

11,12

Влияние межкристаллитных границ на образование новых структурных состояний в простых редкоземельных оксидах

© И.М. Шмытько, Г.Р. Ганеева, А.С. Аронин

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2014 г.)

Проведены исследования изменения структуры нанокристаллических порошков Y_2O_3 , Gd_2O_3 и Eu_2O_3 после прессования их в таблетки. Показано, что начиная с некоторого размера и совершенства структуры кристаллитов порошкообразных образцов, определяемых температурой и временем отжига, последующее прессование при максимальной нагрузке $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ и дополнительный отжиг полученных таблеток приводят к образованию в них новых фазовых состояний. Полученный результат указывает на заметное влияние энергии межкристаллитных границ на фазовые состояния простых оксидов редкоземельных элементов.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Института физики твердого тела РАН.

1. Введение

Известно, что структурные состояния нано- и микрокристаллических объектов могут значительно отличаться друг от друга. Наши недавние исследования простых и сложных редкоземельных оксидов (РЗМ), полученных из аморфных прекурсоров, выявили ряд структурных эффектов, которые до этого не были известны для микрокристаллического состояния, [1–14]. К ним относятся: образование двухфазного состояния на первых этапах кристаллизации этих соединений из аморфных прекурсоров, когда отдельные нанокристаллиты состоят из фазы ядра и изоморфной ей поверхностной фазы с большим периодом решетки [4,5,7,13], циклические перестройки структуры с ростом размера кристаллитов, ненаблюдаемые ранее для микрокристаллического состояния. Оба этих эффекта мы связывали с повышенной энергией поверхностных атомов по отношению к объемным и ростом доли поверхностной энергии при уменьшении размера наночастиц [1,11,14]. В настоящем сообщении мы провели исследование влияния дополнительной внешне введенной энергии в систему ансамбля наночастиц на образование новых структурных состояний, неизвестных для выбранной системы. В качестве внешнего воздействия, изменяющего энергию системы, мы выбрали прессование нанопорошков в таблетки. В этом случае энергия системы меняется за счет дополнительной энергии межкристаллитных границ. Кроме того, в этом случае система нулевой размерности (0D) для порошка переходит в систему 3D-размерности для спрессованной таблетки, [15], что также может сказываться на структурном поведении системы при изменении размера кристаллитов.

2. Объекты и методы исследования

Для выполнения поставленной задачи использовались промышленные порошки (ТУ 48-4-191-72, Гиредмет) простых редкоземельных оксидов Y_2O_3 (S.G. Ia-3 (206), $a = 10.60174 \text{ \AA}$) [16], Gd_2O_3 (S.G. Ia-3 (206), $a = 10.809 \text{ \AA}$) [17] и Eu_2O_3 (S.G. Ia-3 (206), $a = 10.859 \text{ \AA}$) [18]. Прессование осуществлялось медленным сжатием порошка до 5 Т в цилиндрической ячейке диаметром 10 mm ($6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$) на установке INSTRON. После достижения максимальной нагрузки образец выдерживался под нагрузкой в течение 5 min. Структурное состояние образцов регистрировалось на рентгеновском дифрактометре D500 (Siemens) с использованием схемы Брэгга–Брентано. Использовалось монокроматизированное выходным графитовым монохроматором CuK_α -излучение. Изменение формы кристаллитов регистрировалось на электронном сканирующем микроскопе SUPRA II. На рис. 1 (спектр a) в качестве примера показан дифракционный спектр исходного состояния нанопорошка Y_2O_3 . Исходя из предположения, что полуширина рефлексов в основном обусловлена размером нанокристаллитов, по формуле Шерера [19], была получена оценка среднего размера кристаллитов, равная $\sim 80 \text{ \AA}$.

Изменение размеров кристаллитов осуществлялось последовательными изотермическими отжигами образцов при температурах 600, 700, 800, 900°C и т.д. в лабораторной печи SNOL-6.7/1300 по схеме: 3 h нагрев до конечной температуры, 4 h выдержка при конечной температуре. После окончания отжига образец извлекался из печи для быстрого охлаждения на воздухе и определения его структурного состояния.

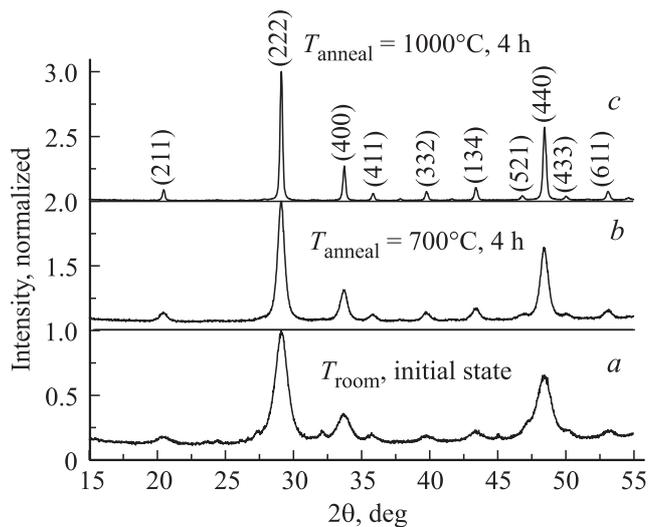


Рис. 1. Дифракционные спектры порошка Y_2O_3 : *a* — исходного наносостояния, *b* — последовательно отожженного до $700^\circ C$, *c* — последовательно отожженного до $1000^\circ C$.

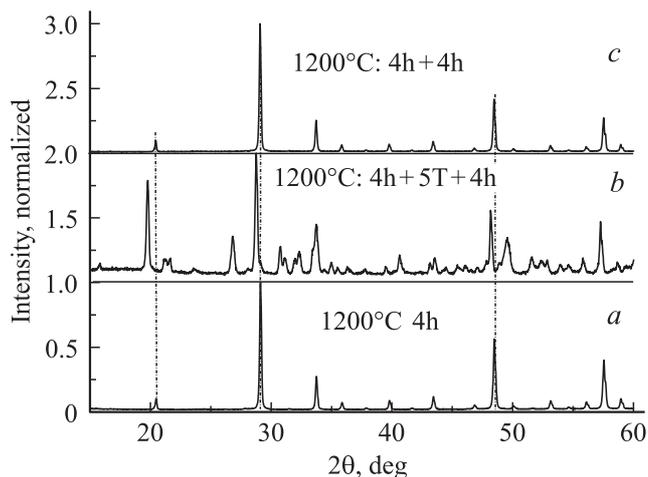


Рис. 2. Дифракционные спектры Y_2O_3 : *a* — после отжига при $1200^\circ C$ в течение 4 h, *b* — после предварительного отжига при $1200^\circ C$ в течение 4 h, прессования при максимальной нагрузке $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ и дополнительного отжига при $1200^\circ C$ в течение 4 h, *c* — образец после предварительного отжига при $1200^\circ C$ в течение 4 h дополнительно отожжен при $1200^\circ C$ в течение 4 h.

3. Результаты и обсуждения

Остановимся сначала на результатах структурных исследований, полученных для оксида иттрия. На рис. 1 (спектры *b* и *c*) изображены рентгеновские дифракционные спектры порошка оксида иттрия Y_2O_3 , последовательно отожженного на воздухе до $700^\circ C$ и до $1000^\circ C$. Видно, что никаких дополнительных рефлексов кроме принадлежащих кубической фазе Y_2O_3 с повышением температуры отжига не появляется, но полуширина

рефлексов значительно уменьшается с ростом размера кристаллитов.

На рис. 2 изображены рентгеновские дифракционные спектры оксида иттрия при различных термовременных обработках. Спектр *a* относится к отожженному последовательно до $1200^\circ C$ в течение 4 h порошкообразному образцу. Этот спектр сохранялся и после последующего прессования порошка в таблетку до суммарной нагрузки $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$. Спектр *b* относится к спрессованному в таблетку образцу и повторно отожженному при $1200^\circ C$ в течение 4 h. В качестве сравнения на рис. 2 показан также спектр *c* порошкообразного образца без прессования, отожженного дважды при $T = 1200^\circ C$ для того, чтобы суммарное время отжига равнялось времени отжига спрессованного образца. Наглядно видно, что после прессования и повторного отжига при $1200^\circ C$ на спектре *b* появилось большое количество рефлексов не принадлежащих кубической фазе Y_2O_3 . Налицо образование нового структурного состояния после прессования порошка и повторного отжига полученной таблетки. Сравнение термовременных обработок для спектров *b* и *c* указывает на то, что обнаруженный фазовый переход обусловлен образованием после прессования межзеренных границ. Для уточнения структурных аспектов такого предположения было дополнительно проведено три типа экспериментов.

1. Образец, спектр которого показан на рис. 2, *c*, испытывавший те же отжиги, что и образец, испытывавший фазовый переход (спектр *b* на рис. 2), был дополнительно подвергнут прессованию при нагрузке $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ и снова отожжен при тех же $1200^\circ C$ в течение 4 h. Кроме незначительного сужения дифракционных рефлексов, что указывает на рост кристаллитов, никакого фазового перехода обнаружено не было. Этот результат дает основание предполагать, что обнаруженный фазовый переход зависит от размера и, возможно, от совершенства кристаллической решетки зерен.

2. Образец испытывавший фазовый переход при $1200^\circ C$ после прессования был дополнительно отожжен при этой же температуре в течение 16 h. Все дополнительные рефлексы после отжига исчезли и остались только узкие рефлексы исходной кубической фазы Y_2O_3 . На рис. 3 показан участок дифракционных спектров для двухфазного состояния, отображенного на рис. 2, *b* и этого же образца, дополнительно отожженного при $1200^\circ C$ в течение 16 h. Наглядно видно как исчезновение дополнительных рефлексов полученной после прессования новой фазы, так и сужение рефлексов исходной фазы до отчетливого разрешения CuK_α -дублета. Последнее указывает на микрокристаллический характер зерен после такого отжига. Именно это дает основание для утверждения, что фазовый переход после прессования обусловлен именно наличием межзеренных границ, число которых в нано состоянии значительно превышает число таких границ в микросостоянии.

3. Для изучения влияния размера и совершенства кристаллитов на протекание фазового перехода в межзерен-

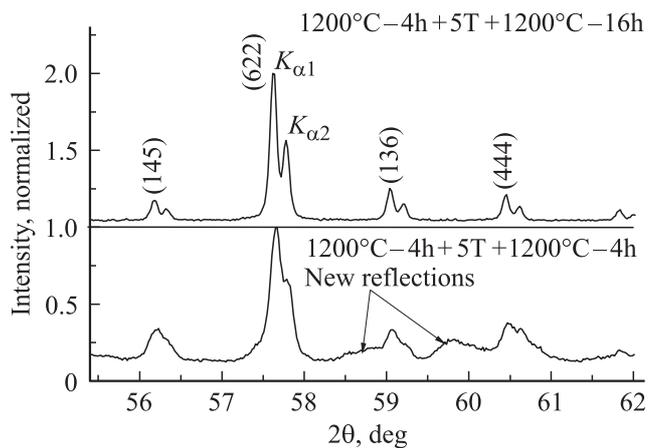


Рис. 3. Изменение профиля и числа дифракционных рефлексов после дополнительного отжига двухфазного образца в течение 16 h.

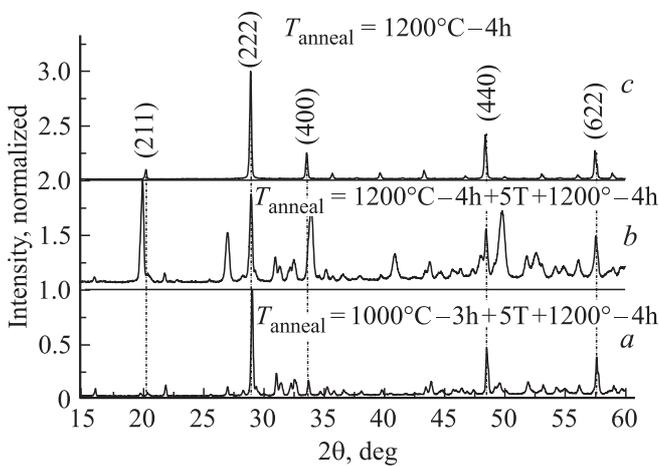


Рис. 4. Дифракционные спектры Y_2O_3 : *a* — после предварительного отжига при $1000^\circ C$ в течение 3 h прессования при максимальной нагрузке $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ и дополнительного отжига при $1200^\circ C$ в течение 4 h; *b* — после предварительного отжига при $1200^\circ C$ в течение 4 h, прессования при максимальной нагрузке $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ и дополнительного отжига при $1200^\circ C$ в течение 4 h; *c* — образец после отжига при $1200^\circ C$ в течение 4 h.

ных границах после прессования на двух новых образцах были проведены предварительные последовательные отжики исходных нанокристаллических порошков до $800^\circ C$ и до $1000^\circ C$ соответственно. Затем оба образца были подвергнуты вышеописанному прессованию и также отожжены при $1200^\circ C$ в течение 4 h. Для образца, отожженного до $800^\circ C$ никаких изменений в дифракционных спектрах кроме сужения дифракционных рефлексов не произошло, в то время как для образца, отожженного предварительно до $1000^\circ C$ фазовый переход наблюдался (рис. 4, спектр *a*).

Сравнение дифракционных спектров образцов предварительно отожженных в порошкообразном состоянии при $1000^\circ C$ (спектр *a* на рис. 4) и при $1200^\circ C$ (спектр *b*

на рис. 4) и подвергнутых последующему сжатию и повторному отжигу при $1200^\circ C$ в течение 4 h показывает идентичность в положении дополнительных рефлексов фаз, инициированных межкристаллитными границами, и, следовательно, идентичность этих фаз. Отличие интенсивностей рефлексов новой фазы на спектрах *a* и *b* обусловлено различной долей образовавшейся фазы при увеличении температуры предварительного отжига. Эта доля в свою очередь зависит также от размера и совершенства структуры кристаллитов до прессования. Действительно, доля межзеренных границ для кристаллитов меньшего размера, полученных после предварительного отжига при $1000^\circ C$, больше, а совершенство кристаллитов хуже нежели после предварительного отжига порошков при $1200^\circ C$. В то же время доля новой фазы (характеризуемая интенсивностью рефлексов) оказалась больше для больших кристаллитов, но с более совершенной кристаллической структурой. Приведенные выше результаты показывают, что фазовый переход, обусловленный межзеренными границами, зависит от совершенства и размера кристаллитов.

Можно предположить, что протекание фазовых переходов после прессования зависит и от структуры межзеренных границ. В качестве подтверждения такого заключения отожженный последовательно до $1200^\circ C$ образец, подвергался „ударной нагрузке“ в $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$. Время возрастания нагрузки до максимальной в этом случае составляло приблизительно 1–2 с, после чего образец сразу разгружался. Никаких фазовых переходов при последующем отжиге при $1200^\circ C$ обнаружено не было. Последнее, как мы считаем, обусловлено именно структурой и толщиной, а, следовательно, и энергией межзеренных границ.

Различие в микроструктуре порошкообразных и спрессованных в таблетки образцов исследовалось также с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рис. 5 показаны в двух увеличениях SEM-изображения различных состояний Y_2O_3 . Рис. 5, *a* и *b* отображают поверхность порошкообразного образца, отожженного при $1200^\circ C$ в течение 4 h. Рис. 5, *c* и *d* — SEM-изображения образца, спрессованного после отжига в таблетку при нагрузке в $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$. Рис. 5, *e* и *f* — SEM-изображения образца, дополнительно отожженного при $1200^\circ C$ в течение 4 h. Хорошо видно, что порошкообразный образец состоит из отдельных плоских листов толщиной порядка $\sim 100\text{--}150 \text{ nm}$, состоящих из однослойных плотно упакованных шариков. Спрессованный образец наряду с плотной упаковкой шариков приблизительно такого же размера, как и в порошке, состоит из микрозерен размером $\sim 1 \mu\text{m}$, плотно контактирующих между собой. Ясно, что в спрессованном образце число межкристаллитных контактов и, следовательно, внутренняя энергия системы значительно больше чем в порошке. Дополнительный отжиг таблетки при $1200^\circ C$ в течение 4 h привел к кардинальному изменению структуры таблетки. Контраст шарообразных выделений на рис. 5, *b* и *d* сменился на выделения

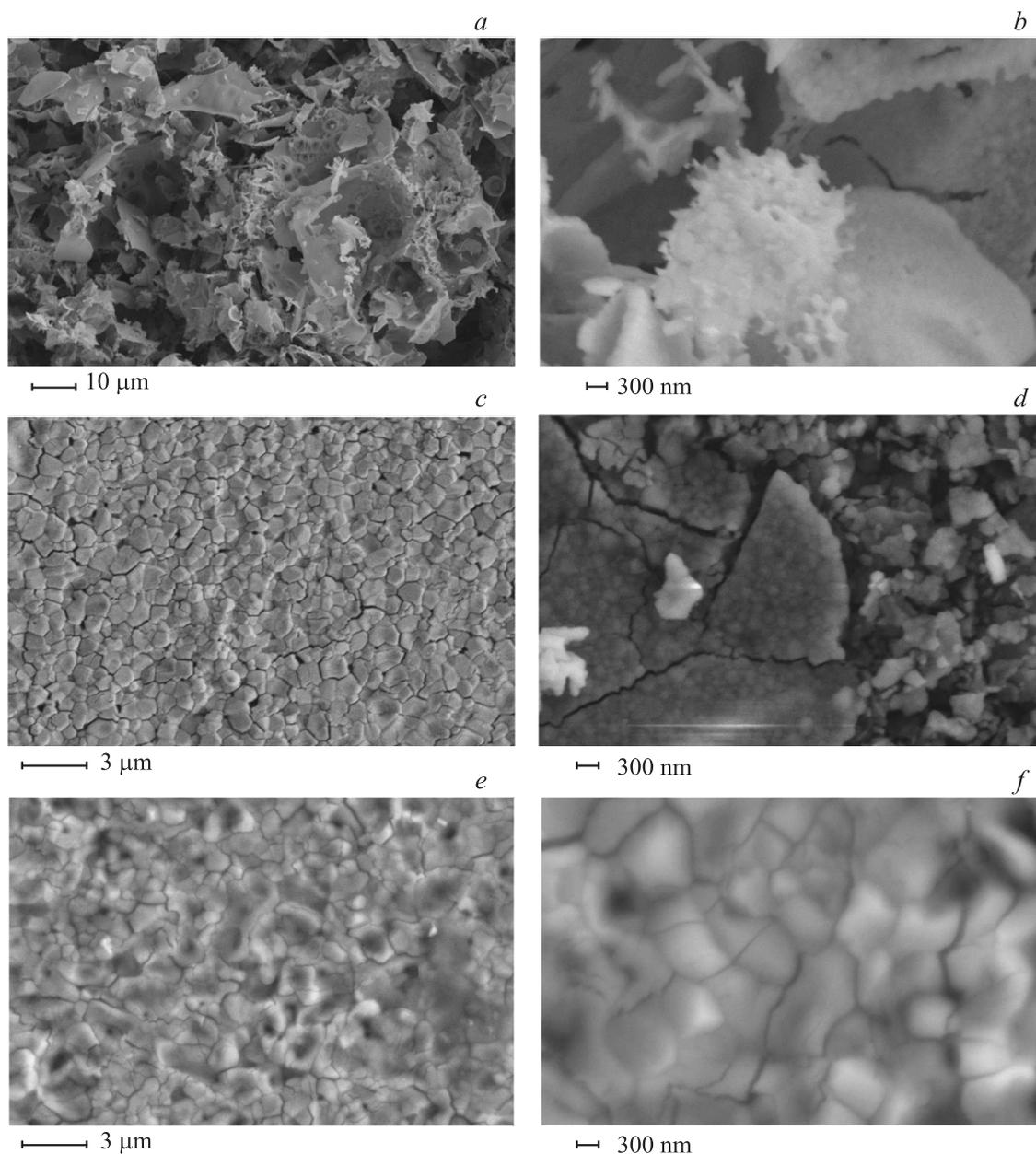


Рис. 5. SEM-изображения Y_2O_3 при различных условиях обработки: *a* и *b* — порошок, отожженный при $1200^\circ C$; *c* и *d* — таблетка после прессования отожженного порошка (см. текст); *e* и *f* — таблетка, испытывавшая дополнительный отжиг при $1200^\circ C$ и содержащая новую фазу.

неправильной формы в несколько сотен нанометров непрерывно переходящих друг в друга. Именно такому контрасту соответствует дифракционный спектр *b* на рис. 2, указывающий на образование новой фазы Y_2O_3 . Из полученного контраста SEM-изображения двухфазного состояния таблетки после прессования и дополнительного отжига и значительного превышения интегральной интенсивности рентгеновских рефлексов новой фазы над интегральной интенсивностью рефлексов остаточной фазы можно сделать заключение, что новая фаза не является межкристаллитной фазой, но инициирована наличием межкристаллитных границ.

Для полученной прессованием фазы были проведены попытки определения структуры с помощью программы POWD. К сожалению, наложение рефлексов от исходной кубической модификации и образовавшейся фазы не позволило получить высокую точность в определении положения и интенсивности новых рефлексов и определить сингонию решетки этой фазы. В то же время известно, что оксид иттрия может иметь моноклинную и гексагональную модификации при больших температурах отжига и высоких давлениях [20,21]. Сопоставление штрих-диаграмм моноклинной и гексагональной модификаций из базы данных PDF-2 JCPDS-ICDD с по-

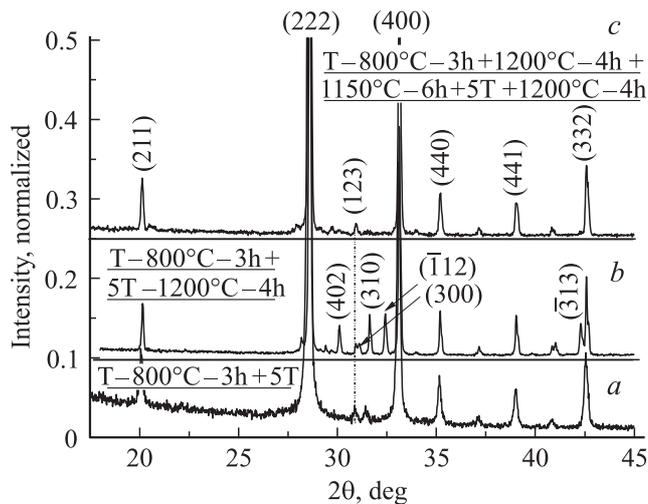


Рис. 6. Дифракционные спектры Gd_2O_3 : *a* — после отжига при $800^\circ C$ в течение 3 h и прессования при максимальной нагрузке $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$; *b* — после предварительного отжига при $800^\circ C$ в течение 3 h, прессования при максимальной нагрузке $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ и дополнительного отжига при $1200^\circ C$ в течение 4 h; *c* — образец последовательно отожжен при $800^\circ C$ 3 h, затем при $1200^\circ C$ 4 h, затем дополнительно при $1150^\circ C$ 6 h, затем спрессован под нагрузкой $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ и снова отожжен при $1200^\circ C$ 4 h.

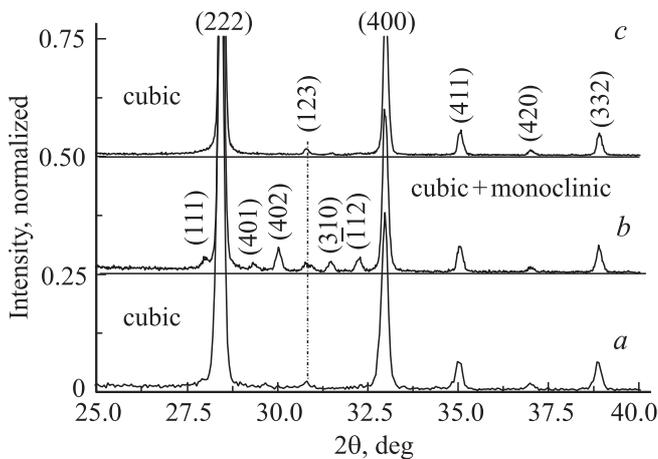


Рис. 7. Дифракционные спектры Eu_2O_3 : *a* — после отжига при $1075^\circ C$ в течение 3 h и прессования при максимальной нагрузке $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$; *b* — после предварительного отжига при $1075^\circ C$ в течение 3 h, прессования при максимальной нагрузке $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ и дополнительного отжига при $1075^\circ C$ в течение 4 h; *c* — образец последовательно отожжен при $1075^\circ C$ в течение 3 h, спрессован при $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$, отожжен при $1075^\circ C$ в течение 4 h и дополнительного отожжен при $1050^\circ C$ в течение 8 h.

ложением дифракционных рефлексов полученной новой фазы показывает их несовпадение. Это дает основание утверждению, что нами обнаружено новое, неизвестное ранее, структурное состояние Y_2O_3 .

Рассмотрим теперь результаты структурных исследований, полученные для Gd_2O_3 и Eu_2O_3 . Для обоих

соединений, как и для оксида иттрия, был получен эффект инициирования фазового перехода после прессования порошкообразных образцов в таблетки при максимальной нагрузке, равной $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$. Рентгеновские дифракционные спектры разных стадий обработки порошков отображены на рис. 6 для Gd_2O_3 и на рис. 7 для Eu_2O_3 . Из рисунков видно, что различие по отношению к оксиду иттрия состоит только в том, что температуры отжига до и после прессования, для которых наблюдается образование нового фазового состояния, различны для Gd_2O_3 и Eu_2O_3 . Для оксида европия образование новой фазы начинается после отжига прессованной таблетки при температуре $1075^\circ C$, а для оксида гадолиния образование новой фазы начинается после отжига таблетки при температуре $1200^\circ C$. Есть, однако, существенное отличие полученных результатов для оксида гадолиния и оксида европия по отношению к результатам для Y_2O_3 . В отличие от оксида иттрия, для которого инициированное прессованием новое фазовое состояние является ранее неизвестным, новые фазовые состояния для оксида гадолиния и оксида европия являются известными высокотемпературными моноклинными фазами (S.G. C2/m (12)), образующимися выше $1200^\circ C$ для Eu_2O_3 [22], и выше $1300^\circ C$ для Gd_2O_3 , [23], без всяких дополнительных прессований.

Так же как и для Y_2O_3 длительный отжиг образцов Gd_2O_3 и Eu_2O_3 при температурах, сопровождающихся заметным ростом кристаллитов (отображаемым сужением дифракционных рефлексов), не приводит к образованию высокотемпературных фаз после дополнительного прессования и отжига (см., например, спектр *c* на рис. 6).

4. Заключение

Начиная с некоторой температуры отжига исходно нанокристаллических порошков Y_2O_3 , Gd_2O_3 и Eu_2O_3 последующее прессование при максимальной нагрузке $6.4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ и дополнительный отжиг полученных таблеток приводят к образованию в них новых фазовых состояний. Если предварительный отжиг порошков приводит к заметному росту кристаллитов, образования новых фазовых состояний после прессования и последующего отжига образцов не происходит. Более того, последующий длительный отжиг прессованных образцов после образования в них новых фаз, также сопровождающийся ростом кристаллитов, приводит к исчезновению образовавшегося нового фазового состояния. Полученный результат явно указывает на заметное влияние энергии межкристаллитных границ на фазовые состояния нано кристаллических систем для простых оксидов редкоземельных элементов. Можно также предположить, что наблюдаемый эффект может осуществляться не только для оксидов РЗМ, но и в общем случае при прессовании нанопорошков и, в частности, для нанокерамик.

Список литературы

- [1] I.M. Shmytko, G.K. Strukova, E.A. Kudrenko. *Crystallogr. Rep.* **51**, 1, 163 (2006).
- [2] I.M. Shmytko, E.A. Kudrenko, G.K. Strukova. *JETP Lett.* **86**, 474 (2007).
- [3] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *ФТТ* **50**, 924 (2008).
- [4] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова, Н.В. Классен. *ФТТ* **50**, 1108 (2008).
- [5] И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *ФТТ* **51**, 1796 (2009).
- [6] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. *ФТТ* **51**, 1834 (2009).
- [7] Ivan Shmytko, Galina Strukova, Elena Kudrenko. *Acta Cryst. A* **66**, 230 (2010).
- [8] I.M. Shmytko, I.N. Kiryakin, G.K. Strukova. *Phys. Solid State* **53**, 377 (2011).
- [9] Ivan Shmytko. *Acta Cryst. A* **67**, 533 (2011).
- [10] Victor V. Kedrov, Ivan M. Shmytko, Semeon Z. Shmurak, Elena A. Kudrenko, Nikolai V. Klassen. *J. Mater. Res.* **27**, 2117 (2012).
- [11] И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.К. Струкова. *ФТТ* **55**, 1364 (2013).
- [12] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *Acta Cryst. A* **64**, 427 (2008).
- [13] I.M. Shmytko, E.A. Kudrenko, G.K. Strukova, V.V. Kedrov, N.V. Klassen. *Z. Kristallogr.* **27**, 211 (2008).
- [14] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, V.V. Synytzin, E.G. Ponyatovsky, B.S. Red'kin. *Z. Kristallogr.* **27**, 205 (2008).
- [15] R.W. Siegel. *Synthesis and processing of nanostructured materials. Proc. of NATO ASI „Mechanical properties of ultrafine-grained materials“ / Eds M. Nastasi, D.M. Parkin, H. Gleiter. Kluwer Head Publ., Dordrecht–Boston–London* **233**, 509 (1993).
- [16] H.E. Swanson, R.K. Fuyat. *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* **539**, 3, 28 (1954).
- [17] D. Grier, G. McCarthy. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991).
- [18] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) NRS Monograph.* **25**, 50 (1984).
- [19] Ф. Гинье. *Рентгенография кристаллов. Физматлит, М.* (1961). 604 с.
- [20] M. Foex, J.P. Traverse. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **3**, 429 (1966).
- [21] T. Atou, K. Kusaba, K. Fukuoka, M. Kikuchi, Y.J. Syono. *J. Solid State Chem.* **89**, 378 (1990).
- [22] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) NRS Monograph.* **20**, 52 (1983).
- [23] K. Martin, G. McCarthy. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990).