

УДК 546+54-31

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ВЫСОКОДЕФЕКТНЫХ ФЛЮОРИТПРОИЗВОДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ R_2TiO_5 ($R = Yb, Lu$)

© 2022 г. Л. П. Ляшенко¹*, Л. Г. Щербакова², И. В. Колбанев², И. И. Тартаковский³,
А. А. Максимов³, Р. Д. Светогоров⁴, Я. В. Зубавичус⁵

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

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

⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

⁵Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 02.12.2021 г.

После доработки 20.01.2022 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Методами дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения и спектроскопии комбинационного рассеяния изучены структурные преобразования порядок–беспорядок в твердых растворах $xR_2O_3 \cdot (1-x)TiO_2$ ($R = Yb, Lu$; $x = 0.5–0.6$) с высокодефектной флюоритпроизводной структурой при 1600°C. Установлено образование в процессе синтеза двух кубических фаз одинакового состава: разупорядоченной флюоритоподобной (F) ($Fm\bar{3}m$) и сопряженной с ней упорядоченной пирохлороподобной (P) ($Fd\bar{3}m$), состоящей из наномасштабных (размер частиц $<100 \text{ \AA}$) и нанокристаллических доменов, и определены параметры их кристаллических решеток. В изученных системах установлены границы существования твердых растворов: $0.5 \leq x \leq 0.55$. Показано, что в образцах изученных систем при содержании $0.55Yb_2O_3$ и $0.5Lu_2O_3$ P -фаза образуется в наномасштабном виде. В Raman-спектрах твердых растворов на основе Yb_2TiO_5 (Lu_2TiO_5) присутствуют широкие полосы в низко- и высокочастотных областях с максимумами при 101, 175, 290, 346, 384 и 727 ($115, 176, 320$ и 745) cm^{-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 твердые растворы на основе $Yb(Lu)_2TiO_5$, локальная структура

DOI: 10.31857/S0002337X22040108

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 проводимостью [4], диэлектриков [5], термических покрытий [6], сенсоров [7], катализаторов и их

носителей [8], поглотителей нейтронов [9, 10], контейнеров для утилизации радиоактивных отходов [11–15].

В плавленных и поликристаллических высокодефектных ТР на основе R_2TiO_5 ($R = Er, Tm, Y$ и Sc) впервые наблюдали образование двух кубических фаз одинакового состава с дефектной структурой, производной от структуры флюорита (CaF_2): разупорядоченной флюоритоподобной ($Fm\bar{3}m$) и упорядоченной пирохлороподобной ($Fd\bar{3}m$), состоящей из нанокристаллических доменов (10–

1000 нм), что хорошо фиксируется на электронно-микроскопических фотографиях (SEM), синхротронных рентгенограммах и в спектрах комбинационного рассеяния (КР) света [16–23]. Образование нанодоменов, когерентных с матрицей флюоритоподобных фаз, объясняется особенностью их структуры: присутствием в структуре внутренних напряжений, возникающих из-за высокой плотности структурных дефектов в их элементарных ячейках.

Появление слабых сверхструктурных рефлексов на порошковых нейтронограммах образцов Yb_2TiO_5 и $\text{Yb}_{1.4}\text{Sm}_{0.6}\text{TiO}_5$ авторы [24] объясняют упорядочением в ближнем порядке в нанодоменах размером 2–6 нм с пироклорной структурой (пироклорная фаза) и разупорядочением в дальнем порядке (флюоритная фаза). Присутствие на дифрактограммах Ho_2TiO_5 и Yb_2TiO_5 широких сверхструктурных пиков, а также нанодоменов на высокоразрешающих электронных изображениях авторы [25, 26] объясняют образованием в нанодоменах напряженной пироклорной структуры, возникающей в результате структурных искажений.

Изучение локальной структуры наноструктурированных и нанокристаллических металлоксидных материалов представляет большой научный интерес, так как они обладают высокой удельной поверхностью и повышенной электропроводностью по сравнению с материалами, имеющими микронные зерна, и могут быть привлекательными для использования в качестве катализаторов и их носителей, твердооксидных топливных элементов и других целей.

Цель настоящей работы – изучение структурных преобразований порядок–беспорядок в высокодефектных твердых растворах на основе Yb_2TiO_5 и Lu_2TiO_5 методами дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения и спектроскопии КР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы $x\text{Yb}(\text{Lu})_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ ($x = 0.5, 0.55, 0.6$) синтезировали, используя механическую активацию исходных оксидных смесей и обычную керамическую технологию. Механическую активацию смесей оксидов осуществляли в высокоэнергетической эксцентриковой вибрмельнице конструкции Аронова. Доза механической активации составляла 15 кДж/моль. Механически активированные и механические 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.

Идентификацию фаз проводили методом порошковой дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения (Si-мо-

нохроматор). Исследования выполнены на экспериментальной станции “Рентгеноструктурного анализа” Курчатовского источника синхротронного излучения с использованием монохроматического излучения (с длиной волны $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$), сфокусированного на образце до размера 400 мкм [27]. Измерения выполнены при 20°C в интегральном режиме в геометрии пропускания с вращением образца вокруг горизонтальной оси для усреднения рентгенограмм по ориентациям в нем кристаллитов. Время экспозиции составляло 5 мин. Регистрацию дифракционных картин осуществляли двумерным позиционно-чувствительным детектором Rayonix SX165, располагавшимся на расстоянии 150 мм от образца под углом $2\theta = 29.5^\circ$ к оси прямого пучка. Двумерные рентгенограммы интегрировали к одномерному виду $I = f(2\theta)$ с использованием программы Dionis [28]. Калибровка угловой шкалы детектора и определение аппаратного уширения дифракционных рефлексов осуществлялись за счет измерения поликристаллического стандарта LaB_6 (NIST SRM 660a).

Использование высокоинтенсивного монохроматического синхротронного излучения в сочетании с двухкоординатным детектором и Si-мохроматором значительно повышает интенсивность дифракционных пиков и улучшает разрешающую способность измерений по сравнению с обычной рентгеновской дифракцией.

Съемка Raman-спектров выполнена на спектрометре Dilor XY-500 на отражение при комнатной температуре. Источником возбуждения служили Ar-лазер с $\lambda_{1, \text{возб}} = 488 \text{ нм}$ и He-Ne-лазер с $\lambda_{2, \text{возб}} = 632.8 \text{ нм}$. Спектры получены в диапазоне частот 80–2500 см^{-1} при комнатной температуре. Точность определения частоты пика составляла $\sim 1 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные исследования. На синхротронных рентгенограммах изученных поликристаллических $\text{TP} x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.55$) присутствуют рефлексы основной разупорядоченной флюоритоподобной фазы (*F*) (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $Z = 1$) с параметром элементарной ячейки 5.083–5.106 Å и сопряженной с ней нано/микро размерной упорядоченной пироклороподобной фазы (*P*) (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227), $Z = 8$) с параметром 10.164 Å (5.082 Å во флюоритной установке) для состава Yb_2TiO_5 ($x = 0.5$), что хорошо видно на рентгенограмме с увеличенными интенсивностями (рис. 1б, рентгенограмма *I*). Параметр элементарной ячейки нанокристаллической *P*-фазы определен по наиболее интенсивным сверхструктурным рефлексам и практически не отличается от параметра *F*-фазы (рис. 1б, рентгенограмма *I*). Хорошо выраженная кристаллизация *P*-фазы происходит

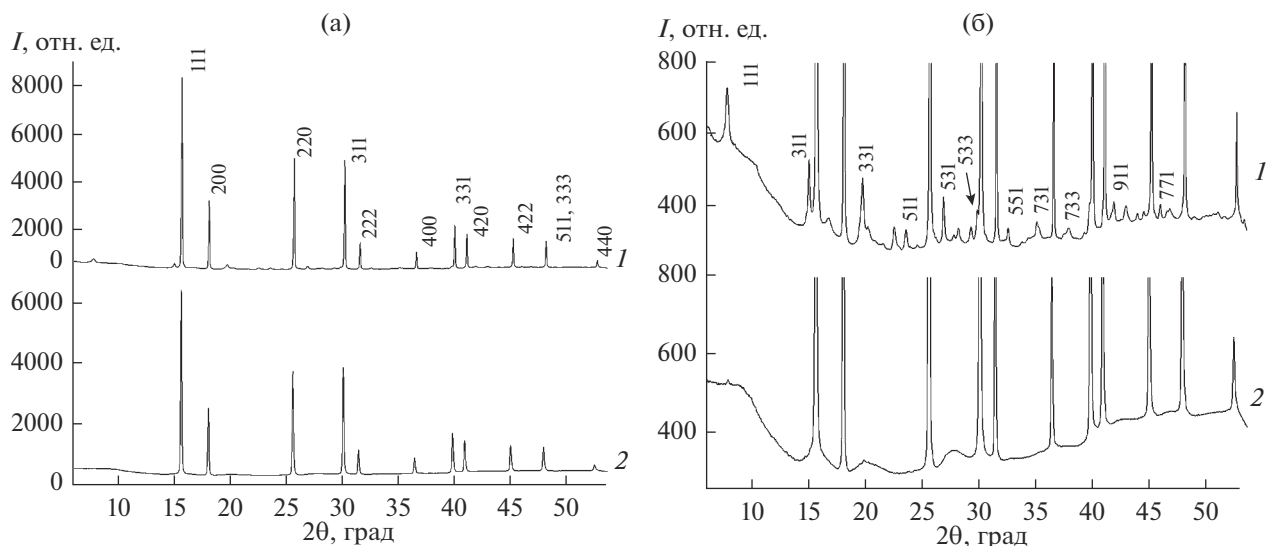


Рис. 1. Синхротронные рентгенограммы $\text{TR } x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$: а – общий вид, б – увеличенный по оси ординат вид; $x = 0.5$ (1) ($F + P$), 0.55 (2) ($F + P$); показаны hkl -индексы для флюоритоподобной (а) и сверхструктурных рефлексов пирохлороподобной (б) фаз ($\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$).

в образцах состава Yb_2TiO_5 , однако наблюдаемое повышение фона на дальних углах дифракции ($2\theta \approx 37^\circ\text{--}53^\circ$) указывает на присутствие в образце упорядоченной P -фазы как в кристаллическом, так и в наноразмерном (рентгеноаморфном) состоянии с размером частиц $< 10 \text{ нм}$ (рис. 1б, рентгенограмма 1). Параметры элементарных ячеек F - и P -фаз в Yb_2TiO_5 во флюоритной установке имеют близкие значения: 5.083 и 5.082 \AA соответственно, что указывает на идентичность их составов.

С увеличением содержания Yb_2O_3 до 55 мол. % ($\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.67}$) в изученных ТР параметр кристаллической решетки F -фазы увеличивается от 5.083 до 5.106 \AA , а сверхструктурные рефлексы P -фазы имеют вид сильно расширенных горбов, что соответствует уменьшению размеров ее частиц до наноразмерных величин ($< 10 \text{ нм}$) (рис. 1б, рентгенограмма 2). В образцах $\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.67}$ P -фаза образуется в рентгеноаморфном виде и не влияет на положение дифракционных отражений F -фазы. В Yb_2TiO_5 основные дифракционные отражения F - и P -фаз имеют близкие углы дифракции, поэтому не разрешаются в изученном диапазоне углов $2\theta = 6^\circ\text{--}53.2^\circ$ (рис. 2). Параметр кристаллической решетки F -фазы Yb_2TiO_5 , равный 5.083 \AA , определенный нами по дифракционным отражениям 422, 511, 440 в области углов $2\theta = 45^\circ\text{--}53^\circ$, немного отличается от параметра 5.0940 \AA , полученного на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в [29]. Параметр кристаллической решетки пирохлороподобной фазы $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ меньше, чем параметр P -фазы, образующейся в исследуемых ТР ($a_{\text{Yb}_2\text{TiO}_5(P)} = 10.164 \text{ \AA}$), и равен 10.030 \AA [29].

Полученные на монохроматическом синхротронном излучении рентгеновские дифракционные данные для флюоритоподобных фаз Yb_2TiO_5 и $\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.67}$ приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Картина структурных преобразований порядок–беспорядок в ТР $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.55$) показана на рис. 3. На синхротронных рентгенограммах Lu_2TiO_5 ($x = 0.5$) присутствует основная неупорядоченная флюоритоподобная фаза (F) (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $Z = 1$) с параметром элементарной ячейки 5.074 \AA (рис. 3а и 3б, рентгенограммы 1). Однако на синхротронной рентгенограмме с увеличенными интенсивностями в области расположения сверхструктурных рефлексов упорядоченной пирохлороподобной фазы наблюдаются широкие горбы, указывающие на присутствие в образце наноразмерной (рентгеноаморфной) P -фазы (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227), $Z = 8$) с размером частиц менее 10 нм (рис. 3б, рентгенограмма 1). Параметр кристаллической решетки F -фазы Lu_2TiO_5 определен с хорошей точностью, т. к. наноразмерная (рентгеноаморфная) P -фаза практически не влияет на положение дифракционных отражений F -фазы (рис. 4, дифракционные отражения 1). Полученный на синхротронном излучении параметр кристаллической решетки F -фазы ($a_{\text{Lu}_2\text{TiO}_5(F)} = 5.074 \text{ \AA}$) отличается от параметра 5.081 \AA , полученного на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в [30]. Рентгеновские дифракционные данные для флюоритоподобного Lu_2TiO_5 , полученные на синхротронном излучении, приведены в табл. 3.

На синхротронной рентгенограмме изученного ТР на основе Lu_2TiO_5 с $x = 0.55$ ($\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$)

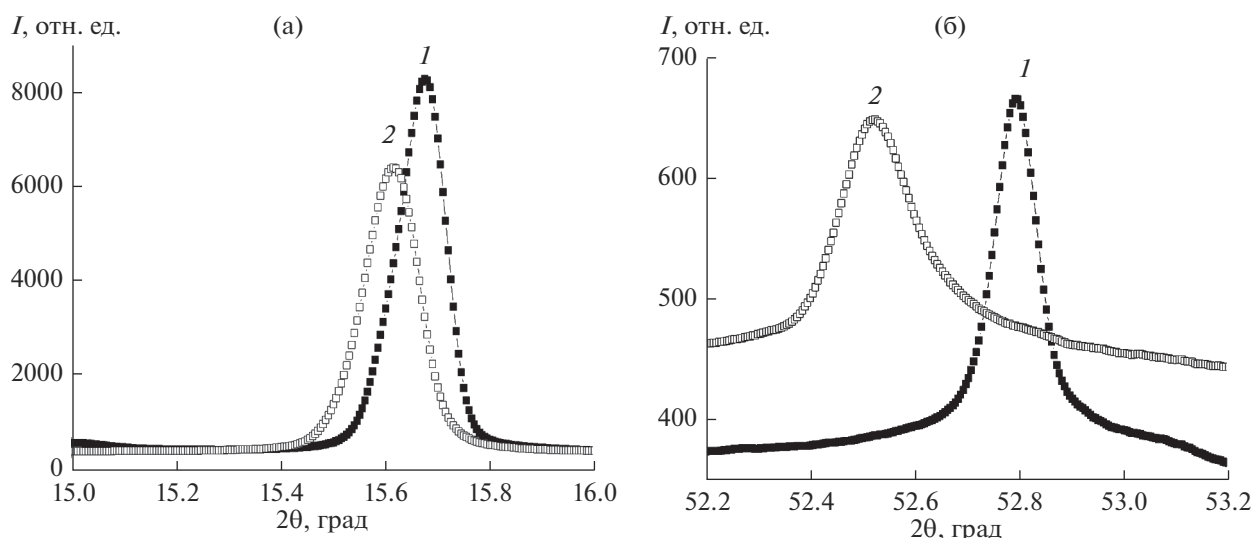


Рис. 2. Изменение формы и положения дифракционных отражений 111 (а) и 440 (б) на ближних и дальних углах дифракции ТР $x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ с $x = 0.5$ (1), 0.55 (2) (синхротронное излучение, $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$).

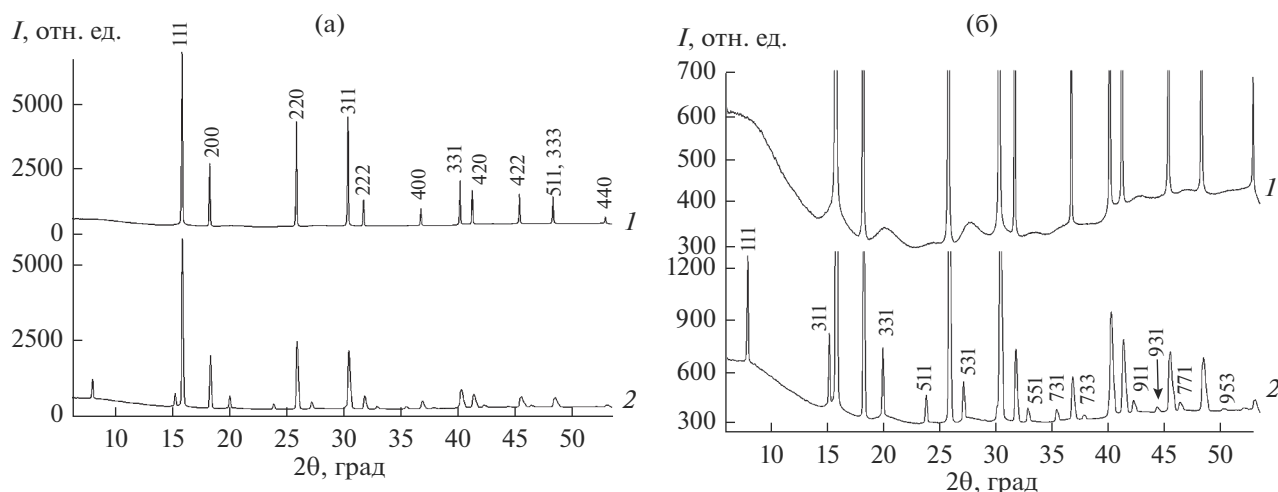


Рис. 3. Синхротронные рентгенограммы ТР $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$: а – общий вид, б – увеличенный по оси ординат вид; $x = 0.5$ (1) ($F+P$), 0.55 (2) ($F+P$); показаны hkl -индексы для флюоритоподобной (а) и сверхструктурных рефлексов пироклорподобной (б) фаз ($\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$).

присутствуют разупорядоченная F -фаза (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $Z = 1$) с параметром элементарной ячейки 5.054 \AA и в значительном количестве сопряженная с ней упорядоченная P -фаза (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227), $Z = 8$) с параметром 10.087 \AA (5.044 \AA во флюоритной установке), определенным по сверхструктурным рефлексам (рис. 3, рентгенограммы 2). Основные дифракционные отражения F -фазы в $\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$ в интервале ближних углов дифракции $2\theta \approx 19^\circ\text{--}37^\circ$ не разрешаются, а при $2\theta = 40^\circ\text{--}50^\circ$ происходит их расщепление (рис. 4, дифракционные отражения 2). Поэтому расчет параметров кристаллических решеток F - и P -фаз выполнен в области $2\theta \approx 19^\circ\text{--}37^\circ$. В лутециевой

системе, в отличие от иттербиевой, при увеличении в ТР содержания Lu_2O_3 наблюдается сжатие кристаллической решетки как F -, так и P -фаз: $a_{\text{Lu}_2\text{TiO}_5(F)} = 5.074 \text{ \AA}$, $a_{\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}(F)} = 5.054 \text{ \AA}$, $a_{\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}(P)} = 5.044 \text{ \AA}$. Наблюдаемое сжатие кристаллической решетки $\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$ обусловлено уменьшением ионного радиуса Lu^{3+} в соответствии с его координацией и усилением электростатических связей между Lu^{3+} и O^{2-} при увеличении их содержания в элементарной ячейке.

В изученных системах параметры элементарных ячеек F - и P -фаз во флюоритной установке имеют близкие значения, поэтому их кристалли-

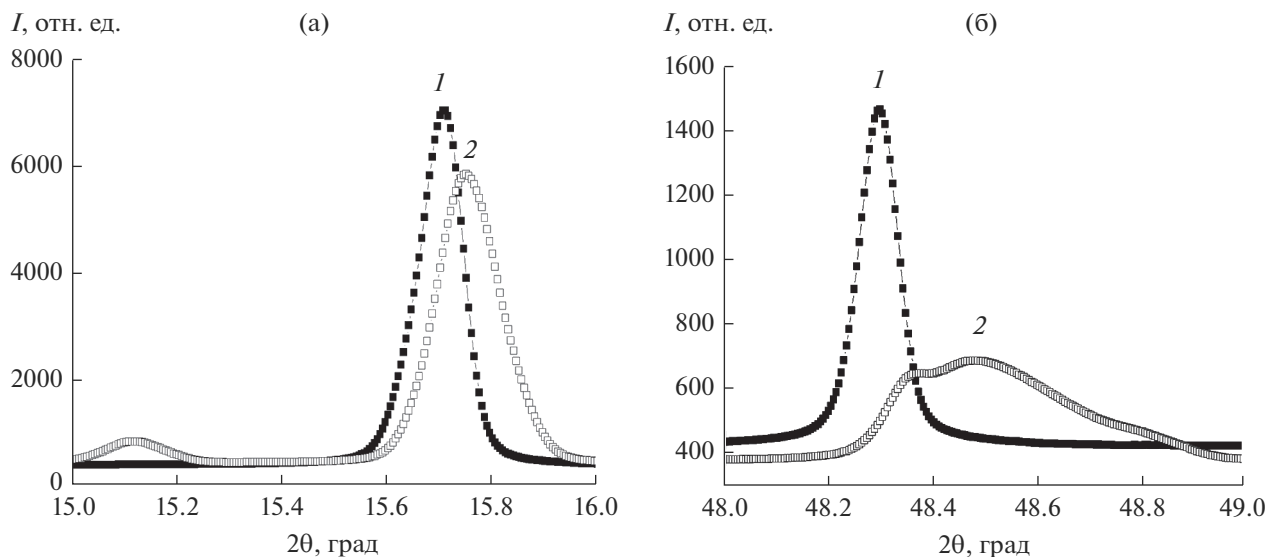


Рис. 4. Изменение формы и положения дифракционных отражений 111 (а) и 333, 511 (б) на ближних и дальних углах дифракции для TR $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ с $x = 0.5$ (1), 0.55 (2) (синхротронное излучение, $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$).

ческие решетки могут соединяться через слои сопряжения, создаваемые дислокациями, дефектами упаковки, микродвойниками и другими структурными дефектами.

На одну элементарную гранецентрированную кубическую ячейку флюорита (CaF_2) приходится четыре формульные единицы (общий вид M_4X_8). 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 Yb_2TiO_5 (Lu_2TiO_5) и $\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$ ($\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$) уменьшается от 1 катионной и 3 анионных до 0.66 катионных и 2.34 анионных вакансий. В соответствии с этим изменяются внутренние микронапряжения, энергия кристаллической решетки и морфология нанодоменов частично упорядоченной пироклороподобной фазы.

Пироклорная структура, наблюдаемая в локальных нанообластях изученных ТР, может быть описана как флюоритная сверхструктура, возникающая при частичном упорядочении под действием внутренних микронапряжений, возникающих в высокодефектных элементарных ячейках.

КР-спектроскопические исследования. КР-спектроскопия чувствительна к локальной структуре флюоритпроизводных фаз: структурным преобразованиям типа порядок–беспорядок [16, 22, 23, 31–37].

На рис. 5 показаны закономерности изменения КР-спектров образцов $x\text{Yb}_2\text{O}_3(\text{Lu}_2\text{O}_3) \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.6$) при изменении их состава.

В КР-спектрах ТР системы $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ при $x = 0.5$ наблюдаются две интенсивные широкие полосы при $\sim 70\text{--}200$ и $\sim 250\text{--}450 \text{ см}^{-1}$ с четкими максимумами при 101, 175 и 290, 346, 384 см^{-1} и одна наиболее интенсивная дублетная плохо разрешенная полоса при $\sim 727, 767 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5а, спектр 1). При увеличении в ТР содержания Yb_2O_3 до $x = 0.55$ количество структурных дефектов в элементарной ячейке $\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$ уменьша-

Таблица 1. Рентгеновские дифракционные данные для флюоритоподобного Yb_2TiO_5 ($Fm\bar{3}m$) (синхротронное излучение, $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$, Si-монохроматор, $a = 5.083 \text{ \AA}$)

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$\sin^2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$, \AA	$d_{\text{эксп}}$, \AA	I , отн. ед.	hkl
15.6796	0.018606	2.9346	2.9288	100	111
18.1194	0.024795	2.5415	2.5371	36	200
25.7192	0.049534	1.7971	1.7950	58	220
30.2437	0.068055	1.5325	1.5314	57	311
31.6197	0.074227	1.4673	1.4664	14	222
36.6640	0.098925	1.2707	1.2702	9	400
40.0840	0.117449	1.1661	1.1657	23	331
41.1690	0.123614	1.1365	1.1363	18	420
45.2990	0.148297	1.0375	1.0374	15	422
48.2100	0.166799	0.97822	0.97819	14	333, 511
52.7940	0.197659	0.89856	0.89859	4	440

Таблица 2. Рентгеновские дифракционные данные для флюоритоподобного $\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.67}$ ($Fm3m$) (синхротронное излучение, $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$, Si-монокроматор, $a = 5.106 \text{ \AA}$)

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$\sin^2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$, \AA	$d_{\text{эксп}}$, \AA	I , отн. ед.	hkl
15.6196	0.018465	2.9479	2.9400	100	111
18.0470	0.024599	2.5530	2.5472	36	200
25.6041	0.049099	1.8052	1.8030	57	220
30.1047	0.067445	1.5395	1.5383	58	311
31.4749	0.073566	1.4739	1.4729	13	222
36.4878	0.098008	1.2765	1.2761	9	400
39.8868	0.116344	1.1713	1.1713	22	331
40.9647	0.122443	1.1417	1.1417	17	420
45.0740	0.146904	1.0423	1.0423	14	422
47.9685	0.165231	0.98265	0.98282	13	333, 511
52.5242	0.195786	0.90262	0.90454	3	440

Таблица 3. Рентгеновские дифракционные данные для флюоритоподобного Lu_2TiO_5 ($Fm3m$) (синхротронное излучение, $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$, Si-монокроматор, $a = 5.074 \text{ \AA}$)

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$\sin^2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$, \AA	$d_{\text{эксп}}$, \AA	I , отн. ед.	hkl
15.7112	0.018681	2.9294	2.9230	100	111
18.1569	0.024897	2.5370	2.5319	36	200
25.7603	0.049713	1.7939	1.7922	61	220
30.2992	0.068299	1.5298	1.5287	63	311
31.6785	0.074496	1.4647	1.4637	15	222
36.7293	0.099265	1.2685	1.2680	10	400
40.1539	0.117842	1.1640	1.1638	26	331
41.2420	0.124034	1.1345	1.1344	20	420
45.3794	0.148796	1.0357	1.0357	17	422
48.2987	0.167376	0.97650	0.97650	16	333, 511
52.8899	0.198326	0.89697	0.89708	4	440

ется, при этом низкочастотные полосы приобретают вид двух размытых горбов с максимумами при ~ 100 и 344 см^{-1} , а высокочастотная линия имеет один максимум при 749 см^{-1} (рис. 5а, спектр 2).

Стандартный теоретико-групповой анализ симметрии колебаний, активных в КР-спектрах первого порядка, показывает, что для кубической структуры пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fd3m$ (O_h^7)) должно наблюдаться шесть активных мод, а структура флюорита ($Fm3m$ (O_h^5)) имеет только одну активную моду [33–37]:

$$\Gamma(Fd3m) = E_g + A_g + 4T_{2g},$$

$$\Gamma(Fm3m) = T_{2g}.$$

В КР-спектрах флюоритная фаза часто проявляется как один широкий пик в высокочастотной области при $\sim 600\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ из-за присутствия нанокристаллических доменов с различной ориентацией [16, 31–36].

Для пироклороподобных титанатов $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Y, Sm} - \text{Lu}$) интенсивные КР-пики расположены в областях частот $307.22\text{--}312.83 \text{ см}^{-1}$ (T_{2g}) и $521.65\text{--}526.76 \text{ см}^{-1}$ (A_{1g}) [37]. Поэтому не вызывает сомнения, что низкочастотные полосы при ~ 100 ,

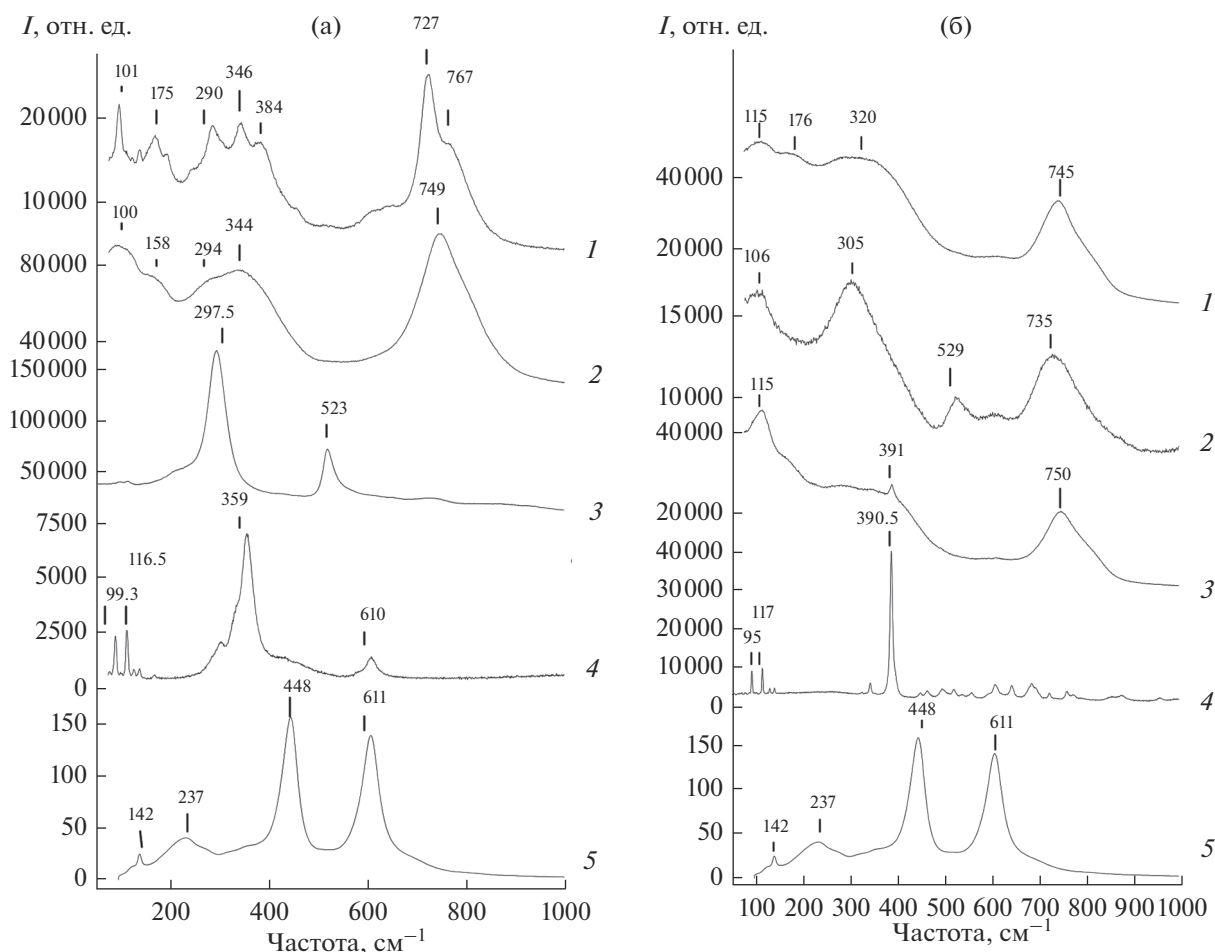


Рис. 5. КР-спектры ТР $x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ (а) и $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ (б) в диапазоне $70\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{1, \text{возб}} = 488\text{ нм}$): а – $x = 0.5$ (1), 0.55 (2), $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3), Yb_2O_3 (4), TiO_2 (5); б – $x = 0.5$ (1), 0.55 (2), 0.6 (3), Lu_2O_3 (4), TiO_2 (5) (для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и Lu_2O_3 $\lambda_{2, \text{возб}} = 632.8\text{ нм}$).

175 и $\sim 290, 346, 384\text{ см}^{-1}$ в спектрах ТР на основе Yb_2TiO_5 принадлежат колебаниям упорядоченной пирохлороподобной решетки ($Fd3m$).

Сравнение полученных КР-спектров ТР на основе Yb_2TiO_5 с литературными данными показывает, что высокочастотная полоса при 727 см^{-1} относится к колебанию T_{2g} флюоритоподобной кристаллической решетки ($Fm3m$) [16, 31–36]. Наличие расщепления флюоритной линии на две с максимумами при 727 и 767 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 ($<10\text{ нм}$) и нанокристаллических, с различной степенью упорядочения, пирохлороподобных ($\sim 100, 175$ и $\sim 290, 346, 384\text{ см}^{-1}$) и модулиро-

ванных флюоритоподобных ($727, 767\text{ см}^{-1}$) фаз. Модулированные структуры возникают в результате смещения ионов под действием внутренних напряжений. Переход дублетной линии F -фазы в моноклинию при $x = 0.55$ обусловлен уменьшением структурных дефектов и, соответственно, 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 $<10\text{ нм}$ (рис. 5а, спектр 1).

В КР-спектрах Yb_2O_3 (кубический, порошкообразный) и TiO_2 (рутил, тетрагональный, монокристаллический) наиболее интенсивные линии находятся при 359 и $448, 611\text{ см}^{-1}$ соответственно (рис. 5а, спектры 4, 5).

КР-спектры образцов $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.6$) приведены на рис. 5б. В КР-спектре

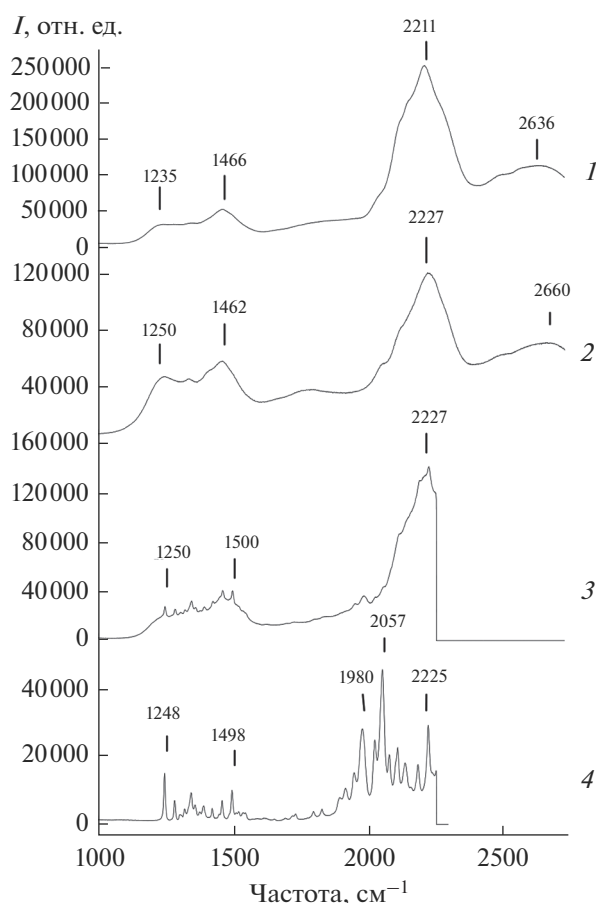


Рис. 6. Фрагменты КР-спектров твердых растворов $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ в диапазоне $1000\text{--}2530\text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{1, \text{возб}} = 488\text{ нм}$): $x = 0.5$ (1), 0.55 (2), 0.6 (3), Lu_2O_3 (4).

Lu_2TiO_5 присутствуют две широкие полосы при $\sim 70\text{--}200$ и $\sim 250\text{--}450\text{ см}^{-1}$ в форме горбов с вершинами при 115 , 176 и 320 см^{-1} , характеризующие P -фазу, и четкая полоса при 745 см^{-1} , принадлежащая F -фазе (рис. 5б, спектр 1).

При увеличении содержания Lu_2O_3 в ТР до $x = 0.55$ ($\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$) пироклорная фаза приобретает вид двух высоких горбов с вершинами при 106 и 305 см^{-1} , а линия F -фазы расположена при 735 см^{-1} (рис. 5б, спектр 2).

При $x = 0.6$ в КР-спектре на фоне сглаженного горба в области $250\text{--}450\text{ см}^{-1}$ появляется четкая линия при 391 см^{-1} , принадлежащая Lu_2O_3 , что соответствует образованию в составе образца двух фаз различного состава: флюоритпроизводного ТР на основе Lu_2TiO_5 и Lu_2O_3 (рис. 5б, спектр 3). В КР-спектре поликристалла Lu_2O_3 , спеченного при 1500°C в течение 7 ч, наиболее интенсивная линия расположена при 390.5 см^{-1} (рис. 5б, спектр 4).

Пироклороподобные фазы $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в изученных системах не образуются, так как они имеют по две интенсивные КР-линии при 297.4 , 522.67 см^{-1} и 312.83 , 526.76 см^{-1} соответственно [37].

Интересно отметить, что в ТР $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ наблюдается интенсивная люминесценция при 2211 ($x = 0.5$), 2227 ($x = 0.55$), 2227 ($x = 0.6$) см^{-1} ($\lambda_{1, \text{возб}} = 488\text{ нм}$) (рис. 6). В иттербиевой системе в области $1000\text{--}2250\text{ см}^{-1}$ люминесценция незначительна.

В отличие от рентгенофазового анализа, где интенсивные пики F - и P -фаз практически не разрешаются, в Раман-спектрах интенсивные полосы F - и P -фаз находятся в различных частотных областях, что позволило достоверно установить присутствие этих фаз в образцах иттербиевой и лютециевой систем в кристаллическом и наномасштабном ($< 10\text{ нм}$) состояниях.

Образование нанокристаллических доменов происходит в процессе синтеза образцов, т. к. рентгенограммы и КР-спектры плавленных и медленно охлажденных поликристаллических образцов практически идентичны [17–23].

Образование в процессе синтеза нанодоменов с различной степенью упорядочения пироклороподобных структур в матрице флюоритоподобных ТР на основе Yb_2TiO_5 и Lu_2TiO_5 объясняет наблюдавшуюся нами ранее высокую диффузионную проницаемость F -фазы в монокристаллической диффузионной паре $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ при 1300 и 1400°C в течение $110\text{--}708$ и $24\text{--}110$ ч соответственно [38, 39].

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения и КР-спектроскопии в ТР на основе R_2TiO_5 ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Lu}$) с высокодефектной производной от флюорита структурой установлено образование в процессе синтеза двух кубических фаз одинакового состава: неупорядоченной флюоритоподобной ($Fm\bar{3}m$) и как кристаллической, так и наномасштабной, с различной степенью упорядочения, пироклороподобной ($Fd\bar{3}m$).

В КР-спектрах ТР на основе Yb_2TiO_5 (Lu_2TiO_5) присутствуют широкие интенсивные пики в низко- и высокочастотных областях с максимумами при 101 , 175 , 290 , 346 , 384 и 727 (115 , 176 , 320 и 745) см^{-1} , характеризующие пироклороподобную

с различной степенью упорядочения и неупорядоченную флюоритоподобную фазы соответственно.

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

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

Образование нанодоменов во флюоритоподобных фазах вида R_2TiO_5 ($R = PЗМ, Y$ и Sc) носит общий характер и обусловлено существованием внутренних напряжений в соединениях с высокой плотностью структурных дефектов.

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., Stoeber 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-гидроксиаминоантрахинонов: 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. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Ionescu M., de los Rayes M., Gault B., Whittle K.R., Smith K.L., Cairney J.M.* Ion Irradiation Resistance of Orthorhombic Ln_2TiO_5 ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ and Dy) Series // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 467. P. 683–691.
14. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Rayes M., Gault B., Baldo P., Ryan E., Whittle K.R., Smith K.L., Cairney J.M.* The Influence of Crystal Structure on Ion-Irradiation Tolerance in the $Sm_{(x)}Yb_{(2-x)}TiO_5$ Series // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 471. P. 17–24.
15. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Smith K.L., Zhang Z., Sharma N., Cairney J.M.* The Crystal Structure and Corresponding Ion-Irradiation Response for the $Tb_{(x)}Yb_{(2-x)}TiO_5$ Series // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 511–519.
16. *Качапина Л.М., Ляшенко Л.П., Кичигина Г.А., Щербакова Л.Г., Бородько Ю.Г.* Исследование структурных переходов в системе $TiO_2-Sc_2O_3$ методом комбинационного рассеяния света // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 6. С. 1402–1406.
17. *Ляшенко Л.П., Никонов Ю.П., Раевский А.В., Щербакова Л.Г.* Механизм образования флюоритоподобных фаз в системах $TiO_2-Y_2O_3(Er_2O_3, Sc_2O_3)$ // *Материаловедение.* 1999. № 1. С. 29–33.
18. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Белов Д.А., Кнотко А.В.* Электропроводность наноструктурированного флюоритоподобного $Sc_4Ti_3O_{12}$ // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 5. С. 599–605.
19. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Кулик Э.С., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В.* Изучение наноструктурированных твердых растворов в системе $Er_2O_3-TiO_2$ (50–60 мол. % Er_2O_3) методом рентгеновской дифракции на синхротронном излучении // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 12. С. 1316–1323. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13120105>
20. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Кулик Э.С., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В.* Особенности структурообразования твердых растворов $xY_2O_3 \cdot (1-x)TiO_2$ ($x = 0.5-0.58$) // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 12. С. 1328–1332. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1412015X>
21. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Кулик Э.С., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В.* Особенности структурообразования твердых растворов $xSc_2O_3 \cdot (1-x)TiO_2$ ($x = 0.4-0.5$) // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 2. С. 199–203. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15020128>
22. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Карелин А.И., Смирнов В.А., Кулик Э.С., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В.* Синтез и исследование методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света твердых растворов R_2TiO_5 ($R = Sc, Y$) // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 5.

- C. 530–536.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16050092>
23. Ляшенко Л.П., Шербакова Л.Г., Тартаковский И.И., Максимов А.А., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В., Колбанев И.В. Структурные преобразования порядок–беспорядок–беспорядок в высокодефектных флюорит-производных твердых растворах на основе R_2TiO_5 ($R = Tm, Er$) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 200–207.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20020116>
 24. Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Reyes M., Sharma N., Ling C.D., Gault B., Smith K.L., Avdeev M., Cairney J.M. Crystal 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.
 25. 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.
 26. Lau G.C., Ueland B.G., Dahlberg M.L., Freitas R.S., Huang Q., Zandbergen H.W., Schiffer P., Cava R.J. Structural Disorder and Properties of Stuffed Pyrochlore Ho_2TiO_5 // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054430.
 27. Svetogorov R. D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Be-lok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55 № 5. P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
 28. Светогоров Р.Д. Dionis – Diffraction Open Integration Software. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965.
 29. Powder Diffraction File, Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, card nos 33-1457, 17-0454.
 30. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник / Под ред. Галахова Ф.Я. Л.: Наука, 1985. Вып. 5. Ч. 1. 384 с.
 31. 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.
 32. Ляшенко Л.П., Шербакова Л.Г., Тартаковский И.И., Максимов А.А., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В. Структурные преобразования порядок–беспорядок в нанокристаллических высокодефектных флюорит-производных Gd_2MO_5 ($M = Zr, Hf$) // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 3. С. 257–264.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18030065>
 33. Michel D., Perez 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.
 34. Александров В.И., Воронько Ю.К., Игнатьев Б.В., Ломонова Е.Е., Осико В.В., Соболев 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.
 35. 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.
 36. 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 , Studied by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling // J. Solid State Chem. 2001. V. 160. № 1. P. 25–32.
 37. 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 Compd. 2014. V. 605. P. 63–70.
 38. Ляшенко Л.П., Шербакова Л.Г., Глушкова В.Б. Взаимная диффузия в системе $TiO_2-Sc_2O_3$ // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 623–226.
 39. Ляшенко Л.П. Физические и химические явления при диффузионных процессах в системах $TiO_2-M_2O_3$ ($M = Al, Sc, Y, Er$): Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка. 1980. 16 с.