

# Аномальные структурные состояния оксидов редкоземельных металлов при твердофазном синтезе в режиме непрерывного нагрева

© И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, 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.)

Проведены рентгеноструктурные исследования кинетики твердофазного синтеза сложных оксидов редкоземельных металлов (РЗМ) из аморфного прекурсорного состояния в режиме непрерывного нагрева. На примере синтеза боратов РЗМ ( $ReVO_3$ ) показано, что непрерывный нагрев таких прекурсоров стимулирует образование новых фаз, не известных в равновесном состоянии для данного редкоземельного элемента, но известных для других редкоземельных боратов. Установлено, что режим непрерывного нагрева при твердофазном синтезе гранатов ( $Re_3M_5O_{12}$ ), имеющих только одно кристаллическое фазовое состояние для всех редкоземельных атомов, приводит к ускоренному росту кристаллитов, причем тем более эффективно, чем выше скорость нагрева.

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

PACS: 61.05.C-, 81.07.-b, 81.10.-h

## 1. Введение

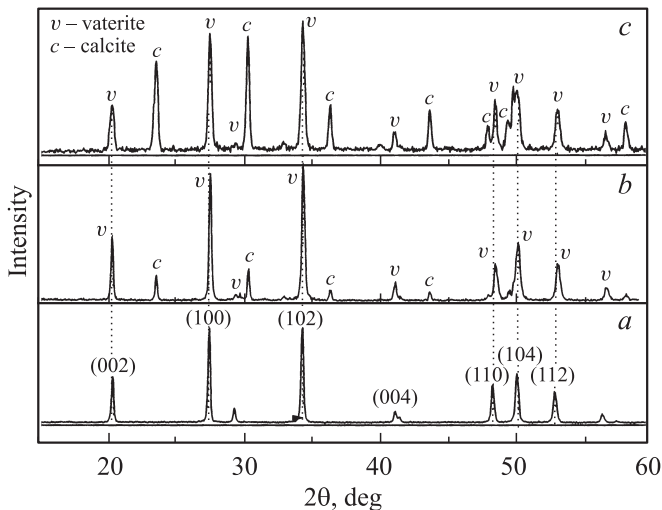
Обычно фазовые превращения в кристаллах исследуются при максимально равновесных условиях проведения эксперимента. При этом особое внимание уделяется термостабилизации образца и устранению температурных градиентов, поскольку последние приводят к механическим макронапряжениям в кристаллах и, как следствие, к изменению температуры или размытию фазовых переходов. Часто, однако, наблюдаются структурные эффекты, возникающие при изменении температуры, которые не всегда можно объяснить воздействием макронапряжений или релаксационных процессов при переходе в новое равновесное состояние. В этом плане интересным является изучение структурных процессов при непрерывном охлаждении и нагреве в режиме дрейфа, т.е. со скоростями, при которых кристалл успевает выравнивать свою температуру с температурой термостата [1–7].

Нами ранее были проведены систематические исследования влияния непрерывного изменения температуры в режиме дрейфа на структурные характеристики монокристаллов прустита  $Ag_3AsS_3$ , тиомочевинны  $(SC(NH_2))_2$ ,  $Rb_2ZnCl_4$  и ТМА– $ZnCl_4$  [1–6]. Было установлено, что при непрерывном охлаждении образцов повышаются температуры всех известных для этих веществ равновесных фазовых переходов, притом тем больше, чем больше скорость охлаждения, а при данной скорости охлаждения — чем дольше образец находится в состоянии охлаждения [1–5]. И наоборот, непрерывный нагрев приводил к понижению температур фазового перехода [6]. При этом было установлено, что наблюдаемый эффект не обусловлен ни термиче-

скими напряжениями, ни термополяризацией образцов. Полученные результаты дали нам основание утверждать, что непрерывное изменение температуры в режиме дрейфа является особым рода внешним воздействием, приводящим к инициированию образования структурных состояний задолго до известных равновесных структурных состояний.

Указанные выше эксперименты проводились на монокристаллических образцах, в которых структурные перестройки осуществляются только на уровне переупаковок атомов внутри отдельной ячейки. Недавно нами были проведены аналогичные эксперименты при твердофазном синтезе оксидов редкоземельных металлов (РЗМ) [8]. В частности, рентгеноструктурными исследованиями кинетики твердофазного синтеза  $LuVO_3$  в зависимости от размера кристаллитов исходных простых оксидов было показано, что непрерывный нагрев шихты из гомогенной смеси  $V_2O_3$  и  $Lu_2O_3$  стимулирует фазообразование при более низких температурах и за более короткие времена, нежели последовательные продолжительные изотемпературные отжиги. При этом было установлено, что инициирующее действие непрерывного нагрева на фазообразование при твердофазном синтезе тем эффективнее, чем меньше размер кристаллитов исходных компонентов. Наиболее эффектными были результаты, полученные нами при непрерывном нагреве аморфного прекурсорного состояния, образованного после термолитиза растворителя (азотная кислота или селитра) из раствора оксидов  $V_2O_3$  и  $Lu_2O_3$ .

На рис. 1 показаны дифракционные спектры образцов после отжигов аморфного прекурсорного состояния в следующих режимах: *a* — после последовательных изохронных отжигов в течение 6 h при температурах 500,



**Рис. 1.** Дифракционные спектры образцов  $\text{LuBO}_3$  после отжига аморфного прекурсорного состояния в различных режимах. *a* — после последовательных отжигов в течение 6 h при температурах 500, 600, 700 и 800°C; *b* — после непрерывного нагрева от 20 до 800°C за 2.5 h ( $\partial T/\partial t \approx 3.9^\circ\text{C}/\text{min}$ ); *c* — после отжига в течение 20 min при температуре 800°C ( $\partial T/\partial t \approx 25.0^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

600, 700 и 800°C; *b* — при непрерывном нагреве прекурсора от 20 до 800°C за 2.5 h ( $\partial T/\partial t \approx 3.9^\circ\text{C}/\text{min}$ ); *c* — после отжига прекурсора в течение 20 min при температуре 800°C ( $\partial T/\partial t \approx 25.0^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Из рисунка видно, что конечное структурное состояние, образованное после последовательных изохронных отжигов (суммарное время отжига 24 h) аморфного прекурсора, представляет собой фазу фатерита. Фаза фатерита образовалась уже при 500°C и затем сохранялась при всех последующих отжигах. С увеличением температуры отжига изменялась только полнота превращения. Непрерывный нагрев прекурсора со скоростью 3.9°C/min до 800°C дополнительно к низкотемпературной (метастабильной) фазе фатерита приводит к образованию заметного количества фазы кальцита. Кратковременный же нагрев прекурсора сразу при 800°C в течение 20 min увеличивает долю фазы кальцита до 50–60%. Полученные результаты с учетом того, что фаза кальцита обычно образуется при температуре  $T = 1037^\circ\text{C}$  в результате фазового превращения из фазы фатерита, позволили нам сделать вывод об иницирующем действии непрерывного нагрева на фазообразование бората лютетия при твердофазном синтезе.

Следует, однако, обратить внимание на то, что борат лютетия имеет необычную фазовую последовательность. В микрокристаллическом состоянии равновесной низкотемпературной фазой бората лютетия является не фаза фатерита, а фаза кальцита (пр.гр.  $R(-3)c$ ,  $a = 4.91 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.21 \text{ \AA}$ ). При повышении температуры до 1350°C фаза кальцита переходит в фазу фатерита (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 3.73 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.71 \text{ \AA}$ ) [9]. Однако

при твердофазном синтезе бората лютетия из простых оксидов  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  первой (при температуре синтеза, равной  $\sim 900^\circ\text{C}$ ) образуется низкотемпературная фаза фатерита, а не кальцита [10–12]. Эта фаза, как показано авторами работы [11], является метастабильной и при дальнейшем повышении температуры до 1037°C переходит в равновесную фазу кальцита. Последняя в свою очередь при 1350°C трансформируется в высокотемпературную фазу фатерита. При этом, как было показано, низкотемпературная и высокотемпературная фазы фатерита являются идентичными и различаются только размером кристаллитов [12]. Кроме того, нами установлено, что синтез бората лютетия из аморфного прекурсорного состояния, полученного методом термолиза растворителя, приводит к образованию фазы фатерита уже при температуре отжига, равной 500°C [8]. Такая сложная зависимость фазовых последовательностей бората лютетия от способа получения затрудняет изучение других возможных проявлений эффекта иницирующего действия непрерывного нагрева на твердофазный синтез сложных соединений. Необходимы исследования как других типов соединений, так и других представителей сложных оксидов РЗМ. В настоящем исследовании влияние непрерывного нагрева на твердофазный синтез было продолжено на сложных оксидах РЗМ, имеющих в микрокристаллическом состоянии только одно равновесное фазовое состояние во всем температурном интервале существования кристаллической структуры.

## 2. Образцы и методы исследования

Для исследований были выбраны бораты  $\text{ScBO}_3$ ,  $\text{YBO}_3$ ,  $\text{GdBO}_3$  и гранат  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Все перечисленные соединения на равновесной диаграмме состояний имеют только одно фазовое состояние:  $\text{ScBO}_3$  имеет структуру кальцита (пр.гр.  $R(-3)c$ ,  $a = 4.748 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.262 \text{ \AA}$ ) [13],  $\text{YBO}_3$  имеет структуру фатерита (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 3.778 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.814 \text{ \AA}$ ) [14],  $\text{GdBO}_3$  также имеет структуру фатерита (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 3.839 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.906 \text{ \AA}$ ) [14], а  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  имеет кубическую решетку (пр.гр.  $Ia(-3)d$ ,  $a = 12.273 \text{ \AA}$ ) [15]. Твердофазный синтез перечисленных соединений осуществлялся путем отжига аморфных прекурсоров при повышенных температурах. Для получения аморфных прекурсоров использовался метод термолиза растворителя (sol-gel-метод) [16–19]. Он заключался в следующем: порошки простых оксидов  $\text{Re}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в стехиометрическом соотношении синтезируемого соединения растворялись в азотной кислоте ( $\text{HNO}_3$ ) (или расплаве селитры  $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ ) при 300°C, затем полученный раствор (или раствор-расплав) быстро нагревался до 600–700°C, что приводило к разложению нитратов. В результате были получены порошкообразные образцы

(прекурсоры), структурное состояние которых, как показали наши исследования, являлось аморфным [20].<sup>1</sup>

Твердофазный синтез кристаллических фаз проводился в лабораторной печи SNOL-6.7/1300, снабженной программируемым задатчиком маршрута нагрева и охлаждения образцов. Для исследования влияния непрерывного нагрева на кинетику твердофазного синтеза были выбраны три термовременных маршрута. Первый режим характеризовался последовательными изотермическими отжигами в течение 30–150 min при температурах 400, 500, 600, 700°C и т.д. После очередного отжига образец извлекался из печи для быстрого охлаждения на воздухе и определения его структурного состояния. Второй режим — это так называемый fast- (быстрый) синтез: образец помещался в нагретую до высокой температуры печь и отжигался в течение нескольких минут, после чего извлекался из печи для быстрого охлаждения на воздухе.<sup>2</sup> Третий режим — это непрерывный нагрев образца с заданной скоростью изменения температуры. В этом случае нагрев образца осуществлялся от комнатной температуры в режиме непрерывного повышения температуры отжиговой печи.

Структурное состояние образцов регистрировалось на рентгеновском дифрактометре D500 (Siemens) в схеме Брэгга–Брентано. Использовалось монохроматизированное  $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 в качестве примера показана трансформация дифракционных спектров при классическом твердофазном синтезе  $\text{YBO}_3$  при ступенчатых изохронных отжигках. При низкотемпературном отжиге аморфного прекурсора ( $T_{\text{ann}} = 450^\circ\text{C}$ ) в течение 30 min происходит частичное восстановление исходной структуры оксида иттрия, но уже в нанокристаллическом состоянии, на что указывают широкие дифракционные рефлексы. Заметное количество бората иттрия образовалось только при 650°C, а дополнительный отжиг при 700°C привел к фактически полному превращению шихты в борат иттрия. Фаза бората иттрия сохранялась и при последующих отжигках вплоть до максимальной в эксперименте температуры: равной 1200°C. Никаких дополнительных фазовых состояний при этом обнаружено не было. Аналогичные однофазные состояния были получены нами и для других перечисленных выше соединений при последовательных (ступенчатых) изотемпературных отжигках аморфного прекурсорного состояния.

Другая ситуация наблюдается при кратковременном отжиге аморфной шихты  $\text{YBO}_3$  сразу при высокой температуре. На рис. 3 показан дифракционный спектр об-

<sup>1</sup> При синтезе боратов РЗМ исходное отношение атомных процентов оксида РЗМ к оксиду бора в шихте составляло 1/1.2–1.4, поскольку при высокотемпературном нагреве оксид бора частично разлагался.

<sup>2</sup> Для быстрой термализации образцов с температурой печи использовались малые количества синтезируемого вещества.

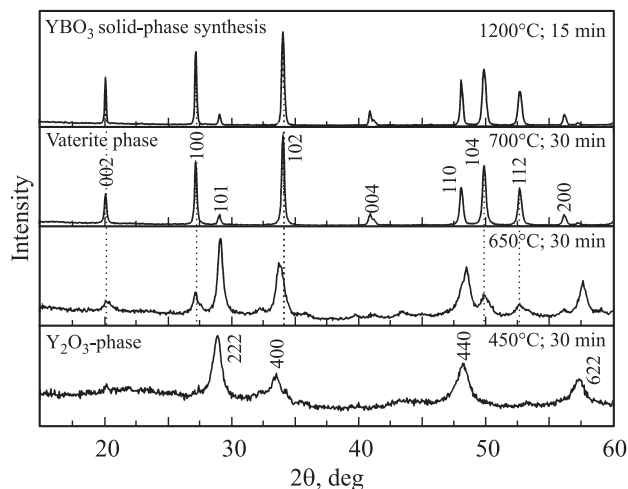


Рис. 2. Трансформация дифракционных спектров  $\text{YBO}_3$  при последовательных изотемпературных отжигках аморфного прекурсорного состояния.

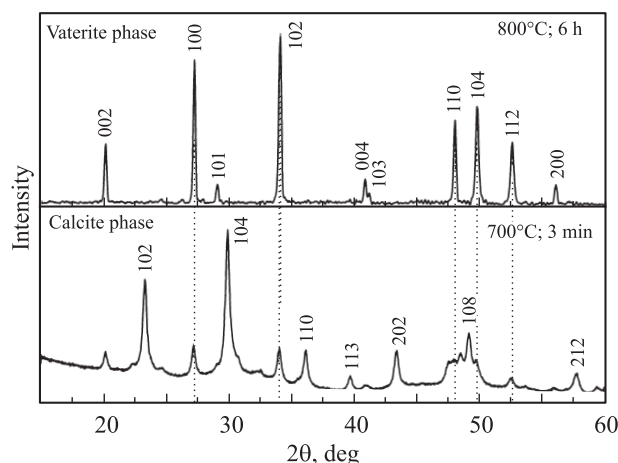
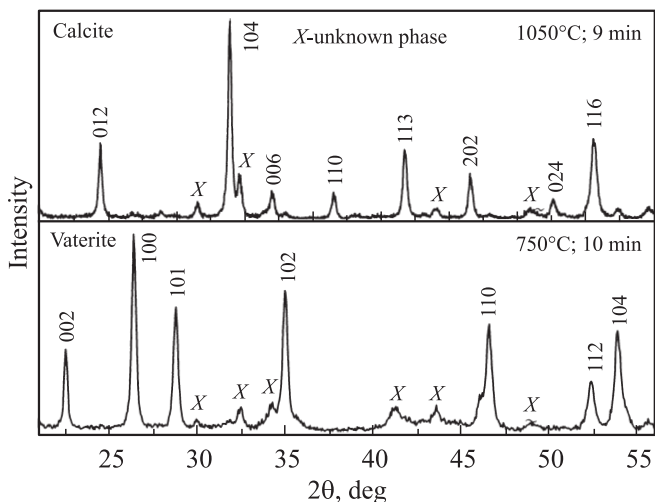


Рис. 3. Дифракционный спектр двухфазного состояния  $\text{YBO}_3$ , полученного в процессе кратковременного отжига аморфного прекурсора при  $T = 700^\circ\text{C}$  в течение 3 min (нижний спектр), и образование равновесной фазы после высокотемпературного отжига полученного двухфазного состояния в течение 6 h (верхний спектр).

разца, отожженного при  $T = 700^\circ\text{C}$  в течение 3 min. Он наглядно демонстрирует образование на первых этапах кристаллизации не равновесной фазы ватерита, а фазы кальцита. Фаза кальцита оказывается неустойчивой и при температуре отжига  $T = 1200^\circ\text{C}$  после длительного отжига в течение 6 h исчезает. Такая последовательность равновесных фаз реализуется только у бората лютетия, и только для шихты из микропорошков.

Более сложная ситуация наблюдалась при синтезе  $\text{ScBO}_3$  (рис. 4). Хотя для бората скандия равновесной фазой является фаза кальцита, при кратковременном отжиге аморфного прекурсорного состояния при температуре  $T = 750^\circ$  образовалась не фаза кальцита, а



**Рис. 4.** Трансформация дифракционных спектров  $\text{ScVO}_3$  после кратковременных высокотемпературных отжигов аморфного прекурсорного состояния.

фаза фатерита и неизвестная  $X$ -фаза.<sup>3</sup> Фаза фатерита при последующем отжиге при  $T = 1050^\circ\text{C}$  трансформировалась в равновесную фазу кальцита.  $X$ -фаза сохранялась при последующих кратковременных высокотемпературных отжигках и исчезала только в процессе длительных отжигов. При этом оказалось, что процентное содержание  $X$ -фазы зависит от соотношения оксида бора к оксиду скандия. При долевом соотношении  $\text{Sc}/\text{B}$  меньше  $1/5$   $X$ -фаза не образуется.

Следует обратить внимание на необычность полученной при кратковременных отжигках последовательности фаз бората скандия с повышением температуры отжига. Реализуется не естественная последовательность: фаза кальцита  $\rightarrow$  фаза фатерита, а последовательность: фаза фатерита  $\rightarrow$  фаза кальцита. Необычность такой последовательности заключается в том, что фаза фатерита имеет гексагональную решетку и поэтому является высокотемпературной фазой по отношению к фазе кальцита, которая имеет менее симметричную ромбоэдрическую структуру. Следовательно, одним из проявлений режима непрерывного нагрева при твердофазном синтезе из аморфного прекурсорного состояния является образование высокотемпературных фаз при более низких температурах, нежели образование равновесных низкотемпературных фаз.

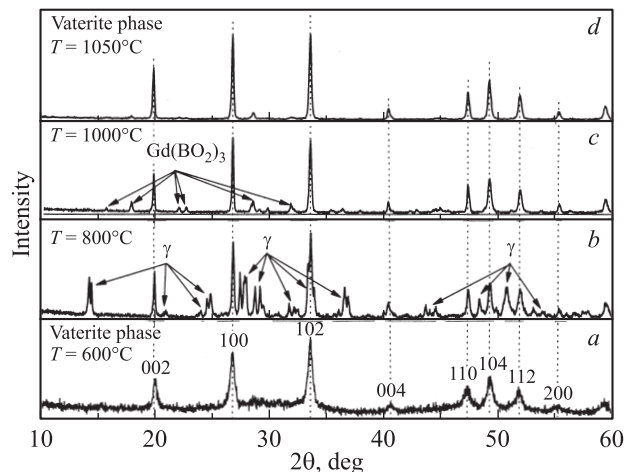
Несколько иные результаты были получены при твердофазном синтезе  $\text{GdVO}_3$  режиме непрерывного нагрева. На рис. 5 показаны дифракционные спектры бората гадолиния при различных термовременных маршрутах отжига аморфного прекурсора. Спектр на рис. 5, *a* соответствует скорости нагрева шихты от 20 до  $600^\circ\text{C}$ , равной  $3.2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Налицо образование равновесной фазы фатерита в наноскопическом состоянии. При этом

<sup>3</sup> Образование  $X$ -фазы при синтезе бората скандия было также описано в работе [21].

оказалось, что чем меньше скорость нагрева при сохранении конечной температуры отжига, равной  $600^\circ\text{C}$  (т. е. больше время суммарного отжига), тем больше полнота синтеза. Такая же тенденция увеличения полноты превращения с увеличением суммарного времени отжига наблюдалась и при последовательных изотемпературных отжигках при  $600^\circ\text{C}$ .

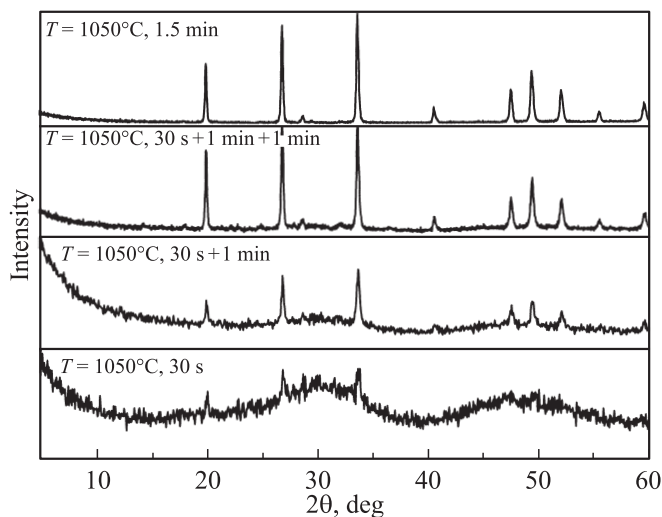
Другая ситуация имела место при повышении конечной температуры отжига аморфной шихты до  $800^\circ\text{C}$ . В этом случае в процессе непрерывного нагрева аморфной шихты от 20 до  $800^\circ\text{C}$  со скоростями  $2\text{--}8^\circ\text{C}/\text{min}$  дополнительно к фазе фатерита образовывалась новая неизвестная для боратов РЗМ в равновесном состоянии  $\gamma$ -фаза (спектр на рис. 5, *b*). Дополнительный нагрев полученного двухфазного состояния при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 h приводит к существенному изменению дифракционного спектра (рис. 5, *c*). В этом случае  $\gamma$ -фаза исчезает, а дополнительно с фазой фатерита образуется новое соединение, а именно ортоборат гадолиния  $\text{Gd}(\text{BO}_2)_3$  [22]. Последующий длительный отжиг полученного состояния при  $1050^\circ\text{C}$  приводит к конечному однофазному состоянию бората гадолиния (со структурой фатерита) и одновременному разрастанию кристаллитов до микроскопического размера (рис. 5, *d*). Таким образом, твердофазный синтез в режиме непрерывного нагрева сложных оксидов РЗМ из аморфного прекурсорного состояния кроме инициирования образования новых фаз со стехиометрией исходной закладки приводит также к образованию фаз с измененной стехиометрией.

Как уже отмечалось во Введении, инициирующее действие непрерывного нагрева при твердофазном синтезе бората лютетия заключалось в фазообразовании при более низких температурах и за более короткие времена, нежели длительные ступенчатые изотемпера-



**Рис. 5.** Дифракционные спектры  $\text{GdVO}_3$ , полученного методом непрерывного аморфного прекурсорного состояния. *a* — за 97 min от 20 до  $600^\circ\text{C}$ ; *b* — за 97 min от 20 до  $800^\circ\text{C}$ ; *c* — то же, что на части *b*, + дополнительный отжиг в течение 1 h при  $1000^\circ\text{C}$ ; *d* — то же, что на части *c*, + дополнительный отжиг в течение 6 h при  $1050^\circ\text{C}$ .





**Рис. 6.** Динамика дифракционных спектров  $\text{GdBO}_3$ , полученных после кратковременных высокотемпературных отжига аморфной прекурсорной шихты при  $1050^\circ\text{C}$ .

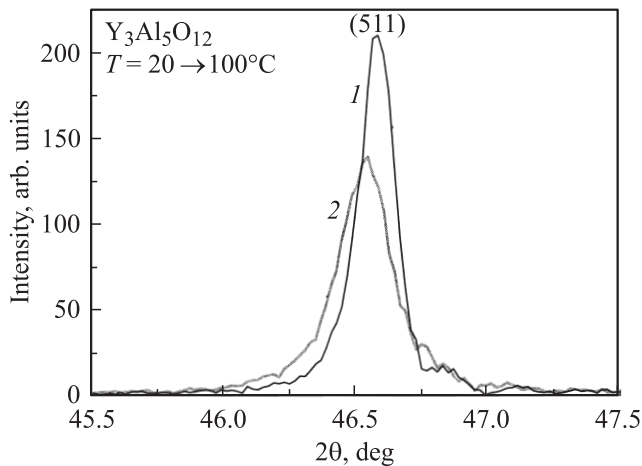
турные отжики. Аналогичные результаты были получены и для бората гадолиния. Эксперимент проводился следующим образом. Образцы аморфного прекурсора подвергались кратковременным отжигам в следующей последовательности: 1)  $T_{\text{ann}} = 1050^\circ\text{C}$ , время отжига 30 s; 2)  $T_{\text{ann}} = 1050^\circ\text{C}$ , время отжига 30 s + 1 min; 3)  $T_{\text{ann}} = 1050^\circ\text{C}$ , время отжига 30 s + 1 min + 1 min; 4)  $T_{\text{ann}} = 1050^\circ\text{C}$ , время отжига 1.5 min. Полученные результаты показаны на рис. 6. Нижний спектр относится к образцу после отжига в течение 30 s. Налицо сохранение аморфного состояния, видны только намеки появления кристаллических рефлексов. Ясно, что при таком режиме отжига образец в тигле не успевает прогреться до температуры отжиговой печи. Добавление времени отжига в течение дополнительной минуты приводит уже к заметному количеству фазы фатерита при одновременном сохранении достаточно большой доли аморфной матрицы. Последующее добавление еще одной минуты отжига (суммарное время отжига 2.5 min) значительно усиливает дифракционные рефлексы от фазы фатерита, но аморфная часть все еще сохраняется, что отображается повышенным фоном. Иницирующий эффект непрерывного нагрева следует из сравнения структурного состояния образца, подвергнутого последовательности из трех отжигов с суммарным временем 2.5 min и однократному отжигу при той же температуре в течение 1.5 min. Из рисунка хорошо видно, что при однократном отжиге в течение 1.5 min фон значительно ниже, нежели при последовательном отжиге в течение 2.5 min. Исходя из того, что дифракционный фон в нашем случае характеризует остаточную часть прекурсора, полученный результат указывает на более быстрый синтез бората гадолиния при однократном отжиге, нежели при более длительном, но проведенном с промежуточными охлаждениями.

Такой же вывод следует из сравнения рис. 5 и 6. Если для того, чтобы осуществить полную трансформацию в равновесную фазу бората гадолиния при последовательных отжиге с промежуточными охлаждениями, потребовались многочасовые отжики, в том числе и при  $T_{\text{ann}} = 1050^\circ\text{C}$ , то отжиг сразу при  $T_{\text{ann}} = 1050^\circ\text{C}$  привел к тому же результату всего за 1.5 min. В этом, собственно, и состоит особенность быстрого синтеза.

Полученная сильная зависимость структурных состояний бората гадолиния от конечной температуры отжига в режиме непрерывного нагрева поставила вопрос о природе этих состояний. Можно было бы предположить, что наблюдаемые новые фазовые состояния в сложных оксидах РЗМ, по всей вероятности, были пропущены другими экспериментаторами вследствие больших интервалов между температурами отжига. Наш продолжительный опыт синтеза различных сложных оксидов РЗМ, в том числе и  $\text{GdBO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{YBO}_3$ , в процессе длительных последовательных отжигов с малыми температурными интервалами между ступеньками отжига никаких фазовых состояний, кроме ранее известных, не выявил. Это еще раз подтверждает то, что обнаруженные новые фазовые состояния вызваны именно процессом непрерывного изменения температуры отжига шихты.

Другое проявление непрерывного нагрева при твердофазном синтезе было получено для семейства гранатов  $\text{Re}_3\text{M}_5\text{O}_{12}$  (где  $M = \text{Al}, \text{Ga}$  и другие металлы), имеющих для всех элементов РЗМ только одно фазовое состояние в равновесном микрокристаллическом состоянии. Как уже отмечалось, все они синтезируются в кубической фазе с пространственной группой  $Ia-3d$  (230),  $a \approx 12.1 \text{ \AA}$ , которая сохраняется до температуры плавления. Оказалось, что в этом случае непрерывный нагрев не приводит к образованию новых фазовых состояний, но иницирующее действие непрерывного нагрева тем не менее реализуется с очевидностью. Оно заключается в том, что полуширина отражений граната, полученного при быстром нагреве, заметно меньше, чем при медленном нагреве.

На рис. 7 в качестве примера приведено изменение формы дифракционного отражения (511) иттрий-алюминиевого граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при нагреве аморфной шихты от 20 до  $1100^\circ\text{C}$  за 1 h (средняя скорость повышения температуры  $18^\circ\text{C}/\text{min}$ ) и за 6 h (средняя скорость повышения температуры  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Видно, что при нагреве аморфной шихты от 20 до  $1100^\circ\text{C}$  за 1 h полуширина рефлекса значительно меньше, нежели при повышении температуры отжига в том же интервале значений за 6 h. Измерение полуширин набора рефлексов иттрий-алюминиевого граната, различающихся углами дифракции от 10 до 30 deg, показало, что в обоих случаях полуширина рефлексов обусловлена размером рассеивающих элементов. Для скорости  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  этот размер равен 53.3 nm, а для скорости нагрева  $18^\circ\text{C}/\text{min}$  — 87.3 nm. Таким образом, иницирующее действие непрерывного нагрева на твердофазный синтез



**Рис. 7.** Изменение формы дифракционного отражения (511)  $Y_3Al_5O_{12}$  в зависимости от скорости нагрева шихты от 20 до 1100°C в течение 1 (1) и 6 h (2).

$Y_3Al_5O_{12}$  заключается в ускоренном росте нанокристаллитов при большой скорости нагрева, нежели при медленном нагреве.

Возникает естественный вопрос: почему режим непрерывного нагрева при твердофазном синтезе приводит к образованию новых, не известных в равновесном состоянии фаз? Здесь следует отметить положение термодинамики, которое допускает образование всех возможных состояний термодинамической системы, имеющих энергию  $\varepsilon$ . Вероятность зарождения такого состояния пропорциональна  $\exp(-\varepsilon/kT)$ . Если энергии возможных фазовых состояний различаются мало, их одновременное образование возможно, но такая система будет неравновесной, обладающей повышенной энергией. При длительных ступенчатых отжигах такая система будет стремиться в равновесное состояние с минимальной энергией, даже если на первых этапах образовалось несколько фаз. Такая ситуация и наблюдалась для боратов РЗМ при последовательных изотемпературных отжигах. Причина же ускоренного синтеза неравновесных фаз с повышенной энергией по отношению к равновесным фазам, образующимся в режиме твердофазного синтеза с непрерывным нагревом шихты, остается пока неизвестной.

#### 4. Заключение

Проведенные исследования кинетики синтеза боратов  $ReVO_3$  и гранатов  $Re_3M_5O_{12}$  из аморфного прекурсорного состояния при твердофазном синтезе в режиме непрерывного нагрева шихты выявили интересную особенность образования их кристаллических фаз. Для боратов РЗМ, имеющих несколько равновесных фазовых состояний для разных редкоземельных атомов, режим непрерывного нагрева наряду с образованием известной равновесной фазы для данного элемента РЗМ приводит

к образованию новых фаз, известных для других представителей РЗМ, а также к образованию соединений с измененной стехиометрией. В случае же гранатов, для которых независимо от редкоземельного элемента реализуется только одна кубическая фаза, непрерывный нагрев приводит к ускоренному синтезу этой фазы, выражающемуся в ускоренном разрастании кристаллитов синтезируемой фазы, причем тем более быстрее, чем больше скорость непрерывного нагрева шихты.

#### Список литературы

- [1] Н.С. Афоникова, С.С. Хасанов, И.М. Шмытько. Письма в ЖЭТФ **41**, 256 (1985).
- [2] Н.С. Афоникова, Н.А. Дорохова, А.Е. Ефремов, И.М. Шмытько. ФТТ **31**, 189 (1989).
- [3] И.М. Шмытько, В.Ш. Шехтман, Б.Ш. Багаутдинов, Н.С. Афоникова. ФТТ **32**, 2441 (1990).
- [4] И.М. Шмытько, Б.Ш. Багаутдинов, Н.С. Афоникова. Изв. АН. Сер. физ. **56**, 69 (1992).
- [5] Б.Ш. Багаутдинов, И.М. Шмытько. ФТТ **38**, 2223 (1996).
- [6] И.М. Шмытько, Н.С. Афоникова, Н.А. Дорохова. ФТТ **40**, 2217 (1998).
- [7] П.П. Гураич, П.М. Лукач, В.В. Товт, Е.И. Герзанич, А.Г. Сливка, В.С. Шуста, В.М. Кедюлич. ФТТ **41**, 1276 (1999).
- [8] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. Письма в ЖЭТФ **86**, 544 (2007).
- [9] К.И. Портной, Н.И. Тимофеева. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Металлургия, М. (1986). 480 с.
- [10] E.M. Levin. In: Phase diagrams / Ed. A.M. Alper. Academic Press, N.Y. (1970). V. 3. P. 180.
- [11] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. Am. Mineral. **46**, 1030 (1961).
- [12] I.M. Shmytko, G.K. Strukova, E.A. Kudrenko. Cryst. Rep. **51**, Suppl. 1, S163 (2006).
- [13] D.A. Ritszler, H. Sun. Acta Cryst. C **44**, 1505 (1988).
- [14] R.E. Newman, M.J. Redman, R.P. Santoro. J. Am. Ceram. Soc. **46**, 253 (1963).
- [15] A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, S. Takeno. Acta Cryst. B **51**, 737 (1995).
- [16] G.K. Strukova, I.I. Zver'kova, V.P. Korzhov, G.V. Strukov. Superconductivity **3**, 1515 (1990); **4**, 2225 (1991).
- [17] G.K. Strukova, B.S. Red'kin, V.N. Kurlov, I.S. Pet'kov, S.N. Rossolenko, R.A. Dilanyan. Ferroelectrics **130**, 333 (1992).
- [18] G.K. Strukova, V. Sedykh, I.I. Zver'kova, V.Sh. Shehtman. Appl. Phys. A **53**, 426 (1992).
- [19] G.K. Strukova, I.S. Smirnova, A.V. Bazhenov, R.A. Dilanyan. Physica C (Amsterdam) **267**, 67 (1996).
- [20] E.A. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. ФТТ **50**, 924 (2008).
- [21] Е.А. Ткаченко, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, В.В. Воронов, С.В. Лаврищев, И.Е. Шукшин, И.В. Яроцкая, Н.Г. Кононова. Неорган. материалы **42**, 207 (2006).
- [22] Г.К. Абдуллаев, К.С. Мамедов, Г.Г. Джафаров. Кристаллография **20**, 265 (1975).