

УДК 535.37.5+543.424

©1995

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И СТРОЕНИЕ КУБИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Ю.К.Воронько, А.В.Горбачев, А.А.Соболь

Институт общей физики Российской академии наук,
117942, Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 1 сентября 1994 г.)

Метод комбинационного рассеяния света (КРС) использован для исследования строения кубических твердых растворов $Zr(Hf)O_2-TR_2O_3$ с концентрацией TR_2O_3 $8 \div 33.3$ mol.% и разным сортом ТК-примеси (Y, Eu, Gd). На основе проведенных экспериментов, анализа характера распределения структурных элементов и расчетов колебательных спектров, индуцированных присутствием вакансий кислорода, выявлено несколько типов структур, образующихся в зависимости от концентрации, сорта TR-примеси и условий синтеза. Обсуждается природа «бозоновского пика» в спектрах КРС и эффектов упорядочения при 15–20 и 33.3 mol.% TR_2O_3 , обнаруженных в изученных твердых растворах.

Кубические твердые растворы $ZrO_2 (HfO_2)-TR_2O_3$, где TR — редкоземельные ионы или Y^{3+} с концентрацией TR_2O_3 $8 \div 33.3$ mol.%, представляют интерес как модель для исследования динамики кристаллической решетки разупорядоченных сред. Кроме того, эти соединения известны благодаря их широкому применению в качестве оптических материалов, подложек для ВТСП и полупроводниковых пленок [1–3].

Разупорядоченность структуры твердых растворов на основе $ZrO_2-TR_2O_3$ и $HfO_2-TR_2O_3$ обусловлена присутствием двух типов катионов с разной валентностью Zr^{4+} (Hf^{4+}) и TR^{3+} , а также вакансий кислорода в анионной подрешетке. Ранее проведенные рентгено- и нейтронографические исследования [4,5] обнаружили существование в этих системах структур разупорядоченного флюорита, а также индивидуальных соединений $TR_2Zr_2O_7$ и $TR_4Zr_3O_{12}$. Эти индивидуальные соединения возможны для TR_2O_3 примесей определенного типа и являются производными от структуры флюорита [6].

Методом комбинационного рассеяния света (КРС) указанные выше объекты исследовались в работах [7–9], причем основное внимание уделялось системе $ZrO_2-TR_2O_3-8 \div 33.3$ mol.% со структурой разупорядоченного флюорита [7,8].

Существовали разные интерпретации спектров КРС в этих твердых растворах. Так, в [7,9] полагали, что спектры КРС образца $ZrO_2-Y_2O_3-12$ mol.% являются иллюстрацией эффекта нарушения правил отбора по волновому вектору $k \approx 0$ для сильно разупорядоченных

структур. Такие спектры, согласно концепции Шукера и Гамона [10], должны соответствовать частотной зависимости плотности фоновых состояний разупорядоченного кристалла. В этой связи максимумы в спектрах КРС образца $ZrO_2-Y_2O_3-12 \text{ mol.}\%$ приписывались особенностям в плотности фоновых состояний кристалла и делался вывод о невозможности наблюдения в спектрах КРС колебаний центра зоны Бриллюэна [7,9]. В отличие от этого в [8,11] было идентифицировано фундаментальное колебание F_{2g} структуры флюорита, а дополнительные линии объяснялись эффектами упорядочения дефектов или связывались с колебаниями, индуцированными присутствием вакансий кислорода.

Такая неоднозначность в интерпретации спектров КРС кубических твердых растворов на основе $ZrO_2-TR_2O_3$ обусловлена тем, что исследовались в основном объекты в виде поликристаллов и не проводился детальный анализ влияния концентрации и вида TR_2O_3 -примеси на колебательные спектры указанных твердых растворов. Кроме того, спектры КРС твердых растворов $HfO_2-TR_2O_3$ — кристаллохимических аналогов системы $ZrO_2-TR_2O_3$ — детально изучались лишь в [7,12].

Целью настоящей работы являлось исследование характера распределения структурных элементов и его влияния на спектры КРС в кубических твердых растворах на основе $ZrO_2-TR_2O_3$ и $HfO_2-TR_2O_3$.

1. Методика эксперимента и объекты исследования

Спектры КРС регистрировались на спектрометре «Спекс-Рамалог 1403» при возбуждении аргоновым лазером на линии 4880 \AA при комнатной температуре. Использовались геометрии наблюдения под 90° для исследования монокристаллов и геометрии 180° для порошкообразных образцов. Монокристаллы были ориентированы по осям $[100]$, $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ кубической структуры. Для исследования области спектра, близкой к линии возбуждения, отбирались участки кристалла с минимальным светорассеянием, спектры регистрировались при спектральных ширинах щелей меньше 0.8 cm^{-1} .

Объектами исследования являлись монокристаллы $ZrO_2-TR_2O_3$ и $HfO_2-TR_2O_3$ со следующими концентрациями TR_2O_3 : 8, 9, 10, 12, 15, 20 и 25 mol.%. Методика синтеза монокристаллов описана ранее в [1]. Использовались TR_2O_3 -примеси с $TR = Eu, Gd$ и Y . Была также приготовлена серия образцов $ZrO_2-TR_2O_3$ ($TR = Y, Eu$)-8 ÷ 33.3 mol.% методом соосаждения гидроксидов [13,14] с последующим низкотемпературным ($500-900^\circ \text{ C}$) кратковременным (5–7 min) отжигом. Применялась также длительная (140h) термообработка при $1000-1200^\circ \text{ C}$.

2. Экспериментальная часть

На рис. 1 показаны поляризованные спектры КРС монокристаллов $ZrO_2-TR_2O_3$ ($TR = Y, Eu$)-8, 12 и 20 mol.%. Для разделения A_g , E_g - и F_{2g} -типов колебаний, активных в спектрах КРС флюоритовой структуры, применялись геометрии наблюдения $Y'(ZZ)X'$, $Y'(XZ)X'$ и $Y'(X'Y')X'$, где $Z = [001]$, $X' = [110]$ и $Y' = [\bar{1}\bar{1}0]$. Спектры

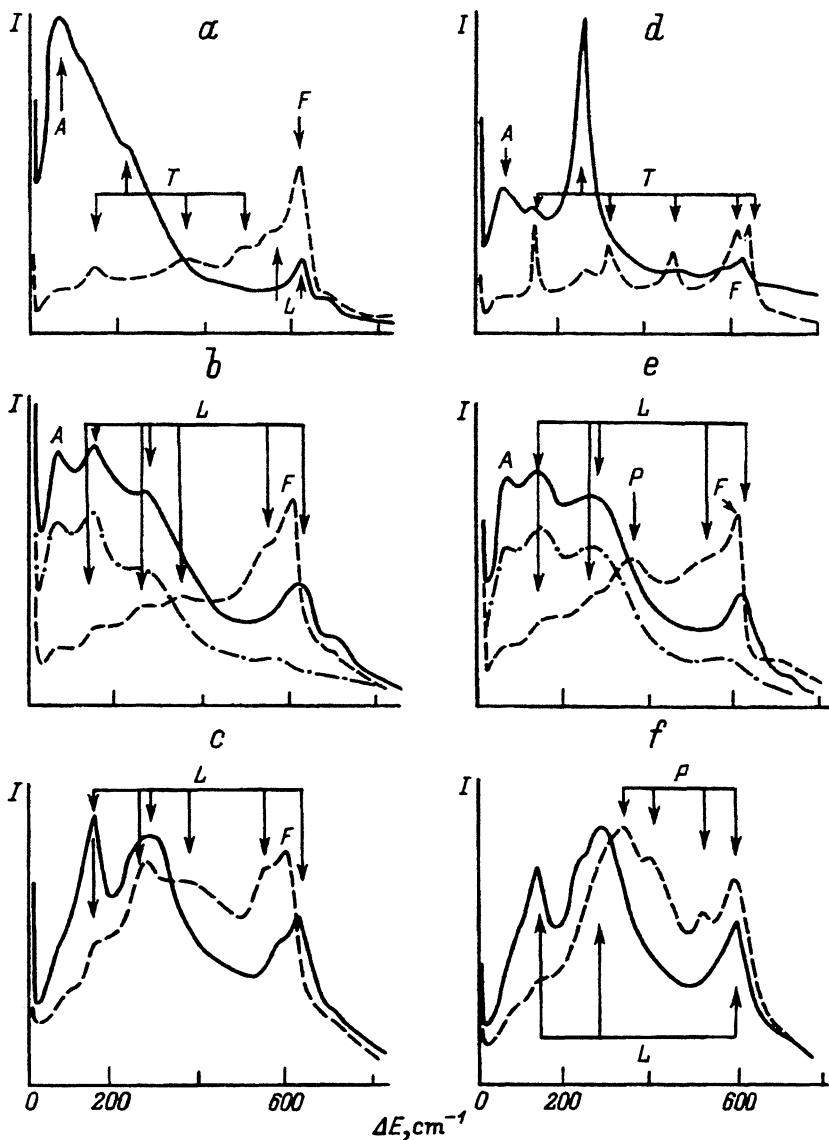


Рис. 1. Спектры КРС монокристаллов $ZrO_2-TR_2O_3$ для $TR=Y$ (a-c) и Eu (d-f) с различными концентрациями TR_2O_3 .

Концентрации TR_2O_3 (mol.%): a, d — 8, b, e — 12, c, f — 20. Геометрии наблюдения: сплошная линия — $Y'(ZZ)X'$, штриховая — $Y'(XZ)X'$, штрихпунктир — $Y'(X'Y')X'$.

КРС во всех трех геометриях рассеяния показаны на рис. 1 только для образцов с 12 mol.% TR_2O_3 , поскольку спектры в $Y'(XZ)X'$ - и $Y'(X'Y')X'$ -геометриях отличаются лишь присутствием в первой Ag -колебания в области 600 cm^{-1} . Геометрию $Y'(X'Y')X'$ нельзя было применять также в образцах с 8 mol.% TR_2O_3 из-за эффекта двулучепреломления, обусловленного присутствием в них микродоменов тетрагональной фазы [15].

На основе анализа изменений в спектрах КРС в зависимости от концентрации и сорта TR_2O_3 -примеси на рис. 1 можно выделить четыре типа спектров (T , F , A и L) для системы с Y_2O_3 и пять (T , F , A , L и P) для системы с Eu_2O_3 .

Спектр T -типа регистрировался только в образцах с 8 mol.% TR_2O_3 , и, согласно [15], он однозначно идентифицируется как спектр КРС тетрагонального ZrO_2 с пространственной группой D_{4h}^{15} . Наблюдаются все шесть колебаний, активных в КРС, ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$), причем в поляризованных спектрах можно выделить A_{1g} -колебание. Различие вида T -спектров в кристаллах с 8 mol.% Y_2O_3 и Eu_2O_3 (рис. 1, a, d) обусловлено резкой концентрацией примеси в тетрагональных доменах, присутствующих в этих образцах: $\approx 6-8$ и ≈ 2.5 mol.% в Y_2O_3 и Eu_2O_3 соответственно [14]. Спектр F характеризуется линией, регистрируемой в области частот $600-620 \text{ cm}^{-1}$ в геометрии рассеяния, соответствующей F_{2g} -колебаниям кубической структуры. Она имеет наибольшую относительную интенсивность и наименьшую ширину в кристалле $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-8 \text{ mol.}\%$. В [8] эту линию приписывали единственному разрешенному в КРС фундаментальному колебанию флюоритовой структуры, в то время как в [7,9] ее связывали с разупорядочением структуры данных кристаллов. Недавно проведенные нами исследования на соосаженных образцах, в которых возможно стабилизировать флюоритовую структуру при крайне низких концентрациях TR_2O_3 , показали, что F -линия сужается, а ее интенсивность растет при уменьшении концентрации примеси вплоть до чистого ZrO_2 , т.е. эта линия действительно соответствует фундаментальному колебанию F_{2g} структуры флюорита [14].

Широкая несимметричная полоса, примыкающая к возбуждающей линии (рис. 1) и наиболее интенсивная в геометрии $Y'(ZZ)X'$, обозначена как спектр A -типа. Расположение и форма A -линии соответствует так называемому «бозоновскому пику», идентифицированному в аморфном кварце и стеклах различного состава [16]. Возникновение такого пика в стеклах связывали с нарушением правил отбора по $k \approx 0$ для акустических ветвей колебаний в разупорядоченных средах. В этом случае низкочастотный участок спектра КРС, редуцированный согласно формуле $I'(\omega) = I/\omega[n(\omega) + 1]$, где $[n(\omega) + 1]$ — бозе-фактор, должен описывать известную квадратичную зависимость плотности фоновых состояний акустических фононов от частоты [16].

Представленные на рис. 2, c, d зависимости $I'(\omega)$ для низкочастотной части A -контура в $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-8 \text{ mol.}\%$ и $\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-9 \text{ mol.}\%$ хорошо аппроксимируются кривой $I' \sim \omega^2$, что позволяет обоснованно приписать A -контур «бозоновскому пику». Следует отметить, что в кристаллических твердых растворах «бозоновский пик» впервые зарегистрирован в $\text{ZrO}_2-\text{TR}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-\text{TR}_2\text{O}_3$ в настоящей работе.

Набор L -линий ($A_{1g} + 2E_g + 4F_{2g}$) идентифицируется при анализе изменения спектров КРС с увеличением концентрации примеси (рис. 1). Относительная интенсивность L -линий в образце $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-8 \text{ mol.}\%$ минимальная, здесь регистрируются только A_{1g} -(620 cm^{-1}) и F_{2g} -(550 cm^{-1}) колебания (рис. 1, a). С ростом концентрации происходит перераспределение между интенсивностями A -, F - и L -линий, и в образце $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-20 \text{ mol.}\%$ линии L становятся доминирующими (рис. 1, b). Такая же закономерность имеет место и в кристал-

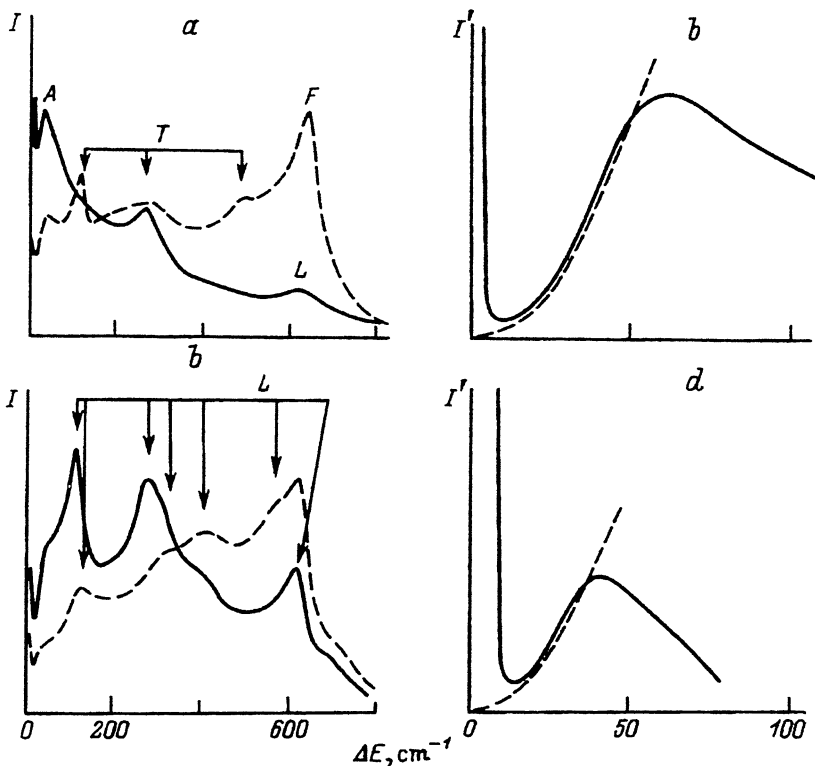


Рис. 2. Спектры КРС монокристаллов $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с концентрациями Y_2O_3 8(a) и 15 mol.%(b) геометрии наблюдения: $Y'(ZZ)X'$ (сплошная линия), $Y(XZ)X'$ (штриховая линия); редуцированные спектры КРС в области малых частотных сдвигов для образцов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ -8 mol.%(c) и $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ -9 mol.%(d); штриховая линия — аппроксимация начального участка спектра функцией $I' \sim \omega^2$.

лах $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с той разницей, что с ростом концентрации наряду с L -линиями в образцах с концентрацией Eu_2O_3 свыше 12 mol.% начинают проявляться четыре F_{2g} -колебания, обозначенные как P (рис. 1, d, e).

Только P -линии остаются в спектре КРС образцов с концентрацией Eu_2O_3 33.3 mol.%, причем при приближении к этой концентрации регистрируется также и сильное сужение P -линий. На основе проведенных ранее исследований [7] спектр КРС образца $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ -33.3 mol.% однозначно идентифицируется как спектр пирохлора (O_h^7). В этой связи четыре P -линии, наблюдаемые в спектрах кристаллов с меньшей чем 33.3 mol.% концентрацией Eu_2O_3 , также можно приписать этой же структуре.

На рис. 3 показаны спектры КРС образцов $\text{ZrO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$ (10, 20 и 33.3 mol.%) с $\text{TR} = \text{Y, Eu}$, полученных методом соосаждения гидроксидов при двух режимах термообработки: 900°C в течение 5 min и 1200°C в течение 140 h. Первый режим отжига обеспечивал полученные состояния, эквивалентного сверхбыстрой закалке, второй служил индикатором изменений структуры из-за активации процессов диффузии и возможного упорядочения структурных элементов [7, 14].

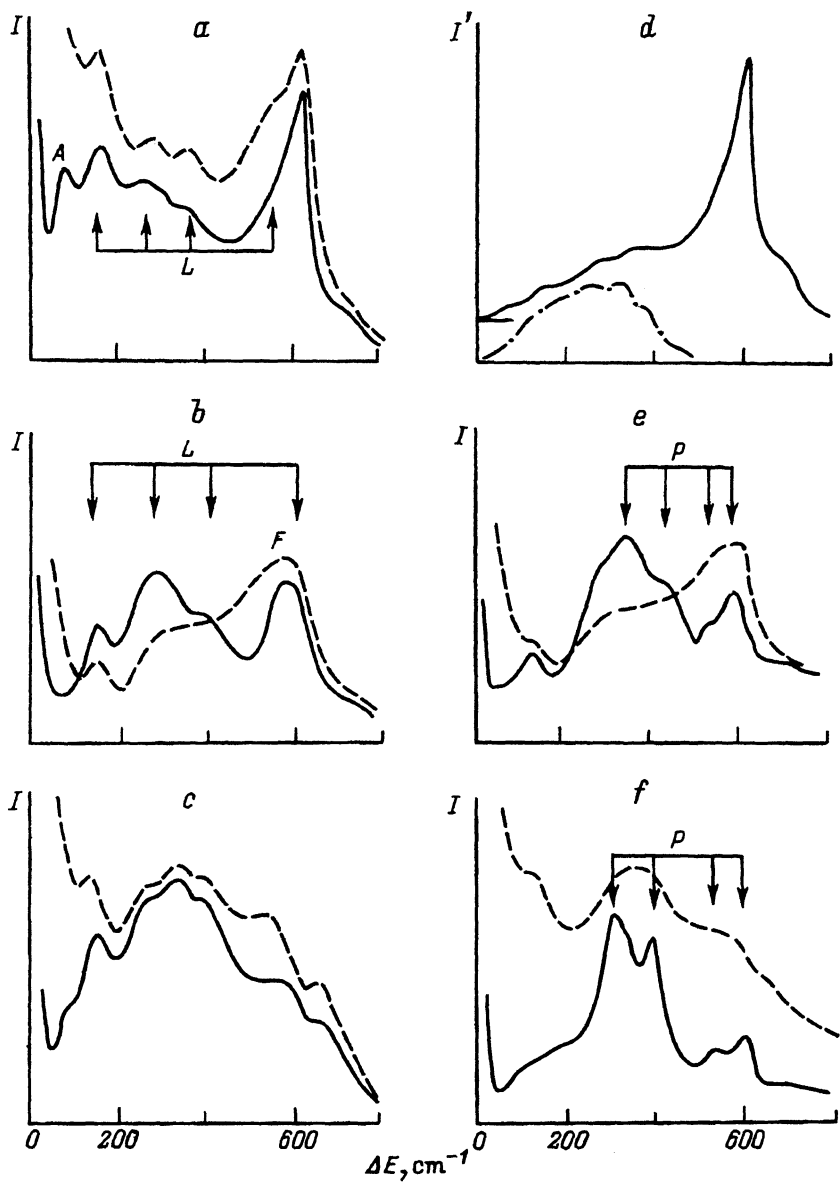


Рис. 3. Спектры КРС образцов, полученных методом соосаждения гидроксидов, $ZrO_2-TR_2O_3$ с $TR=Y$ (a-d) и Eu (e,f) с различными концентрациями TR_2O_3 . Концентрации TR_2O_3 (mol.%): a,d — 10, b,e — 20, c,f — 33.3. Условия термообработки: $900^\circ C$, 5 min (штриховые линии); $1200^\circ C$, 140h (сплошные линии). d — редуцированный спектр КРС (сплошная линия) и спектр неупругого рассеяния нейтронов (штрихпунктир) [17] в образце $ZrO_2-Y_2O_3-10$ mol.%.

Из рис. 3,а видно, что такие процессы не протекали в $ZrO_2-Y_2O_3-10 \text{ mol.}\%$. Увеличение температуры отжига не приводило к перераспределению интенсивностей линий КРС и вызывало лишь их незначительное сужение. В обоих спектрах доминировала «флюоритовая» F -линия.

В отличие от этого спектр КРС образца $ZrO_2-Eu_2O_3-33.3 \text{ mol.}\%$ полностью трансформировался с увеличением температуры отжига: континуальный вид этого спектра с широким максимумом в области $300-400 \text{ cm}^{-1}$ преобразовывался в линейчатый с набором P -линий, соответствующих структуре пирохлора (рис. 3,ф). Такое изменение иллюстрирует известный для данного образца фазовый переход беспорядок-порядок [7]. В то же время в образце $ZrO_2-Y_2O_3-33.3 \text{ mol.}\%$ отсутствует эффект упорядочения: континуальный вид спектров КРС такого образца не менялся с вариацией условий отжига (рис. 3,с).

Изменения в спектрах КРС с вариацией условий отжига наблюдались в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ только в области концентраций $15-20 \text{ mol.}\%$ примеси. Широкий спектр КРС с максимумом в области F -линии этого образца с увеличением температуры синтеза преобразовался в линейчатый спектр с преобладанием L -линий (рис. 3,б). В образце $ZrO_2-Eu_2O_3-20 \text{ mol.}\%$ при таких же условиях из широкого контура формировались линейчатые L - и P -спектры (рис. 3,е).

На рис. 3,д показано сравнение редуцированного спектра КРС хорошо отожженного образца $ZrO_2-Y_2O_3-10 \text{ mol.}\%$, синтезированного методом осаждения, со спектром неупругого рассеяния нейтронов [17], иллюстрирующим частотную зависимость плотности фооновых состояний в этом кристалле. Из этого рисунка видно, что F -линия в области 610 cm^{-1} , приписываемая нами фундаментальному колебанию флюоритовой структуры, находится в области с крайне низкой плотностью фооновых состояний (ПФС), что исключает идентификацию этой линии как особенность на графике ПФС, как предлагалось в [7,9]. С другой стороны, наличие широкой полосы в области $300-400 \text{ cm}^{-1}$ в спектре КРС, соответствующей графику ПФС, может быть приписано колебаниям, регистрируемым в спектрах КРС из-за нарушений правил отбора $k \approx 0$.

Спектры КРС тех же типов T , F , A , L , P и аналогичные закономерности в перераспределении их интенсивностей с ростом концентрации примеси были зарегистрированы в твердых растворах $HfO_2-TR_2O_3$ с $TR = Y, Gd$ (рис. 2,а,б). Отличие от системы $ZrO_2-TR_2O_3$ заключалось в заметном смещении максимума A -полосы в $HfO_2-TR_2O_3$: 47 cm^{-1} по сравнению с 62 cm^{-1} в $ZrO_2-TR_2O_3$ (рис. 1, 2). Положение максимума «бозоновского пика» определяли в [16] как $E_m \approx v/R_c$, где v — скорость звуковых волн, а R_c — область структурной корреляции. Соотношение $E_m^{Zr}/E_m^{Hf} = 1.32$ в нашем случае. Отношение скоростей v^{Zr}/v^{Hf} , согласно [18], равно 1.29, что позволяет приписать смещение E_m при переходе от системы $ZrO_2-TR_2O_3$ к $HfO_2-TR_2O_3$ изменению скоростей звуковых волн.

Спектры КРС кристаллов $ZrO_2-TR_2O_3$ и $HfO_2-TR_2O_3$ различались также положением линий и зависимостями их частот от концентрации примеси. Такие зависимости представлены на рис. 4 для сравнитель-

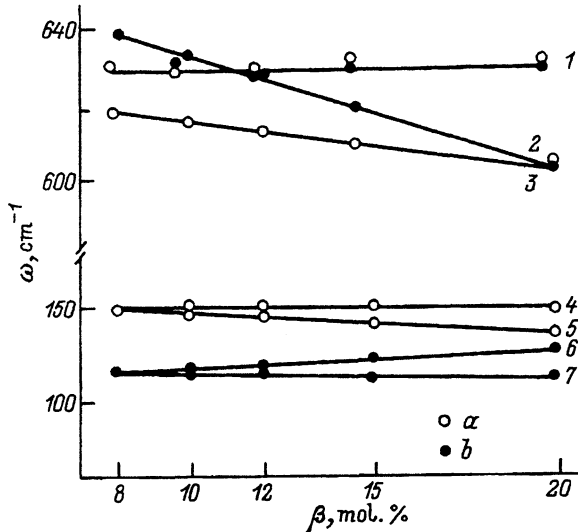


Рис. 4. Зависимости частот колебаний в спектрах КРС образцов $ZrO_2-TR_2O_3$ (a) и $HfO_2-TR_2O_3$ (b) от концентрации TR_2O_3 β .
1 — L-линия (A_1), 2, 3 — F-линия (F_2), 4 ÷ 7 — L-линия (E). TR: 1 — 4, 6 — Y, 5 — Eu, 7 — Cd.

но узких F- и двух L-линий (A_{1g} — 630 см^{-1} и E_g — $120\text{--}150\text{ см}^{-1}$). Положение A_{1g} -колебания с точностью до 5 см^{-1} остается постоянным в обеих системах при изменении концентрации примеси (β) в интервале $8 \div 20\text{ mol. \%}$ независимо от вида TR_2O_3 . F — колебание смещается в область меньших частот как в $ZrO_2-TR_2O_3$, так и в $HfO_2-TR_2O_3$ для TR-примеси разной массы, причем зависимость частоты $\omega_F(\beta)$ для $HfO_2-TR_2O_3$ располагается выше, чем для $ZrO_2-TR_2O_3$. Эти закономерности коррелируют с размерами элементарной ячейки твердых растворов, которые увеличиваются с ростом β [1]. Соответственно с ростом этих размеров должна уменьшаться частота фундаментального колебания F_{2g} флюорита, определяемая силовыми постоянными, а не массой катионов.

Положение низкочастотного E_g -колебания однозначно зависит от средней массы катиона (рис. 4). Для случая $m_{Zr} \approx m_Y$ или $m_{Hf} \approx m_{Cd}$ частота этого колебания постоянна, в то же время она растет для $m_{Hf} > m_Y$ и уменьшается для случая $m_{Zr} < m_{Eu}$ с ростом концентрации примеси. Поскольку m_{Hf} заметно больше m_{Zr} , то частота E_g колебания в образцах с ZrO_2 (150 см^{-1}) выше, чем с HfO_2 (120 см^{-1}).

3. Распределение структурных элементов в твердых растворах на основе $ZrO_2-TR_2O_3$ и $HfO_2-TR_2O_3$

Рассмотрим характер распределения структурных элементов с изменением концентрации TR_2O_3 , исходя из строения исследуемых твердых растворов. Известно [19], что замещение Zr^{4+} на трехвалентные TR^{3+} ионы приводит к образованию кислородных вакансий. В этой связи часть катионов, имевших в решетке флюорита восьмерное окружение в виде куба, окажется в позиции со структурой семи- и шестивершинников [19] (рис. 5, b-e). Из кристаллохимических соображений обычно рассматривают два типа шестивершинников (рис. 5, d, e), а также исключают возможность существования координаций меньше ше-

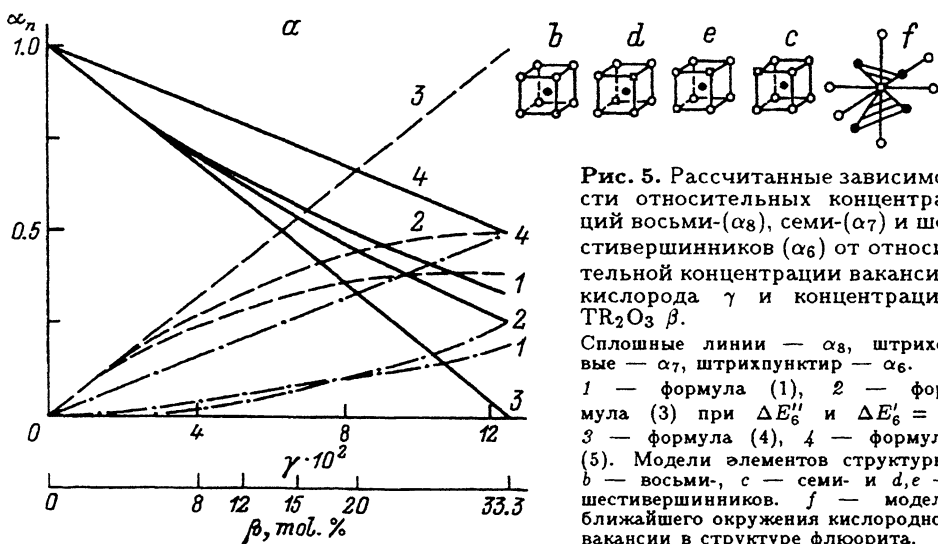


Рис. 5. Рассчитанные зависимости относительных концентраций восьми- (α_8), семи- (α_7) и шестивершинников (α_6) от относительной концентрации вакансий кислорода γ и концентрации TR_2O_3 β .

Сплошные линии — α_8 , штриховые — α_7 , штрихпунктир — α_6 .
 1 — формула (1), 2 — формула (3) при $\Delta E_6''$ и $\Delta E_6' = 0$,
 3 — формула (4), 4 — формула (5).
 Модели элементов структуры: b — восьми-, c — семи- и d, e — шестивершинников. f — модель ближайшего окружения кислородной вакансии в структуре флюорита.

сти для катионов Zr^{4+} и TR^{3+} [19]. Концентрации восьми-, семи- и шестивершинников будут зависеть от концентраций TR_2O_3 -примеси, и они могут быть рассчитаны, исходя из нескольких вариантов распределения кислородных вакансий по узлам анионной подрешетки.

а) Случай образования любой координации для катионов от восьми до нуля. Такой вариант соответствует распределению Бернулли, и относительные концентрации восьми-, семи- и шестивершинников (α_8 , α_7 и α_6) определяются формулой [20]

$$\alpha_{8-i} = C_8^i \gamma^i (1 - \gamma)^{8-i}, \quad (1)$$

где i — число вакансий (0, 1 или 2) вблизи катиона, γ — относительная концентрация кислородных вакансий.

б) Случай неравновероятного распределения вакансий, например из-за ограничения возможных вариантов окружения катионов. В этом случае можно использовать термодинамический расчет, основанный на законе распределения Больцмана [21], когда рассматривается равновесие ассоциация-диссоциация катионов и различного числа вакансий в первой координационной сфере. Такое равновесие представляется в виде многоуровневой энергетической схемы, нижний уровень которой соответствует варианту расположения одной вакансии вблизи катиона, а вышележащие уровни — образованию окружения с более низкими координационными числами. Отношение концентраций α_{n-1}/α_n можно выразить как отношение заселенностей уровней

$$\alpha_{n-1}/\alpha_n = k_{n-1}/k_n \exp(-\Delta E_n/KT). \quad (2)$$

Здесь ΔE_n — разность энергий образования катионных окружений с координацией n и $n-1$; k_n , k_{n-1} — статистические веса соответствующих уровней, K — постоянная Больцмана, T — температура термодинамического равновесия. Из кристаллохимических соображений

$\Delta E_n \gg KT$ для $n < 6$, что соответствует образованию восьми-, семи- и шестивершинников. Тогда можно составить систему уравнений

$$\begin{aligned} \alpha_8 + \alpha_7 + \alpha_6' + \alpha_6'' &= 1, \\ \alpha_7 + 2\alpha_6' + 2\alpha_6'' &= 8\gamma, \\ \alpha_6'/\alpha_7 &= k_6'/k_7 \exp(-\Delta E_6'/KT), \\ \alpha_6''/\alpha_7 &= k_6''/k_7 \exp(-\Delta E_6''/KT). \end{aligned} \quad (3)$$

Индексы ' и '' соответствуют двум типам шестивершинников на рис. 5, d, e.

Если выполняется условие $\Delta E_6'', \Delta E_6' \gg KT$, когда невозможно образование шестивершинников, то система (3) сводится к линейным зависимостям

$$\alpha_8 = 1 - 8\gamma, \quad \alpha_7 = 8\gamma. \quad (4)$$

Линейные зависимости $\alpha_8(\gamma)$ и $\alpha_7(\gamma)$, построенные по формуле (4), показаны на рис. 5, a (кривые 3).

Если значения $\Delta E_6''$ и $\Delta E_6' = 0$, то система (3) описывает случай, близкий к равновероятному распределению вакансий по узлам решетки, но при этом исключается образование координаций менее шести. Кривые $\alpha_8(\gamma)$, $\alpha_7(\gamma)$ и $\alpha_6(\gamma)$ для этого случая, а также для варианта, описываемого формулой (1), дают близкие результаты из-за сравнительно малой концентрации вакансий в рассматриваемой системе: $\gamma \leq 0.125$ (кривые 1, 2 на рис. 5, a). Когда $\Delta E_6'', \Delta E_6' > 0$ и образование семивершинников несколько более энергетически выгодно, чем шестивершинников, то кривые $\alpha_n(\gamma)$ будут лежать в пространстве, ограниченном графиками 2, 3 на рис. 5, a.

Если в рассматриваемой системе уравнений (3) соблюдается условие $0 > \Delta E_6'' = \Delta E_6' \gg KT$, то эта система преобразуется к виду

$$\alpha_8 = 1 - 4\gamma, \quad \alpha_6 = 4\gamma \quad (5)$$

и соответствует варианту отсутствия семивершинников (кривые 4 на рис. 5, a).

4. Анализ колебаний, индуцированных вакансиями кислорода в твердых растворах $ZrO_2-TR_2O_3$ и $HfO_2-TR_2O_3$

В области концентраций 8–12 mol.% примеси, где концентрация семивершинников мала, они образуют комплекс, модель которого показана на рис. 5, f. Такой комплекс можно рассматривать как дефект структуры флюорита, индуцирующий новые типы колебаний. В [11] рассматривалась упрощенная модель такого комплекса с точечной симметрией O_h , когда в расчет принимались шесть ближайших к вакансии ионов кислорода. Как показано выше, частоты некоторых из линий в спектрах КРС, в частности низкочастотные L -колебания, проявляют заметную чувствительность к массе катионов примеси, что указывает на необходимость включения в рассмотрение также четырех ближайших к вакансии катионных позиций. Дефектный комплекс на

рис. 5, *f* имеет симметрию T_d , и теоретико-групповой анализ подразумевает для него следующие симметрии колебаний: $\Gamma = 2A + 2E + 3F_1 + 5F_2$. Из них в КРС первого порядка активны A -, E - и F_2 -колебания, а F_1 - могут наблюдаться в спектрах гиперкомбинационного рассеяния (ГКРС). Для расчета собственных частот рассмотренного выше комплекса при учете его взаимодействия с кристаллической решеткой типа флюорита нами использовался метод функции Грина. Новые колебательные состояния кристалла находились из основного уравнения колебаний решетки из условия ^[22]

$$\det(G(\omega)\Delta(\omega) - I) = 0, \quad (6)$$

где $G(\omega)$ — матрица функции Грина, $\Delta(\omega) = (M - M_0)\omega^2 - (\Phi - \Phi_0)$ — «дефектная матрица». M и M_0 — матрицы, связанные с массами частиц, а Φ и Φ_0 — матрицы силовых констант соответственно для дефектного и бездефектного флюорита.

Частоты дефектных состояний определялись графически как нули характеристического детерминанта. Все пространство частот делилось на $N = 100$ одинаковых интервалов, в каждом из которых рассчитывались матрица функции Грина для средней ω и «дефектная матрица» по методу, приведенному в ^[22,23] для модели жестких ионов. Для расчетов было использовано 27000 точек внутри первой зоны Бриллюэна флюоритовой структуры. В качестве параметров, используемых в модели жестких ионов, были выбраны упругие постоянные c_{11} , c_{12} и c_{44} из ^[18], величины $\omega_{LO} = 354 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{TO} = 680 \text{ см}^{-1}$ из ^[11], а также $\omega_R = 608 \text{ см}^{-1}$ из настоящей работы для кристалла $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}12 \text{ mol.}\%$.

Результаты расчетов и их сравнение с экспериментами приведены в таблице, из которой видно, что почти весь идентифицированный нами набор L -линий в спектрах КРС, а также три колебания в спектре ГКРС ^[11] удовлетворительно соответствуют расчетам. Это позволяет обоснованно приписать выделенный нами L -спектр колебаниям, индуцированным дефектными комплексами (рис. 5, *f*) в структуре флюорита.

5. Обсуждение результатов

Приведенные выше экспериментальные данные и расчеты позволяют объяснить наблюдаемые закономерности в изменении структуры твердых растворов $ZrO_2\text{-}TR_2O_3$ и $HfO_2\text{-}TR_2O_3$ в области концентрации $8 \div 33.3 \text{ mol.}\%$ TR_2O_3 . Можно выделить три области концентраций TR_2O_3 , которые соответствуют определенному строению рассматриваемых твердых растворов.

В области концентраций TR_2O_3 вблизи нижней границы стабилизации кубической фазы ($8\text{-}10 \text{ mol.}\%$), как видно из рис. 5, *a*, независимо от характера распределения вакансий в решетке будут преобладать восьмивершинники, а некоторая доля семивершинников сформирует дефектные кластеры, строение которых показано на рис. 5, *f*. Эти кластеры приведут к некоторому нарушению трансляционной симметрии, следствием которого будет появление колебаний с $k \neq 0$ в спектрах КРС, в частности «бозоновского пика», а также будут индуцировать новые колебания, регистрируемые в виде L -спектра. Одновременное

Расчетные и экспериментальные значения частот колебаний, индуцированных присутствием вакансионного комплекса (рис. 5, *f*) в решетке твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3-12 \text{ mol.}\%$ (в cm^{-1})

Эксперимент	Расчет	Симметрия
140	100	F_2
154	150	E
170	181	F_1
233	231	F_1
281	256	F_2
262	268	E
358	355	F_2
550	600	F_2
614	631	A_1
690	656	F_1

Примечание. Экспериментальные значения для F_1 -колебаний взяты из спектров ГКС [1].

присутствие фундаментального колебания F_{2g} флюорита и «бозонного пика» свидетельствует о том, что трансляционная инвариантность в расположении ионов во флюоритоподобной структуре сохраняется в областях ограниченного размера. Здесь наблюдается сходство со стеклом с той разницей, что в наших объектах речь идет о конфигурационном разупорядочении структурных элементов по узлам решетки.

Наиболее интересной является область твердых растворов с концентрацией TR_2O_3 12–20 mol.%. В этой области спектр КРС дефектного флюорита трансформируется в линейчатый спектр L -типа, интенсивность которого максимальна, а ширины линий минимальны в $ZrO_2-Y_2O_3-20 \text{ mol.}\%$. Такое же явление характерно для образцов с Eu_2O_3 с той разницей, что в их спектрах наряду с L -формируется и P -спектр структуры пироклора (рис. 1, *b, e*). Именно в интервале концентраций 15–20 mol.% Y_2O_3 регистрировали эффект сужения линий на дифрактограммах при рентгеноструктурном анализе [1], а также формирование линейчатого L -спектра КРС из широкого контура при отжиге образцов (рис. 3, *b, e*). Это позволяет сделать вывод о том, что рост интенсивности и сужение L -спектра в области 15–20 mol.% TR_2O_3 связаны с процессами упорядочения.

Как следует из проведенных расчетов (рис. 5, *a*), в области концентраций 15–20 mol.% TR_2O_3 доминирующими являются восьми- и семивершинники. Полное упорядочение этих элементов возможно в соединении $CaZr_4O_9$, полученного ниже 1200°C [22]. Аналог в системе $ZrO_2-TR_2O_3$ должен соответствовать концентрации 20 mol.% TR_2O_3 , т.е. области, где зарегистрированы особенности в спектрах КРС. Это позволяет предположить существование при таких концентрациях структуры с упорядоченным расположением восьми- и семивершинников. При 20 mol.% TR_2O_3 L -спектр состоит из хорошо разрешенных поляризованных линий. С другой стороны, их сравнительно боль-

шая ширина свидетельствует о том, что L -спектр не соответствует стехиометрическому соединению определенного состава, а регистрирует лишь процесс частичного упорядочения восьми- и семивершинников в решетке, производной от флюоритовой. Этим, в частности, по-видимому, объясняется отсутствие данных РФА о существовании соединения $\text{TR}_2\text{Zr}_4\text{O}_{11}$.

В отличие от флюоритовой структуры в новой структуре (назовем ее L) вакансии кислорода не являются дефектами, что обуславливает эффект сильного уменьшения интенсивности «бозоновского пика» в спектрах КРС образцов с 15–20 mol.% TR_2O_3 . По этой же причине комплексы, образованные вакансиями (рис. 5, *f*), с ростом их концентрации начинают играть роль элементов L -структуры, и внутренние колебания таких комплексов формируют спектр КРС новой решетки. Как показывает сравнение спектров КРС образцов с 12 и 20 mol.% примеси (рис. 1, *b, c*), все L -колебания, идентифицированные в образце с 12 mol.%, наблюдаются и в образцах с 20 mol.% TR_2O_3 . Отличие в спектрах этих образцов заключается в перераспределении интенсивностей линий в L -спектрах образца с 20 mol.% Y_2O_3 и расщеплении некоторых из них на несколько компонент. Последнее может быть связано с давидовским расщеплением и изменением симметрии комплексов, показанных на рис. 5, *f*, при формировании из них регулярной L -структуры.

Увеличение концентрации примеси свыше 20 mol.% приводило к разрушению L -структуры. В твердых растворах ZrO_2 – Eu_2O_3 происходил переход от L -структуры к структуре пирохлора, что хорошо иллюстрируется ростом интенсивностей и сужением линий P -спектра при достижении концентрации 33.3 mol.% Eu_2O_3 (рис. 3, *e, f*). Образование пирохлора связано с упорядочением восьми-шестивершинников при отсутствии в решетке семивершинников [19]. Это соответствует условию $\alpha_7 = 0$ в системе уравнений (3) и изменению концентраций $\alpha_8(\gamma)$ и $\alpha_6(\gamma)$ согласно графикам 4 на рис. 5, *a*. При 33.3 mol.% Eu_2O_3 величина $\alpha_8(\gamma) = \alpha_6(\gamma)$, что соответствует образованию стехиометрического соединения $\text{Zr}_2\text{Eu}_2\text{O}_7$. Следует отметить, что существование структуры пирохлора допускали только для составов, близких к 33.3 mol.% TR_2O_3 [4, 7]. В настоящей работе такая структура была зарегистрирована при значительно меньших концентрациях примеси (12–15 mol.%). Большая ширина P -линий в спектрах КРС таких образцов свидетельствует о том, что при 15–20 mol.% Eu_2O_3 формируется неупорядоченный пирохлор из-за несоответствия соотношения количества TR/Zr и концентрации вакансий кислорода стехиометрической формуле $\text{TR}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

В твердых растворах ZrO_2 – Y_2O_3 увеличение концентрации Y_2O_3 в интервале 20 ÷ 33.3 mol.% приводит к разрушению L -структуры за счет полного конфигурационного разупорядочения, что иллюстрируется переходом к континуальному виду спектра КРС в образце с 33.3 mol.% Y_2O_3 (рис. 3, *b, c*). Это явление объясняется характером концентрационного поведения структурных элементов в области 20 ÷ 33.3 mol.% примеси (рис. 5, *a*). Поскольку в системе ZrO_2 – Y_2O_3 невозможно образование структуры пирохлора [24], изменение концентраций таких элементов, как $\alpha_8(\gamma)$, $\alpha_7(\gamma)$ и $\alpha_6(\gamma)$, будет определяться системой уравнений (3) и иллюстрироваться пространством между графиками 2 и 3 на рис. 5, *a*. В первом предельном случае ($\Delta E'_6, \Delta E''_6 \gg KT$) (графи-

ки 4 на рис. 5,а) рост концентрации вакансий в образцах, содержащих свыше 20 mol.% примеси, приведет к уменьшению количества восьми-вершинников вплоть до нуля при 33.3 mol.% TR_2O_3 . В другом предельном варианте ($\Delta E_6''$ и $\Delta E_6' = 0$) (кривые 2 на рис. 5,а) в структуре будут присутствовать элементы всех трех типов с близкими значениями концентраций при 33.3 mol.% TR_2O_3 . При таком наборе и значениях концентраций структурных элементов, с одной стороны, неизбежно разрушение L -структуры, образованной, по нашему предположению, из восьми- и семивершинников, а с другой стороны, согласно [20], не возможны процессы упорядочения и формирования других структур в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-33.3 mol.}\%$.

Авторы благодарят академика В.В. Осико за полезные обсуждения и Е.Е. Ломонову и Н.И. Маркова за предоставленные для исследования монокристаллы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-16346).

Список литературы

- [1] Aleksandrov V.I., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Tatarintzev V.M. Current topics in Material Science 1, 421 (1977).
- [2] Гершензон М.Е., Гуляев Ю.В., Котлянский И.М., Кравченко В.Б., Лузанов В.А., Осико В.В., Соболев А.Т., Татаринцев В.М. Тр. I Всесоюзн. совещ. «Физикохимия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов». М. (1988). С. 336-337.
- [3] Pribat D., Mercandalli L.M., Siejka J., Perriere J. J. Appl. Phys. 58, 1, 313 (1985).
- [4] Scott H.G. J. Mater. Sci. 10, 9, 1527 (1975).
- [5] Steele D., Fender B.E.F. J. Phys. C. 7, 1, 1 (1974).
- [6] Stubican V.S., Hink R.C., Ray S.P. J. Amer. Ceram. Soc. 61, 1-2, 17 (1978).
- [7] Michel D., Perez M., Jorba Y., Collongues R. J. Raman Spect. 5, 3, 163 (1976).
- [8] Александров В.И., Воронько Ю.К., Игнатъев Б.В., Ломонова Е.Е., Осико В.В., Соболев А.А. ФТТ 20, 2, 528 (1978).
- [9] Feinberg A., Perry C.H. J. Phys. Chem. Sol. 42, 6, 513 (1981).
- [10] Shuker R., Gammon R.W. Phys. Rev. Lett. 25, 4, 222 (1970).
- [11] Shin S., Ishigame M. Phys. Rev. B34, 12, 8875 (1986).
- [12] Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Осико В.В., Соболев А.А. Неорган. материалы. 23, 6, 958 (1985).
- [13] Keramidas V.G., White W.B. J. Amer. Cer. Soc. 57, 1, 22 (1974).
- [14] Воронько Ю.К., Соболев А.А., Ушаков С.Н., Цимбал Л.И. Неорган. материалы 30, 6, 803 (1994).
- [15] Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Игнатъев Б.В., Ломонова Е.Е., Осико В.В., Соболев А.А. Опт. и спектр. 51, 4, 569 (1981).
- [16] Malinovskii V.K., Sokolov A.P. Solid State Commun. 57, 9, 757 (1986).
- [17] Василькович А.А., Горбачев В.И., Зотеев О.Е. УФЖ 21, 9, 1564 (1976).
- [18] Chisty I.L., Fabelinskii I.L., Kitaeva V.F., Osiko V.V., J. Raman Spect. 6, 4, 183 (1977).
- [19] Пятенко Ю.А. ДАН СССР 173, 3, 634 (1967).
- [20] Боровков А.А. Курс теорий вероятностей. М. (1972). 287 с.
- [21] Прохоров А.М., Осико В.В. Проблемы современной кристаллографии: Сб. статей. М. (1975). С. 280.
- [22] Lacina W.B., Pershan P.S. Phys. Rev. B1, 4, 1765 (1970).
- [23] Nerenberg M.A.H., Haridasan T.M., Govindarajan J., Jacobs P.W.H. J. Phys. Chem. Sol. 41, 1217 (1980).
- [24] Ray S.P., Stubican V.S. Mat. Res. Bull. 12, 5, 549 (1977).