

## Свойства аморфно-нанокристаллического порошка $Gd_2O_3$ , полученного импульсным электронным испарением

© В.Г. Ильвес<sup>1</sup>, С.Ю. Соковнин<sup>1,2</sup>, С.А. Упоров<sup>3</sup>, М.Г. Зуев<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Институт электрофизики УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт металлургии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: ilves@ier.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2012 г.)

С помощью импульсного электронного испарения в вакууме получен аморфно-нанокристаллический порошок  $Gd_2O_3$  с удельной поверхностью  $155 \text{ m}^2/\text{g}$ . Порошок состоит из агломератов частиц с размерами 20–500 nm, образованных кристаллическими наночастицами диаметром 3–12 nm с аморфно-нанокристаллическими перешейками между ними. При комнатной температуре нанопорошок  $Gd_2O_3$  характеризуется парамагнитным поведением. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (40–1400°C) изучены фазовые превращения в порошке. Аморфная фаза нанопорошка термически устойчива до температуры 1080°C. Установлено ингибирующее влияние аморфной фазы на температуру полиморфного превращения кубической фазы в моноклинную. Обнаружено полное гашение фотолюминесценции в нанопорошке  $Gd_2O_3$  по сравнению с микронным порошком.

Работа частично поддержана в рамках госконтракта № 14.740.11.0834, проекта РФФИ № 10-08-96045, а также президиумом УрО РАН (просекты № 12-У-2-032 и 12-2-013-УЭМЗ).

### 1. Введение

Повышенный интерес к синтезу и изучению свойств наночастиц (НЧ) оксида  $Gd_2O_3$  вызван перспективой их использования в медицинской диагностике в качестве мультимодальных контрастных агентов (СА) в ультразвуковой и магнитно-резонансной визуализации (MRI), компьютерной томографии, для достижения терапевтических эффектов при радиотерапии и Gd нейтронзахватной терапии рака, в биомедицине для маркировки клеток, флуоресцентной микроскопии, спинтронике и микроэлектронике [1–7].

Зависимость физических свойств от размера открывает пути для различных приложений НЧ  $Gd_2O_3$  в качестве защитных и коррозионно-стойких покрытий, активных добавок при низкотемпературном синтезе керамики, ингибиторов роста зерен, фазовых стабилизаторов, а также в оптике (антиотражающие покрытия, тонкие пленки для ультрафиолетовых лазеров), системах рентгеновской визуализации, сенсорах, ядерной инженерии и других областях науки и техники [8–10].

В настоящее время, в методе MRI наиболее широко используются парамагнитные СА на основе хелатов гадолиния [11]. Однако из-за известной токсичности иона  $Gd^{3+}$  [12] и появления сообщений о развитии нефрогенного системного фиброза при использовании хелатов гадолиния [2,13] становится более привлекательным поиск новых СА на основе биосовместимых и

инертных оксидов, например оксидов гадолиния, железа, марганца, хрома и др.

НЧ  $Gd_2O_3$ , пригодные для использования в методе MRI, получают с помощью различных методов: зольгель метода [14], микроэмульсионного метода [15], в коллоидных растворах [16] и др. При этом для получения ультрамалых НЧ  $Gd_2O_3$  размером 1–3 nm наиболее широко используется сложный, малопродуктивный многостадийный метод коллоидной химии–полиольный [17–19]. Кроме того, на заключительной стадии приготовления СА-водных суспензий из НЧ  $Gd_2O_3$ , полученных полиольным методом, применяется длительная процедура предварительного диализа. Проводится разработка новых, бесполиольных методов синтеза НЧ  $Gd_2O_3$  [20].

Несмотря на указанные выше проблемы с получением НЧ  $Gd_2O_3$ , исследования свойств ультрамалых парамагнитных кристаллов  $Gd_2O_3$ , полученных полиольным методом, показали перспективу их использования для предклинической диагностики основных типов рака [21,22]. В частности, ультрамалые НЧ  $Gd_2O_3$  с оболочкой из полиэтиленгликоля успешно использовались при MRI *in vivo* одной из наиболее злокачественных и слабо изученных форм рака — GL-261 мультиформной глиобластомы.

В работе [16] исследовалась продольная релаксация водных протонов  $r_1$  ( $r_1$  — параметр позитивных СА MRI) ультрамалых оксидных НЧ размером 1–3 nm на

основе  $3d$ - и  $4f$ -переходных металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ). Экспериментально показано [16], что только ультрамалые НЧ оксидов железа, марганца и гадолиния проявляют значимую  $r_1$ -релаксацию, при этом ультрамалые НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  диаметром 1.5 nm характеризуются рекордной  $r_1$ -релаксацией ( $12 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), которая значительно выше  $r_1$ -релаксации традиционных молекулярных  $\text{Gd}^{3+}$ -комплексов ( $3\text{--}5 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), а отношение спин-спиновой релаксации  $r_2$  к продольной спиновой релаксации  $r_1$  у НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$   $r_2/r_1 \rightarrow 1$ , что отвечает идеальному отношению для позитивных СА в методе MRI.

С целью уменьшения агрегации НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в водных суспензиях, снижения токсичности и усиления контрастных свойств широко проводятся исследования НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , покрытых оболочками из различных органических (полиэтиленгликоль [23], декстран [24], полисил-оксан [25], диэтиленгликоль [26]) и неорганических ( $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  [15]) веществ. В частности, в [27] наблюдали, что маленькие НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , инкапсулированные в сферические частицы альбумина, обеспечивали лучший контраст по сравнению со свободными частицами  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и в сильных магнитных полях сохраняли контрастные свойства вопреки наблюдениям снижения контрастности у других СА [28].

Для наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре типичным является парамагнитное состояние [16,29,30]. Однако композитные НЧ на основе  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  обнаруживают разнообразные магнитные свойства.

Например, суперпарамагнитные полые и парамагнитные мезапористые сферические наночастицы  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  диаметром менее 200 nm, синтезированные с помощью золь-гель процесса и осаждением прекурсора при испарении растворителя на темплат из желатина [14], показали хорошую скорость релаксации при низкой концентрации Gd и слабую токсичность. Открытие суперпарамагнетизма в полых наносферах  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  авторы [14] связали с наличием карбоновых остатков на поверхности НЧ.

Аморфные НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , покрытые оболочкой из  $\text{SiO}_2$  (микроэмульсионный метод [15]), характеризуются ферромагнитным поведением при комнатной температуре (параметры петли гистерезиса: намагниченность насыщения в поле  $\pm 10 \text{ kOe}$  составляла  $0.28 \text{ emu/g}$ , коэрцитивная сила  $70 \pm 5 \text{ Oe}$ ). Наличие ферромагнитных свойств у ядро-оболочечных структур  $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  указывает на возможность создания ферромагнитных слоев на интерфейсе в слоистых структурах из указанных выше оксидов и определенную перспективу их использования в спинтронных устройствах.

Результаты работы [15] отчасти позволяли нам рассчитывать на обнаружение ферромагнитных свойств при комнатной температуре (так называемого  $d^0$ -ферромагнетизма [31]) у НЧ недопированного  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при использовании такого сильно неравновесного метода получения НЧ, каким является метод испарения импульсным электронным пучком (ИЭП).

Экспериментальное обнаружение  $d^0$ -ферромагнетизма в тонких пленках оксида  $\text{HfO}_2$  [32] и у НЧ ряда оксидов

( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  [33],  $\text{ZnO}$  [34],  $\text{ZrO}_2$  [35]) усилило наш интерес к изучению магнитных свойств НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , полученных методом ИЭП. По мнению авторов [33], за происхождение ферромагнетизма в неорганических НЧ отвечает обменное взаимодействие между неспаренными спинами в кислородных вакансиях на поверхности НЧ; более того, утверждается, что этот тип ферромагнетизма обусловлен дефектами поверхности и является универсальным свойством любых неорганических НЧ.

В настоящее время достаточно хорошо установлена корреляция ферромагнетизма в недопированных оксидах с их низким кристаллическим качеством, границами зерен, напряженностью и неравновесными точечными дефектами (кислородными вакансиями, дефектами внедрения, катионными вакансиями и др.) [36].

Открытие  $d^0$ -ферромагнетизма изменило взгляд многих исследователей на роль допантов—магнитных  $3d$ -металлов — в формировании ферромагнетизма в полупроводниковых и изолирующих оксидах [33,37–40]. В частности, авторы [33], а также [39] утверждают, что дефекты в оксидах отвечают за происхождение магнетизма. В [40] установлена корреляция между намагниченностью и объемом границ зерен в недопированном и допированном Mn оксиде цинка. В отдельных работах показано [36,41], что источниками ферромагнетизма могут быть интерфейс пленка—субстрат и развитая поверхность. В ряде работ [35,36,42] наблюдались реверсивные превращения ферромагнетик—диамагнетик—ферромагнетик при отжиге микро- и наноразмерных оксидов в редуцированных и окислительной средах. Очевидно, что нарушение стехиометрии в результате образования вакансий в кислородной подрешетке является одной из главных причин возникновения ферромагнетизма при комнатной температуре в отожженных в вакууме оксидах [43].

С учетом изложенного выше представляло интерес исследовать магнитные свойства при комнатной температуре в НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , полученных с помощью ИЭП [44]. Высокая температура испарившихся НЧ (температура в зоне испарения на поверхности мишени составляет  $(5\text{--}6) \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и их резкая закалка при осаждении на холодную подложку из стекла позволяют получить аморфные НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , свойства которых изучены относительно мало. Любопытно было исследовать степень влияния примесей Fe на магнитные свойства НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  с позиции авторов [33,37–40].

Цель настоящей работы — получить с помощью ИЭП НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и изучить их структурные, магнитные и люминесцентные свойства для оценки возможности дальнейшего применения НЧ в качестве контрастных агентов в методе MRI.

## 2. Методика эксперимента

Нанопорошки (НП)  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  получали испарением керамических мишеней в вакууме (остаточное давление

4 Pa) с помощью ИЭП на установке НАНОБИМ-2 [44]. Мишени — круглые диски диаметром 60 mm, высотой до 20 mm — получены спеканием прессовок из микронного порошка Gadolinium (III) oxide (99.9% Gd) (REO) производства КНР на воздухе при температуре 1100°C в течение 1 h. В соответствии с сертификатом содержание примесей оксидов редкоземельных металлов в порошке менее 50 ppm, железа — менее 6 ppm.

Энергия электронов составляла 40 keV, энергия импульса электронного пучка 1.8 J, длительность импульса 100  $\mu$ s, частота импульсов 100–200 Hz. Осаждение НЧ проводилось на подложки из оконного стекла толщиной 4 mm большой площади, размещенные вокруг мишени.

Для исследования свойств НП использовались следующие методы диагностики. Химический анализ выполнялся методами индуктивно-связанной плазмы (ICP) на спектрометре iCAP 6300 Duo и атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) на установке фирмы „Perkin–Elmer“. Удельная поверхность порошка ( $S_{ssa}$ ) определялась методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (BET) на установке Micromeritics TriStar 3000 после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 300°C в течение 1 h. Рентгенофазовый анализ (XRD) выполнялся на дифрактометре XRD 7000 Shimadzu (Япония). Микроскопический анализ НП проводился на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100. Магнитные измерения осуществлялись на вибрационном магнитометре Cryogenic CFS-9T-CVTI при температуре 300 K и магнитных полях  $\pm 1$  T. Термический анализ нанопорошка  $Gd_2O_3$  проводился на термоанализаторе NETZSCH STA-409 с помощью методов термогравиметрии (TG) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Спектры фотолуминесценции записывались на монохроматоре МДР-204, а ИК-спектры — на приборе Spectrum One фирмы „Perkin–Elmer“ на порошках, суспендированных в вазелиновом масле, в интервале частот 400–1000  $cm^{-1}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

В результате испарения под действием ИЭП в течение 1 h в вакууме был получен НП  $Gd_2O_3$ . Цвет полученного порошка белый с сероватым оттенком. Удельная поверхность  $S_{ssa}$  НП составила 155  $m^2/g$ , что значительно выше  $S_{ssa}$  кристаллического НП (15.6  $m^2/g$ ), состоящего из квазисферических НЧ со средним размером 54 nm, полученного с помощью непрерывного электронного пучка [45] при атмосферном давлении. Размер НЧ, рассчитанный по формуле  $d_{BET} = 6/\rho S_{ssa}$  в сферическом приближении формы частиц (плотность  $Gd_2O_3$   $\rho = 7.618$   $g/cm^3$ ), составил  $\sim 5$  nm. Содержание магнитной примеси железа в НП по данным методов ICP и AAS было менее 0.02 и 0.01 wt.% соответственно.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образца НП  $Gd_2O_3$  до и после отжига на воздухе при температуре 1100°C в течение 1 h. После отжига НП приобрел ярко белый цвет и заметно уменьшился в объеме.

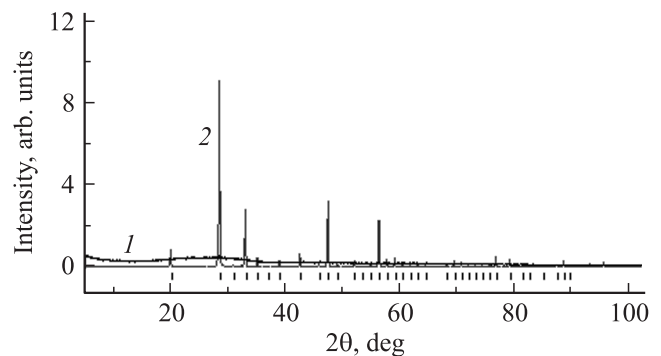
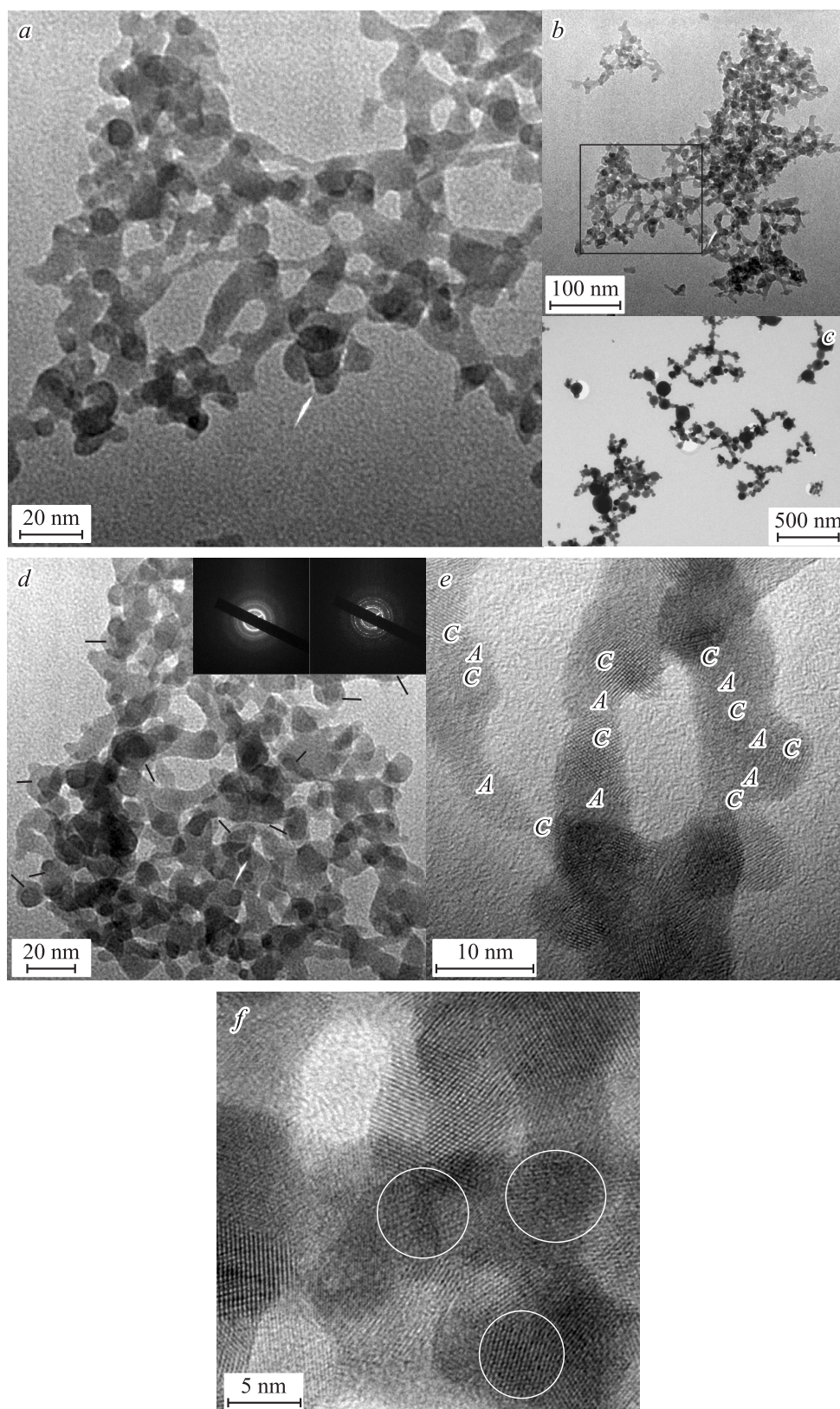


Рис. 1. Дифрактограммы НП  $Gd_2O_3$  до (1) и после (2) отжига на воздухе (1100°C).

До отжига (рис. 1, кривая 1) образец находился в рентгеноаморфном состоянии (кристалличность менее 5%). После отжига (рис. 1, кривая 2) образец полностью перешел в кристаллическое состояние. Кристаллическая решетка отожженного порошка кубическая, параметр решетки  $a = 10.8269 \pm 9$  Å (рассчитывался по 15 независимым линиям при углах  $2\theta = 60–90^\circ$ ). Отметим незначительное увеличение параметра решетки отожженного образца по сравнению с эталоном ( $a = 10.814$  Å по карте 10-797 JCPDS), что указывает на частичное сохранение деформации решетки  $Gd_2O_3$  после отжига.

На рис. 2 приведены снимки просвечивающей электронной микроскопии НП  $Gd_2O_3$  с низким (TEM) и высоким разрешением (TEM HR). Общая морфологическая картина НП  $Gd_2O_3$  типична для большинства оксидных НП, получаемых с помощью метода ИЭП. НП состоит из агломератов размером от 20 до 500 nm (рис. 2, b). „Пеноподобный“ агломерат, показанный на рис. 2, a (выделен рамкой на рис. 2, b), содержит кристаллические НЧ сферической формы диаметром около 3–12 nm. Сферические НЧ соединены между собой спайками (перешейками) произвольной формы и длины. Отметим, что НП  $Gd_2O_3$ , полученный испарением с помощью непрерывного электронного пучка при атмосферном давлении (рис. 2, c [45]), имеет схожую с нашим НП морфологическую картину (содержит цепочки из сферических НЧ, размером до 200 nm, средний размер НЧ 54 nm). Однако сферические НЧ в [45] не образуют протяженных спаек, как в нашем случае.

Исследование строения спаек (перешейков) в НП  $Gd_2O_3$  показало, что спайки представляют собой цепочки из нанокристаллов малого размера (диаметром  $\sim 3–7$  nm), соединенные аморфными перемычками, при этом наблюдается явная периодичность в чередовании кристаллических (С) и аморфных (А) участков по всей длине спайки (рис. 2, e). Отдельные агломераты (рис. 2, d) содержат значительное число ядро-оболочечных НЧ (ядро кристаллическое, оболочка аморфная). Толщина оболочек варьируется в пределах  $\sim 2–5$  nm, а общий размер ядро-оболочечных структур ( $\sim 12–20$  nm) несколько больше, чем у безоболочечных НЧ. У многих ядро-оболочечных НЧ наблюдается



**Рис. 2.** TEM- и TEM HR-снимки НП  $Gd_2O_3$ , *a* — „дендроподобный“ агломерат из сферических НЧ диаметром 3–12 нм, соединенных между собой спайками произвольной формы; *b* — типичный агломерат НП  $Gd_2O_3$  (выделенный участок агломерата показан на части *a*); *c* — НП  $Gd_2O_3$ , полученный испарением непрерывным электронным пучком в [45]; *d* — структуры в НП  $Gd_2O_3$  с кристаллическим ядром и аморфной оболочкой (показаны линиями), на вставках — электронограммы для аморфного (слева) и кристаллического (справа) участков образца; *e* — морфология спаек НП  $Gd_2O_3$  с чередующимися кристаллическими (С) и аморфными (А) участками по длине спайки; *f* — различные дефекты кристаллических НЧ (кружки).

неполное покрытие аморфной оболочкой кристаллического ядра. НЧ  $Gd_2O_3$  также содержат значительное количество разнообразных структурных дефектов (двойники, искажения решетки, точечные дефекты и др.), что видно из рис. 2, *f*.

Таким образом, с помощью микроскопических исследований установлено, что НП  $Gd_2O_3$  не чисто аморфный, как показано XRD, а по сути является аморфно-нанокристаллическим порошком. Отсутствие рефлексов на рентгенограмме НП  $Gd_2O_3$  (рис. 1, кривая 1) неудивительно, так как известно [46], что при размере НЧ  $Gd_2O_3$  менее 5 nm на рентгенограммах рефлекссы от кристаллических фаз практически не проявляются.

Отметим, что исследование влияния агрегации НП  $Gd_2O_3$  на его контрастные свойства (MRI) показало [22], что агрегация не снижает существенно показатели контрастности. Это отчасти позволяет надеяться на успешное применение наших НП в качестве СА в методе MRI, тем более что есть возможность дезагрегировать НП с помощью создания различных полимерных оболочек на поверхности НЧ. Кроме того, высокая пористость агломератов НП  $Gd_2O_3$  может быть использована для доставки лекарственных средств за счет заполнения пор.

На рис. 3 показаны зависимости намагниченности НП и микрокристаллического порошка (шихты)  $Gd_2O_3$  в магнитном поле  $\pm 1$  Т.

Порошки характеризовались парамагнитным поведением. Рассчитанные значения статической восприимчивости  $\chi$  исходного и наноразмерного образцов приведены в таблице. Магнитная восприимчивость микрокристаллического образца удовлетворительно согласуется со справочными данными. НП в сравнении с исходным порошком показал меньшую величину намагниченности (восприимчивость). Намагниченность как функция магнитного поля в обоих случаях строго линейная, что указывает на отсутствие магнитного порядка в образцах. Известно, что изменение типа структурного порядка неизбежно отражается на характере внутримолекулярного электростатического поля (поля Вейсса), обменного взаимодействия, поэтому наблюдаемое отличие (сни-

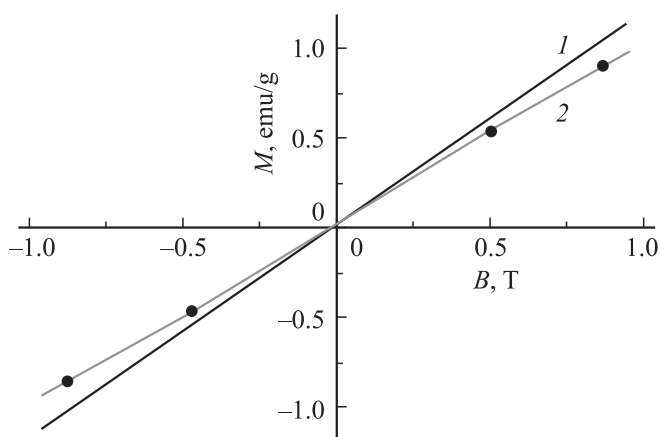


Рис. 3. Зависимость намагниченности микрокристаллического (1) и НП  $Gd_2O_3$  (2) в магнитном поле  $\pm 1$  Т.

Статическая магнитная восприимчивость  $\chi$  нано- и микрокристаллического порошков  $Gd_2O_3$

Образец	$\chi$ , $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$
Микрокристаллический порошок $Gd_2O_3$ (отжиг в режиме 1100°C, 1 h)	1.494
Аморфно-нанокристаллический порошок $Gd_2O_3$	1.286
Данные [47]	1.468

жение) намагниченности аморфного НП от характерной для микрокристаллического порошка вполне ожидаемо. Изменения намагниченности НЧ могут быть также вызваны влиянием размерного фактора и поверхностными эффектами.

Таким образом, магнитные измерения показали отсутствие  $d^0$ -ферромагнетизма у НЧ  $Gd_2O_3$ , полученных электронным испарением. Однако это наблюдение не опровергает заявление авторов [33] об универсальности ферромагнетизма при комнатной температуре в неорганических НЧ при наличии кислородных вакансий на поверхности НЧ. Как показано далее (данные TG-анализа), концентрация кислородных вакансий в НП  $Gd_2O_3$ , полученных методом ИЭП, предельно низка, что подтверждено отсутствием роста массы НП на кривой TG при динамическом нагревании до температуры в 1400°C. При наличии кислородных вакансий на поверхности НЧ должна была бы наблюдаться обратная картина: рост массы образца. Отметим, что в НП  $Gd_2O_3$ , несмотря на пренебрежимо малое содержание кислородных вакансий, присутствует значительное количество дефектов иной природы (рис. 2, *d*), которые, однако, не привели к появлению ферромагнитного отклика в НП. Наличие значительного числа ядро-оболочечных НЧ и прослоек из аморфной фазы в НП (рис. 2, *b, c*) также не индуцировало ферромагнитный отклик. Поэтому отсутствие  $d^0$ -ферромагнетизма у НЧ  $Gd_2O_3$  указывает на исключительную роль кислородных вакансий в формировании ферромагнетизма при комнатной температуре в неорганических НЧ в полном согласии с утверждениями авторов [33].

Отметим, что в изученных нами ранее НП  $ZnO$ ,  $ZnO-Zn$ ,  $ZnO-Cu$  [48,49],  $CeO_2$ ,  $CeO_2-Cu$ ,  $CeO_2-C$  [50],  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-Al$ ,  $Al_2O_3-Cu$  [51],  $ZrO_2-Y_2O_3$  [52],  $ZnS$ ,  $ZnS-Al$  [53] при сопоставимом уровне магнитных примесей  $Fe$  ( $\leq 10^{-2} \text{ wt.}\%$ ) с содержанием  $Fe$  в НП  $Gd_2O_3$  ( $(12) \cdot 10^{-2} \text{ wt.}\%$ ) был установлен значительный ферромагнитный отклик. В отличие от НП  $Gd_2O_3$  в большинстве указанных выше НП кислородные вакансии присутствовали, что подтверждено ростом массы образцов при проведении TG-анализа на воздухе.

На рис. 4 приведены ИК-спектры аморфного НП и микрокристаллического порошка (шихты)  $Gd_2O_3$ . Исследование оптических свойств НП  $Gd_2O_3$  показало следующее. У НП полосы в спектре ИК уширены, порошки

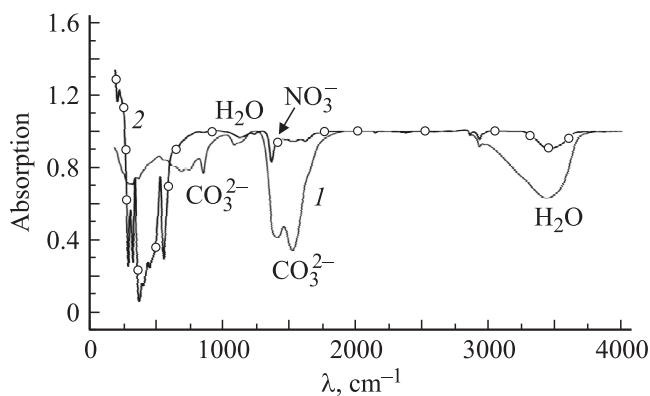


Рис. 4. ИК-спектры НП (1) и микрокристаллического порошка  $Gd_2O_3$  (2).

адсорбировали воду и соединение углерода. Практически исчезла полоса при  $545\text{ cm}^{-1}$ , соответствующая колебанию связи  $Gd-O$ . Собственное свечение порошка-мишени  $Gd_2O_3$  представляет собой широкий спектр с максимумом при длине волны  $\sim 456.34\text{ nm}$ . Свечение вызвано переносом заряда в  $Gd$ -полиэдрах. Отдельные пики на кривой свечения с плоскими максимумами обусловлены, вероятно, электронно-колебательным взаимодействием в  $Gd$ -полиэдрах.

На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции аморфного НП и микрокристаллического порошка (шихты)  $Gd_2O_3$ . Собственное свечение НП  $Gd_2O_3$  в области возбуждения  $220-300\text{ nm}$  ( $\lambda_{ex}^{max}$ ) не наблюдается, что, вероятно, вызвано изменением химических связей в  $Gd$ -полиэдрах. При этом происходит полное гашение свечения НП при  $\lambda_{max} = 456\text{ nm}$ , что, вероятно, обусловлено, большим различием между равновесными расстояниями  $Gd-O$  в микро- и нанокристаллических порошках. В рамках конфигурационно-координационной модели данное различие вызывает безызлучательный возврат оптических центров в основное состояние.

Отметим, что изучение флуоресценции керамики (размер зерен  $20-25\text{ }\mu\text{m}$ ) спеченной из кристаллического НП  $Gd_2O_3$ , полученного испарением с помощью непрерывного электронного пучка [45], также показало, что излучение с длиной волны  $248\text{ nm}$  возбуждает в керамике из  $Gd_2O_3$  лишь очень слабое красноватое свечение, недостаточное для фиксации спектра флуоресценции.

После изотермического отжига на воздухе при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение  $1\text{ h}$ , как показано выше (рис. 1), аморфный НП  $Gd_2O_3$  полностью трансформировался в кубическую фазу, что хорошо согласуется с данными [54] об образовании кубической фазы при изотермическом отжиге (при  $1000^\circ\text{C}$  за  $6-7\text{ h}$ , при  $1300^\circ\text{C}$  за  $1-2\text{ h}$ ).

На рис. 6 представлены DSC–TG-термограммы нагрев/охлаждение НП  $Gd_2O_3$  в интервале температур  $40-1400^\circ\text{C}$  на воздухе.

Скорости нагрева/охлаждения образца составляли  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . На кривой нагрева DSC обнаружены четыре термических пика (обозначены цифрами 1–4 на рис. 6).

Эндотермический пик 1 при низких температурах вызван испарением адсорбированной воды с поверхности НП. Из масс-спектра  $H_2O$  и излома (I) на кривой TG видно, что испарение большей части молекул  $H_2O$  происходит при нагревании образца до температуры  $\sim 230^\circ\text{C}$ . Протяженный экзотермический пик 2 в температурном интервале  $230-1025^\circ\text{C}$  вызван отжигом неизвестных соединений углерода, адсорбированных на развитой поверхности НП. Основная часть органических молекул удаляется из образца при нагревании до температуры около  $800^\circ\text{C}$ , на что указывает резкое уменьшение массы образца (излом II на кривой TG в температурном интервале  $230-800^\circ\text{C}$ ) и масс-спектра  $CO_2$ . Окончательно молекулы углерода испаряются из

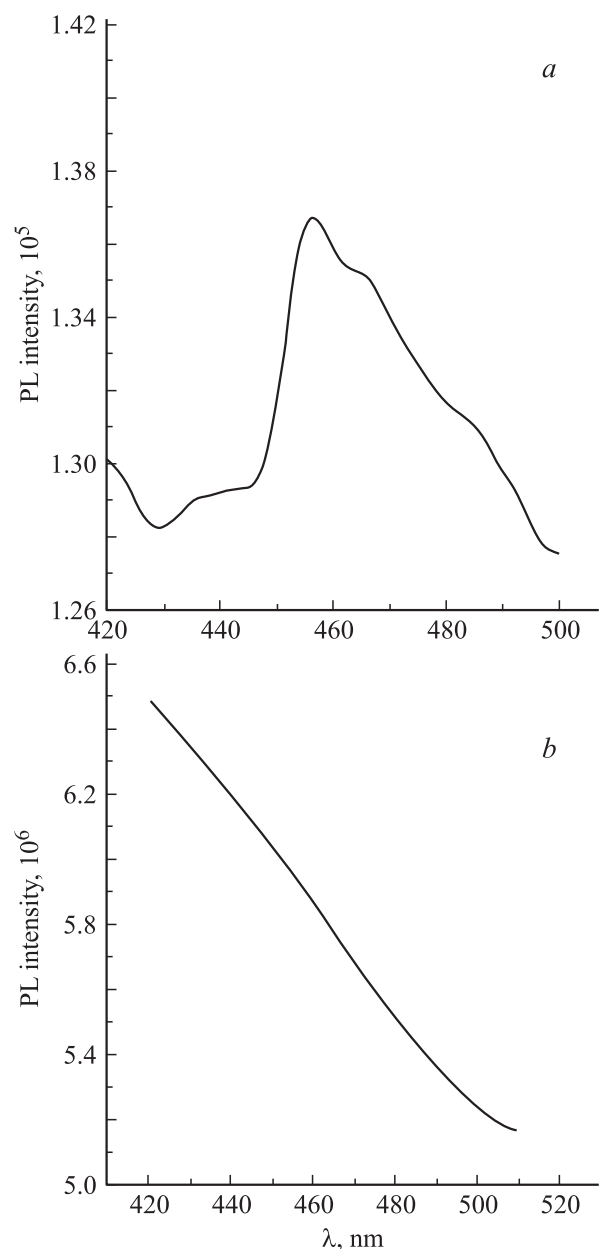
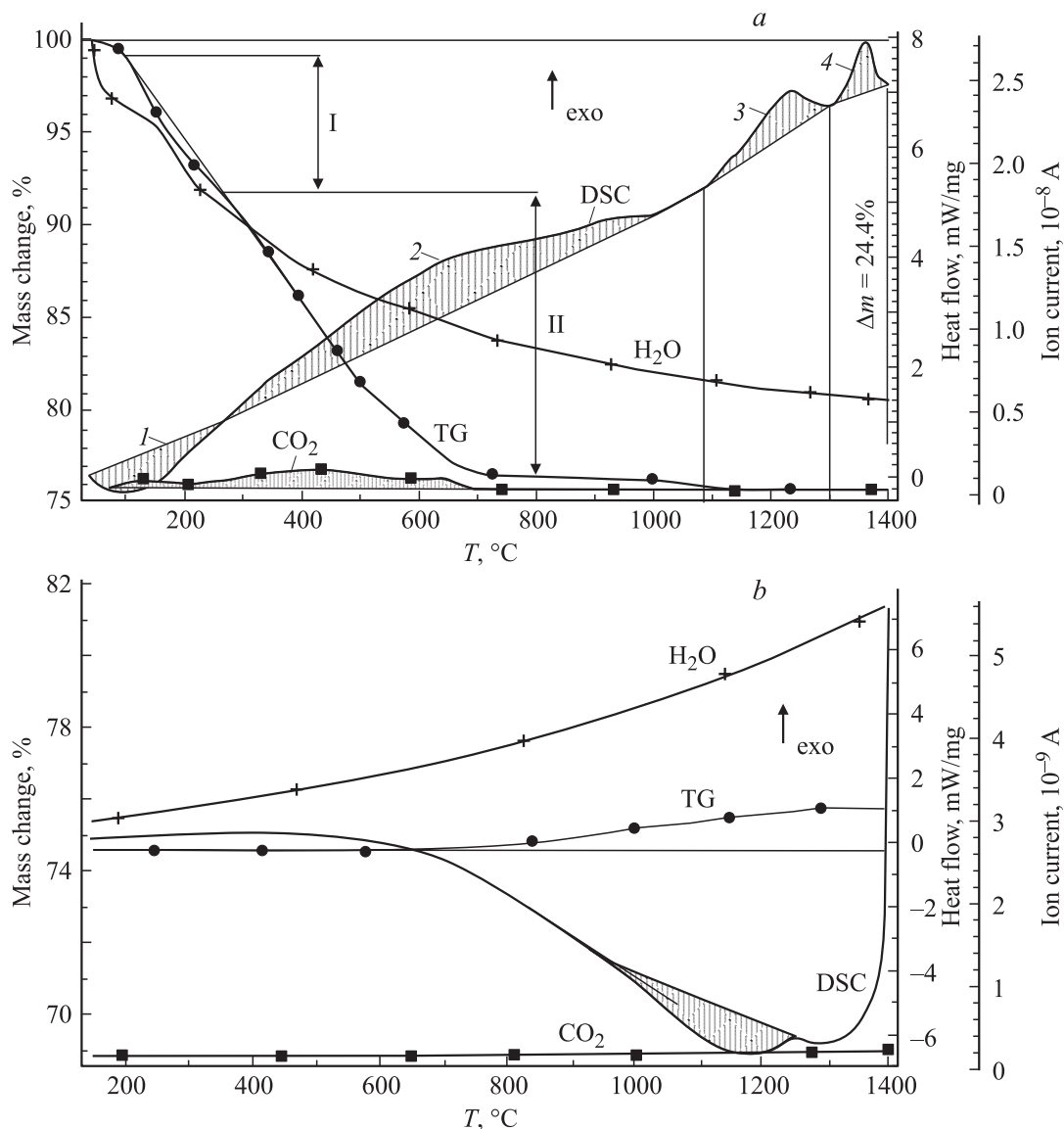


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции микрокристаллического порошка (a) и аморфного НП  $Gd_2O_3$  (b).



**Рис. 6.** Кривые нагрева (а) и охлаждения (б) DSC–TG и масс-спектры  $H_2O$  и  $CO_2$  в температурном интервале 40–1400 $^{\circ}C$  аморфного НП  $Gd_2O_3$ .

образца при нагревании до температуры около 1080 $^{\circ}C$ , что согласуется с данными работы [55], где удаление органических соединений наблюдалось при нагревании НП  $Gd_2O_3$  до температуры 1000 $^{\circ}C$ .

Кристаллизация аморфной фазы НП начинается с температуры около 1080 $^{\circ}C$  (экзотермический пик 3 на кривой DSC) и завершается при температуре около 1300 $^{\circ}C$ . Тепловой эффект от кристаллизации аморфной фазы в кубическую фазу  $Gd_2O_3$  оказался весьма значительным (160.3 kJ/mol). Отметим, что трансформация аморфной фазы НП  $Gd_2O_3$  (золь-гель-метод [55]) в кубическую наблюдалась при более низких температуре 650 $^{\circ}C$ , что подтверждает зависимость фазовых превращений в редкоземельных оксидах от метода их получения.

Экзотермический пик 4 на кривой DSC при температуре 1300 $^{\circ}C$  отвечает полиморфному превращению кубической фазы  $Gd_2O_3$  (C) в моноклинную фазу (B)

и согласуется с литературными данными, из которых известно, что данное полиморфное превращение идет с выделением тепла [54]. При этом равновесная температура полиморфного превращения несколько ниже — 1152 $^{\circ}C$  (1425 K) [56]. Энтальпия фазового превращения  $C \rightarrow B$  в образце составила 75.6 kJ/mol и значительно (на порядок) превышает соответствующую энтальпию массивного образца  $Gd_2O_3$  (5.3 kJ/mol при  $T = 1561$  K), измеренную методом DSC в работе [57]. Отметим также почти двукратное превышение тепловыделения при кристаллизации аморфной фазы (160.3 kJ/mol) по сравнению с энтальпией перехода  $C \rightarrow B$  (75.6 kJ/mol). Повышенное тепловыделение при кристаллизации аморфной фазы и переходе  $C \rightarrow B$  по сравнению с соответствующими равновесными параметрами [56] можно объяснить влиянием размерного фактора. Эффект значительно запасаения энергии НЧ, в частности, был показан

в [58,59]. Повышение температуры превращения  $C \rightarrow B$  до  $1300^\circ\text{C}$  при фазовой трансформации аморфного НП относительно равновесной температуры превращения ( $1152^\circ\text{C}$ ) [56], вероятнее всего, вызвано ингибирующим влиянием аморфной фазы на температуру превращения.

Из кривой охлаждения DSC (рис. 6, *b*) видно, что превращение фаз  $C \rightarrow B$  реверсивное, на что указывает мощный эндотермический пик при температуре около  $1250^\circ\text{C}$  от реакции  $B \rightarrow C$ . Незначительное переохлаждение образца (на  $\sim 50^\circ\text{C}$ ), вероятнее всего, вызвано высокой скоростью охлаждения образца ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) и медленной кинетикой полиморфного превращения  $B \rightarrow C$ , поэтому температура  $1250^\circ\text{C}$  не может быть использована для установления температуры начала превращения  $B \rightarrow C$ .

При нагревании до температуры  $1400^\circ\text{C}$  (кривая TG на рис. 6, *a*) произошло значительное уменьшение массы образца (24.4%) за счет испарения воды и углеродной органики с поверхности НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Адсорбция воды и органических молекул на поверхности НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  могла происходить как непосредственно в процессе осаждения НЧ в испарительной камере из-за высокого остаточного давления (4 Pa), так и после извлечения образца из камеры за счет захвата паров воды и органических молекул из окружающей атмосферы высокоразвитой поверхностью НЧ. Очевидна необходимость создания соответствующих условий для предотвращения загрязнения материала органическими соединениями как в процессах получения/извлечения материала, так и при его дальнейшем хранении.

Непрерывное уменьшение массы образца в процессе нагрева (кривая TG на рис. 6, *a*) свидетельствует о незначительном содержании кислородных вакансий в аморфном  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , в противном случае отжиг приводил бы к росту массы образца.

Таким образом, в результате DSC-TG-анализа установлено, что аморфная фаза  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  сохраняет термическую устойчивость до достаточно высокой температуры ( $\sim 1080^\circ\text{C}$ ) и окончательно трансформируется в кубическую фазу при температуре  $1300^\circ\text{C}$ . Высокая термическая устойчивость аморфной фазы указывает на перспективы ее возможного использования в различных высокотемпературных приложениях.

#### 4. Заключение

Методом ИЭП в вакууме получен аморфно-нанокристаллический порошок  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  с  $S_{ssa} = 155 \text{ m}^2/\text{g}$ . По данным ИК- и масс-спектрометрии установлена значительная адсорбция углерода на развитой поверхности НП (образец теряет 24% от исходной массы в результате удаления летучих соединений при нагреве до  $1400^\circ\text{C}$ ).

НП состоит из агломератов размером  $\sim 20\text{--}500 \text{ nm}$ , образованных совершенными сферическими НЧ диаметром около  $3\text{--}12 \text{ nm}$  с аморфно-нанокристаллическими спайками между ними. НП содержит большое количество структурных дефектов различного типа. После

изотермического отжига на воздухе в течение 1 h при температуре  $1100^\circ\text{C}$  НП полностью трансформировался в кубическую фазу  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

При динамическом нагреве (DSC) до  $1400^\circ\text{C}$  аморфная фаза в НП кристаллизуется ( $1080^\circ\text{C}$ ) в кубическую форму  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , которая далее трансформируется в моноклинную при температуре  $1300^\circ\text{C}$ . Увеличение температуры начала фазового перехода  $C \rightarrow B$  на  $\sim 150^\circ\text{C}$  по сравнению с равновесной температурой перехода в объемном порошке, вероятнее всего, связано с ингибирующим влиянием аморфной фазы на температуру перехода. При охлаждении НП происходит обратное полиморфное превращение  $B \rightarrow C$  при температуре около  $1250^\circ\text{C}$ .

Магнитные измерения показали, что НП имеет типичное для объемного  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  парамагнитное поведение. Незначительное уменьшение намагниченности НП по сравнению с микронными частицами можно объяснить влиянием размерного эффекта на намагниченность;  $d^0$ -ферромагнетизм в НП  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  не обнаружен. Вероятная причина отсутствия  $d^0$ -ферромагнетизма — малое содержание кислородных вакансий в НП.

Установлено полное гашение свечения в НП  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при длине волны  $\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$ .

Высокая термическая стабильность ( $1080^\circ\text{C}$ ), малый размер ( $3\text{--}12 \text{ nm}$ ) и парамагнитные свойства НЧ  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , сильная адсорбция молекул углерода, высокая удельная поверхность НП указывают на перспективу использования аморфно-нанокристаллического порошка  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , полученного импульсным электронным испарением, в качестве контрастных агентов в методах магнитно-резонансной, акустической визуализации, Gd нейтрон-захватной терапии в медицине, сенсоров углерода, а также во многих других приложениях.

#### Список литературы

- [1] J.Y. Park, M.J. Baek, E.S. Choi, S. Woo, J.H. Kim, T.J. Kim, J.C. Jung, K.S. Chae, Y. Chang, G.H. Lee. ACS Nano **3**, 3663 (2009).
- [2] P. Sharma, W.G. Brown, S. Santra, E. Scott, H. Ichikawa, Y. Fukumori, B.M. Moudgil. Adv. Power Technol **18**, 663 (2007).
- [3] S. Roux, O. Tillement. Int. J. Nanotechnology **7**, 781 (2010).
- [4] M. Engström, A. Klasson, H. Pedersen, C. Vahlberg, P.O. Käll, K. Uvdal. Magn. Res. Mater. Phys. Biol. Med. **19**, 180 (2006).
- [5] A. Klasson, M. Ahren, E. Hellqvist, F. Soderlind, A. Rosen, P.O. Kall, K. Uvdal, M. Engstrom. Contrast Media Mol. Imaging **3**, 106 (2008).
- [6] A. Hedlund, M. Ahren, H. Gustafsson, N. Abrikosova, M. Warntjes, J.I. Jonsson, K. Uvdal, M. Engstrom. Int. J. Nanomed. **6**, 3233 (2011).
- [7] L. Faucher, M. Tremblay, J. Lagueur, Y. Gossuin, M.A. Fortin. ACS Appl. Mater. Interfaces **4**, 4506 (2012).
- [8] H.Y. Chen, C.Y. He, C.X. Gao, J.H. Zhang, S.Y. Gao, H.L. Lu, Y.G. Nie, D.M. Li, S.H. Kan, G.T. Zou. Chin. Phys. Lett. **24**, 158 (2007).
- [9] F.X. Zhang, M. Lang, J.W. Wang, U. Becker, R.C. Ewing. Phys. Rev. B. **78**, 064 114 (2008).
- [10] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed. Acc. Chem. Res. **41**, 1578 (2008).



- [11] P. Caravan. Chem. Soc. Rev. **35**, 512 (2006).
- [12] A. Palasz, P. Czekaj. Acta Biochim. Pol. **47**, 1107 (2000).
- [13] C. Briguori, A. Colombo, F. Airoidi, G. Melzi, I. Michev, M. Carlino, M. Montorfano, A. Chieffo, R. Bellanca, B. Ricciardelli. Catheter. Cardiovasc. Intervent. **67**, 175 (2006).
- [14] C.C. Huang, T.Y. Liu, C.H. Su, Y.W. Lo, J.H. Chen, C.S. Yeh. Chem. Mater. **20**, 3840 (2008).
- [15] J. Drbohlavova, R. Hrdy, V. Adam, R. Kizek, O. Schneeweiss, J. Hubalek. Sensors. **9**, 2352 (2009).
- [16] E.S. Choi, J.Y. Park, K. Kattel, W. Xu, G.H. Lee, M.J. Baek, J.H. Kim, Y.C. Tae, J. Kim. J. Korean Phys. Soc. **56**, 1532 (2010).
- [17] R. Bazzi, M.A. Flores, C. Louis, K. Lebbou, W. Zhang, C. Dujardin, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, E. Bernstein, P. Perriat, O. Tillement. J. Colloid Interface Sci. **273**, 191 (2004).
- [18] R. Bazzi, M.A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, P. Perriat. J. Lumin. **102**, 445 (2003).
- [19] U. Louis, R. Bazzi, C.A. Marquette, J.L. Bridot, S. Roux, G. Ledoux, B. Mercier, L. Blum, P. Perriat, O. Tillement. Chem. Mater. **17**, 1673 (2005).
- [20] M. Ahrén, L. Selegård, F. Söderlind, M. Linares, J. Kauczor, P. Norman, P.O. Käll, K. Uvdal. J. Nanoparticle Res. **14**, 1006 (2012).
- [21] L. Faucher, A.A. Guay-Bégin, J. Lagueux, M.F. Côté, E. Petitclerc, M.A. Fortin. Contrast Media Mol. Imaging **6**, 209 (2011).
- [22] L. Faucher, Y. Gossuin, A. Hocq, M.A. Fortin. Nanotechnology. **22**, 295 103 (2011).
- [23] M.A. Fortin, R.M. Petoral, F. Söderlind, A. Klasson, M. Engstrom, T. Veres, P.O. Käll, K. Uvdal. Nanotechnology. **18**, 395 501 (2007).
- [24] M.A. McDonald, K.L. Watkin. Acad. Radiology **13**, 421 (2006).
- [25] J.L. Bridot, A.C. Faure, S. Laurent, C. Rivière, C. Billotey, B. Hiba, M. Janier, V. Josserand, J.L. Coll, L.V. Elst, R. Muller, S. Roux, P. Perriat, O.J. Tillement. J. Am. Chem. Soc. **129**, 5076. (2007).
- [26] J.L. Bridot, D. Dayde, C. Rivière, C. Mandon, C. Billotey, S. Lerondel, R. Sabbattier, G. Cartron, A. Le Pape, G. Blondiaux, M. Janier, P. Perriat, S. Roux, O. Tillement. J. Mater. Chem. **19**, 2328 (2009).
- [27] M.A. McDonald, K.L. Watkin. Invest. Radiology **38**, 305 (2003).
- [28] R.J. Gillies. NMR in physiology and biomedicine. Acad. Press, San Diego (1994). 471 p.
- [29] Y.P. Chang, K.H. Liu, C.S. Chao, S.Y. Chen, D.M. Liu. Acta Biomater. **6**, 3713 (2010).
- [30] J.C. Paeng, D.S. Lee. Open Nucl. Med. J. **2**, 145 (2010).
- [31] J.M.D. Coey. Solid State Sci. **7**, 660 (2005).
- [32] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.M.D. Coey. Nature **430**, 630 (2004).
- [33] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao. Phys. Rev. B **74**, 161 306 (2006).
- [34] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. Appl. Phys. Lett. **79**, 988 (2001).
- [35] L.S. Panchakarla, Y. Sundarayya, S. Manjunatha, A. Sundaresan, C.N.R. Rao. Chem Phys. Chem **11**, 1673 (2010).
- [36] S. Mal, T.H. Yang, C. Jin, S. Nori, J. Narayan, J.T. Prater. Scripta Mater. **65**, 1061 (2011).
- [37] L.I. Burova, N.S. Perov, A.S. Semisalova, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, A.L. Roddatis, V.V. Vasiliev, A.R. Kaul. Thin Solid Films **520**, 4580 (2012).
- [38] N.H. Honga, J. Sakaib, F. Gervaisa. J. Magn. Magn. Mater. **316**, 214 (2007).
- [39] T. Tietze, M. Gacic, G. Schütz, G. Jakob, S. Brück, E. Goering. New J. Phys. **10**, 055 009 (2008).
- [40] B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, A.A. Myatiev, P.B. Straumal, G. Schütz, P.A. van Aken, E. Goering, B. Baretzky. Phys. Rev. B **79**, 205 206 (2009).
- [41] N.H. Hong, J. Sakai, N. Poirrot, V. Brize. Phys. Rev. B **73**, 132 404 (2006).
- [42] D.A. Schwartz, R. Gamelin. Adv. Mater. **16**, 2115 (2004).
- [43] P. Karen. J. Solid State Chem. **179**, 3167 (2006).
- [44] Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, С.К. Рhee. Патент РФ № 2353573. Класс В82В 3/00. Оpubл. 27.04.2009. Бюл. № 12.
- [45] С.П. Бардаханов, В.И. Лысенко, А.Н. Малов, Н.А. Маслов, А.В. Номоев. Физ. мезомеханика **11**, 5, 111 (2008).
- [46] F. Soderlind. Doctoral thesis, comprehensive summary. Linkoping Studies in Science and Technology Dissertation. N 1182. Linkoping University (2008). 68 p.
- [47] Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Springer-Verlag, Heidelberg (1986–1992).
- [48] В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин. Рос. нанотехнологии **6**, 1–2, 128 (2011).
- [49] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, М.А. Уймин. В сб.: IV Всерос. конф. по наноматериалам. ИМЕТ РАН, М. (2011). С. 128.
- [50] В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин. Рос. нанотехнологии **7**, 5–6, 34 (2012)
- [51] В.Г. Ильвес, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, С.Ю. Соковнин, А.В. Спирина, М.А. Уймин. Физика и химия обраб. материалов **2**, 65 (2011).
- [52] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес. Письма в ЖТФ **35**, 22, 1 (2009).
- [53] В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин. Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз. сб. науч. тр. УГТУ, Екатеринбург (2010). В. 26. С. 237.
- [54] A. Jandelli. Gazz. Chim. Ital. **77**, 312 (1947).
- [55] A. García-Murillo, C.Le. Luyer, C. Dujardin, C. Pedrini, J. Mugnier. Opt. Mater. **16**, 39 (2001).
- [56] M. Zinkevich. Progr. Mater. Sci. **52**, 4597 (2007).
- [57] U. Kolitsch. PhD thesis. University of Stuttgart (1995).
- [58] А.П. Ильин, Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков. ЖТФ **82**, 8, 140 (2012).
- [59] Г.В. Иванов, Н.А. Яворовский, Ю.А. Котов, В.И. Давыдович, Г.А. Мельникова. ДАН СССР **275**, 871 (1984).