

УДК 541.135.4

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ В КЕРАМИКЕ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ ОКСИДОВ $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$)

© 2020 г. А. В. Шляхтина^{1, *, **}, Г. А. Воробьева¹, А. Н. Щеголихин², А. В. Леонов³, И. В. Колбанев¹, А. Н. Стрелецкий¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: annashl@inbox.ru

**e-mail: annash@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 25.11.2019 г.

Принята к публикации 06.12.2019 г.

Результаты исследования порошков и керамики состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) в окислительной (O_2) и мягкой восстановительной (He) атмосферах методами ДСК–ТГ с масс-спектральным анализом выделяющихся газов, РФА, ИК- и КР-спектроскопией позволяют утверждать, что как механически активированная смесь оксидов соответствующего состава, так и полученные из него при последующей термообработке порошки и керамика содержат углеродсодержащие соединения (основные карбонаты и гидрокарбонаты РЗЭ) и/или углерод (рентгеноаморфный или кристаллический) в количестве не менее 0.2–0.5 мас. %. В результате во всех образцах при нагревании в окислительной атмосфере наблюдается выделение CO_2 в одних и тех же температурных интервалах (250–600 и 750–1200°C), которое сопровождается экзоэффектами на кривых ДСК. Выделение CO_2 в интервале 250–600°C связано с началом разложения основных карбонатов и гидрокарбонатов РЗЭ, в небольшом количестве присутствующих в исходной смеси, порошках и керамике. Выделение CO_2 в интервале 750–1200°C связано с выгоранием сильно связанного углерода и термостойких углеродсодержащих соединений ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ – диоксокарбонатов РЗЭ). Экзоэффекты на кривой ДСК обусловлены процессами кристаллизации флюоритов $\text{LnHfO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$). Предполагается, что синтез на воздухе, связанный с формированием рентгеноаморфных (мелкодисперсных и нанокристаллических) прекурсоров, в состав которых входят оксиды РЗЭ, склонные к образованию на воздухе основных карбонатов и гидрокарбонатов РЗЭ, всегда будет приводить к получению высокотемпературной керамики с примесями углеродсодержащих соединений, рентгеноаморфного углерода и/или графита не менее 0.5 мас. %. В диспрозиевой керамике количество углерода и углеродсодержащих соединений заметно меньше (~0.2%), чем в неодимовой. Кристаллизация гафнатов РЗЭ – процесс достаточно медленный и может начинаться при таких низких температурах, как 550°C. Процесс формирования $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора проходит через стадию образования флюорита $\text{NdHfO}_{4-\delta}$, и однофазный продукт можно получить лишь после высокотемпературного отжига ~1600°C. Однофазный $\text{DyHfO}_{4-\delta}$ со структурой флюорита может быть получен после отжига при 1200°C.

Ключевые слова: $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{DyHfO}_{4-\delta}$, пироклор, флюорит, основные карбонаты РЗЭ, гидрокарбонаты РЗЭ

DOI: 10.31857/S0002337X20050127

ВВЕДЕНИЕ

Среди наиболее перспективных оксидов для термически стойких барьерных покрытий редкоземельные пироклолы типа $3+/4+$ ($\text{Ln}_2^{3+}\text{M}_2^{4+}\text{O}_7$,

где $\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$, $\text{M} = \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}$) привлекли внимание исследователей в связи с их отличными теплофизическими свойствами [1–6].

Наиболее эффективными способами получения гафнатов и цирконатов РЗЭ являются раз-

личные виды синтеза порошков из растворов (соосаждение [7, 8], золь–гель-процесс [9], метод сжигания органических прекурсоров, метод Печини, цитратный метод, сублимационная сушка) с последующим высокотемпературным получением керамики. Хорошие результаты показывает также использование предварительной механоактивации исходных оксидов [10, 11]. Известна реакция механосинтеза титанатов, цирконатов и гафнатов РЗЭ при комнатной температуре [12–15]. Традиционный твердофазный синтез гафнатов РЗЭ, очевидно, затруднен в силу высокой термической стойкости исходных оксидов. Так, например, в работе [16] синтез $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ из оксидов проводили последовательными отжигами при температурах 1300, 1400, 1500 и 1550°C по 50–80 ч каждый с промежуточными перетираниями.

В ряде случаев при синтезе с использованием жидкофазных методов и/или механоактивации после термической обработки вплоть до самых высоких температур на дифрактограммах $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) со структурой пироклора присутствовал графит [10, 12, 17–20] (2θ ($\text{CuK}\alpha$) $\sim 26.6^\circ$). Обычно авторы вообще не обращают внимание на эту слабую линию ($\sim 2\theta = 26.6^\circ$) [17, 19, 20]. В работах [10, 18] линия $\sim 26.6^\circ$ интерпретируется как отражение 300 от искаженной решетки пироклора, однако, как правило, линия 300 является запрещенной в структуре пироклора. Интересно, что при синтезе титаната эрбия, например, она проявляется после отжига в области низких (800, 850°C) или высоких (1300–1690°C) температур, а после отжига в области средних температур (850–1200°C) — отсутствует [18]. Важно также, что положение линии практически не зависит от параметра ячейки: в титанатах, цирконатах и гафнатах РЗЭ она находится при $\sim 2\theta = 26.6^\circ$, т.е. эта линия не связана со структурой соединений. Согласно данным картотеки, это основная линия графита (ICDD PDF 25-0284, 23-0064). В некоторых из синтезированных с использованием метода совместного осаждения титанатах РЗЭ [20] отмечены нарушение стехиометрии в конечном продукте, избыток TiO_2 и наличие углерода до ~ 3 мас. % (в пересчете на CO_3^{2-} до ~ 14 мас. %) [20].

Наиболее вероятными причинами присутствия углерода в материалах, полученных методами, которые обеспечивают высокую степень дисперсности и гомогенности прекурсора, являются способность гидроксидов $\text{Ln}(\text{OH})_3$ поглощать CO_2 из воздуха (метод совместного осаждения гидроксидов) и способность мелкодисперсных и часто наноразмерных оксидов Ln_2O_3 и солей РЗЭ поглощать воду и CO_2 из воздуха (метод механической активации), частично превращаясь в рентгеноаморфные основные карбонаты РЗЭ: $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [21], $\text{LnOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а

также гидроксокарбонаты $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{2(3-x)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [22–25]. Это характерно для Ln_2O_3 даже при очень малых парциальных давлениях CO_2 в атмосфере. Интересно, что в основных карбонатах легких РЗЭ ($\text{Ln} = \text{La–Eu}$) соотношение $\text{CO}_2/\text{Ln}_2\text{O}_3 \sim 2$, а для тяжелых — в два раза меньше [21, 22]. Лигандом в гидроксокарбонатах преимущественно является OH^- -группа, а группы CO_3^{2-} удерживаются в структуре в основном водородными связями [23]. Процесс превращения гидроксидов РЗЭ в основные карбонаты и гидроксокарбонаты медленный [22], поэтому их содержание в осадках или активированных смесях оксидов невелико. Однако авторы [20] утверждают, что в процессе использования комбинированного метода (золь–гель и соосаждения) для синтеза титанатов РЗЭ прекурсор представлял собой смешанный основной карбонат лантаноида и титана.

Целью настоящей работы являлось исследование фазообразования и кристаллизации $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора и DyHfO_{4-8} со структурой флюорита из механически активированных оксидов в широком температурном интервале 25–1650°C и анализ наличия как в керамике, так и в порошках на разных этапах синтеза углеродсодержащих соединений, рентгеноаморфного углерода и/или кристаллического графита, с разложением или выгоранием которых могут быть связаны аномалии, наблюдаемые на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и на кривых термомеханического анализа (ТМА) [26, 27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (DyHfO_{4-8}) синтезированы из смеси оксидов Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy}$) и HfO_2 , взятых в соответствующей пропорции. В работе использованы следующие исходные реактивы: Nd_2O_3 (чистота 99.9%, Ganzhou Wanfeng Advanced Materials Technology Co., Ltd.), Dy_2O_3 (99.99%, ДиО-1, ТУ 48-4-193-72, Россия), HfO_2 (99%, Aldrich Chem Company, Inc.). Оксиды Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy}$) были предварительно обезвожены при 1000°C в течение 2 ч на воздухе. Смеси оксидов $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy}$) в количестве ~ 21 г помещали в эксцентриковую вибромельницу конструкции Аронова. Амплитуда и частота колебаний барабана с шарами и порошком составили 0.5 см и 50 Гц соответственно, объем барабана 120 см³, весовое соотношение шары/порошок равно 15. После помолы смесей оксидов их отжигали на воздухе при следующих условиях: 550°C, 540 ч; 1200°C, 113 ч, а спрессованные таблетки ($P = 680$ МПа) — при 1600°C, 10 ч и 1650°C, 5 ч. Отжиг при 550 и 1200°C проводили в лабораторной камерной

электропечи СНОЛ 6/12 (Россия) на воздухе. Нагреватели из сплава сопротивления в виде спиралей смонтированы на керамических трубках. Отжиг при 1600 и 1650°C проводили в высокотемпературной муфельной печи F46100 (Barnstead International) на воздухе. Тип нагревателей — Super Kanthal 33 (MoSi₂).

Механически активированные смеси Ln₂O₃ + 2HfO₂ (Ln = Nd, Dy) и полученные из них при разных температурах порошки и керамика номинального состава Ln₂O₃ + 2HfO₂ (Ln = Nd, Dy) исследованы методом РФА на приборе ДРОН-3М (CuK_α-излучение, 2θ = 10°–75°, шаг 0.1°, τ = 3 с).

Термографические исследования (ДСК–ТГ) и масс-спектральный (МС) анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449C (“NETZSCH”, Германия), сопряженного с масс-спектрометром Aeolos-32 при температурах до 1200°C. Скорость нагрева образца составляла 10°C/мин. Измерения проводили при атмосферном давлении кислорода или гелия в проточном режиме. Используемый гелий содержал небольшую (10^{–1} мм рт. ст.) примесь кислорода.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов (таблеток и порошков) регистрировали без какой-либо подготовки пробы для анализа с помощью дисперсионного КР-спектрометра Raman Station-400 (Perkin-Elmer, USA) при оптическом разрешении 2 см^{–1}, используя для возбуждения КР-лазер (785 нм, мощность 30 мВт, время накопления сигнала 30–60 с).

ИК-спектры образцов записывали с помощью фурье-ИК-спектрометра Spectrum Two (Perkin-Elmer, USA) в режиме “на пропускание”, используя таблетки суспензий измельченного неорганического материала (30–50 мг) в KBr (300 мг), изготовленные в пресс-форме под давлением 10 атм. Спектры записывали при оптическом разрешении 4 см^{–1} (цифровое разрешение 1 см^{–1}) путем усреднения 16 сканов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА и ДСК–ТГ–МС-анализ Nd₂Hf₂O₇ со структурой пироксера. На рис. 1а показаны дифрактограммы механически активированной смеси Nd₂O₃ + 2HfO₂ и порошков, полученных после отжига при температурах 550°C (540 ч) и 1200°C (113 ч), а на рис. 1б — дифрактограмма керамики состава Nd₂Hf₂O₇, синтезированной однократным отжигом при 1600°C (10 ч) и 1650°C (5 ч). Дифрактограмма смеси оксидов Nd₂O₃ и HfO₂ характеризуется уширенными линиями. После длительного (540 ч) отжига при 550°C вид дифрактограммы практически не изменился. После отжига при 1200°C (113 ч) на дифрактограмме присутству-

ют рефлексы Nd₂Hf₂O₇ со структурой пироксера как основной фазы и следы (~10%) HfO₂ и Nd₂O₃. РФА керамики, полученной однократным отжигом из спрессованной сразу после помола смеси (рис. 1б, дифрактограммы 1, 2), подтверждает образование однофазного Nd₂Hf₂O₇ со структурой пироксера в температурном интервале 1600–1650°C с параметром элементарной ячейки $a = 10.644(3) \approx 10.648(3) \text{ \AA}$.

На рис. 2 представлены ДСК–ТГ–МС-результаты, полученные для механически активированной смеси Nd₂O₃ + 2HfO₂ при нагреве в He до 1200°C. При этом происходит уменьшение массы на 2.71%, совпадающее с выделением CO₂ и H₂O при температурах до 600°C, и последующее снижение массы еще на 0.94% в температурном интервале 700–1000°C, сопровождаемое выделением CO₂ с двумя максимумами.

В температурном интервале 250–600°C одновременно с ростом ионного тока углекислого газа CO₂ ($m = 44$) наблюдается незначительное падение кривой ионного тока кислорода O₂ ($m = 32$). Можно полагать, что в некоторой степени выделение CO₂ сопровождается реакцией окисления углеродных загрязнений, содержащихся в смеси, кислородом газовой фазы, присутствующим в гелии в небольшом количестве (10^{–4}). Окисляется, предположительно, рентгеноаморфный углерод, которым загрязнена поверхность порошка и керамики. Можно утверждать, что его присутствие не зависит от метода синтеза соединений РЗЭ, поскольку мы исследовали также фазообразование пироксеров-титанатов РЗЭ, используя метод соосаждения, и получили эффекты выделения CO₂ в тех же температурных интервалах, что и для гафнатов РЗЭ, синтезированных с использованием метода механической активации. Причина присутствия углерода в исходных смесях, полученных как методом соосаждения, так и методом механоактивации, нам пока не ясна.

Тем не менее, известно, что загрязнение углеродом является серьезной проблемой при синтезе ВТСП YBa₂Cu₃O_{7–x} на воздухе, приводя к заметному ухудшению сверхпроводящих характеристик [28–31]. Углерод присутствует в сверхпроводящей керамике в основном в виде карбонатных и карбоксильных групп [28, 29]. Он также был обнаружен в YBa₂Cu₃O_{7–x}, синтезированном с использованием золь–гель-метода [31] и даже при синтезе из расплава. В [9], где синтез Nd₂Zr₂O₇ со структурой пироксера проводили с использованием органических прекурсоров на воздухе, согласно данным ДСК, экзоэффекты при 375–415°C приписаны процессу органического пиролиза. Можно

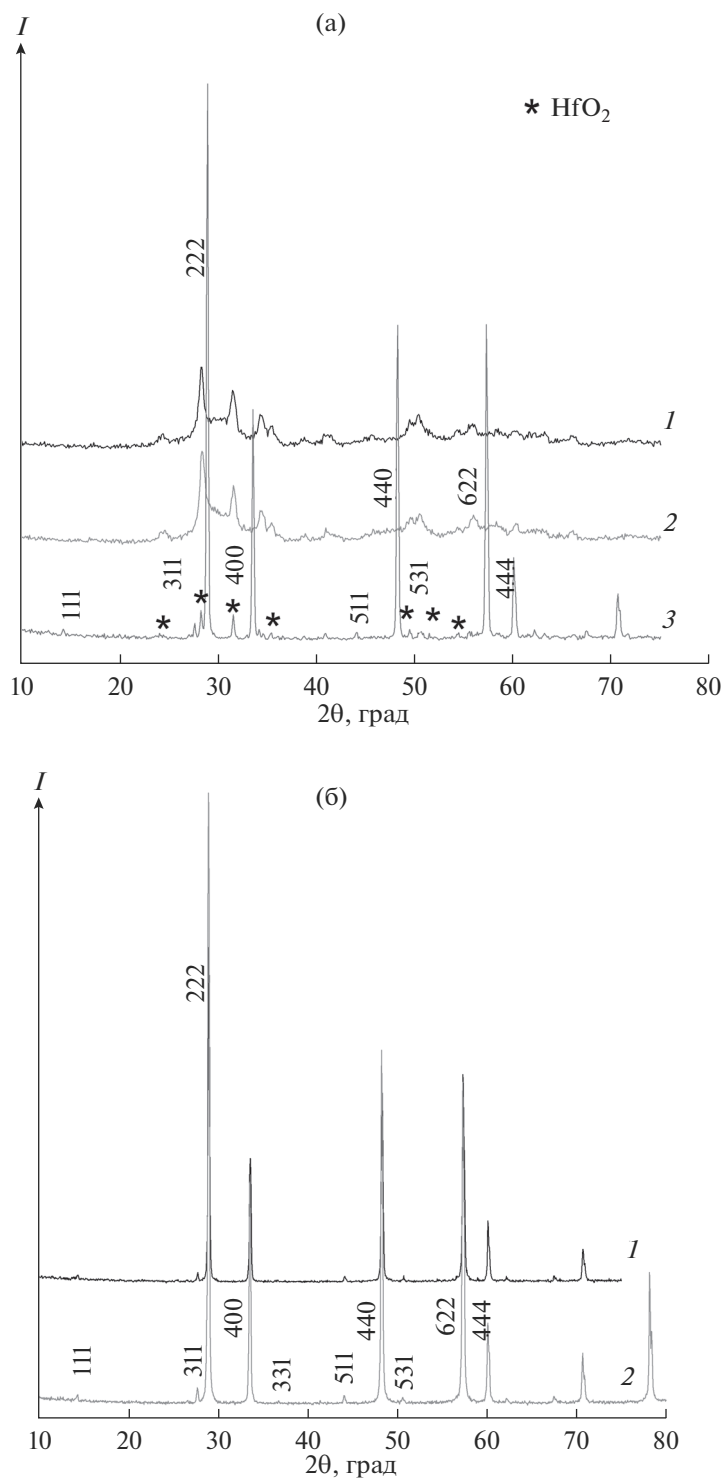


Рис. 1. Дифрактограммы механически активированной смеси $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ (1) и порошков после ее термообработки при 550°C , 540 ч (2) и при 1200°C , 113 ч (3) (а) и керамики $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, полученной после термообработки спрессованного порошка при 1600°C , 10 ч (1), при 1650°C , 5 ч (2) (б).

предположить, что в нашем случае разложение гидроксокарбоната неодима предшествует началу кристаллизации гафната неодима, в результате чего эндоэффект, соответствующий разложению,

слабо выражен ($\sim 350\text{--}600^\circ\text{C}$), поскольку перекрывается с экзоэффектом начала кристаллизации сложного оксида $\text{NdHfO}_{4-\delta}$. Можно предположить, что выделение CO_2 выше 750°C

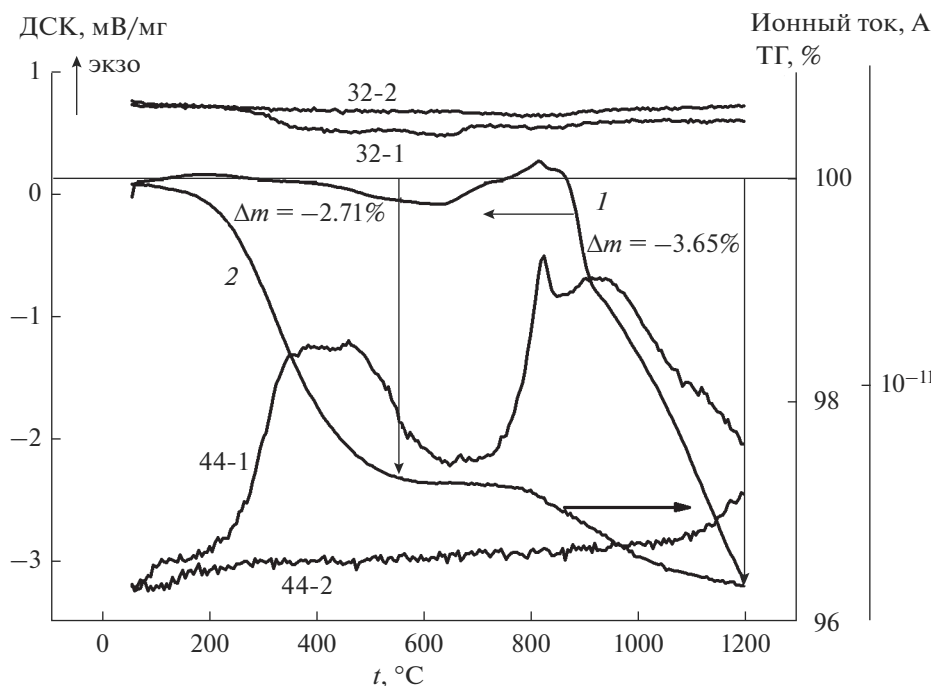
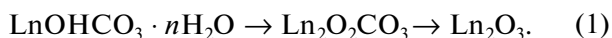


Рис. 2 ДСК–ТГ–МС–результаты нагрева до 1200°C в атмосфере He механоактивированной смеси $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$: 1 – первый нагрев: изменение ионного тока O_2 (32-1) и CO_2 (44-1), 2 – второй нагрев: изменение ионного тока O_2 (32-2) и CO_2 (44-2); кривые ДСК (1) и ТГ (2).

предшествует завершению кристаллизации соединения $\text{NdHfO}_{4-\delta}$ со структурой флюорита, которое связано с многоступенчатым разложением $\text{LnOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [32]



При высокотемпературном выделении CO_2 ($m = 44$) первый максимум при $t = 815^\circ\text{C}$ совпадает с выраженным экзоэффектом кристаллизации флюорита на кривой ДСК. Эндоэффект выделения CO_2 не виден на фоне экзоэффекта, связанного с кристаллизацией. При повторном нагреве в гелии уменьшение массы крайне мало (0.03%), но отметим, что при $t > 1000^\circ\text{C}$ выделение CO_2 продолжается. Очевидно, гидроксокарбонат неодима в процессе первого нагрева в ДСК-ячейке до конца не разложился, т.е. скорость разложения $\text{NdOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ крайне низкая. Ранее, при исследовании разложения карбоната лантана, которое протекает также в две стадии с образованием промежуточного диоксомонокarbonата лантана $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ на первом этапе и La_2O_3 – на втором, было установлено, что на первой и второй стадиях разложения происходит обратимое выделение углекислого газа, что, безусловно, должно замедлять реакцию разложения в атмосфере, содержащей CO_2 [33].

Результаты РФА механоактивированной смеси до и после нагрева в гелии представлены на рис. 3 (дифрактограммы 1, 2). Очевидно, что

после нагрева смеси в ДСК-ячейке в атмосфере гелия до 1200°C (дифрактограмма 2) произошел синтез $\text{NdHfO}_{4-\delta}$ со структурой флюорита (JCPDS PDF 24-778). Наряду с образовавшимся флюоритом, все дифракционные линии которого заметно уширены, в образце присутствует ~10% HfO_2 . Последнее неудивительно, поскольку, согласно фазовой диаграмме [34, 35], при температуре ~1200°C номинальный состав смеси $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ попадает в двухфазную область $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7 + \text{HfO}_2$.

Согласно данным РФА, установлено, что образец, полученный длительным изотермическим отжигом при 550°C (540 ч), представляет собой смесь исходных дефектных оксидов $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ (рис. 1а, дифрактограмма 2). При его нагреве в ДСК-ячейке в атмосфере O_2 отмечены две области выделения CO_2 ($m = 44$) (рис. 4). Количество CO_2 , выделяющегося при 250–500°C, в 7 раз меньше, чем для механически активированной смеси $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$, нагретой в гелии (рис. 2), а количество CO_2 , выделяющегося в температурном интервале 750–1000°C, практически такое же (0.89%), как и при нагреве в гелиевой атмосфере (0.94% (рис. 2)). Это означает, что основной карбонат и гидроксокарбонат неодима частично разложились ранее при длительной изотермической выдержке на воздухе при 550°C. Следует отметить, что при нагреве в атмосфере кислорода об-

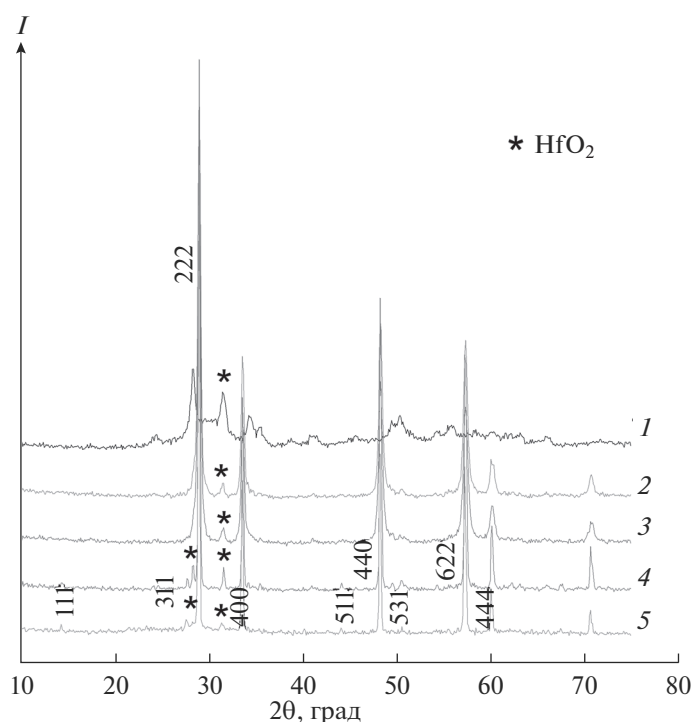


Рис. 3. Дифрактограммы механоактивированной смеси $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ (1), после ее нагрева в ДСК-ячейке в гелии до 1200°C (2), после термообработки при 550°C (540 ч) и нагрева в ДСК-ячейке в кислороде до 1200°C (3), после термообработки при 1200°C (113 ч) и нагрева в ДСК-ячейке в кислороде до 1200°C (4), керамики $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (1600°C , 10 ч) после нагрева в ДСК-ячейке в кислороде до 1200°C (5).

разца, полученного после изотермической выдержки при 550°C (540 ч) (рис. 4), не отмечено острого экзотермического пика ($\sim 815^\circ\text{C}$ (рис. 2)) на ДСК-кривой, как это наблюдалось при нагреве исходной смеси в гелиевой атмосфере. Два широких экзопика в температурном интервале $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ одинаковы при первом и втором нагревании. При повторном нагреве этого образца отсутствует низкотемпературный максимум выделения CO_2 , но выделение CO_2 в высокотемпературном интервале $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ сохраняется, хотя и в меньшем количестве. Очевидно, разложение диоксомонокарбоната неодима $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (интервал разложения $750\text{--}830^\circ\text{C}$ [32]) — промежуточного продукта разложения гидрокарбоната неодима $\text{NdOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — не завершается после первого нагрева.

Кинетика термического разложения карбонатов [33, 36, 37] и гидрокарбонатов РЗЭ зависит от давления и состава атмосферы. При атмосферном давлении происходит замедление реакций образования диоксомонокарбонатов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, так же как и реакций их последующего разложения до оксидов Ln_2O_3 (уравнение (1)). Оказалось, что в аргоне происходит ускорение первой стадии реакции разложения исходного гидрокарбоната — удаления воды, и, хотя пары воды способствуют переходу в $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, они существенно

замедляют последнюю стадию разложения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ — его превращение в оксид Ln_2O_3 (уравнение (1)) [36, 37]. Возможно, что и гелиевая атмосфера также замедляет последнюю стадию разложения карбонатов и гидрокарбонатов.

Дифрактограмма образца, полученного изотермическим отжигом смеси $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ при 550°C (540 ч) после его нагрева в ДСК-ячейке в атмосфере кислорода, представлена на рис. 3 (дифрактограмма 3). Видно, что произошел синтез $\text{NdHfO}_{4-\delta}$ со структурой флюорита (JCPDS PDF 24-778). Наряду с образовавшимся флюоритом, все дифракционные линии которого заметно уширены, в образце присутствует $\sim 10\%$ HfO_2 .

Согласно данным РФА, образец, синтезированный при 1200°C (113 ч), после ДСК-эксперимента в атмосфере кислорода, представляет собой смесь $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора и HfO_2 (рис. 3, дифрактограмма 4). Интересный результат получен для высокотемпературной керамики $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($t_{\text{синт}} = 1600^\circ\text{C}$), предварительно размолотой в порошок. Хотя после отжига на воздухе (рис. 1б, дифрактограмма 1) в образце керамики присутствует только фаза $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора, однако после ДСК-нагрева в атмосфере кислорода до 1200°C на дифракто-

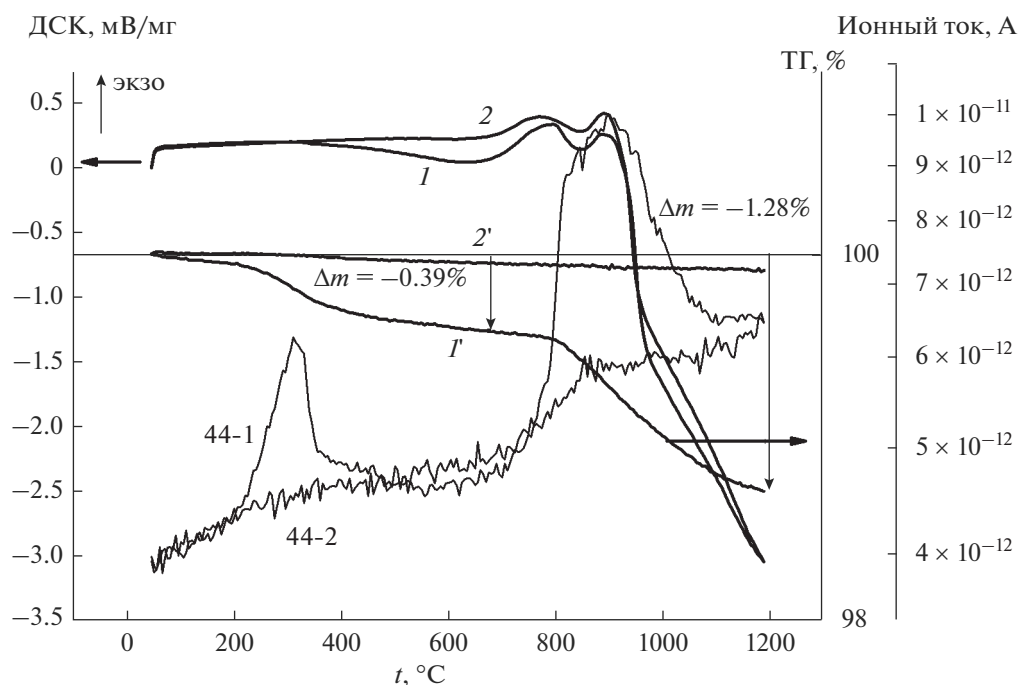


Рис. 4. ДСК–ТГ–МС-результаты нагрева до 1200°C в атмосфере O_2 образца, полученного продолжительным (540 ч) отжигом на воздухе при 550°C механоактивированной смеси $Nd_2O_3 + 2HfO_2$: 1 – первый нагрев: изменение ионного тока CO_2 (44-1), кривые ДСК (1) и ТГ (1'); 2 – второй нагрев: изменение ионного тока CO_2 (44-2), кривые ДСК (2) и ТГ (2').

грамме ясно видно присутствие HfO_2 (рис. 3, дифрактограмма 5).

ДСК-данные для образца номинального состава $Nd_2O_3 + 2HfO_2$, полученного отжигом исходной смеси при 1200°C (113 ч), и керамики $Nd_2Hf_2O_7$ (1600°C, 10 ч) после нагрева в атмосфере кислорода приведены на рис. 5. Для двух образцов наблюдается выделение CO_2 ($m = 44$) в интервале 200–600°C. В керамике $Nd_2Hf_2O_7$ углекислого газа меньше, чем в порошке, синтезированном при 1200°C (113 ч). При повторном нагреве керамики $Nd_2Hf_2O_7$ низкотемпературное выделение CO_2 отсутствует. Можно полагать, что после синтеза при 1600°C керамика в процессе охлаждения и хранения на воздухе взаимодействует с CO_2 и H_2O воздуха с образованием некоторого количества углеродсодержащих соединений неодима. В интервале температур 700–1100°C как при первом, так и при втором нагревании для керамики $Nd_2Hf_2O_7$ наблюдаются два широких экзотермических максимума, сопровождающиеся выделением CO_2 . Следует отметить, что количество выделяющегося CO_2 значительно меньше, чем у исходной смеси и образца, синтезированного при 550°C (540 ч).

Полагаем, что в процессе механоактивации оксидов РЗЭ на воздухе частично образуются основные карбонаты и гидрокарбонаты РЗЭ, разложение которых является многоступенчатым

процессом. Например, многоступенчатое разложение чистого $LaOHCO_3$ продолжается выше 1000°C [21]. В результате в полученной высокотемпературной керамике $Nd_2Hf_2O_7$ ($t_{\text{синт}} = 1600, 1650^\circ C$) содержится не менее 0.5 мас. % рентгеноаморфного углерода. В случае кристаллизации углерода линия графита при $2\theta\ 26.6^\circ$ появляется на дифрактограммах различных гафнатов, цирконатов, титанатов РЗЭ [10, 12, 17–20].

РФА и ДСК–ТГ–МС-анализ $DyHfO_{4-\delta}$ со структурой флюорита. На рис. 6 показаны дифрактограммы, иллюстрирующие процесс фазообразования $DyHfO_{4-\delta}$ со структурой флюорита из механически активированной смеси $Dy_2O_3 + 2HfO_2$. Так же, как и в случае смеси $Nd_2O_3 + 2HfO_2$, наблюдаются уширенные линии (рис. 6, дифрактограмма 1). Вид дифрактограммы изменяется после длительного (540 ч) отжига при 550°C (рис. 6, дифрактограмма 2), в отличие от образца $Nd_2O_3 + 2HfO_2$ после аналогичной изотермической выдержки (рис. 1а, дифрактограмма 2). Видно, что длительная выдержка при 550°C привела к началу кристаллизации $DyHfO_{4-\delta}$. Основные дифракционные линии $DyHfO_{4-\delta}$ $2\theta = \sim 30^\circ, 35^\circ, 50^\circ, 60^\circ, 73^\circ$, хотя и очень широкие, видны на дифрактограмме 2 (рис. 6), особенно при сравнении с дифрактограммами образцов, полученными при более высоких температурах (рис. 6, дифрактограмма 3, 4).

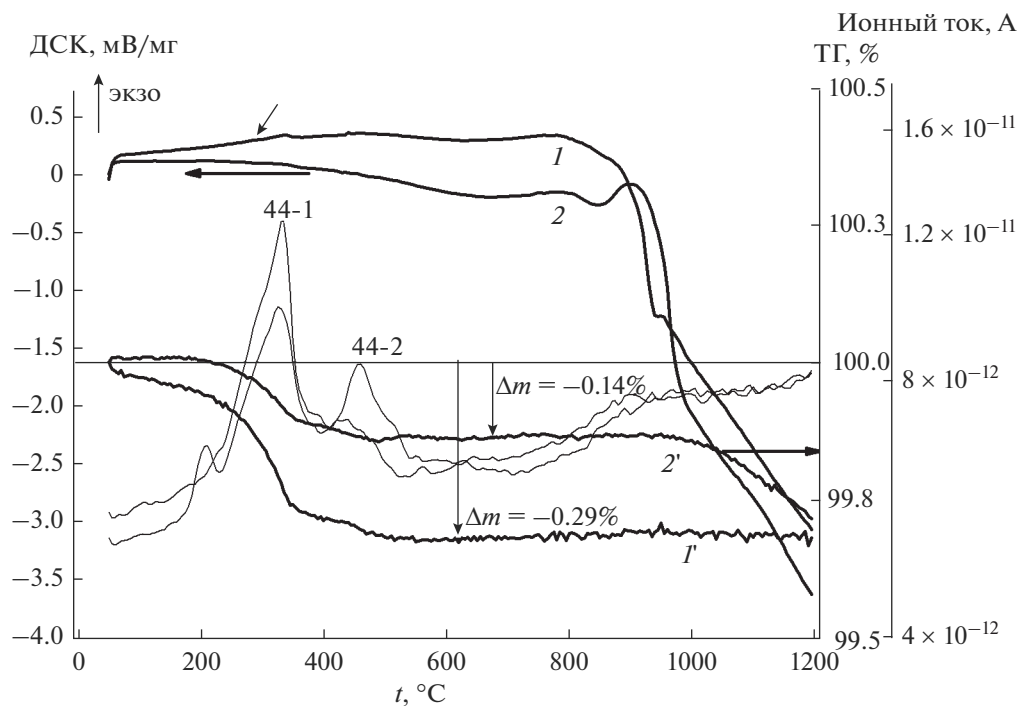


Рис. 5. ДСК–ТГ–МС-результаты нагрева до 1200°C в атмосфере O_2 образца, полученного отжигом механоактивированной смеси $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ на воздухе при 1200°C (113 ч) (1, I') и керамики $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (1600°C , 10 ч) (2, 2'): изменение ионного тока CO_2 (44-1, 44-2), кривые ДСК (1, 2) (стрелкой показан экзоэффект $\sim 320^{\circ}\text{C}$) и ТГ (I', 2').

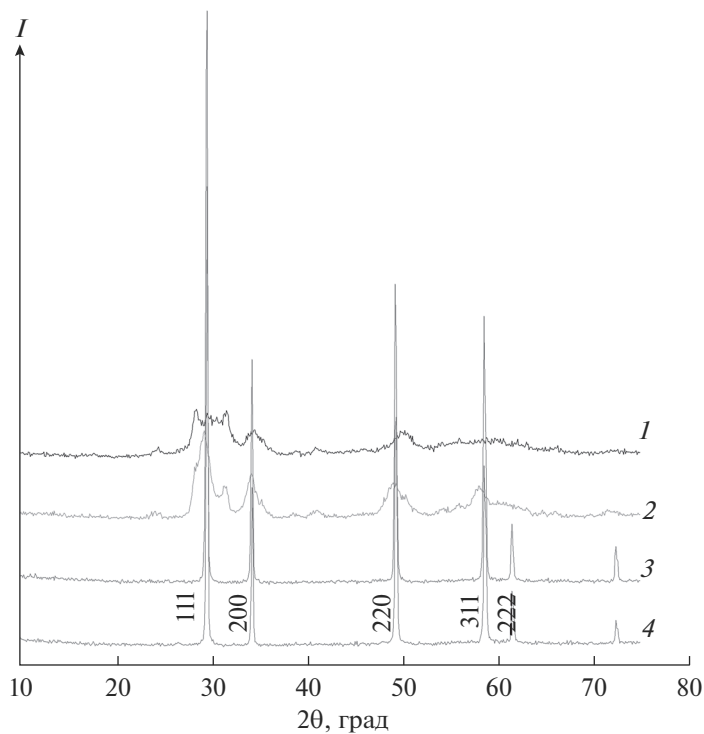


Рис. 6. Дифрактограммы механоактивированной смеси $\text{Dy}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ (1) и после ее термообработки при 550°C , 540 ч (2), 1200°C , 113 ч (3), а также керамики $\text{DyHfO}_{4-\delta}$ после однократной термообработки спрессованного прекурсора при 1600°C , 4 ч (4).

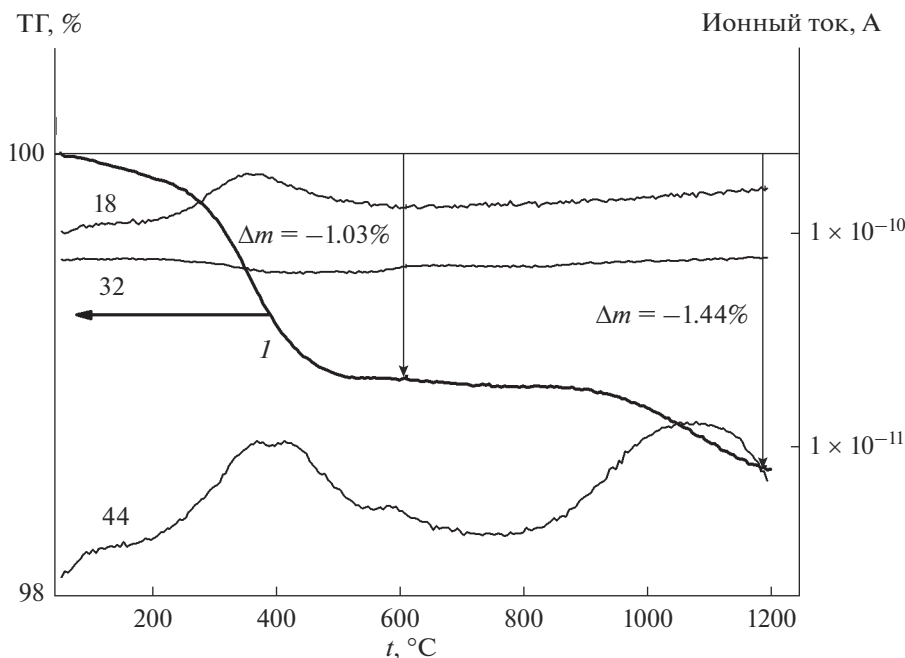


Рис. 7. ТГ–МС-результаты нагрева до 1200°C в атмосфере He механоактивированной смеси $\text{Dy}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$: изменение ионного тока H_2O (18), CO_2 (44), O_2 (32), кривая ТГ (I).

Полученный результат свидетельствует о том, что процесс кристаллизации $\text{DyHfO}_{4-\delta}$ со структурой флюорита из механически активированной смеси протекает уже при таких низких температурах, как 550°C. После отжига порошка при 1200°C (113 ч) на воздухе параметр элементарной ячейки $\text{DyHfO}_{4-\delta}$ $a = 5.212(2)$ Å в дальнейшем практически не меняется. Так, после отжига при 1600°C (4 ч) $a = 5.213(2)$ Å. Поскольку в структуре флюорита катионы распределены статистически, в отличие от структуры пирохлора, где позиция каждого катиона строго определена, фазообразование происходит намного легче. Поэтому на первом этапе наблюдается кристаллизация флюоритов в обеих системах: $\text{Ln} = \text{Nd}$, Dy . Далее процесс кристаллизации зависит от геометрического фактора: гафнаты легких РЗЭ $\text{LnHfO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$) со структурой флюорита перестраиваются в пирохлоры при более высокой температуре, а у гафнатов средних и тяжелых РЗЭ дальнейшей перестройки не происходит и $\text{LnHfO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$) при высоких температурах сохраняют структуру флюорита.

Очевидно, что низкая общая скорость и обратимость реакции разложения гидрокарбоната неодима $\text{NdOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (~800°C) относительно CO_2 , а также кинетически замедляющие разложение $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ пары воды [33, 36, 37] препятствуют началу кристаллизации $\text{NdHfO}_{4-\delta}$ со структурой флюорита при низкой температуре (~550°C) в отличие от $\text{DyHfO}_{4-\delta}$ со структурой флюорита.

При нагреве механически активированной смеси $\text{Dy}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ в ДСК-ячейке в атмосфере He до 1200°C (рис. 7) наблюдается уменьшение массы образца на 1.03%, совпадающее с выделением CO_2 ($m = 44$) и H_2O ($m = 18$) при температурах до 600°C и последующее уменьшение еще на 0.41%, сопровождаемое выделением CO_2 в температурном интервале 800–1200°C. При выделении CO_2 в интервале 200–600°C отметим расход газообразного кислорода ($m = 32$), тогда как в высокотемпературной области расход кислорода отсутствует. Можно полагать, что низкотемпературное выделение CO_2 связано, как и в случае системы $\text{Ln} = \text{Nd}$, с процессом взаимодействия углеродных загрязнений в исходной смеси с кислородом, присутствующим в качестве примеси в гелии. Основное же выделение CO_2 связано с разложением карбоната и гидрокарбоната диспрозия, предшествующим началу кристаллизации $\text{DyHfO}_{4-\delta}$ со структурой флюорита. Потеря массы при нагреве смеси $\text{Dy}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ (1.03%) невелика по сравнению со смесью $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ (2.71%), поскольку процент углеродсодержащих соединений в нем заметно ниже, т. к. Dy_2O_3 – менее основной оксид и не склонен к взаимодействию с водой и CO_2 (рис. 7).

В отличие от смеси с Nd в смеси Dy экзоэффекты в высокотемпературной области (800–1200°C) на кривой ДСК практически отсутствуют. Известно, что чистый карбонат диспрозия разла-

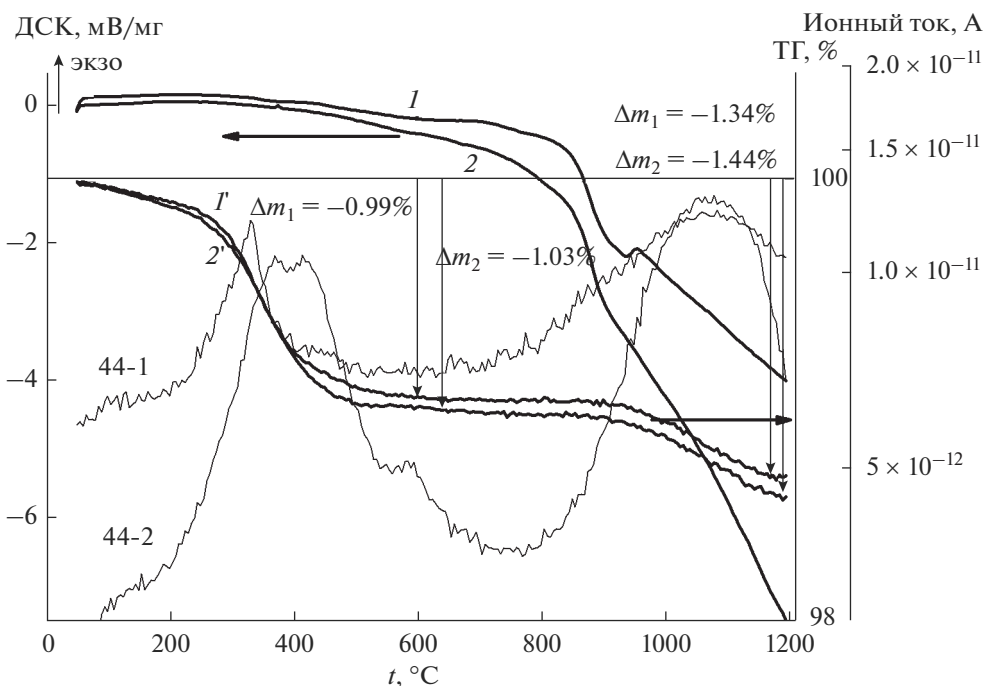


Рис. 8. ДСК–ТГ–МС-результаты нагрева до 1200°C в атмосфере O₂ (1, 1') и He (2, 2') механоактивированной смеси Dy₂O₃ + 2HfO₂: изменение ионного тока CO₂ (44-1, 44-2), кривые ДСК (1, 2) и ТГ (1', 2').

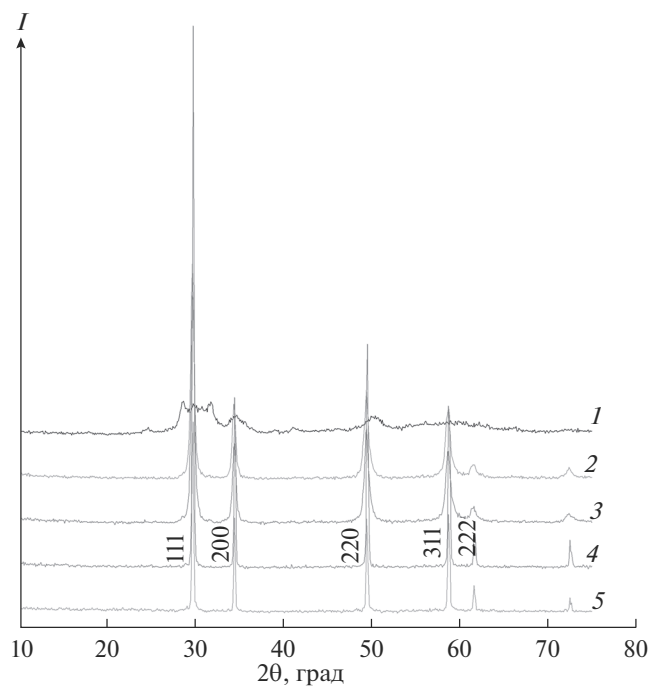


Рис. 9. Дифрактограммы механоактивированной смеси Dy₂O₃ + 2HfO₂ (1), после ее нагрева в ДСК-ячейке в гелии (2), после термообработки при 550°C (540 ч) и нагрева в ДСК-ячейке в кислороде до 1200°C (3), после термообработки при 1200°C (113 ч) и нагрева в ДСК-ячейке в кислороде до 1200°C (4), керамики DyHfO_{4-δ} (1600°C, 4 ч) после нагрева в ДСК-ячейке в кислороде до 1200°C (5).

гается при более низких температурах по сравнению с карбонатом неодима: по данным [22] разложение заканчивается полностью до ~440°C. Это подтверждает однозначно, что высокотемпературное и многоступенчатое разложение основных карбонатов и гидроксокарбонатов легких РЗЭ (La, Nd) препятствует кристаллизации LnHfO_{4-δ} (Ln = La, Nd) при таких низких температурах, как 550°C. Из рис. 7 следует также, что вода ($m = 18$) начинает выделяться из прекурсора чуть позже, чем CO₂ ($m = 44$). Это подтверждает данные [23], что основным лигандом в гидроксокарбонатах является гидроксид-анион, а не карбонатная группа, которая удерживается в основном водородными связями.

Сопоставление данных ДСК (рис. 8), полученных при нагреве механически активированной смеси Dy₂O₃ + 2HfO₂ в He и O₂, показало, что замена гелия на кислород практически не изменяет потерь массы, но сдвигает низкотемпературное выделение CO₂ в область низких температур. Таким образом, обнаружено, что атмосфера гелия влияет на разложение основных карбонатов и гидроксокарбонатов РЗЭ так же, как атмосфера аргона [33, 36, 37]: все стадии разложения начинаются позже, чем в кислороде. Согласно рис. 9 (дифрактограммы 2, 3), после нагрева как в восстановительной, так и в окислительной среде до 1200°C, образовался DyHfO_{4-δ} со структурой флюорита (JCPDS PDF 24-0360) с уширенными дифракци-

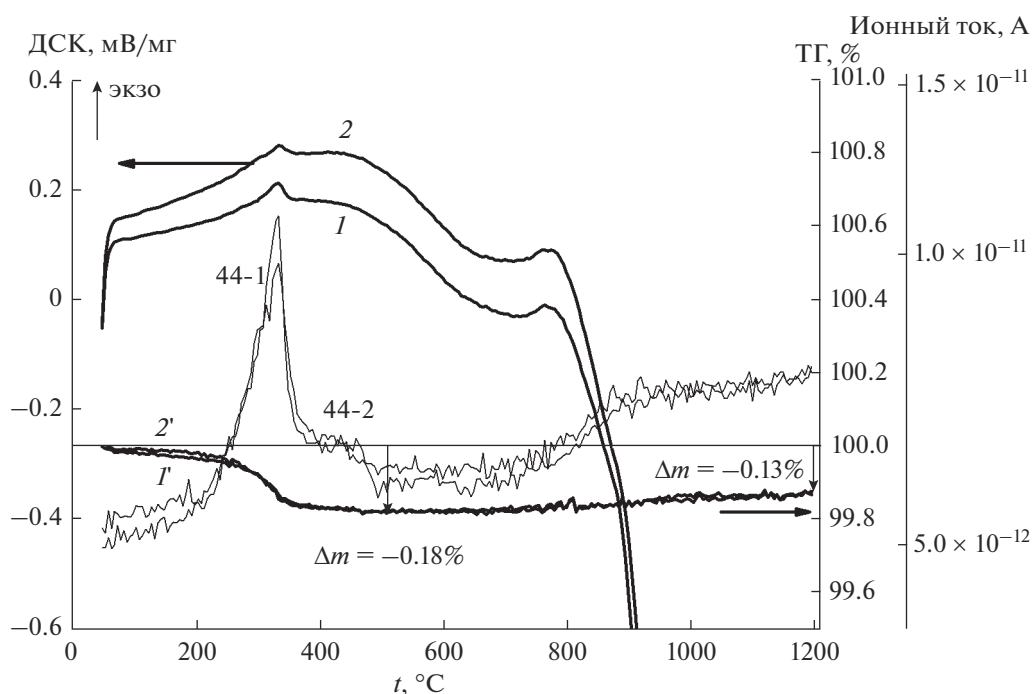


Рис. 10. ДСК–ТГ–МС-результаты нагрева до 1200°C в атмосфере O_2 образца, полученного отжигом механически активированной смеси $Du_2O_3 + 2HfO_2$ на воздухе при 1200°C (113 ч) (1, 1') и керамики $DuHfO_{4-\delta}$ (1600°C, 4 ч) (2, 2'): изменение ионного тока CO_2 (44-1, 44-2), кривые ДСК (1, 2) и ТГ (1', 2').

онными линиями. Никаких примесных линий на дифрактограммах не обнаружено, что свидетельствует о завершении синтеза $DuHfO_{4-\delta}$ из механически активированной смеси оксидов до 1200°C. Это полностью согласуется с результатом, полученным при исследовании фазовой диаграммы $Du_2O_3-HfO_2$ [38].

Образец после продолжительного 540 ч отжига на воздухе при 550°C механически активированного прекурсора $Du_2O_3 + 2HfO_2$ представляет собой смесь исходных оксидов, но появляются основные линии $DuHfO_{4-\delta}$ (JCPDS PDF 24-0360) со структурой флюорита, хотя и сильно уширенные (рис. 6, дифрактограммы 1, 2). При нагреве в ДСК-ячейке в атмосфере O_2 существуют две области выделения CO_2 (здесь не приведены). В температурном интервале 200–600°C CO_2 выделяется в 4 раза меньше, чем в исходной смеси, а выше 800°C – примерно столько же, сколько при нагреве механически активированной смеси $Du_2O_3 + 2HfO_2$. Продолжительный отжиг при 550°C также уменьшает количество углеродсодержащих соединений.

ДСК-данные для образца, полученного отжигом исходной смеси при 1200°C (113 ч), и керамики состава $DuHfO_{4-\delta}$ (1600°C, 4 ч) при нагреве в атмосфере кислорода приведены на рис. 10. Видно, что для обоих образцов наблюдается низкотемпературное уменьшение массы, сопровождаемое

выделением CO_2 и экзотермическим эффектом в температурном интервале 220–500°C. Можно полагать, что после синтеза при 1200 и 1600°C порошок и керамика в процессе охлаждения и хранения на воздухе взаимодействуют с CO_2 и H_2O воздуха с образованием некоторого количества углеродсодержащих соединений, которые встраиваются в решетку. При последующем нагреве происходит выделение CO_2 , а решетка перестраивается, что и дает экзоэффект на ДСК-кривых при 220–500°C. В высокотемпературном диапазоне мы не наблюдали уменьшения массы для образцов при температурах ~800°C. Можно предположить, что благодаря высоким температурам синтеза (порошка – 1200°C, 113 ч и керамики – 1600°C, 4 ч) в этих образцах практически отсутствует сильносвязанный углерод.

Для образцов, полученных после ДСК-эксперимента в атмосфере кислорода, на дифрактограммах наблюдаются только дифракционные линии $DuHfO_{4-\delta}$ со структурой флюорита, которые более узкие в керамике, синтезированной при 1600°C (рис. 9, дифрактограммы 4, 5).

Результаты ИК- и КР-спектроскопии некоторых исследуемых гафнатов диспрозия и неодима. Для подтверждения результатов ДСК–ТГ–МС и РФА были использованы ИК- и КР-спектроскопия.

Следует отметить, что как в исходной смеси $Du_2O_3 + 2HfO_2$ (рис. 11, кривая 1), так и в порошке, полученном после его длительной термообра-

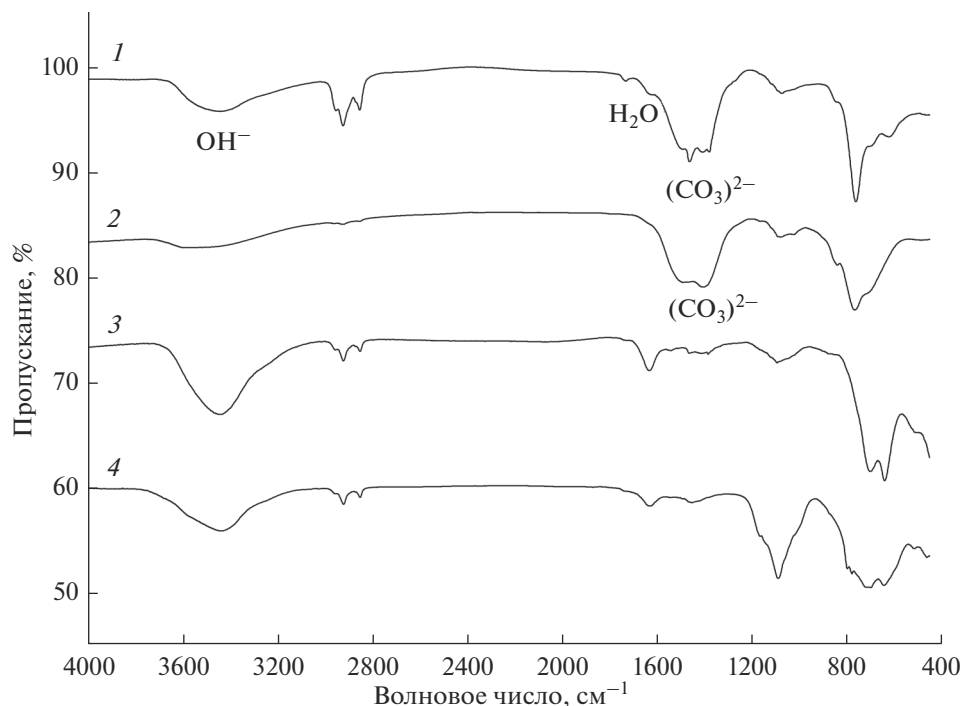


Рис. 11. ИК-спектры механоактивированной смеси $\text{Du}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ (1) и после ее термообработки при 550°C (540 ч) (2), при 1200°C (113 ч) (3), а также керамики $\text{DuHfO}_{4-\delta}$ после однократной термообработки спрессованного образца при 1600°C , 4 ч (4).

ботки при 550°C (рис. 11, кривая 2), наблюдаются характерные полосы карбонатных групп CO_3^{2-} (1406 , 1491 см^{-1}), широкие линии групп OH^- ($3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) и H_2O , адсорбированной на поверхности ($\sim 1640\text{ см}^{-1}$) [20]. Полоса поглощения при 1078 см^{-1} предположительно принадлежит колебаниям группировки $\text{Du}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}$ [20]. Таким образом, даже после длительного отжига при 550°C в смеси присутствует гидрокарбонат диспрозия. Несмотря на то что процесс кристаллизации $\text{DuHfO}_{4-\delta}$ со структурой флюорита очевиден после указанного отжига согласно данным РФА (рис. 6, дифрактограмма 2), тем не менее, в соответствии с ИК-результатами в образце еще остается достаточно много карбонатсодержащих соединений. Возможно, при температуре 550°C при длительной выдержке на воздухе (в атмосфере, содержащей CO_2 и пары воды) процесс разложения гидрокарбоната диспрозия частично обратим. Ранее было установлено, что пары воды и наличие углекислого газа в атмосфере замедляют реакцию разложения карбонатов РЗЭ [33].

Однако после отжига при более высокой температуре как порошка (1200°C), так и керамики (1600°C) видно существенное уменьшение интенсивности полос поглощения, относящихся к группам CO_3^{2-} (рис. 11, кривые 3, 4), хотя линии, принадлежащие валентным колебаниям OH^- -анио-

нов, сохраняются и в этих образцах. Слабая полоса $\sim 1640\text{ см}^{-1}$ принадлежит деформационным колебаниям $\text{O}\text{--}\text{H}$ в молекулах воды, адсорбированной на поверхности [20], и может проявляться в керамике $\text{DuHfO}_{4-\delta}$ после отжига. Отметим при этом появление очень слабых полос вблизи $\sim 500\text{ см}^{-1}$, принадлежащих валентным колебаниям $\nu(\text{Du}\text{--}\text{O})$ и $\nu(\text{Hf}\text{--}\text{O})$. Поскольку подобные линии в этой области спектра характерны для пироксенов [20, 39], это можно расценивать как свидетельство появления некоторого локального порядка в структуре образовавшегося флюорита $\text{DuHfO}_{4-\delta}$ [7].

На рис. 12 (кривая 2) представлен КР-спектр смеси $\text{Du}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ после длительной термообработки при 550°C (540 ч). При сравнении со спектром исходной смеси (кривая 1) можно видеть, что после термообработки материал становится гораздо более структурированным: появляется целый ряд новых узких КР-полос, принадлежащих колебаниям симметричных ковалентных связей (в интервале $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, где обычно присутствуют КР-активные колебания Ln-содержащих керамик). Такой результат подтверждает активное химическое взаимодействие в смеси при 550°C , что согласуется с результатами РФА (рис. 6, дифрактограмма 2). Возможно, часть из этих связей “промежуточные”, поскольку после отжига при 1200°C (рис. 12, кривая 3) они в спектре КР не проявляются.

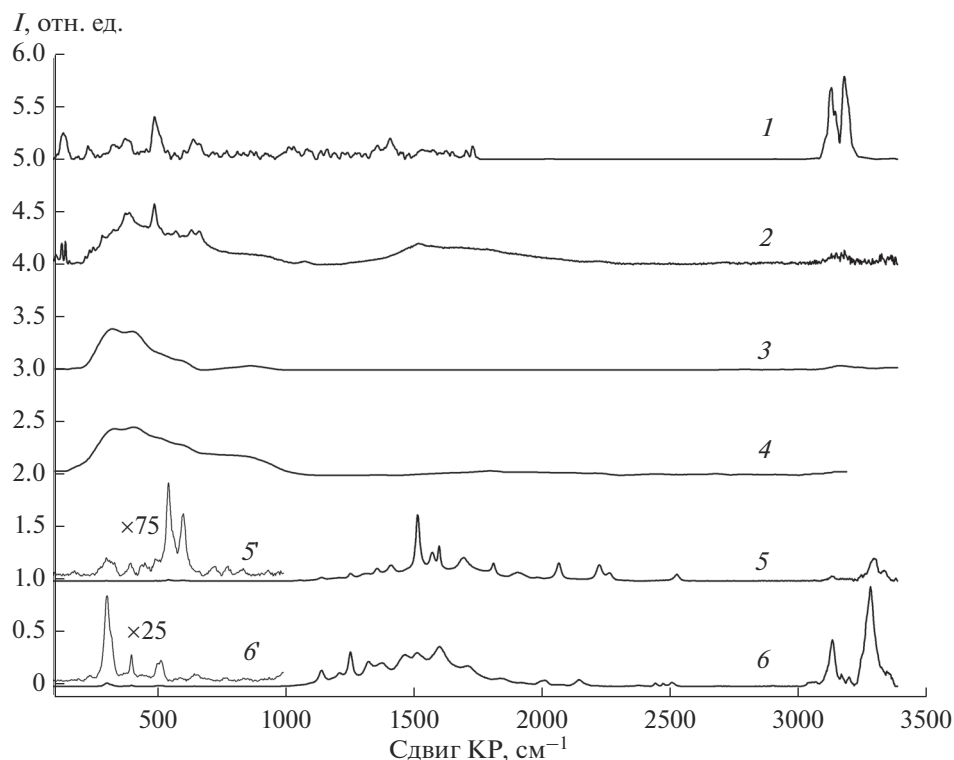


Рис. 12. Спектры КР во всем диапазоне частот для механоактивированной смеси $\text{Dy}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ (1) и после ее термообработки при 550°C (540 ч) (2), при 1200°C (113 ч) (3), а также керамики $\text{DyHfO}_{4-\delta}$, полученной после однократной термообработки спрессованного образца при 1600°C, 4 ч (4), керамики $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ после отжига при 1650°C, 5 ч (5) и после отжига при 1600°C, 10 ч (6).

КР-спектры образцов с $\text{Ln}=\text{Dy}$ после высокотемпературного отжига при 1200 и 1600°C, в которых сформирована структура флюорита, соответствуют КР-спектрам, представленным в работе [40]. Для этих образцов отметим основные линии 375, 435, 625, 825 cm^{-1} . Очевидно, что последняя линия 825 cm^{-1} усиливается с ростом температуры отжига от 1200 до 1600°C. Линия 625 cm^{-1} связана с присутствием атомов кислорода в позициях 8a, что позволяет охарактеризовать данное соединение как дефектный флюорит, а не пирохлор [41].

КР-спектры высокотемпературной керамики $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ типичны для соединений со структурой пирохлора [39]. Обращает на себя внимание появление интенсивных полос люминесценции в спектрах Nd-содержащей керамики (в интервале 1000–3400 cm^{-1}), синтезированной при самой высокой температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При охлаждении гафнатов РЗЭ от высоких температур 1200–1600°C и хранении на воздухе CO_2 и H_2O воздуха взаимодействуют с синтезированными сложными оксидами, образуя на по-

верхности углеродсодержащие соединения РЗЭ (в небольшом количестве), которые встраиваются в решетку. При последующем нагревании такой керамики, охлажденной на воздухе, происходит разложение углеродсодержащих соединений при температурах 300–600°C, сопровождающееся выделением CO_2 и перестройкой структуры с экзоэффектом, который часто скрывает эндоэффекты разложения.

Продукты многоступенчатого разложения основных карбонатов и гидрокарбонатов, а также углерод, находящиеся в объеме керамики после ее высокотемпературного синтеза из мелкодисперсных или нано-порошков, удаляются с трудом, поэтому вторая область выделения CO_2 наблюдается в интервале 700–1200°C. Фактически, в объеме хорошо закристаллизованной керамики на основе гафнатов РЗЭ содержатся в относительно малом количестве (не более 0.2–0.5 мас. %) углерод и продукты разложения углеродсодержащих соединений РЗЭ, которые выгорают или разлагаются при температуре ~800°C. В настоящей работе определение потери массы образцов ТГ-методом в сочетании с МС-анализом проводили до 1200°C. Но, по-видимому, процесс разложения углеродсодержащих

соединений и выгорания остаточного углерода в ряде случаев происходит и в области более высоких температур. Очевидно, что количество углеродсодержащих соединений РЗЭ и углерода в гафнатах зависит от основности оксида РЗЭ, что согласуется с данными [24]. В керамике на основе гафната диспрозия содержание углерода и углеродсодержащих соединений (не более 0.2 мас. %), чем в керамике на основе гафната неодима (не более 0.5 мас. %). Результаты ДСК–ТГ–МС и РФА подтверждены методами ИК- и КР-спектроскопии.

Полагаем, что кристаллизация низкотемпературных флюоритов $\text{LnHfO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) – длительный процесс, который связан с разложением карбонатов и гидрокарбонатов, всегда присутствующих в образцах при синтезе на воздухе. Как правило, начинается этот процесс в области температур $\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$, завершается при $\sim 900^\circ\text{C}$ и сопровождается экзоэффектами, которые часто перекрывают эндоэффекты разложения карбонатов и гидрокарбонатов РЗЭ. При более высоких температурах ($\sim 1200^\circ\text{C}$) флюориты легких и средних РЗЭ перестраиваются в пироксиды. Отметим, однако, что известен случай кристаллизации $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пироксидов при такой низкой температуре, как 350°C , и получения однофазного соединения со структурой пироксидов при 650°C . При этом был использован метод криосаждения [42].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда [грант № 18-13-00025].

Спектры КР и ИК измерены в ЦКП “Новые материалы и технологии” ИБХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fergus J.W. Zirconia and Pyrochlore Oxides for Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engine // *Metall. Mater. Trans. E*. 2014. V. 6. P. 118–131. <https://doi.org/10.1007/s40553-014-0012-y>
2. Lehmann H., Pirzer D., Pracht G., Vassen R., Stöver D. Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare Earth Element Zirconate System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. P. 1338–1344. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x>
3. Feng J., Xiao B., Zhou R., Pan W. Thermal Conductivity of Rare-earth Zirconate Pyrochlore from First Principles // *Scr. Mater.* 2013. V. 68. P. 727–730. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.01.010>
4. Feng J., Xiao B., Zhou R., Pan W. Thermal Expansion and Conductivity of $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$ and Yb) Pyrochlores // *Scr. Mater.* 2013. V. 69. P. 401–404. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.030>
5. Qu Z.X., Wan C.I., Pan W. Thermophysical Properties of Rare-Earth Stannates: Effect of Pyrochlore Structure // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 2939–2949. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.057>
6. Lopez-Cota F.A., Cepeda-Sanchez N.M., Diaz-Guillen J.A., Dura O.J., Lopez de la Torre M.A., Maczka M., Ptak M., Fuentes A.F. Electrical and Thermophysical Properties of Mechanochemically Obtained Lanthanide Hafnates // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. P. 1994–2004. <https://doi.org/10.1111/jace.14712>
7. Попов В.В., Менушенков А.П., Зубавичус Я.В., Велгжанин А.А., Ярославцев А.А., Черников Р.В., Лещев Д.С., Петрунин В.Ф., Коровин С.А., Bednarcik J. Тенденции формирования нанокристаллической структуры и катионного упорядочения в $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ (1 : 1) // *ЖНХ*. 2013. Т. 58. № 3. С. 331–337. <https://doi.org/10.1134/S0036023613030121>
8. Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavlsev A.A., Zubavichus Ya.A., Graynanov B.R., Yastrebsev D.S., Leshchev D.S., Chernikov R.V. Fluorite-pyrochlore Phase Transition in Nanostructured $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La--Lu}$) // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 689. P. 669–679. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019>
9. Kong L., Karatchevtseva I., Gregg D.J., Blackford G., Holmes R., Triani G. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Prepared by Aqueous Chemical Synthesis // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. P. 3273–3285. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.011>
10. Shlyakhtina A.V., Knotko A.V., Boguslavskii M.V., Stefanovich S.Yu., Kolbanov I.V., Larina L.L., Shcherbakova L.G. Effect of Non-stoichiometry and Synthesis Temperature on the Structure and Conductivity of $\text{Ln}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Sm--Gd}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $x = 0\text{--}0.286$) // *Solid State Ionics*. 2007. V. 178. P. 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.11.001>
11. Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Levchenko A.V., Knotko A.V., Fedtke P., Busch A., Barfels T., Wienecke M., Shcherbakova L.G. Study of Bulk and Grain-Boundary Conductivity of $\text{Ln}_{2+x}\text{Hf}_{2-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm--Gd}$; $x = 0, 0.096$) Pyrochlores // *J. Electroceram.* 2010. V. 24. P. 300–307. <https://doi.org/10.1007/s10832-009-9572-0>
12. Fuentes A.F., Boulahya K., Maczka M., Hanuza J., Amador U. Synthesis of Disordered Pyrochlores, $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Y}, \text{Gd}$ and Dy), by Mechanical Milling of Constituent Oxides // *Solid State Sci.* 2005. V. 7. P. 343–353. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.002>
13. Cepeda-Sa'nchez N.M., Di'az-Guille'n J.A., Maczka M., Amador U., Fuentes A. Cations Size Mismatch Versus Bonding Characteristics: Synthesis, Structure and Oxygen Ion Conducting Properties of Pyrochlore-Type Lanthanide Hafnates // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 13513–13529. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2402-5>
14. Cepeda-Sa'nchez N.M., Di'az-Guille'n J.A., Maczka M., Amador U., Fuentes A. Mechanochemical Synthesis, Crystal Structure and Ion Conduction in the $\text{Gd}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ System // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52.

- P. 11933–11946.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1037-2>
15. *Cepeda-Sa'nchez N.M., Fuentes A.F., Lopez-Cota F.A., Rodri'guez-Reyes M., Di'az-Guille'n J.A.* Mechanochemical Synthesis and Electrical Properties of $\text{Gd}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ Solid Electrolytes for Their Use in SOFC's // *J. Appl. Electrochem.* 2015. V. 45. P. 1231–1237.
<https://doi.org/10.1007/s10800-015-0828-x>
16. *Anand V.K., Bera A.K., Xu J., Herrmannsdörfer T., Ritter C., Lake B.* Observation of Long-range Magnetic Ordering in Pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$: A Neutron Diffraction Study // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 184418.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.184418>
17. *Nishino H., Yamamura H., Arai K., Kakinuma K., Nomura K.* Effect of Cation Radius Ratio and Unit Cell Free Volume on Oxide-Ion Conductivity in Oxide Systems with Pyrochlore-Type Composition // *Ceram. Soc. Jpn.* 2004 V. 112. P. 541–546.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.112.541>
18. *Shlyakhtina A.V., Levchenko A.V., Abrantes J.C.C., Bychkov V.Yu., Korchak V.N., Rassulov V.A., Larina L.L., Karyagina O.K., Shcherbakova L.G.* Order-Disorder Phase Transitions and High Temperature Oxide Ion Conductivity of $\text{Er}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0, 0.096$) // *Mater. Res. Bull.* 2007. V. 42. P. 742–752.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.07.011>
19. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Ivanov A.A., Gaynanov B.R., Yastrebtsev A.A., d'Acapito F., Puri A., Castrod G.R., Shchetinin I.V., Zheleznyi M.V., Zubavichus Ya.V., Ponkratov K.V.* Comparative Analysis of Long- and Short-range Structures Features in Titanates $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and Zirconates $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) upon the Crystallization Process // *J. Phys. Chem. Solids.* 2019. V. 130. P. 144–153.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.02.019>
20. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Ivanov A.A., d'Acapito F., Puri A., Shchetinin I.V., Zheleznyi M.V., Berdnikova M.M., Pisarev A.A., Yastrebtsev A.A., Tsarenko N.A., Arzhatkina L.A., Horozova O.D., Rachenok I.G., Ponkratov K.V.* Formation and Evolution of Crystal and Local Structures in Nanostructured $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd-Dy}$) // *J. Alloys. Compd.* 2018. V. 746. P. 377–380.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.263>
21. *Sastry R.L.N., Yoganarasimhan S.R., Mehrotra P.N., Rao C.N.R.* Preparation, Characterization and Thermal Decomposition of Pr, Tb and Nd-carbonates // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. V. 28. P. 1165–1177.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80442-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80442-6)
22. *Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я., Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е.* Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука. 1984. 235 с.
23. *Caro P., Lemaître-Blasé M.* Hydroxycarbonates de Terre Rare $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(3-x) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *C.R. Acad. Sci.* 1969. V. 269. P. 687–690.
24. *Aumont R., Genet F., Passaret M., Toudic Y.* Preparation Par Voie Hydrothermale D'hydroxycarbonates D'elements des Terres Rares, et des Produits Correspondants Obtenus par Substitution de OH par Cl; Determination des Principaux Caracteres Cristallographiques // *C.R. Acad. Sci.* 1971. V. 272. P. 314–317.
25. *Тьен Н.А., Мумтова И.Я., Альмяшева О.В., Kirill-ova S.A., Gusarov V.V.* Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана // *Физика и химия стекла.* 2008. Т. 6. С. 992–998.
<https://doi.org/10.1134/S1087659608060138>
26. *Belov D.A., Shlyakhtina A.V., Stefanovich S.Yu., Shchegolikhin A.N., Knotko A.V., Karyagina O.K., Shcherbakova L.G.* Antiferroelectric Phase Transition in Pyrochlore-Like $(\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.01$) High-temperature Conductors // *Solid State Ionics.* 2011. V. 192. P. 188–194.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.06.040>
27. *Shlyakhtina A.V., Belov D.A., Pigalskiy K.S., Shchegolikhin A.N., Kolbanev I.V., Karyagina O.K.* Synthesis, Properties and Phase Transitions of Pyrochlore- and Fluorite-Like Ln_2RMO_7 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho}$; $\text{R} = \text{Lu}, \text{Sc}$; $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 49. P. 625–632.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.004>
28. *Itoh M., Ishigaki H., Demizu K.* Influence of Carbon on Critical Temperatures of Superconducting Y–Ba–Cu–O // *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 28. P. L1527–L1530.
29. *Parmigiani F., Chiarello G., Ripamonti N.* Observation of Carboxylic Groups in the Lattice of Sintered $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ high-T_c Superconductors // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. P. 7148–7150.
30. *Крачино Т.В., Мутцев М.А.* Исследование методами электронной оже-спектроскопии и масс-спектрометрии удаления примесей из сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Журн. техн. физики.* 1991. Т. 61. С. 59–64.
31. *Masuda Y., Ogawa R., Kawate Y., Matsubara K.* The Effect of Residual Carbon on the Superconducting Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Powders // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. P. 693–698.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1993.0693>
32. *Turcotte R.P., Sawyer J.O., Eiring L.R.* On the Rare-Earth Dioxymonocarbonates and Their Decomposition // *Inorg. Chem.* 1969. V. 8. P. 238–246.
<https://doi.org/10.1021/ic50072a012>
33. *Самускевич В.В., Продан Е.А., Павлюченко М.М.* Влияние газовой фазы на термическое разложение карбоната лантана // *Журн. неорган. химии.* 1972. Т. 17. С. 2067–2071.
34. *Duran P.* Phase Relationships in the Systems HfO_2 – La_2O_3 and HfO_2 – Nd_2O_3 // *Ceram. Int.* 1975. V. 1. P. 10–13.
[https://doi.org/10.1016/0390-5519\(75\)90032-0](https://doi.org/10.1016/0390-5519(75)90032-0)
35. *Глушкова В.Б., Сазонова Л.В., Ганиц Ф.* Исследование системы Nd_2O_3 – HfO_2 // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1978. Т. 14. С. 2096–2101.
36. *Кохановский В.В., Павлюченко М.М., Продан Е.А.* Термическое разложение карбоната иттрия в вакууме // *Изв. АН БССР. Сер. хим.* 1970. Т. 2. С. 34–41.

37. Павлюченко М.М., Самускевич В.В., Продан Е.А. Действие водяного пара на дегидратацию карбоната лантана октагидрата // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1970. Т. 6. С. 11–15.
38. Перова Е.Б., Спиридонов Ф.М., Комиссарова Л.Н. Фазовые равновесия в системе $\text{HfO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8. С. 1878–1880.
39. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Shchegolikhin A.N., Vorobieva G.A., Kolbanev I.V., Shcherbakova L.G. Evolution of the Structure and Ionic Conductivity of the Solid Solutions Based on $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ // XIX Int. Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals. Apatity. 2019. P. 168.
40. Попов В.В., Менушенков А.П., Зубавичус Я.В., Ярославцев А.А., Лещев Д.С., Кулик Е.С., Ястребцев А.А., Писарев А.А., Коровин С.А., Царенко Н.А. Особенности кристаллической и локальной структуры соединений, образующихся в системе $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1135–1142.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616090175>
41. Blanchard P.E.R., Liu S., Kennedy D.J., Ling C.D., Avdeev M., Aitken J.B., Cowie B.C.C., Tadich A. Investigating the Local Structure of Lanthanoid Hafnates $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ Via Diffraction and Spectroscopy // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 2266–2273.
<https://doi.org/10.1021/jp311329q>
42. Мамсурова Л.Г., Шабатин В.П., Шляхтина А.В., Щербакова Л.Г. Особенности криохимического синтеза титанатов редкоземельных элементов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. С. 637–641.