НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 2, с. 200–207

УДК 546+54-31

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК В ВЫСОКОДЕФЕКТНЫХ ФЛЮОРИТПРОИЗВОДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ R_2TiO_5 (R – Tm, Er)

© 2020 г. Л. П. Ляшенко[1, *], Л. Г. Щербакова[2], И. И. Тартаковский[3], А. А. Максимов[3], Р. Д. Светогоров[4], Я. В. Зубавичус[4], И. В. Колбанев[2]

[1]*Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

[2]*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия*

[3]*Институт физики твердого тела Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

[4]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия*

**e-mail: lyash@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.
После доработки 25.08.2019 г.
Принята к публикации 04.09.2019 г.

Методами дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения и спектроскопии КР изучены структурные преобразования порядок-беспорядок в твердых растворах $xR_2O_3 \cdot (1 - x)TiO_2$ (R = Tm, Er; x = 0.5–0.6) с высоко дефектной флюоритпроизводной структурой при 1600°С. Установлено образование в процессе синтеза двух кубических фаз одинакового состава: разупорядоченной флюоритоподобной (*F*) (*Fm3m*) и сопряженной с ней упорядоченной пирохлороподобной (*P*) (*Fd3m*), состоящей из наномасштабных (<100 Å) и нанокристаллических доменов, и определены параметры их кристаллических решеток. В области существования твердых растворов ($0.5 \le x \le 0.6$) параметр кристаллической решетки флюоритоподобных фаз подчиняется правилу Вегарда. В спектрах КР твердых растворов на основе $Tm_2TiO_5(Er_2TiO_5)$ присутствуют широкие полосы в низко- и высокочастотных областях с максимумами при 100, 171, 291, 355, 385 и 723 (100, 169, 292, 354, 390 и 720 см$^{-1}$), характеризующие *P*- и *F*-фазы соответственно. Образование во флюоритной матрице с различной степенью упорядочения пирохлороподобных фаз обусловлено присутствием в структуре внутренних напряжений, возникающих из-за высокой плотности структурных дефектов в их элементарных ячейках. Полученные материалы обладают высокой удельной поверхностью и могут использоваться в качестве катализаторов и их носителей.

Ключевые слова: синхротронная рентгеновская дифракция, КР-спектры, флюоритпроизводные $Tm(Er)_2TiO_5$, локальная структура

DOI: 10.31857/S0002337X20020116

ВВЕДЕНИЕ

Титанаты редкоземельных металлов (**РЗМ**), иттрия и скандия благодаря хорошей термостойкости, химической инертности, образованию широкого ряда твердых растворов (**ТР**) и другим физико-химическим свойствам находят широкое применение при создании оксидных материалов различного назначения: проводников с кислородно-ионной [1–3] и смешанной ион-электронной [4] проводимостью, диэлектриков [5], термических покрытий [6], сенсоров [7], катализаторов и их носителей [8], поглотителей нейтронов [9, 10], контейнеров для утилизации радиоактивных отходов [11, 12] и др.

В нанокристаллических ТР на основе R_2TiO_5 (R – Er, Y и Sc) впервые наблюдали образование двух кубических одинакового состава фаз с дефектной структурой, производной от структуры флюорита (CaF_2): разупорядоченной флюоритоподобной (*Fm3m*) и упорядоченной пирохлороподобной (*Fd3m*), состоящей из нанокристаллических доменов (10–1000 нм), что хорошо фиксируется на синхротронных рентгенограммах [13–16]. Образование нанодоменов, когерентных с матрицей флюоритоподобных фаз, объясняется осо-

бенностью их структуры: присутствием внутренних напряжений, возникающих из-за высокой плотности структурных дефектов в их элементарных ячейках.

Появление слабых сверхструктурных рефлексов на порошковых нейтронограммах образцов состава Yb_2TiO_5 и $Yb_{1.4}Sm_{0.6}TiO_5$ авторы [17] объясняют упорядочением в ближнем порядке в нанодоменах (2–6 нм) (пирохлорная фаза) и разупорядочением в дальнем порядке (флюоритная фаза). Присутствие в Ho_2TiO_5 широких сверхструктурных пиков на дифрактограммах и нанодоменов, наблюдаемых на высокоразрешающих электронных изображениях, авторы [18] объясняют образованием в нанодоменах напряженной пирохлорной структуры, возникающей в результате структурных искажений и потери локальной симметрии.

Изучение локальной структуры наноструктурированных и нанокристаллических металл-оксидных материалов представляет большой научный интерес, так как они обладают высокой удельной поверхностной площадью и повышенной электропроводностью по сравнению с материалами, имеющими микронные зерна, и могут быть привлекательными для использования в качестве катализаторов и их носителей и твердооксидных топливных элементов [3, 8].

Цель настоящей работы – изучение структурных преобразований порядок–беспорядок в твердых растворах на основе Tm_2TiO_5 и Er_2TiO_5 методами дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения и спектроскопии комбинационного рассеяния (**КР**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы состава $x Tm_2O_3 \cdot (1 - x)TiO_2$ ($x = 0.5, 0.55, 0.6$) и $x Er_2O_3 \cdot (1 - x)TiO_2$ ($x = 0.5, 0.55, 0.57, 0.6$) синтезировали с использованием механической активации исходных оксидных смесей и по обычной керамической технологии. Механическую активацию смесей оксидов осуществляли в высокоэнергетической эксцентриковой вибромельнице конструкции Аронова. Доза механической активации составляла 15 кДж/моль. Механически активированные смеси оксидов прессовали в виде таблеток диаметром 0.7, высотой 0.5–1 см под давлением 15 МПа и отжигали при 1600°C в течение 3 ч на воздухе. Исследования проводили также на плавленых образцах, полученных методом высокочастотного плавления в холодном контейнере.

Идентификацию фаз проводили методом порошковой дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения (Si-монохроматор; $\lambda_1 = 0.799005$ и $\lambda_2 = 0.68886$ Å для тулиевой и эрбиевой систем соответственно). Измерения выполнены на станции “Структурное материаловедение” Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий в геометрии пропускания с использованием двухкоординатного детектора Fuji Film ImaginPlate. Запись рентгенограмм выполнена при 20°C в интегральном режиме. Использование высокоинтенсивного монохроматического синхротронного излучения в сочетании с двухкоординатным детектором и Si-монохроматором значительно повышает интенсивность дифракционных пиков и улучшает разрешающую способность измерений по сравнению с обычной рентгеновской дифракцией.

Съемка КР-спектров выполнена на спектрометре Dilor XY-500 на отражение при комнатной температуре. Источником возбуждения служил Ar-лазер с длиной волны $\lambda_{1,\ возб} = 488$ нм. Спектры получены в диапазоне частот 80–2255 см$^{-1}$ при комнатной температуре. Точность определения частоты пика составляла ~1 см$^{-1}$. Исследования проводили также с использованием спектрометра Nicolet NXR FT–Raman 9610 с длиной волны $\lambda_{2,\ возб} = 976$ нм и мощностью, изменяющейся в пределах 10–100 мВт в зависимости от состава образцов, при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные исследования. На синхротронных рентгенограммах изученных поликристаллических ТР $x Tm_2O_3 \cdot (1 - x)TiO_2$ ($0.5 \le x \le 0.55$) присутствуют основная разупорядоченная флюоритоподобная фаза (*F*) (пр. гр. *Fm3m* (225) $Z = 1$) с параметром элементарной ячейки 5.099–5.134 Å и сопряженная с ней нано/микроразмерная упорядоченная пирохлороподобная фаза (*P*) (пр. гр. *Fd3m* (227) $Z = 8$) с параметром 10.176–10.210 Å (5.088–5.105 Å во флюоритной установке), которая хорошо видна на рентгенограммах с увеличенными интенсивностями (рис. 1, рентгенограммы *1*, *2*).

Аналогичную картину структурных преобразований порядок–беспорядок наблюдали в изученных ранее ТР на основе Er_2TiO_5 (50–60 мол. % Er_2O_3), здесь для сравнения приведены рентгенограммы с увеличенными интенсивностями (рис. 2) [13].

Параметры элементарных ячеек нанокристаллических пирохлороподобных фаз в изученных ТР определены по наиболее интенсивным сверхструктурным рефлексам (рис. 1б и 2, рентгенограммы *1*, *2*). С увеличением содержания Tm_2O_3 (Er_2O_3) до 60 (57) мол. % в изученных ТР сверхструктурные рефлексы имеют вид сильно расширенных горбов, что соответствует переходу пирохлороподобной фазы в рентгеноаморфное состояние (размер наномасштабных областей <100 Å) (рис. 1б и 2, рентгенограммы *3*).

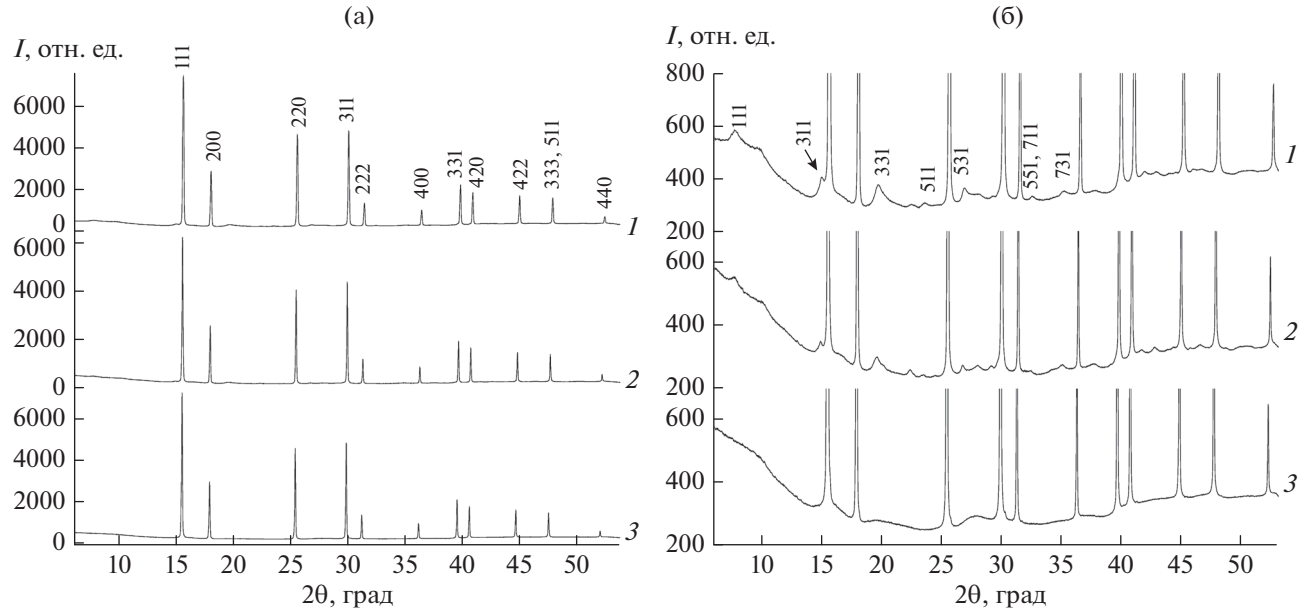

Рис. 1. Синхротронные рентгенограммы ТР $x Tm_2O_3 \cdot (1 - x)TiO_2$ (а – общий вид, б – увеличенный по оси ординат вид): $x = 0.5$ (*1*) (*F* + *P*), $x = 0.55$ (*2*) (*F* + *P*), $x = 0.6$ (*3*) (*F* + *P*) ($\lambda_1 = 0.799005$ Å); показаны *hkl*-индексы для флюоритоподобной (а) и сверхструктурных рефлексов пирохлороподобной (б) фаз.

Параметры элементарных ячеек *F*- и *P*-фаз в Tm_2TiO_5 (Er_2TiO_5) во флюоритной установке имеют близкие значения: 5.099 и 5.088 Å (5.143 и 5.124 Å) соответственно. Поэтому их кристаллические решетки могут соединяться через слои сопряжения, создаваемые дефектами упаковки, микродвойниками, дислокациями и другими структурными дефектами. Близкие значения параметров *F*- и *P*-фаз во флюоритной установке указывают на идентичность их составов. В случае образования *P*-фаз состава $Tm_2Ti_2O_7$ и $Er_2Ti_2O_7$ их параметры кристаллических решеток должны были бы равняться во флюоритной установке 10.055/2 = = 5.0275 и 10.076/2 = 5.038 Å соответственно [19].

В титанате эрбия с содержанием 60 мол. % Er_2O_3, в отличие от титаната тулия такого же состава, наблюдали образование упорядоченной флюоритпроизводной фазы *C*-типа (пр. гр. *Ia*3) с параметром элементарной ячейки $a = 10.564$ Å, отличающимся от параметра Er_2O_3 ($a_{Er_2O_3} = 10.548$ Å [19, card 43-1007]). Эта фаза появляется на рентгенограммах в виде малоинтенсивных сателлитных дифракционных отражений вблизи интенсивных линий флюоритной фазы (рис. 2, рентгенограмма *4*) [13].

В изученных титанатах тулия и эрбия основные дифракционные отражения *F*- и *P*-фаз имеют близкие углы дифракции, поэтому практически не разрешаются (рис. 3).

На одну элементарную гранецентрированную кубическую ячейку флюорита (CaF_2) приходится четыре формульные единицы (общий вид M_4X_8), т.е. 4 катиона и 8 анионов. В случае гетеровалентных катионов соотношение катионов и анионов в элементарной ячейке флюоритпроизводных соединений изменяется в соответствии с требованием сохранения электронейтральности в системе. Поэтому количество структурных дефектов в элементарной ячейке изученных ТР на границах их существования Tm_2TiO_5 (Er_2TiO_5) и $Tm_3TiO_{6.5}$ ($Er_3TiO_{6.5}$) уменьшается от 1 катионной и 3 анионных до 0 катионных и 1.5 анионных вакансий. В соответствии с этим изменяются внутренние микронапряжения, внутренняя энергия связи кристаллической решетки и морфология нанодоменов частично упорядоченной пирохлороподобной фазы.

Из рис. 3 видно, что при изменении состава ТР от Tm_2TiO_5 (Er_2TiO_5) до $Tm_3TiO_{6.5}$ ($Er_3TiO_{6.5}$) полуширина (*B*) основных дифракционных отражений уменьшается с уменьшением количества дефектов в элементарной ячейке, что соответствует уменьшению внутренних микронапряжений в кристаллической решетке. Например, в $Tm_2TiO_5(Er_2TiO_5)$ для отражения 440 полуширина *B* изменяется от ~0.112(0.101)° до 0.074(0.081)°. Увеличение в изученных ТР содержания $Tm_2O_3(Er_2O_3)$ ведет к уменьшению плотности катионных и кислородных вакансий в элементарной ячейке и уменьшению внутренних микронапряжений, при этом дифракционные отражения становятся более четкими (рис. 3).

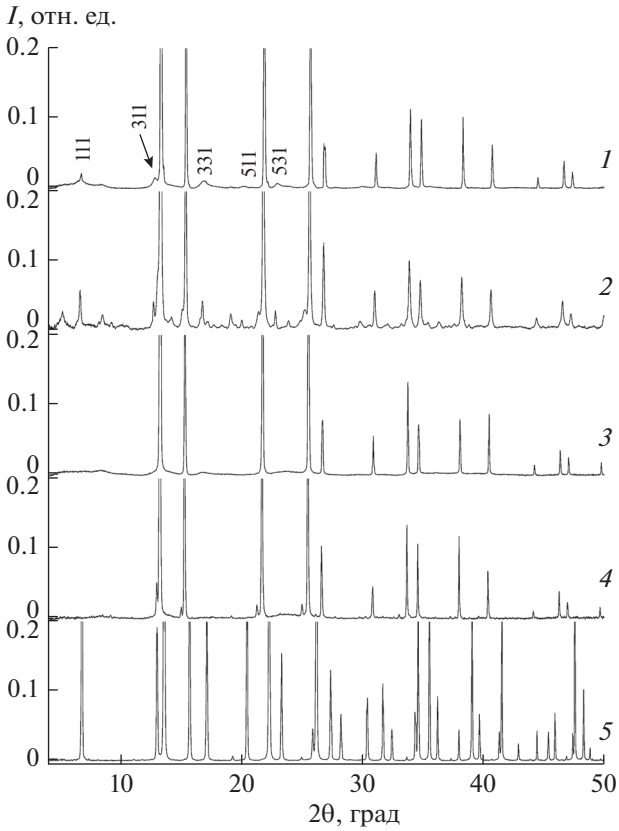

Рис. 2. Синхротронные рентгенограммы ТР $x\mathrm{Er_2O_3} \cdot (1 - x)\mathrm{TiO_2}$ с увеличенными интенсивностями: $x = 0.5$ (*1*) (*F* + *P*), $x = 0.55$ (*2*) (*F* + *P*), $x = 0.57$ (*3*) (*F* + *P*), $x = 0.6$ (*4*) (*F* + *C*), $\mathrm{Er_2Ti_2O_7}$ (*5*) ($\lambda_2 = 0.68886$ Å); показаны *hkl*-индексы сверхструктурных рефлексов пирохлороподобной фазы.

В области существования изученных ТР ($0.5 \le x \le 0.6$) для *F*-фазы выполняется правило Вегарда, согласно которому параметр кристаллической решетки в твердых растворах изменяется линейно с увеличением содержания легирующей добавки $\mathrm{Tm_2O_3(Er_2O_3)}$ (рис. 4). В случае образования двух фаз разного состава, например $\mathrm{Tm_2O_3(Er_2O_3)}$ и *F*-фазы в области $0.5 \le x \le 0.6$, параметр кристаллической решетки *F*-фазы должен был бы оставаться постоянным.

Использование монохроматического синхротронного рентгеновского излучения позволило вскрыть малоинтенсивные сверхструктурные рефлексы, которые на обычных рентгенограммах не видны.

Проведенные исследования показали, что образование нано/микродоменов с различной степенью упорядочения структуры в изученных ТР обусловлено наличием внутренних напряжений, возникающих из-за высокой плотности структурных дефектов в их элементарных ячейках.

КР-спектроскопические исследования. КР-спектроскопия чувствительна к локальной структуре флюоритпроизводных фаз: структурным преобразованиям типа порядок–беспорядок [16, 20–23]. На рис. 5 показаны закономерности изменения КР-спектров образцов $x\mathrm{Tm_2O_3(Er_2O_3)} \cdot (1 - x)\mathrm{TiO_2}$ ($0.5 \le x \le 0.6$) при изменении их состава.

В КР-спектрах ТР системы $\mathrm{Tm_2O_3}$–$\mathrm{TiO_2}$ при $0.5 \le x \le 0.55$ наблюдаются две интенсивные широкие полосы при ~70–200 и ~250–450 см$^{-1}$ с четкими максимумами при 100, 171 и 295, 355, 385 см$^{-1}$ и одна наиболее интенсивная дублетная

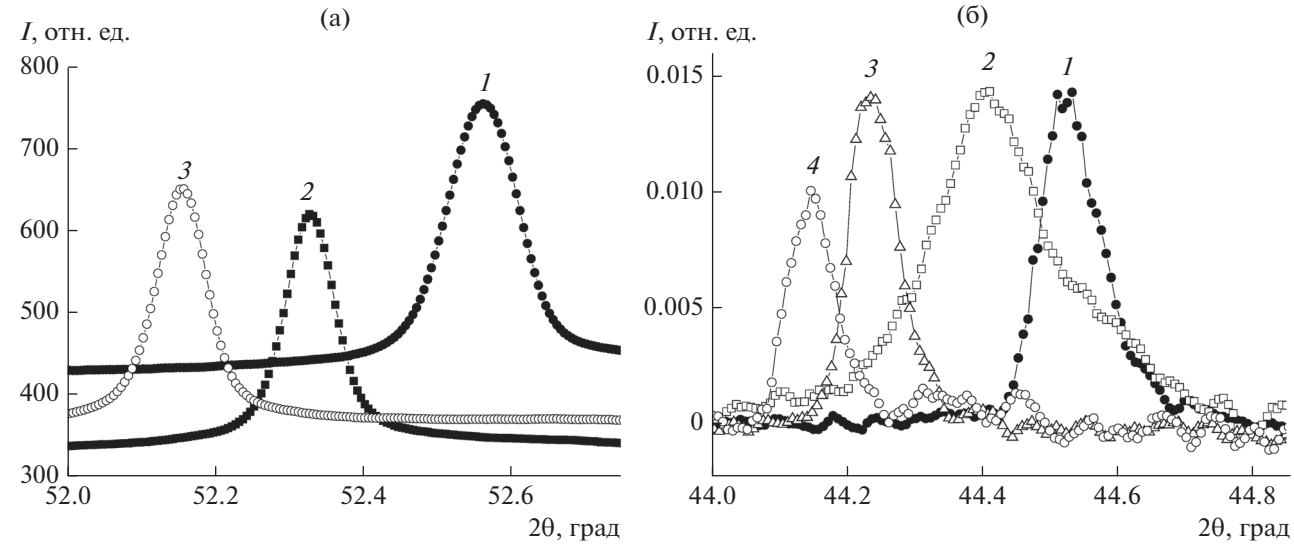

Рис. 3. Изменение формы и положения основного дифракционного отражения 440 в зависимости от состава ТР: а – $x\mathrm{Tm_2O_3} \cdot (1 - x)\mathrm{TiO_2}$ ($x = 0.5$ (*1*), 0.55 (*2*), 0.6 (*3*); синхротронное излучение, $\lambda_1 = 0.799005$ Å); б – $x\mathrm{Er_2O_3} \cdot (1 - x)\mathrm{TiO_2}$ ($x = 0.5$ (*1*), 0.55 (*2*), 0.57 (*3*), 0.6 (*4*); синхротронное излучение, $\lambda_2 = 0.68886$ Å).

плохо разрешенная полоса при ~723, 760 см$^{-1}$ (рис. 5а, спектры *1* и *2*). При увеличении содержания Tm_2O_3 до $x = 0.6$ в ТР количество структурных дефектов в элементарной ячейке $Tm_3TiO_{6.5}$ уменьшается (1.5 анионные вакансии), при этом низкочастотные полосы приобретают вид двух размытых горбов с максимумами при ~105 и 365 см$^{-1}$, а высокочастотная линия имеет один максимум при 747 см$^{-1}$ (рис. 5а, спектр *3*).

Стандартный теоретико-групповой анализ симметрии колебаний, активных в КР-спектрах первого порядка, показывает, что для кубической структуры пирохлора $A_2B_2O_7$ (пр. гр. $Fd3m$ (O_h^7)), должно наблюдаться шесть активных мод, а флюоритная структура $Fm3m$ $\left(O_h^5\right)$ имеет только одну активную моду [20–26]:

$$\Gamma\left(Fd3m\right) = E_g + A_{1g} + 4T_{2g},\ \Gamma\left(Fm3m\right) = T_{2g}.$$

В КР-спектрах флюоритная фаза часто появляется как один широкий пик в высокочастотной области ~600–800 см$^{-1}$ из-за присутствия нанокристаллических доменов с различной ориентацией [16, 20–23, 26].

Для пирохлороподобных титанатов $R_2Ti_2O_7$ (R = Y, Sm – Lu) интенсивные КР-пики расположены в областях частот 307.22–312.83 см$^{-1}$ (T_{2g}) и 521.65–526.76 см$^{-1}$ (A_{1g}) [24]. Поэтому не вызывает сомнения, что низкочастотные полосы ~100, 171 и ~295, 355, 385 см$^{-1}$ в спектрах ТР тулиевой системы принадлежат колебаниям упорядоченной пирохлороподобной решетки.

Сравнение полученных КР-спектров ТР на основе Tm_2TiO_5 с литературными данными показывает, что высокочастотная полоса при 723 см$^{-1}$ относится к колебанию T_{2g} флюоритоподобной кристаллической решетки ($Fm3m$), а низкочастотные широкие полосы с четкими максимумами при ~100, 171 и ~295, 355, 385 см$^{-1}$ принадлежат колебаниям *P*-структуры ($Fd3m$) с различной степенью упорядочения [20–26]. Расщепление флюоритной линии на две с максимумами при 723 и 760 см$^{-1}$ вызвано существованием внутренних напряжений в кристаллической решетке (рис. 5а, спектры *1*, *2*).

Так как КР-спектры являются спектрами молекулярного рассеяния света, размер кристаллов не влияет на ширину КР-линий. Поэтому значительное расширение полос в КР-спектрах может возникать из-за образования ряда наномасштабных и нанокристаллических с различной степенью упорядочения пирохлороподобных (100, 171 и ~295, 355, 385 см$^{-1}$) и модулированных флюоритоподобных (723, 760 см$^{-1}$) фаз. Модулированные структуры возникают в результате смещения ионов под действием внутренних напряжений.

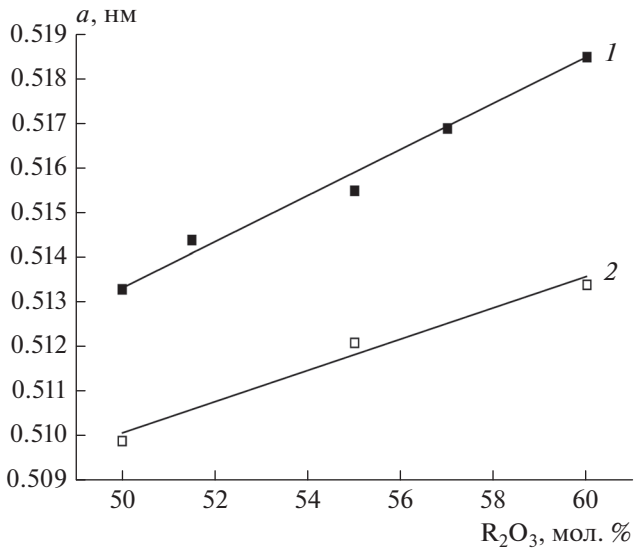

Рис. 4. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки *F*-фазы ТР $x\mathrm{Er_2O_3} \cdot (1 - x)\mathrm{TiO_2}$ (*1*) и $x\mathrm{Tm_2O_3} \cdot (1 - x)\mathrm{TiO_2}$ (*2*) (синхротронное излучение, *1* – $\lambda_2 = 0.68886$ Å [13], *2* – $\lambda_1 = 0.799005$ Å).

Переход дублетной линии *F*-фазы в монолинию при $x = 0.6$ обусловлен уменьшением структурных дефектов и внутренних напряжений в элементарной ячейке.

Из сравнения рентгенографических и КР-данных следует, что четкие полосы на фоне горбов пирохлорной структуры соответствуют кристаллическим доменам с определенной степенью порядка в массе наномасштабных частиц размером <100 Å (рис. 5а, спектры *1* и *2*).

В КР-спектрах Tm_2O_3 (кубический, порошкообразный) и TiO_2 (рутил, тетрагональный, монокристаллический) наиболее интенсивные линии находятся при 378 и 448, 611 см$^{-1}$ соответственно (рис. 5а, спектры *4*, *5*).

КР-спектры образцов $x\mathrm{Tm_2O_3} \cdot (1 - x)\mathrm{TiO_2}$ и $x\mathrm{Er_2O_3} \cdot (1 - x)\mathrm{TiO_2}$ ($0.5 \le x \le 0.6$) подобны (рис. 5а и 5б). В КР-спектре Er_2TiO_5 присутствуют две широкие полосы при ~70–200 и ~250–450 см$^{-1}$ с четкими максимумами при 101, 169 и 292, 354, 390 см$^{-1}$, характеризующие *P*-фазу, и дублетная полоса, принадлежащая *F*-фазе, при 720 и 760 см$^{-1}$ (рис. 5б, спектр *1*). При увеличении содержания Er_2O_3 в ТР до $x = 0.6$ ($Er_3TiO_{6.5}$) пирохлорная фаза приобретает вид двух широких горбов с максимумами при 100 и 370 см$^{-1}$, а дублетная флюоритная линия преобразуется в монолинию в результате уменьшения структурных дефектов и, следовательно, внутренних напряжений в элементарной ячейке (рис. 5б, спектр *2*). Из сравнения КР- и рентгенографических данных следует, что четкие макси-

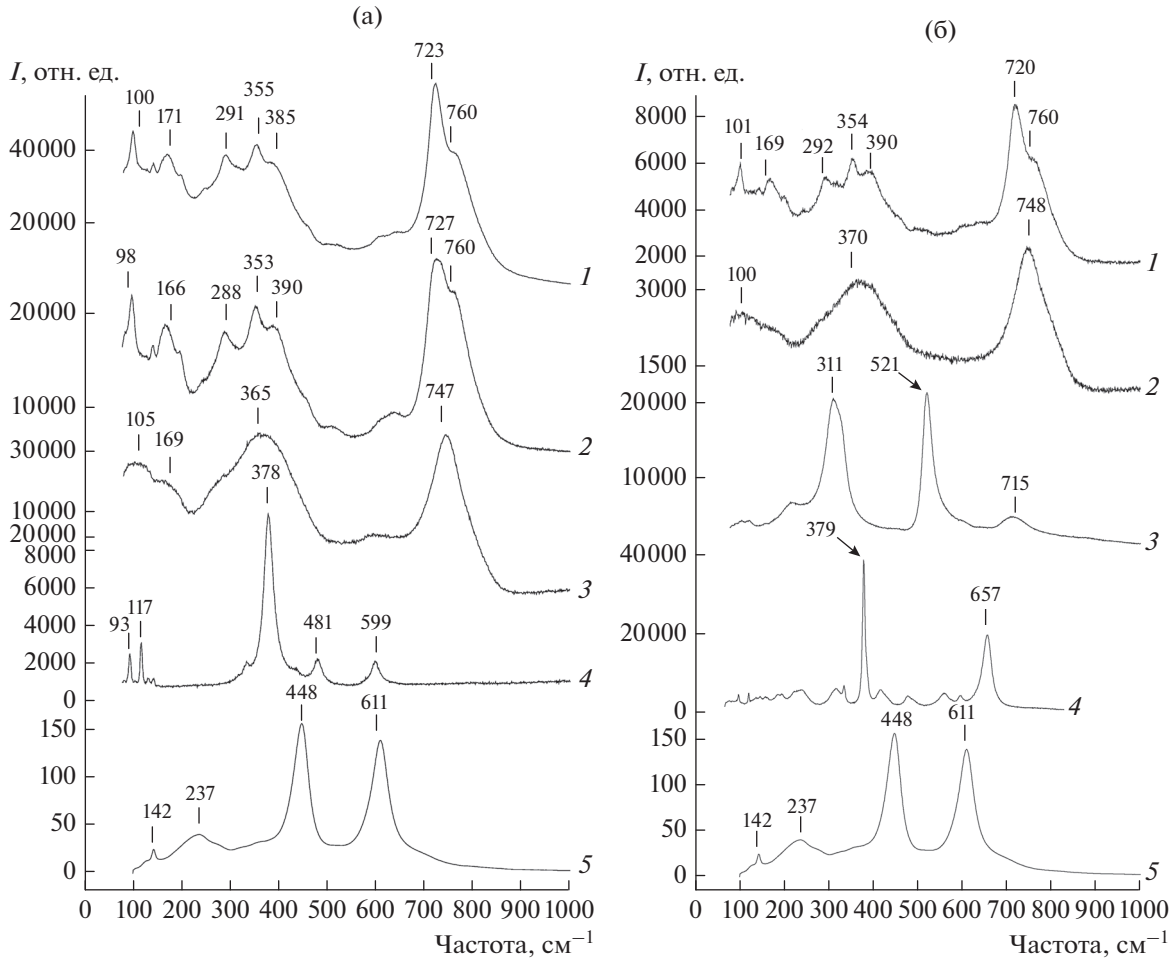

Рис. 5. КР-спектры твердых растворов $x\mathrm{Tm_2O_3} \cdot (1 - x)\mathrm{TiO_2}$ (а) и $x\mathrm{Er_2O_3} \cdot (1 - x)\mathrm{TiO_2}$ (б) в диапазоне 70–1000 см$^{-1}$ ($\lambda_{1,\ \text{возб}} = 488$ нм): а – $x = 0.5$ (*1*), 0.55 (*2*), 0.6 (*3*), $\mathrm{Tm_2O_3}$ (*4*), $\mathrm{TiO_2}$ (*5*); б – $x = 0.5$ (*1*), 0.6 (*2*), $\mathrm{Er_2Ti_2O_7}$ (*3*), $\mathrm{Er_2O_3}$ (*4*), $\mathrm{TiO_2}$ (*5*).

мумы на низкочастотных широких КР-полосах соответствуют кристаллическим нанодоменам в массе рентгеноаморфных (размером менее 100 Å) частиц *P*- и *C*-фаз с различной степенью упорядочения. Пирохлороподобная фаза состава $\mathrm{Er_2Ti_2O_7}$ имеет две интенсивные КР-линии в низкочастотной области при 311 и 521 см$^{-1}$ (рис. 5б, спектр *3*), что хорошо согласуется с данными [24]. Наиболее интенсивные КР-линии $\mathrm{Er_2O_3}$ и $\mathrm{TiO_2}$ лежат при 379 и 448, 611 см$^{-1}$ соответственно (рис. 5б, спектры *4* и *5*).

Интересно отметить, что в $\mathrm{Er_2TiO_5}$, $\mathrm{Er_3TiO_{6.5}}$, $\mathrm{Er_2Ti_2O_7}$ наблюдается интенсивная люминесценция при 2253, 2255, 2210 см$^{-1}$ соответственно ($\lambda_{1,\ \text{возб}} = 488$ нм) (рис. 6а). При изменении длины волны возбуждения $\lambda_{2,\ \text{возб}} = 976$ нм максимум люминесценции в этих соединениях отмечен при 3847, 3839, 4189 см$^{-1}$ соответственно (рис. 6б). В $\mathrm{Er_2O_3}$ максимум люминесценции наблюдали при 1712 см$^{-1}$ ($\lambda_{3,\ \text{возб}} = 514.5$ нм) и 3733 см$^{-1}$ ($\lambda_{2,\ \text{возб}} = 976$ нм). В тулиевой системе в области 1000–2250 см$^{-1}$ люминесценция незначительна.

В отличие от рентгенофазового анализа, где основные дифракционные отражения *F*- и *P*-фаз практически не разрешаются, в КР-спектрах интенсивные полосы *F*- и *P*-фаз находятся в различных частотных областях, что позволило достоверно установить присутствие этих фаз в образцах тулиевой и эрбиевой систем в кристаллическом и наномасштабном (<100 Å) состояниях.

Образование нанокристаллических доменов происходит в процессе синтеза, так как рентгенограммы и КР-спектры как закаленных, так и медленно охлажденных образцов практически идентичны, что и объясняет наблюдаемую высокую диффузионную проницаемость *F*-фазы в монокристаллической диффузионной паре $\mathrm{Sc_2O_3/TiO_2}$ [27].

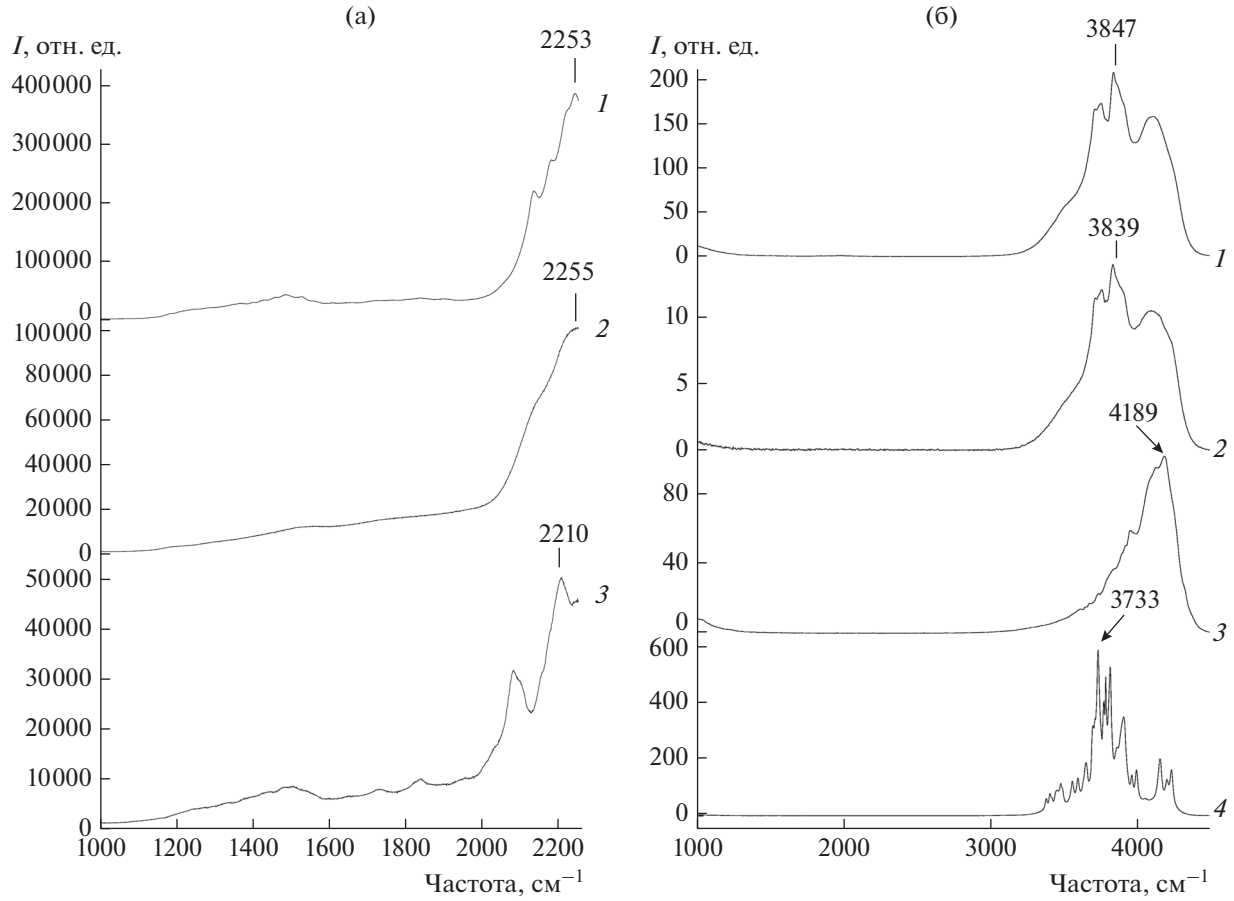

Рис. 6. Фрагменты КР-спектров: а – Er_2TiO_5 (*1*), $Er_3TiO_{6.5}$ (*2*), $Er_2Ti_2O_7$ (*3*) в диапазоне 1000–2255 см$^{-1}$ ($\lambda_{1,\ возб}$ = 488 нм); б – Er_2TiO_5 (*1*), $Er_3TiO_{6.5}$ (*2*), $Er_2Ti_2O_7$ (*3*), Er_2O_3 (*4*) в диапазоне 1000–4500 см$^{-1}$ ($\lambda_{2,\ возб}$ = 976 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения и КР-спектроскопии в изученных ТР на основе R_2TiO_5 (R = Tm, Er) с высоко дефектной производной от флюорита структурой установлено образование в процессе синтеза двух кубических фаз одинакового состава: неупорядоченной флюорито- (*Fm*3*m*) и как кристаллической, так и наномасштабной с различной степенью упорядочения пирохлороподобной (*Fd*3*m*).

Концентрационная зависимость параметров кристаллических решеток изученных ТР подчиняется правилу Вегарда.

В КР-спектрах ТР на основе Tm_2TiO_5 (Er_2TiO_5) присутствуют широкие интенсивные пики в низко- и высокочастотных областях: при 100, 171, 291, 355, 385 и 723 (100, 169, 292, 354, 390 и 720) см$^{-1}$, характеризующие пирохлороподобную с различной степенью упорядочения и неупорядоченную флюоритоподобную фазы соответственно.

Образование нанодоменов происходит без воздействия внешних сил в процессе синтеза ТР на основе R_2TiO_5 (R = Tm, Er) в результате частичного упорядочения под действием внутренних напряжений, возникающих в элементарных ячейках с высокой плотностью структурных дефектов.

Параметры кристаллических решеток флюорито- и пирохлороподобных фаз во флюоритной установке имеют близкие значения. Поэтому можно полагать, что сопряжение кристаллических решеток пирохлорной и флюоритной фаз происходит через слои сопряжения, создаваемые дислокациями, дефектами упаковки, микродвойниками и другими дефектами структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knauth P., Tuller H.L.* Solid-State Ionics: Roots, Status, and Future Prospects // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 7. P. 1654–1680.
2. *Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A.* Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: a Brief

Review // Solid State Ionics. 2004. V. 174. № 1–4. P. 135–149.

3. *Tuller H.L.* Ionic Conduction in Nanocrystalline Materials // Solid State Ionics. 2000. V. 131. P. 143–157.

4. *Tuller H.L.* Mixed Ionic-Electronic Conduction in a Number of Fluorite and Pyrochlore Compounds // Solid State Ionics. 1992. V. 52. № 1–3. P. 135–146.

5. *Chen H., Kao C.-H., Lin C.W., Liao C.H.* Material, Electrical, and Optical Characterizations of High-K Sm_2TiO_5 Dielectric Deposited on Polycrystalline Silicon // Ferroelectrics. 2012. V. 434. № 1. P. 58–66. https://doi.org/10.1080/00150193.2012.732460

6. *Cao X.Q., Vassen R., Stoever D.* Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1–10.

7. *Pan T.M., Huang M.D., Lin W.Y., Wu M.H.* Aurea Biosensor Based on pH-Sensitive Sm_2TiO_5 Electrolyte-Insulator-Semiconductor // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 669. № 1–2. P. 68–74.

8. *Булатов А.В., Изакович Э.И., Хидекель М.Г., Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Дюмаев К.М., Роговик Д.В., Дзвинка Р.И., Загоревский Д.В., Шейн С.М., Бек М.Т., Тот Э., Йо Ф.* Способ получения 1-гидроксиламиноантрахинонов: А. с. № 1241674 от 1.03.1986 г. 5 с.

9. *Sinha A., Sharma B.P.* Development of Dysprosium Titanate Based Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 4. P. 1064–1066.

10. *Kim H.S. et al.* Characteristics of $Gd_xM_yO_z$ (M = Ti, Zr or Al) as a Burnable Absorber // J. Nucl. Mater. 2008. V. 372. № 2–3. P. 340–349.

11. *Whittle K.R., Lumpkin G.R., Blackford M.G., Aughterson R.D., Smith K.L., Zaluzec N.J.* Ion-Beam Irradiation of Lanthanum Compounds in the Systems La_2O_3–Al_2O_3 and La_2O_3–TiO_2 // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 10. P. 2416–2420.

12. *Lumpkin G.R., Pruneda M., Rios S., Smith K.L., Trachenko K., Whittle K.R., Zaluzec N.J.* Nature of the Chemical Bond and Prediction of Radiation Tolerance in Pyrochlore and Defect Fluorite Compounds // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 1512–1518.

13. *Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Kulic E.S., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V.* Sinchrotron X-Ray Diffraction Study of Nanostructured Er_2O_3–TiO_2 (50–60 mol. % Er_2O_3) Solid Solution // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 12. P. 1213–1219. https://doi.org/10.1134/S0020168513120108

14. *Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Kulic E.S., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V.* Defect Structure of $xY_2O_3 \cdot (1 - x)TiO_2$ ($x = 0.5$–0.58) Solid Solutions // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 12. P. 1230–1234. https://doi.org/10.1134/S0020168514120152

15. *Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Kulic E.S., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V.* Defect Structure of $xSc_2O_3 \cdot (1 - x)TiO_2$ ($x = 0.4$–0.5) Solid Solutions // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 2. P. 158–162. https://doi.org/10.1134/S0020168515020120

16. *Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Karelin A.I., Smirnov V.A., Kulic E.S., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V.* Synthesis, X-Ray Structure Analysis, and Raman Spectroscopy of R_2TiO_5-Based (R = Sc, Y) Solid Solutions // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 5. P. 483–489. https://doi.org/10.1134/S0020168516050095

17. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Reyes M., Sharma N., Ling C.D., Gault B., Smith K.L., Avdeev M., Cairney J.M.* Cristal Structures of Orthorhombic, Hexagonal, and Cubic Compounds of the $Sm_{(x)}Yb_{(2-x)}TiO_5$ Series // J. Solid State Chem. 2014. V. 213. P. 182–192.

18. *Lau G.C., McQueen T.M., Huang Q., Zandbergen H.W., Cava R.J.* Long- and Short-Range Order in Stuffed Titanate Pyrochlores // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. № 1. P. 45–50.

19. Powder Diffraction File, Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, card nos 23-0590, 18-0499, 43-1007.

20. *Blanchard P.E.R., Liu S., Kennedy B.J., Ling C.D.* Investigating the Local Structure of Lanthanoid Hafnates $Ln_2Hf_2O_7$ via Diffraction and Spectroscopy // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 2266–2273.

21. *Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Tartakovskii I.I., Maksimov A.A., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V.* Order-Disorder Structural Transformations in Nanocrystalline Highly Imperfect Gd_2MO_5 (M – Zr and Hf) Fluorite Derivatives // Inorg. Mater. 2018. V. 54. №. 3. P. 245–252. https://doi.org/10.1134/S0020168518030093]

22. *Michel D., Pererez M., Jorba Y., Collongues R.* Study by Raman Spectroscopy of Order-Disorder Phenomena Occurring in Some Binary Oxides with Fluorite-Related Structures // J. Raman Spectrosc. 1976. V. 5. P. 163–180.

23. *Glerup M., Nielsen O.F., Poulsen F.W.* The Structural Transformation from the Pyrochlore Structure, $A_2B_2O_7$, to the Fluorite Structure, A_2O_2, Studed by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling // J. Solid State Chem. 2001. V. 160. № 1. P. 25–32.

24. *Farmer J.M., Boatner L.A., Chakoumakos B.C., Du M.-H., Lance M.J., Rawn C.J., Bryan J.C.* Structural and Crystal Chemical Properties of Rare-Earth Titanate Pyrochlores // J. Alloys Comp. 2014. V. 605. P. 63–70.

25. *Александров В.И., Воронько Ю.К., Игнатьев Б.В., Ломонова Е.Е., Осико В.В., Соболь А.А.* Исследование структурных превращений в твердых растворах на основе двуокиси циркония и гафния методом комбинационного рассеяния света // ФТТ. 1978. Т. 20. № 2. С. 528–534.

26. *Nomura K., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y., Yamamoto O.* Aging and Raman Scattering Study of Scandia and Yttria Doped Zirconia // Solid State Ionics. 2000. V. 132. P. 235–239.

27. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Глушкова В.Б.* Взаимная диффузия в системе TiO_2–Sc_2O_3 // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 623–226.