

# Структурные аспекты твердофазной аморфизации в монокристаллах $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

© И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, В.В. Синицын, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 22 августа 2006 г.)

Рентгендифракционными исследованиями установлено, что в отличие от поликристаллических образцов в монокристаллах  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  при обратном переходе из фазы высокого давления в исходную  $\beta$ -фазу не наблюдаются аморфоподобные спектры рассеяния, а происходит значительное падение дифрагированной интенсивности до уровня фонового значения. Такой дифракционный спектр может быть объяснен в предположении разбиения монокристалла на малые (наноскопические) области, внутри которых происходит непрерывное изменение периодов решетки между фазой высокого давления и  $\beta$ -фазой. Одновременное восстановление из этого состояния монокристаллического состояния  $\beta$ -фазы при повышении температуры отжига указывает на то, что нанокристаллиты в переходном состоянии структурно скоррелированы между собой. Полученный результат позволяет предположить, что в поликристаллических образцах наблюдаемые галообразные спектры обусловлены не аморфной структурой образца, а отображают, как и в монокристаллах, переходное состояние между фазой высокого давления и  $\beta$ -фазой в каждом исходном кристаллите. В этом случае суммарная дифракционная картина от различно ориентированных кристаллитов даст аморфоподобный спектр, отображающий участие в дифракции большого числа различных кристаллографических плоскостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 04-02-17143 и 06-02-17298) и Программы РАН „Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет“.

PACS: 60.10.Nz, 61.50.Ks

## 1. Введение

В настоящее время обнаружено большое количество соединений, претерпевающих твердофазную аморфизацию при воздействии на них высокого давления [1,2]. Среди основных механизмов твердофазной аморфизации под давлением можно выделить „полиморфный“ и „химический“ [3,4]. В первом случае движущей силой является какой-либо полиморфный фазовый переход между двумя, сильно отличающимися по удельному объему фазами, а во втором — химический распад исходного соединения на более простые компоненты с меньшим суммарным удельным объемом. В этом плане кристаллы, относящиеся к семейству редкоземельных молибдатов с общей формулой  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  (где  $R = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ), являются весьма необычными, так как в них в принципе могут быть реализованы оба механизма [3].

Все эти кристаллы образуют изоструктурный ряд и при атмосферном давлении имеют две термодинамически стабильные кристаллические модификации: высокотемпературную  $\beta$ -фазу ( $P4_2/m$ ) и низкотемпературную  $\alpha$ -фазу ( $C2/c$ ) [5]. При охлаждении из расплава из-за большой разницы удельных объемов ( $\sim 25\%$ ) высокотемпературная  $\beta$ -фаза легко переохлаждается ниже точки фазового перехода ( $\sim 1100\text{--}1200\text{ K}$  в зависимости от редкоземельного катиона), при этом образцы остаются оптически прозрачными. При температурах ниже  $\sim 400\text{--}470\text{ K}$  (опять же в зависимости от типа катиона)

наблюдается фазовый переход с малым объемным эффектом в другую метастабильную  $\beta'$ -фазу с симметрией  $Pba2$  [5], которая и сохраняется вплоть до гелиевых температур. Очевидно, что приложение давления при комнатной температуре должно было бы инициировать переход в более плотную и термодинамически стабильную  $\alpha$ -фазу, однако в экспериментах вместо полиморфного перехода наблюдалась аморфизация образцов  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{TbGd}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  [3,6–8].

С другой стороны, сделанные оценки объемных изменений распада молибдатов на окислы при твердофазной реакции  $R_2(\text{MoO}_4)_3 \rightarrow R_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3$  [3] и структурные данные по отжигу аморфной фазы [8] свидетельствовали, что конкурирующим стимулом аморфизации может быть химический распад, который сопровождается приблизительно тем же уменьшением объема, как и полиморфный переход  $\beta \rightarrow \alpha$ . В этой связи для выяснения механизма твердофазной аморфизации представлялись интересными исследования, направленные на детальное изучение структурных состояний образцов  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  при различных режимах термобарических воздействий.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрано соединение  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ , аморфизация которого подробно исследовалась в ряде работ [8,9]. Важной особенностью всех ранее проведенных экспериментов было исследование порошкообразных образцов. Однако, как недавно нами было установлено, в монокри-

сталлических образцах  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  последовательность фазовых состояний, образующихся в результате барических обработок, является существенно иной, нежели чем в поликристаллических образцах. В частности, вместо аморфизации, наблюдавшейся в случае исходно поликристаллических образцов, в монокристаллических образцах в процессе барической обработки происходило образование новой тетрагональной фазы, отличающейся от исходной  $\beta$ -фазы уменьшением удельного объема на  $\sim 18.6\%$  [9]. Оказалось, что исходно монокристаллический образец сохраняет монокристалличность и в фазе высокого давления. Эти результаты явились причиной постановки настоящих, более детальных исследований природы структурного состояния, образующегося в поликристаллических образцах в результате барической обработки и характеризуемого в дифракционном эксперименте галообразными спектрами, типичными для аморфного состояния. С этой целью были проведены рентгеновские дифракционные исследования структурной эволюции фазы высокого давления, получаемой на монокристаллических образцах, в процессе обратного превращения в  $\beta$ -фазу при последующих отжигах, полученные результаты были использованы для интерпретации структурного состояния аморфизированного порошкообразного образца.

## 2. Методика эксперимента

Исследуемые кристаллы  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  выращивались из расплава по методу Чохральского и имели вид булы 15 mm в диаметре и длиной 25 mm. Буля распиливалась на отдельные монокристаллические образцы размером  $3 \times 4 \times 1$  mm, развитая поверхность которых была параллельна плоскости (100) или (001) ( $a$  и  $c$  срезы соответственно). Структурная аттестация образцов осуществлялась на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500 с использованием монохроматизированного  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения. Было установлено, что после разрезки булы на образцы и их оптической полировки в рентгеновском эксперименте регистрируется дифракционный спектр  $\beta$ -фазы.

Эксперименты при высоком давлении осуществлялись в камере типа „тороид“ при комнатной температуре. Для выяснения сходства и различий в поведении поликристаллических и монокристаллических образцов под давлением были проведены структурные исследования после различных обработок, указанных далее.

В качестве среды, передающей гидростатическое давление, использовалась смесь спиртов этанол-метанол, остающаяся в жидком состоянии при этих давлениях. Давление 9 GPa выбиралось из условия, что оно соответствует середине интервала давлений, при котором наблюдалась необратимая аморфизация у всех исследованных ранее поликристаллических образцов  $\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$  [3,6–8].

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

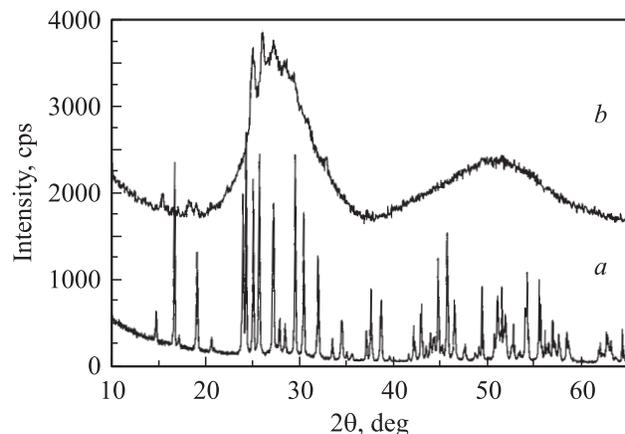
На рис. 1 показаны дифрактограммы поликристаллического образца, полученного размолом высокосовременного монокристалла  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ , до (спектр  $a$ ) и после гидростатического воздействия при 9.0 GPa в течение двух часов (спектр  $b$ ). Положения и интенсивности дифракционных линий на спектре  $a$  соответствуют  $\beta$ -фазе. На спектре  $b$  наряду с широкими галообразными рефлексами, характерными для аморфоподобного состояния, присутствуют достаточно узкие дифракционные рефлексы. Инициирование этих рефлексов показало, что они соответствуют фазе высокого давления, полученной на монокристаллических образцах в работе [9]. Их наличие указывает или на незавершенность процесса аморфизации, или на частичное протекание кристаллизации аморфного образца.

Другая ситуация наблюдается для монокристаллических образцов, подвергнутых воздействию гидростатическим давлением 9.0 GPa. Переход в фазу высокого давления осуществляется только после длительной выдержки образцов при 9.0 GPa. В качестве примера на рис. 2 представлены:

1) дифракционный спектр монокристаллического образца  $c$ -среза  $\beta$ -фазы после барической обработки в гидростатических условиях в течение одних суток под давлением 9.0 GPa (спектр  $a$ );

2) фоновая часть дифракционного спектра образца  $c$ -среза  $\beta$ -фазы после барической обработки в гидростатических условиях в течение семи суток под давлением 9.0 GPa (спектр  $b$ ).

Видно, что выдержка образца в течение одних суток в гидростатических условиях нагружения при 9.0 GPa приводит к ярко выраженному двухфазному состоянию (спектр  $a$ ), в то время как при выдержке в течение девяти суток в образце остаются только „вкрапления“



**Рис. 1.** Дифрактограммы структурных состояний  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ .  $a$  — дифрактограмма порошка, полученного растиранием высокосовременного монокристалла;  $b$  — дифрактограмма этого же порошка после обработки высоким давлением.

$\beta$ -фазы. Такой характер полноты превращения отображает замедленность кинетики превращения и необходимость длительных выдержек под давлением для получения однофазного состояния образца.

Для изучения структурных изменений во времени были получены дифрактограммы образца  $c$ -среза  $\beta$ -фазы после значительной временной выдержки при комнатной температуре, представленные на рис. 3. На этом рисунке показаны:

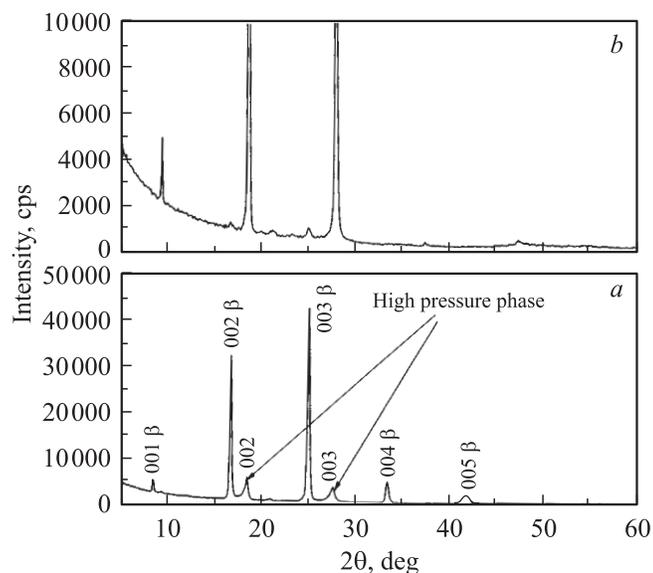
1) дифракционный спектр исходного монокристаллического образца  $c$ -среза  $\beta$ -фазы  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (спектр  $a$ );

2) дифракционный спектр этого образца после барической обработки в гидростатических условиях в течение семи суток под давлением 9.0 GPa (спектр  $b$ );

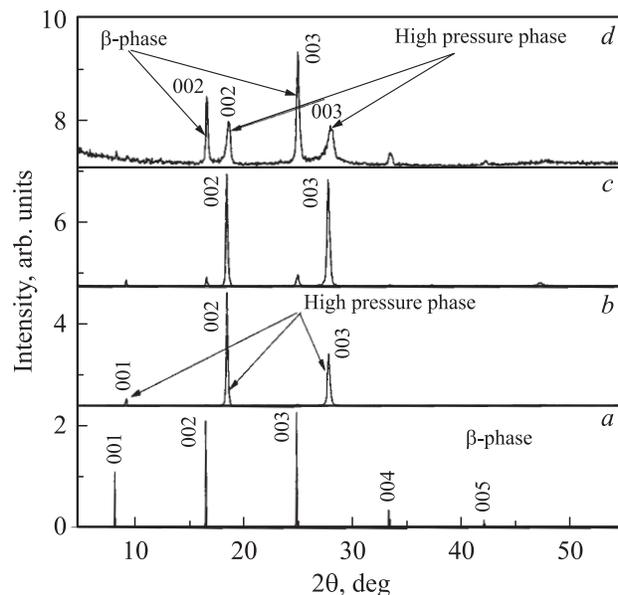
3) дифракционный спектр этого образца после выдержки при комнатной температуре в течение двух месяцев (спектр  $c$ );

4) дифракционный спектр образца после выдержки при комнатной температуре в течение девяти месяцев (спектр  $d$ ).

Наличие только порядков отражения от плоскостей, параллельных поверхности среза, на дифрактограммах рис. 2 и 3 указывает на сохранение монокристалличности образца при барической обработке и в процессе длительной выдержки при комнатной температуре после снятия нагрузки. Дополнительным подтверждением монокристалличности является сохранение прозрачности всех образцов, подвергшихся термобарической обработке. Появление после барической обработки (спектры  $a$  и  $b$  на рис. 2 и спектры  $b, c$  и  $d$  на рис. 3) рефлексов в новых позициях по отношению к спектру исходной  $\beta$ -фазы (спектр  $a$  на рис. 3) указывает на наличие фазового



**Рис. 2.** Дифрактограммы структурных состояний монокристалла  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ .  $a$  — образец подвергнут гидростатической обработке давлением 90 kbar в течение одних суток;  $b$  — образец подвергнут гидростатической обработке давлением 90 kbar в течение семи суток.



**Рис. 3.** Дифрактограммы структурных состояний монокристалла  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$   $c$ -среза.  $a$  — исходный образец,  $b$  — образец подвергнут гидростатической обработке давлением 90 kbar в течение семи суток,  $c$  — образец подвергнут гидростатической обработке давлением 90 kbar в течение семи суток и выдержан при комнатной температуре в течение двух месяцев,  $d$  — образец подвергнут гидростатической обработке давлением 90 kbar в течение семи суток и выдержан при комнатной температуре в течение девяти месяцев.

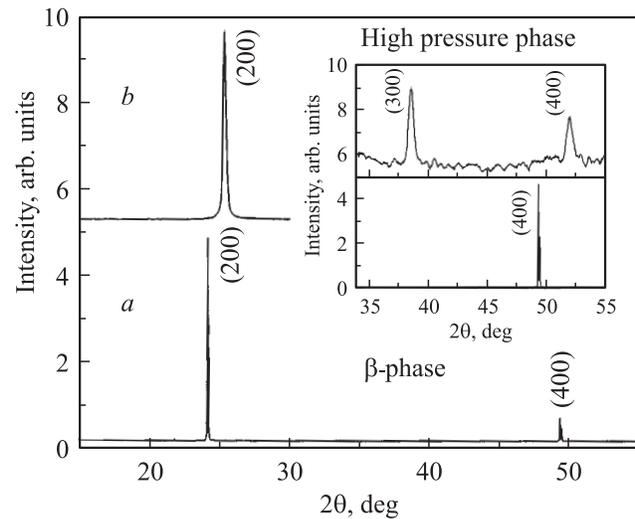
перехода в фазу высокого давления [6]. Восстановление отражений исходной  $\beta$ -фазы в процессе длительной выдержки образца, подвергнутого барической обработке, при одновременном сохранении порядков отражения от фазы высокого давления на спектрах  $c$  и  $d$  (рис. 3) свидетельствует о протекании обратного перехода в исходную фазу уже при комнатной температуре. Причем повышение интенсивности галообразных рефлексов под структурными рефлексами  $\beta$ -фазы и фазы высокого давления, отображенное на спектре  $d$ , указывает на значительное увеличение при обратном фазовом переходе доли протяженных межфазовых границ, описанных в работе [9].

Другая ситуация наблюдалась для образца, испытывавшего полный переход в фазу высокого давления. Таким образом оказался один из образцов  $a$ -среза. На рис. 4 показаны дифрактограммы  $a$ -среза монокристалла  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  до (спектр  $a$ ) и после гидростатической обработки давлением 9.0 GPa в течение семи суток (спектр  $b$ ). Положение рефлексов на спектре  $a$  соответствует  $\beta$ -фазе. Положение рефлексов на спектре  $b$  соответствует фазе высокого давления. Наличие только порядков отражения от базисной плоскости фазы высокого давления (вставка на рис. 4) и отсутствие отражений от кристаллографических плоскостей  $\beta$ -фазы указывают на полный переход образца в фазу высокого давления.

Обратим внимание на значительное увеличение полуширины рефлексов в фазе высокого давления по отношению к рефлексам исходной фазы (рис. 2–4). Аномальное увеличение полуширины базисных рефлексов в фазе высокого давления характеризует особую структуру образцов после фазового превращения. В таблице приведены углы дифракции, значения полуширин различных порядков дифракции для *a*- и *c*-срезов, а также вычисленные по формуле Селякова [10] размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для различных порядков отражения для разных фазовых состояний. Совпадение размеров ОКР для образцов фазы высокого давления, вычисленных из рефлексов разных порядков отражения (отдельно для *a*- и *c*-срезов), указывает на то, что уширение рефлексов обусловлено в основном нанофрагментацией образца. Изменение полуширин образцов, подвергнутых гидростатической обработке давлением всего 3.5 GPa, при которой никакого фазового перехода не наблюдается, соответствует обычному уширению рефлексов за счет неоднородной деформации. Такое различие в зависимостях полуширин рефлексов от порядков отражения для образцов, испытывавших и

Центры тяжести  $2\theta$ , полуширины  $\Delta(2\theta)$ , области когерентного отражения  $D$  и возможные изменения периодов решетки  $\Delta d/d$  до и после барической обработки нанокристаллических образцов  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

Образцы ( <i>hke</i> )	$2\theta$ , deg	$\beta$ , deg	$D$ , Å	$\Delta d/d$
<i>a</i> -срез, исходный				
(200)	24.10	0.06		
(400)	49.46	0.06		
(600)	77.69	0.065		
<i>a</i> -срез, 3.5 GPa, семь суток				
(200)	24.27	0.10	–	0.009
(400)	49.55	0.17	–	0.006
<i>a</i> -срез, 9.0 GPa, семь суток				
(200)	25.45	0.30	300	–
(400)	38.37	0.27	350	–
<i>c</i> -срез, исходный				
(001)	8.19	0.05		
(002)	16.51	0.05		
(003)	24.88	0.05		
<i>c</i> -срез, 3.5 GPa, семь суток				
(002)	16.62	0.10	–	0.012
(003)	24.96	0.12	–	0.009
<i>c</i> -срез, 9.0 GPa, семь суток				
(001)	9.26	0.26	340	–
(002)	18.49	0.26	340	–
(003)	27.87	0.29	300	–



**Рис. 4.** Дифрактограммы структурных состояний монокристалла  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  *a*-среза. *a* — исходный образец, *b* — образец подвергнут гидростатической обработке давлением 90 kbar в течение семи суток.

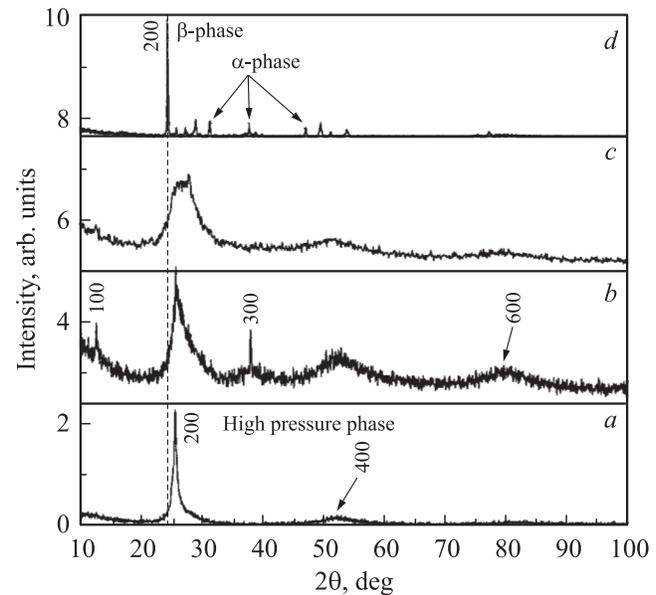
не испытывавших фазовый переход, дает основание для заключения о нанофрагментации образцов в процессе фазового превращения, а не за счет воздействия высокого давления как такового. Такое состояние структуры является весьма необычным. С позиции описания качества монокристалличности через порядки субструктуры такое состояние можно отнести к субструктуре пятого порядка, имея в виду, что субструктура первого порядка характеризует фрагментацию кристалла на блоки размером несколько  $\mu\text{m}$  с углами разориентации в несколько градусов; субструктура второго порядка характеризует фрагментацию кристалла на блоки размером в десятые доли  $\mu\text{m}$  с углами разориентации в несколько десятков минут, а субструктура третьего порядка характеризует фрагментацию кристалла на блоки размером в десятки  $\mu\text{m}$  с углами разориентации в несколько минут, и т. д. При такой классификации считается, что разориентации фрагментов в субструктурах первого, второго и третьего порядков обусловлены малоугловыми дислокационными стенками. В нашем случае на размере в 30–40  $\text{nm}$  понятие малоугловой дислокационной стенки вообще теряет смысл. В этой ситуации мы вынуждены предположить, что потеря дальнего порядка на расстояниях 300–400 Å в фазе высокого давления обусловлена упругими локальными макроизгибами решетки. Такие макроизгибы в принципе могли бы быть обеспечены переходными межфазовыми границами между ОКР и остаточными вкраплениями  $\beta$ -фазы. Из наблюдаемого соотношения интенсивностей рефлексов одного и того же отражения (*hkl*) и предположения, что между соседними ОКР находится „вкрапление“  $\beta$ -фазы, можно оценить средние размеры этих вкраплений. Из распределений интенсивности на дифрактограммах, изображенных на рис. 2–6, следует, что средний размер вкраплений составляет всего

1–2-элементарные ячейки. Ясно, что такая структура не может быть описана как кристаллическая. Фактически мы имеем дело с непрерывными локальными изгибами, вызванными сильными искажениями решетки в процессе фазового превращения, вдоль которых и происходит потеря трансляционной симметрии.

Выше было показано, что для образцов, не испытавших полного фазового превращения в фазу высокого давления, возможен самопроизвольный обратный фазовый переход в исходную фазу в процессе длительной выдержки уже при комнатной температуре. Другая ситуация наблюдалась для образца *a*-среза, испытавшего полное превращение в фазу высокого давления. Для данного образца, выдержанного при комнатной температуре в течение продолжительного времени (несколько месяцев), обратного перехода из фазы высокого давления в  $\beta$ -фазу обнаружено не было. Причиной такого различия в поведении образцов, испытавших и не испытавших полного превращения в фазу высокого давления, на наш взгляд, являются фактическое наличие готовых критических зародышей  $\beta$ -фазы в образце, не испытавшем полного превращения, и необходимость образования критических зародышей  $\beta$ -фазы для образца, испытавшего полное превращение в фазу высокого давления. Для образования этих зародышей требуются дополнительные энергетические затраты, что и определило замедленность кинетики обратного превращения в  $\beta$ -фазу образца *a*-среза при комнатной температуре.

Для изучения детальной эволюции структуры в процессе обратного фазового перехода из метастабильной фазы высокого давления в равновесную  $\beta$ -фазу исследовался образец *c*-среза без „вкраплений“ исходной фазы. Для него были получены дифракционные спектры после изохронных отжигов при повышенных температурах и исследованы структурные изменения непосредственно в высокотемпературной рентгеновской камере при ступенчатом повышении температуры.

Рис. 5 показывает структурные изменения в образце *a*-среза  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  в процессе выдержки при комнатной температуре и его последующих изохронных отжигов при повышенных температурах. Для того чтобы более наглядно наблюдать межфазовые границы (см. [9]), характеризуемые непрерывным изменением периодов решетки, образец был отклонен от точного брэгговского положения фазы высокого давления в направлении восстанавливаемой  $\beta$ -фазы на небольшой фиксированный угол  $\varphi$ . Спектр *a* на рис. 5 отображает структурное состояние образца после двухмесячной выдержки при комнатной температуре. Так же как и для образца, не испытавшего полного превращения в фазу высокого давления (рис. 2), на дифракционном изображении появились заметные структурные изменения. Видно, что пик, соответствующий отражению (200) фазы высокого давления, заметно уширен у основания, а на месте отражения (400) появился широкий галообразный рефлекс. Отжиг такого образца при  $T \approx 473$  К в течение 6 ч



**Рис. 5.** Структурные изменения в образце *a*-среза  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  в процессе выдержки при комнатной температуре и его последующих изохронных отжигов при повышенных температурах. *a* — дифрактограмма образца, подвергнутого гидростатической обработке давлением 90 kbar в течение семи суток и выдержанного при комнатной температуре в течение двух месяцев; *b* — дифрактограмма образца, отожженного при  $200^\circ\text{C}$ ; *c* — дифрактограмма образца, отожженного при  $350^\circ\text{C}$ ; *d* — дифрактограмма образца *A*-1, отожженного при  $550^\circ\text{C}$ .

привел к понижению интенсивности дифракционного отражения (200) фазы высокого давления, а в положениях других возможных брэгговских отражений выявились более интенсивные галообразные рефлексы (спектр *b*). Такие галообразные рефлексы можно интерпретировать как образование в образце значительного количества областей с непрерывным изменением периода решетки. Данная ситуация возможна в предположении, что в образце образовалось большое количество гетерофазных зародышей  $\beta$ -фазы и что они структурно соединены с фазой высокого давления через переходные зоны с непрерывным изменением периодов структуры. Это и определяет положение центра тяжести гало ближе к фазе высокого давления.

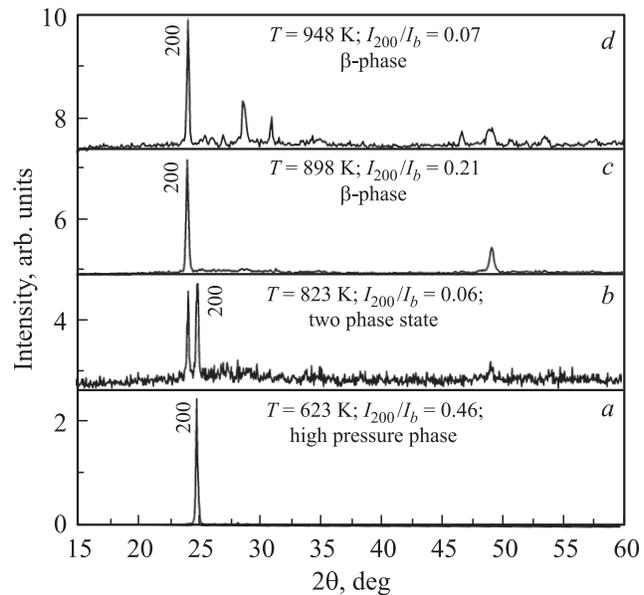
С повышением температуры до  $T = 623$  К (спектр *c* на рис. 5) дифракционные пики полностью трансформируются в широкие галообразные рефлексы, и спектр на первый взгляд выглядит как спектр от аморфного состояния. Аморфное состояние в дифракционном эксперименте характеризуется межатомными радиусами первой, второй, третьей и т.д. координационных сфер, которые не кратны друг другу. На дифракционных спектрах, показанных на рис. 5, центры тяжести галообразных рефлексов расположены под возможными порядками отражения данного среза и, следовательно, кратны периоду структуры. Такой дифракционный спектр характерен для структурных состояний с непрерывным изменением пе-

риодов решетки внутри области когерентного рассеяния. Приведенные спектры указывают на рост с увеличением температуры отжига числа межфазных границ, характеризующих плавным и непрерывным изменением периодов решетки. Характерно, что при повышении температуры отжига центр тяжести первого гало сместился к центру тяжести будущего отражения (200) исходной  $\beta$ -фазы, а сам рефлекс заметно расширился. Такое состояние в переходных границах можно характеризовать как промежуточное между фазой высокого давления и  $\beta$ -фазой.

В работе [9] мы на примере образца *c*-среза показали, что двухфазное состояние характеризуется наличием межфазовых границ, вдоль которых параметр ячейки фазы высокого давления непрерывным образом переходит в параметр исходной  $\beta$ -фазы. Приведенные на рис. 5 данные показывают, что на определенном этапе преобразования фазы высокого давления в исходную  $\beta$ -фазу аналогичная ситуация наблюдается и для образца *a*-среза, испытывавшего полное превращение в фазу высокого давления. Примечательно, что на всех этапах отжига образец визуально оставался прозрачным. Последнее, как и в случае двухфазного состояния *c*-среза, возможно, если ориентация зародышей  $\beta$ -фазы, или прослоек  $\beta$ -фазы, совпадает с ориентацией монокристаллической фазы высокого давления. Такое заключение подтверждается и наличием на дифракционных спектрах *a*- и *c*-срезов только порядков отражения при отсутствии других структурных рефлексов.

На этом этапе образец был разделен на две приблизительно равные части. Назовем их *A*-1 и *A*-2. Образец *A*-1 подвергся дальнейшему изохронному отжигу при  $T = 773$  К (спектр *d* на рис. 5). Из рисунка видно, что произошли сильные структурные изменения. Бывший при 623 К галообразный спектр образца трансформировался при  $T \approx 773$  К в набор узких структурных рефлексов. При этом образец сильно помутнел. Анализ показал, что самая сильная дифракционная линия на спектре *d* соответствует отражению (200) исходной  $\beta$ -фазы. Кроме того, как видно из рисунка, на спектре присутствуют другие ( $h00$ ) отражения  $\beta$ -фазы, а остальные рефлексы принадлежат  $\alpha$ -фазе. Такое состояние можно интерпретировать как двухфазное, состоящее из монокристаллической матрицы  $\beta$ -фазы с вкраплениями  $\alpha$ -фазы. Появление вкраплений  $\alpha$ -фазы, по-видимому, стало возможным из-за некоторого локального перегрева, при котором сначала произошел возврат образца в  $\beta$ -фазу и уже начался переход  $\beta \rightarrow \alpha$  в стабильную при этих температурах  $\alpha$ -фазу.

Для более полной детализации структурных состояний при переходе из фазы высокого давления в исходную  $\beta$ -фазу был проведен температурный эксперимент *in situ* непосредственно на дифрактометре. Исследовался образец *A*-2 — свидетель образца *A*-1. Использовалась высокотемпературная рентгеновская камера НТК 2000 (ANTON PAAR). Регистрация спектров дифракции осуществлялась последовательно через каждые 50 К после



**Рис. 6.** Изменения дифракционных спектров образца *A*-2 *a*-среза  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  в процессе изотермических *in situ* отжигов в высокотемпературной камере НТК-2000. *a* — при 623 К, *b* — при 823 К, *c* — при 898 К, *d* — при 948 К.

предварительного прогрева образца в течение 15 min при регулируемой температуре. Основные изменения спектров дифракции в этом случае отображены на рис. 6. В отличие от образца *A*-1 регистрация дифракционных спектров от образца *A*-2 проводилась при ориентации кристалла в строгом брэгговском положении. Основное внимание при этом уделялось отношению интегральной интенсивности отражения (200)  $I_{(200)}$  к интегральной интенсивности фонового рассеяния  $I_b$ , измеренной в конечном интервале углов дифракции (в нашем случае в интервале 5–70°). Это отношение  $I_{(200)}/I_b$  характеризует полностью, а иногда и структурный механизм обратного перехода из фазы высокого давления.

Спектр *a* на рис. 6 относится к состоянию образца при температуре 623 К, которое характеризуется наличием большого количества переходных зон с непрерывным изменением периодов решетки (спектр *c* на рис. 5). Для этой температуры  $I_{(200)}/I_b = 0.461$ . Сравнение этого значения со значениями  $I_{(200)}/I_b$  для состояния образца, полученного сразу после механической разгрузки  $I_{(200)}/I_b = 2.83$  и после двухмесячной выдержки кристалла при комнатной температуре  $I_{(200)}/I_b = 1.77$ , показывает, что обратный переход из фазы высокого давления с увеличением времени и температуры отжига сопровождается уменьшением доли кристаллической части образца и увеличением областей кристалла, ответственных за фоновую часть интенсивности рассеяния.

С дальнейшим повышением температуры отжига интегральная интенсивность рефлекса (200) фазы высокого давления продолжала снижаться, а фон возрастал. При приближении к температуре 723 К на спектре обозначи-

лось появление первых признаков отражения от  $\beta$ -фазы при сохранении порядков отражения от фазы высокого давления. Повышение температуры образца до 823 К привело к тому, что доля кристаллической части образца снизилась по отношению к кристаллической части исходного образца, измеренного сразу после механической разгрузки, в 47 раз. Такое состояние (спектр *b* на рис. 6) характеризуется падением интенсивности отражения (200) фазы высокого давления практически до фонового значения и значительным увеличением интенсивности фонового рассеяния.  $I_{(200)}/I_b$  в этом случае равно всего 0,06, что фактически соответствует перекачке интенсивности кристаллического рефлекса в фоновую часть спектра. Дальнейшее повышение температуры привело к переходу образца в монокристаллическое состояние  $\beta$ -фазы. При этом фоновая часть дифрактограммы (спектр *c* на рис. 6) имеет заметную интенсивность, хотя и сильно понизилась.  $I_{(200)}/I_b$  равно в этом случае 0,21, что указывает на сохранение в образце значительной доли неупорядоченных областей. Последующее повышение температуры до 948 К (спектр *d* на рис. 6) привело к частичному фазовому переходу в  $\alpha$ -фазу и одновременному повышению фона.

Обращает на себя внимание следующее. Наиболее заметной особенностью спектров, приведенных на рис. 6, является фактически полная перекачка интенсивности дифракционных отражений фазы высокого давления в фоновую часть вблизи температуры перехода в  $\beta$ -фазу. Такое состояние можно характеризовать как состояние с полной потерей дальнего порядка. Однако отсутствие при этом четко выделенных галообразных максимумов дает основание считать переходное состояние между фазой высокого давления и исходной  $\beta$ -фазой состоящим из областей с промежуточным локальным порядком, а не с ближним порядком, характерным для аморфного состояния. Восстановление из такого состояния монокристаллической  $\beta$ -фазы указывает на то, что области с промежуточным локальным порядком скоррелированы в объеме. Такое состояние было определено в [11] как паракристаллическое состояние. Учитывая наличие межфазовых границ в виде переходных зон с непрерывным изменением периодов решетки, „твердофазную аморфизацию“ в монокристаллах  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  предположительно можно представить как образование смешанного состояния из небольших, сильно нарушенных участков фазы высокого давления и  $\beta$ -фазы, соединенных широкими межфазовыми границами.

При такой интерпретации возникает вопрос об остаточных рефлексах малой интенсивности фазы высокого давления и нарождающейся  $\beta$ -фазы (спектр *b* на рис. 6). Мы считаем, что эти рефлексы отображают структуру слоя на поверхности кристалла, характеризуемого релаксацией упругих напряжений, вызванных деформацией сопрягающихся решеток обеих фаз. Из коэффициента поглощения  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  рентгеновского  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения и отношения интенсивностей рефлексов в

исходном и промежуточном состояниях можно оценить толщину такого слоя. Она равна приблизительно  $0,3 \mu\text{m}$ .

Полученный результат можно использовать для объяснения аморфизации в поликристаллических образцах. По-видимому, и в порошкообразном образце, и в монокристалле реализуется переходное состояние между  $\beta$ -фазой и фазой высокого давления, характеризуемое наличием межфазовых границ в виде переходных зон с непрерывным изменением периодов. Так же как расширение рефлексов ( $h00$ ) на рис. 5 в случае монокристаллического образца, каждый рефлекс ( $hkl$ ) поликристаллического образца в переходном состоянии оказывается уширенным. Суммарная картина от всех рефлексов представляет собой галообразный спектр, характерный для аморфного состояния.

При этом возникает естественный вопрос, почему „твердофазная аморфизация“ наблюдается в поликристаллическом образце после двухчасовой барической обработки, а в монокристаллическом образце переход в фазу высокого давления осуществляется в течение многих суток барической нагрузки. Для ответа на этот вопрос обратим внимание на то, что процент фазы высокого давления увеличивается с увеличением времени выдержки под нагрузкой (рис. 2). Согласно данным, приведенным на рис. 2–4 и в работе [9], переход в фазу высокого давления идет со значительным уменьшением удельного объема, а двухфазное состояние характеризуется наличием межфазных границ в виде широких переходных зон, вдоль которых параметры решетки исходной фазы непрерывным образом переходят в параметры фазы высокого давления. Образование таких зон требует дополнительных энергетических затрат, что и сдерживает кинетику превращения. В поликристаллическом образце размеры зерен составляют микроны и десятки микрон. При зарождении новой фазы внутри такого зерна релаксация возникших напряжений из-за рассогласования параметров решетки значительно облегчена по сравнению с таковой в массивном монокристалле. Это означает, что фазовый переход будет протекать значительно быстрее в поликристалле, нежели чем в монокристалле, что и наблюдается в эксперименте. В этом плане наглядным подтверждением выдвинутой модели является изменение кинетики изоморфного фазового перехода в монокристаллах и порошках сульфида никеля  $\text{NiS}$  (см. [12]), идущего с большим объемным эффектом. В частности, для того чтобы инициировать фазовый переход в монокристаллическом образце сульфида никеля, его приходится долго „тренировать“ резким охлаждением до температуры жидкого азота (термоудар), в то время как в порошках фазовый переход идет со скоростью изменения температуры. Более того, полнота превращения в порошках составляет 100%, а в монокристаллах всего десятки процентов, аналогично тому, что наблюдается и в нашем случае.

Согласно результатам работы [9], межфазовые границы в кристаллах  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  занимают значительные размеры. Исходя из предположения, что в каждом зерне

поликристалла реализуется такая граница, можно ожидать, что „аморфоподобный“ спектр в поликристалле будет образовываться как на пути (исходная фаза)  $\Rightarrow$  (фаза высокого давления), так и при обратном переходе. Для ответа на вопрос, чему соответствует аморфоподобный спектр, показанный на рис. 1, — переходу в фазу высокого давления или обратному превращению в исходную  $\beta$ -фазу, необходимы дополнительные исследования. Для решения этого вопроса, в частности, предполагается проведение экспериментов с разными временами выдержки порошкообразных образцов под барической нагрузкой.

Резюмируя полученные результаты, отметим главный. В отличие от поликристаллических образцов в монокристаллах при обратном переходе из фазы высокого давления в исходную  $\beta$ -фазу не наблюдаются аморфоподобные спектры рассеяния, а происходит значительное падение дифрагированной интенсивности до уровня фонового значения. Такой дифракционный спектр может быть объяснен только в предположении разбиения монокристалла на малые (наноскопические) области, внутри которых происходит непрерывное изменение периодов решетки между фазой высокого давления и  $\beta$ -фазой. Одновременное восстановление из этого состояния монокристаллического состояния  $\beta$ -фазы при повышении температуры отжига указывает на то, что нанокристаллы в переходном состоянии структурно скоррелированы между собой. Данное состояние может быть описано как паракристаллическое. Полученный результат позволяет предположить, что в поликристаллических образцах наблюдаемые галообразные спектры обусловлены не аморфной структурой образца, а отображают, как и в монокристаллах, переходное паракристаллическое состояние между фазой высокого давления и  $\beta$ -фазой в каждом исходном кристаллите. В этом случае суммарная дифракционная картина от различно ориентированных кристаллитов и даст аморфоподобный спектр, отображающий набор различных кристаллографических плоскостей, участвующих в дифракции.

## Список литературы

- [1] E.G. Ponyatovsky, O.I. Barkalov. Mater. Sci. Rep. **8**, 147 (1992).
- [2] S.M. Sharma, S.K. Sikka. Progr. Mater. Sci. **40**, 1 (1996).
- [3] Е.Г. Понятовский, В.В. Синецын, Р.А. Диланян, Б.С. Редькин. Письма в ЖЭТФ **61**, 217 (1995).
- [4] A.K. Arora. Solid State Commun. **115**, 665 (2000).
- [5] L.H. Brixner, J.R. Barkley, W. Jeitschko. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds K.A. Gschneidner, Jr., L.R. Eyring (1979). Ch. 30. P. 610.
- [6] L.H. Brixner. Mat. Res. Bull. **7**, 879 (1972).
- [7] A. Jayaraman, S.K. Sharma, Z. Wang, S.Y. Wang, L.C. Ming, M.H. Manghnani. J. Phys. Chem. Solids **54**, 827 (1993).
- [8] V. Dmitriev, V. Sinityn, R. Dilanian, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Lucazeau, H.-P. Weber. J. Phys. Chem. Solids **64**, 307 (2003).
- [9] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, В.В. Синецын, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. Письма в ЖЭТФ **82**, 460 (2005).
- [10] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. Гос. изд-во физ.-мат. лит., М. (1961). 604 с.
- [11] R. Hoseman. Z. Phys. B **128**, 465 (1950); Acta Cryst. **4**, 520 (1951).
- [12] И.Л. Аптекарь, В.И. Иванов, В.Ш. Шехтман, И.М. Шмытько. ФТТ **24**, 707 (1982).