). В ИК-спектрах это проявляется через исчезновение полосы 600 cm^{-1} при температурах до 450°C . Поскольку фаза высокого давления имеет промежуточное значение плотности между более плотной α -фазой и менее плотной β -фазой, одновременное образование из нее центров кристаллизации обеих фаз будет сопровождаться минимальным изменением объема вещества в области нановключений фазы высокого давления. Ее фазовый переход только в более плотную α -фазу или только в менее плотную β -фазу приводил бы к существенному изменению удельного объема и, следовательно, к возникновению локальных механических напряжений.

В пользу предположения об одновременном образовании центров кристаллизации обеих фаз свидетельствует тот факт, что в ИК-спектрах отражения независимо от режима отжига отчетливые линии β - и α -фаз появляются синхронно (рис. 3, а и б). Заметим, что одновременное появление β - и α -фаз наблюдалось в [6] в спектрах рентгеновской дифракции образца молибдата европия, который после барического воздействия был отожен при $T = 550^\circ\text{C}$.

Итоговые количества формирующихся в процессе отжига β - и α -фаз определяются как числом образовавшихся центров кристаллизации, так и кинетикой роста обеих фаз из этих центров. Различие кинетик роста β - и α -фаз, по-видимому, и определяет то, что доля α -фазы при первом режиме отжига больше, чем во втором, вследствие более длительного времени выдержки образца при относительно низких температурах отжига ($T \leq 450^\circ\text{C}$).

Нанокристаллы фазы высокого давления имеют примерно такую же плотность, как и аморфное окружение [13] (примерно на 15% больше, чем плотность β -фазы). Поэтому рост более плотной α -фазы приводит к разряжению аморфного окружения, тогда как рост β -фазы — к его сжатию. Это способствует росту β -фазы и замедляет рост α -фазы в объеме кристалла. В приповерхностной области кристалла разряжение аморфного

окружения компенсируется наличием поверхности. Это позволяет объяснить, по крайней мере на качественном уровне, наблюдавшееся в эксперименте повышенное содержание α -фазы в приповерхностной области образца и доминирующее содержание β -фазы в объеме кристалла.

4. Заключение

Экспериментальные результаты, полученные методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции, показывают, что монокристалл $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ после воздействия высокого давления переходит в сложное структурное состояние. С одной стороны, кольца диффузного рассеяния в картине рентгеновской дифракции, уширение линий в ИК-спектре, а также широкая бесструктурная полоса в спектре люминесценции свидетельствуют о потере дальнего порядка в кристалле, подвергнутом всестороннему сжатию. С другой стороны, наличие дифракционных пиков и полосы 600 cm^{-1} в ИК-спектре свидетельствует о присутствии включений нанокристаллов фазы высокого давления. В результате ступенчатого термического отжига рефлексы фазы высокого давления в спектрах рентгеновской дифракции и полоса 600 cm^{-1} в ИК-спектре исчезают практически одновременно при температуре отжига $T \approx 450^\circ\text{C}$.

Используемые в настоящей работе методы исследований показали, что отжиг аморфизованного молибдата европия при $T = 550^\circ\text{C}$ приводит к восстановлению кристаллической структуры метастабильной β' -фазы. ИК-спектроскопия показала также, что восстановление кристаллического упорядочения происходит одновременно в тетраэдрах MoO_4^{2-} и в окружении ионов европия.

В отожженных образцах также присутствует α -фаза. Ее количество зависит от режима отжига и может различаться на порядок.

Список литературы

- [1] Е.Г. Понятовский, В.В. Сеницын, Р.А. Дилания, Б.С. Редькин. Письма в ЖЭТФ **61**, 217 (1995).
- [2] V. Dmitriev, V. Sinitsyn, R. Dialanian, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Lucazeau, H.P. Weber. J. Phys. Chem. Solids **64**, 307 (2003).
- [3] D. Machon, V.P. Dmitriev, V.V. Sinitsyn, G. Lucazeau. Phys. Rev. B **70**, 094 117 (2004).
- [4] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, В.В. Сеницын, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. Письма в ЖЭТФ **82**, 460 (2005).
- [5] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, В.В. Сеницын, Е.Г. Понятовский, Б.С. Редькин, А.А. Алексеев, С.С. Хасанов. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 1368 (2008).
- [6] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, В.В. Сеницын, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. ФТТ **49**, 891 (2007).
- [7] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, А.С. Аронин, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. ФТТ **48**, 48 (2006).
- [8] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский. ФТТ **48**, 1458 (2006).
- [9] S. Sheik Saleem, T.K.K. Stinivasan. Spectrochim. Acta **41A**, 1419 (1985).
- [10] J. Petzelt, V. Dvořák. Phys. Status Solidi **46**, 413 (1971).
- [11] К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Мир, М. (1968). С. 151.
- [12] R. Shuker, R.W. Gammon. Phys. Rev. Lett. **25**, 222 (1970).
- [13] А.В. Баженов, Т.Н. Фурсова, А.П. Киселев, С.З. Шмурак, В.В. Сеницын. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 1102 (2009).
- [14] A. Jayaraman, S.K. Sharma, Z. Wang, S.Y. Wang, L.C. Ming, M.H. Manghnani. J. Phys. Chem. Solids **54**, 827 (1993).
- [15] L.H. Brixner. Mater. Res. Bull. **7**, 879 (1972).