

Тонкая структура нанокристаллитов $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$, образующихся на первых этапах кристаллизации

© И.М. Шмытько, Г.К. Струкова

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2008 г.)

Рентгенографическими исследованиями показано, что начальные этапы образования и роста нанокристаллитов $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ из смеси порошков фторида лютеция, фторида аммония и фторида натрия при твердофазном синтезе сопровождаются сложными структурными перестройками, из которых можно выделить циклические перестройки типа однофазное \rightarrow двухфазное \rightarrow однофазное состояние. Показано, что двухфазное состояние состоит из двух изоморфных фаз с малым различием в параметрах решетки. Изоморфные фазы соединены между собой протяженными межфазными границами, вдоль которых происходит непрерывное изменение периодов решетки из одной фазы в другую. Длительный отжиг двухфазного состояния приводит к конечному однофазному состоянию, характеризующемуся разрастанием нанокристаллитов до уровня микрокристаллитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-17298).

PACS: 61.10-i, 81.07-b, 81.10-h

1. Введение

Основные достижения науки о нанокристаллах связаны с изучением наночастиц металлов и простых химических соединений [1,2]. Однако в последнее время возрастает интерес и к нанокристаллическим системам сложного химического состава. Особое внимание при этом уделяется сложным оксидным и фторидным соединениям ввиду их прикладного значения. Так, перовскиты, гранаты, молибдаты и бораты редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают эффективными сцинтилляторными свойствами. Хорошими сцинтилляторными свойствами обладают также простой фторид лютеция LuF_3 и сложный натрий-лютециевый фторид $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$. При этом оказалось, что в ряде случаев керамики из наногранул сложных оксидов и фторидов обладают параметрами, значительно превосходящими уровень монокристаллических сцинтилляторов [3–5]. Это обстоятельство обусловило постановку наших задач при исследовании особенностей структуры оксидов и фторидов редкоземельных элементов, полученных в наноскопическом состоянии. При этом особое внимание уделяется структурным состояниям, возникающим на первых этапах образования нанокристаллитов ($\sim 10\text{--}50\text{ nm}$), а также в процессе их роста до размеров микрокристаллитов ($> 100\text{ nm}$). В частности, рентгеновскими дифракционными исследованиями нанокристаллических порошков простых оксидов Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{La}, \text{Lu}$) и гранатов $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, полученных методом термолитиза растворителя из раствора простых оксидов с последующим отжигом полученного аморфного прекурсора при повышенных температурах, было обнаружено аномальное структурное состояние, состоящее одновременно из двух „изоморфных“ фаз [6]. При этом

было сделано заключение, что обе фазы реализуются на уровне отдельного нанокристаллита. Была предложена модель, объясняющая такие двухфазные состояния избыточной энергией приповерхностных слоев нанозерен, приводящей к образованию поверхностной фазы, „изоморфной“ фазе ядра, имеющего меньшие параметры решетки. Подтверждением такой модели было получение аналогичных двухфазных состояний в микрокристаллических порошках LuVO_3 и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, подвергнутых длительному размалыванию. Однако для доказательства образования двухфазных состояний на первых этапах кристаллизации как фундаментального свойства нанокристаллического состояния (применительно к диэлектрическим материалам) необходимо исследование структурных состояний, образующихся на первых этапах кристаллизации и для других классов соединений. В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты изучения трансформации нанокристаллической структуры в натрий-лютециевом фториде $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ от момента образования первых нанокристаллитов до их разрастания в микрокристаллиты. Обнаружено двухфазное состояние, изучены новые структурные особенности трансформации.

2. Образцы и методы исследования

Исследовались первые этапы образования нанокристаллических порошков натрий-лютециевого фторида $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$. $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ в микроскопическом состоянии имеет кубическую ячейку, параметр решетки $a = 5.463\text{ \AA}$, пространственная группа симметрии (пр.гр.) $Fm\bar{3}m$ [7]. Нанокристаллические порошки натрий-лютециевого фторида были синтезированы

в два этапа. Сначала были синтезированы нанокристаллические порошки фторида лютеция LuF_3 . Фторид лютеция имеет орторомбическую ячейку с параметрами $a = 6.150 \text{ \AA}$, $b = 6.760 \text{ \AA}$, $c = 4.468 \text{ \AA}$, пр. гр. $Pnma$. Далее взвешенное количество порошка фторида лютеция перемешивали в ступке с избыточным весом фторида аммония и со стехиометрическим количеством фторида натрия. Небольшое количество полученной смеси помещали в алундовый тигель и отжигали при температуре 900°C .

Изучение структурного состояния синтезированных образцов проводилось с помощью рентгеноструктурных методов и различных методов электронной микроскопии. Для этих целей использовались рентгеновский дифрактометр D500 (Siemens) с входным монохроматором, позволяющим выделить только $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, и электронный микроскоп JEM-100CXII. Химический состав полученных соединений определялся с помощью рентгеноспектрального анализа на микроскопе SUPRA 50VP.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 показана дифрактограмма образца $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$, полученного в наноскопическом двухфазном состоянии в процессе отжига шихты при температуре $T = 900^\circ \text{C}$ в течение нескольких минут. Видно, что все рефлексы на дифрактограмме являются двухкомпонентными. На вставке к рисунку в качестве примера приведено увеличенное изображение одного из рефлексов, а именно отражение (511), на котором хорошо видны обе компоненты. Поскольку дифрактограмма записана в схеме Брэгга–Брентано с использованием только $\text{CuK}\alpha_1$ -спектра излучения, две компоненты соответствуют двум параметрам решетки. С другой стороны, поскольку все рефлексы оказываются расщепленными, можно сделать заключение, что мы имеем дело с двухфазным состоянием. Расчет параметров решетки

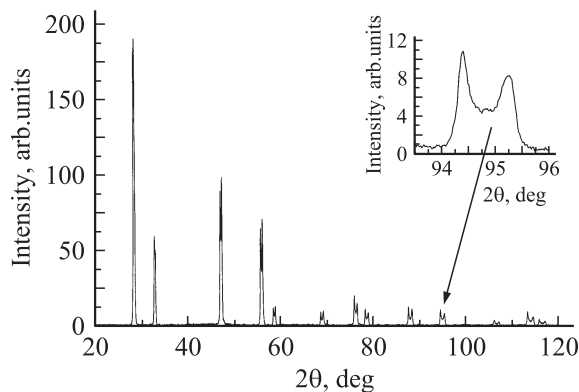


Рис. 1. Дифракционный спектр двухфазного состояния $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$, полученного при отжиге шихты в течение нескольких минут.

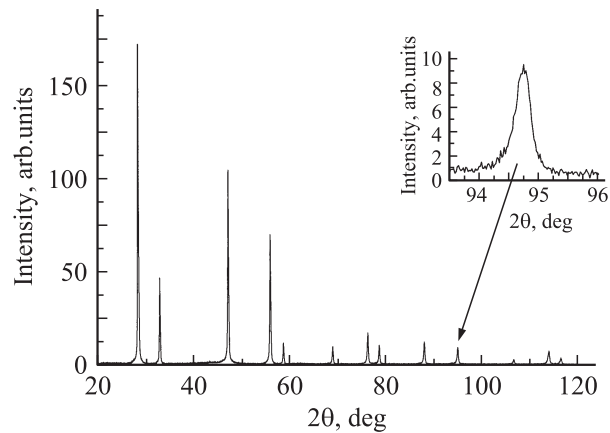


Рис. 2. Дифракционный спектр однофазного состояния $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$, полученного при отжиге шихты в течение нескольких десятков минут.

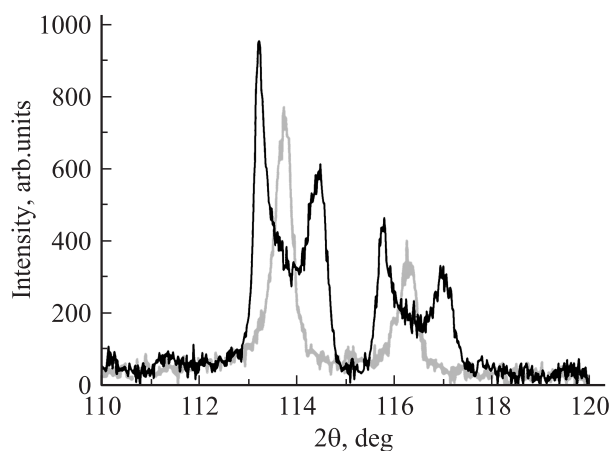


Рис. 3. Взаимное расположение дифракционных рефлексов двухфазного и однофазного состояний в $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$.

показал, что обе фазы являются изоморфными. Параметры решеток фаз соотносятся как $a_1 = 5.478 \text{ \AA}$ и $a_2 = 5.4404 \text{ \AA}$. Различие параметров решетки обеих фаз составляет $\sim 0.7\%$.

На рис. 2 показана дифрактограмма того же самого образца после отжига шихты при $T = 900^\circ \text{C}$ в течение нескольких десятков минут. Хорошо видно, что двухфазное состояние образца трансформировалось в однофазное. При этом каждый двойной рефлекс преобразовался в однокомпонентный. Относительное положение рефлексов в двухфазном и однофазном состояниях показано на рис. 3. Видно, что однокомпонентное состояние находится между компонентами двухфазного состояния. Это означает, что в двухфазном состоянии одна фаза имеет больший, а другая — меньший параметр решетки, чем у однофазного состояния.

Обращает на себя внимание уширенный характер обеих компонент рефлекса на рис. 1. Значительная ширина рефлекса может, как известно, быть обусловлена или неоднородностью параметра решетки, или малым

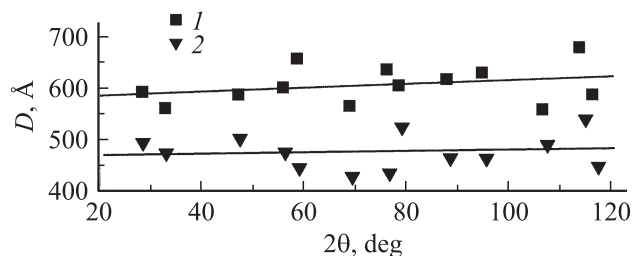


Рис. 4. Расчетные значения размера наночастиц из правых (1) и левых (2) компонент рефлексов дифракционного спектра $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ в двухфазном состоянии.

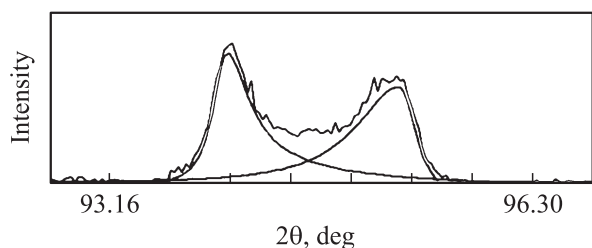


Рис. 5. Разложение дифракционного отражения (511) $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ на две компоненты с помощью функции Split.

размером рассеивающих областей, или и тем и другим вместе. Нами была проведена декомпозиция каждого рефлекса на отдельные компоненты; и в предположении, что за уширенный характер отражений ответствен наноскопический размер областей когерентного рассеяния, построена зависимость расчетного размера нанокристаллитов в зависимости от угла дифракции (рис. 4). Для расчета использовалась формула Селякова [8]. На рис. 4 приведены также рассчитанные методом наименьших квадратов линейные зависимости полученных значений размеров кристаллитов для обеих фаз. Хорошо видно, что размеры кристаллитов фазы с меньшим значением параметра решетки лежат на прямой, фактически параллельной оси углов дифракции (ось абсцисс), а размеры кристаллитов фазы с бóльшим значением параметра решетки лежат на прямой с заметным наклоном к оси абсцисс. Последнее означает, что если за полуширину правых компонент ответствен фактически только размер нанокристаллитов с меньшим параметром решетки, то за полуширину левых компонент дифракционных рефлексов отвечает не только размер нанокристаллитов, но и заметная неоднородность параметров решетки. Такой вывод подтверждается формой дальних порядков дифракционных рефлексов. На рис. 5 в качестве примера показан дифракционный спектр двухкомпонентного рефлекса (511). Видно, что параметры решетки обеих фаз непрерывным образом переходят друг в друга. Разделение такого спектра на одиночные компоненты было проведено с помощью функции Split, дающей наиболее точную подгонку суммарного спектра к экспериментальному и отображающей несимметричность уг-

лового распределения дифрагированной интенсивности компонент спектра. Фактически межфазовые границы можно считать непрерывными аналогично тому, как это наблюдалось для междоменных и междвойниковых границ в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках [9–14].

Из рисунка также видно, что внешнее плечо правой компоненты и внешнее плечо левой более крутые, нежели межкомпонентные участки рефлексов. Это обстоятельство определило метод измерения полуширин правой и левой компонент сдвоенных рефлексов, предназначенных для определения размеров нанокристаллитов (областей когерентного рассеяния). Реально измерялась полуширина рефлекса на уровне половины максимальной интенсивности от внешней стороны рефлекса до положения пикового значения интенсивности данной компоненты. Для расчета размера кристаллита полученное значение в радианах удваивалось. Эти данные и были использованы для построения угловой зависимости размеров кристаллитов обеих фаз, отображенной на рис. 4.

Полученный результат о непрерывном изменении периодов решетки между изоморфными фазами позволяет выдвинуть предположение, что указанные фазы реализуются в отдельном нанозерне. Для проверки такого утверждения были получены изображения наночастиц $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ в двухфазном состоянии в электронном микроскопе (рис. 6). Обращают на себя внимание два момента. Первый — основная часть нанозерен имеет сферическую форму приблизительно равного радиуса. Второй момент — каждое нанозерно имеет сложную структуру контраста. Реально можно выделить более темные области контраста большей площади, разделенные тонкими светлыми границами. Такой контраст можно предположительно интерпретировать как отображение двух сопрягающихся фаз разной плотности, что в рентгеновском эксперименте отображается наличием изоморфных фаз с разными периодами решетки. Таким образом, прежняя пространственная топология наночастиц в виде шаров с объемной и поверхностной фазами, предполагаемая для нанокристаллитов гранатов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [6], для сложных натрий-лютециевых фтори-

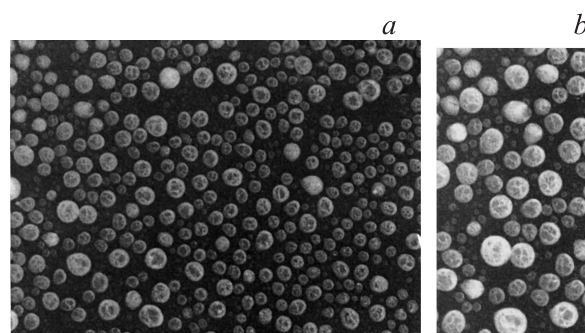


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение нанокристаллитов $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ в двухфазном состоянии: *a* — полный снимок, *b* — увеличенное контрастное изображение выделенного участка полного изображения.

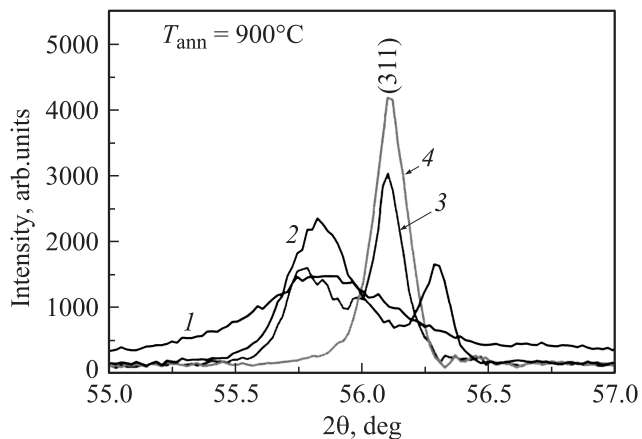


Рис. 7. Эволюция рефлекса (311) в процессе синтеза $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ при 900°C . $t = 1 \text{ min}$ (1), $1 \text{ min} + 30 \text{ s}$ (2), $1 \text{ min} + 60 \text{ s}$ (3) и $1 \text{ min} + 3 \text{ min}$ (4).

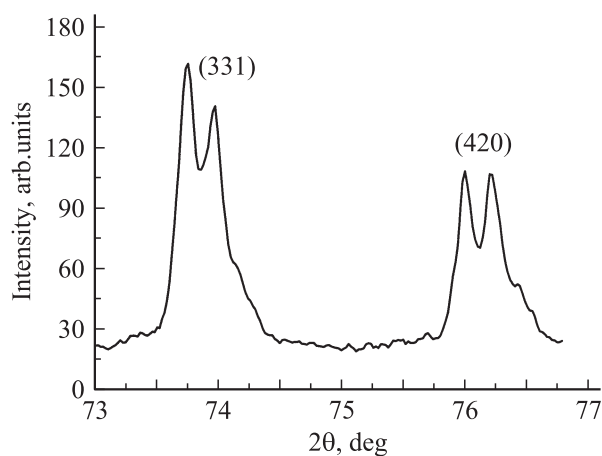


Рис. 8. Участок дифрактограммы нанопорошка $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$, полученного при отжиге шихты при температуре 1000°C в течение 3 min.

дов предположительно должна быть заменена на шарообразные образования, внутри которых сосуществует несколько областей с непрерывным сопряжением обеих изоморфных фаз.

Еще более выразительные результаты структурных трансформаций на первых этапах кристаллизации при синтезе $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ представлены на рис. 7, на котором в качестве примера показана эволюция рефлекса (311), наблюдаемая для всех отражений (hkl) $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$. Кривая 1 показывает, что начальное структурное состояние $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$, полученное при отжиге в течение всего 1 min при 900°C смеси LuF_3 , NaF и $(\text{NH}_4)\text{F}$ со стехиометрией $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$, характеризуется широкими дифракционными рефлексами с центром тяжести в области меньших углов по сравнению с положением рефлексов для микрокристаллического состояния (спектр 4). Это состояние трансформируется в двухфазное при дополнительном отжиге сначала в течение 30 s, а затем еще 30 s. Наглядно видно, что после первого дополнительного отжига в

течение 30 s исходный широкий рефлекс раздваивается (спектр 2), при этом левая компонента является более широкой и более интенсивной, чем правая. Более того, если положение левой компоненты соответствует большему периоду решетки по сравнению с микроскопическим состоянием, представленным спектром 4 и полученным в образце после 4 min суммарного отжига, то правая компонента соответствует фазе с меньшими параметрами решетки, чем параметры решетки микроскопического состояния, как и на рис. 4. Фактически правые компоненты соответствуют растянутой решетке, а левые — сжатой решетке по отношению к решетке микроскопического состояния. Дальнейший отжиг приводит к обратному соотношению интенсивностей правой и левой компонент (спектр 3 на рис. 7), уменьшению интенсивности и полуширины левой компоненты и смещению правой компоненты в положение отражения от микроскопически фрагментированного состояния. При дальнейшем разрастании нанокристаллитов (спектр 4) левая компонента трансформируется в плечо повышенной интенсивности правой компоненты, которая многократно увеличивает свою интенсивность. Последнее означает, что и в микроскопическом состоянии сохраняется двухфазное состояние, но доля фазы с большим периодом решетки по отношению к объемной фазе значительно уменьшается.

Следует отметить, что аналогичные результаты были получены для $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$, легированного в 1–3 at.% Tb, и для стехиометрического состава $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$. В качестве примера на рис. 8 показан участок двухкомпонентного спектра $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$, полученного в той же последовательности синтеза, что и $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$, но при отжиге смеси GdF_3 , NaF и $(\text{NH}_4)\text{F}$ со стехиометрией $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$ при температуре 1000°C в течение 3 min. Хотя температура и время синтеза для натрий-гадолиниевого фторида отличались от параметров синтеза натрий-лутециевого фторида, положения компонент рефлексов также соответствуют двум изоморфным фазам.

4. Заключение

Резюмируя полученные результаты, отметим главное. В сложных натрий-лутециевом и натрий-гадолиниевом фторидах РЗМ, полученных при высокотемпературном отжиге смеси порошков LuF_3 (GdF_3), NaF и $(\text{NH}_4)\text{F}$, так же как в простых и сложных оксидах РЗМ, полученных высокотемпературными отжигами аморфного прекурсора, на первых этапах кристаллизации образуется двухфазное состояние из двух изоморфных фаз, которые претерпевают сложные трансформации, в конечном итоге переходя в однофазное состояние при увеличении времени отжига. Изоморфные фазы сопрягаются между собой через межфазные границы, вдоль которых происходит непрерывное изменение периодов решетки одной фазы в другую. Полученные результаты для сложных фторидов расширяют опубликованные

нами ранее результаты образования двухфазного состояния в нанокристаллитах простых и сложных оксидов. Такое расширение не только за счет набора соединений данного класса (для оксидов РЗМ), но и за счет других классов соединений (фторидов РЗМ) указывает на общность образования двухфазного состояния в нанокристаллитах на первых этапах кристаллизации.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2001). 222 с.; А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Физматлит, М. (2005). 416 с.
- [2] Г.М. Сергеев. Нанохимия. Изд-во МГУ, М. (2003). 287 с.
- [3] N.V. Klassen, I.M. Shmyt'ko, S.Z. Shmurak, G.R. Strukova, V.V. Kedrov, N.P. Kobelev, E.A. Kudrenko, A.P. Kiselev, N.F. Prokopiuk. Proc. of the 8th Int. Conf. on inorganic scintillators and their use in scientific and industrial applications. Alushta, Ukraine (2005). P. 228.
- [4] N.V. Klassen, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, S.E. Derenzo, M.J. Weber. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **537**, 144 (2005).
- [5] S.Z. Shmurak, G.K. Strukova, I.M. Shmyt'ko, N.V. Klassen, N.P. Kobelev, S.E. Derenzo, M.J. Weber. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **537**, 149 (2005).
- [6] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова, Н.В. Класен. ФТТ **50**, 1108 (2008).
- [7] PDF-2 Database. ©JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data) (2000). N 27-0725.
- [8] Ф. Гинье. Рентгенография кристаллов. Физматлит, М. (1961). 604 с.
- [9] Н.С. Афоникова, В.Ш. Шехтман, И.М. Шмытько. ФТТ **27**, 3201 (1985).
- [10] Н.С. Афоникова, В.В. Боровиков, И.М. Шмытько. ФТТ **29**, 813 (1987).
- [11] Ю.А. Осипьян, Н.С. Афоникова, Т.К. Парсамян, В.Ш. Шехтман, И.М. Шмытько. Письма в ЖЭТФ **47**, 501 (1988).
- [12] I. Shmyt'ko, V. Shekhtman, Yu. Ossipyan, N. Afonikova. Ferroelectrics **97**, 151 (1989).
- [13] I. Shmyt'ko, I. Bdikin, N. Afonikova. Ferroelectrics **133**, 229 (1992).
- [14] I.M. Shmyt'ko, V.Sh. Shekhtman. Springer Ser. Mater. Sci. **23**, 23 (1993).