

УДК 546.650 + 546.831 + 546.832

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В СИСТЕМАХ «Ln₂O₃ - MeO₂» (Ln = Gd, Dy; Me = Zr, Hf)

В.В. Попов, В.Ф. Петрунин, С.А. Коровин, А.П. Менушенков, О.В. Кашурникова, Р.В. Черников, А.А. Ярославцев, Я.В. Зубавичус*

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31*

**РНЦ "Курчатовский институт", 123182, г. Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1*

Поступила в редакцию « 20 » мая 2010 г.

Методами синхронного термического анализа, рентгенографии (обычная и аномальная дифракция на синхротронном излучении), рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS - спектроскопия) исследован процесс образования нанокристаллитов (Ln³⁺)₂(Me⁴⁺)₂O₇ (Ln = Gd, Dy; Me = Zr, Hf), получаемых в результате прокаливании смешанных гидроксидов LnMe(OH)₇·nH₂O (прекурсоров), синтезированных методом соосаждения. Показано, что в изученных системах термообработка рентгеноаморфных прекурсоров приводит к их дегидратации и при достижении 600 ÷ 700 °С к началу формирования нанокристаллитов с ГЦК структурой разупорядоченного флюорита. Последующее увеличение температуры вызывает рост размера кристаллитов (ОКР) и сопровождается существенным изменением локальной структуры термообрабатываемых веществ. Определены величины энтальпий и энергий активации процессов кристаллизации.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения, получаемые в системах «Ln₂O₃ – MeO₂», являются перспективными теплоизоляционными [1] и диэлектрическими [2] материалами, ионными проводниками [3 - 6]. Ряд веществ данного класса, содержащих Gd и Dy, могут быть использованы как соединения,

эффективно поглощающие нейтроны [7, 8] и γ -излучение [9]. Кроме того пироклары являются перспективными материалами для утилизации высокорadioактивных отходов [10, 11].

Бинарные соединения, образующиеся в двухкомпонентных системах «Ln₂O₃ - MeO₂» (где Ln - катионы редкоземельных элементов (РЗЭ); Me - катионы подгруппы IVB: Ti, Zr, Hf) в зависимости от условий синтеза (соотношения компонентов, температуры) могут иметь различный состав и кристаллическую структуру [12]. Фазовые диаграммы систем «Ln₂O₃ - MeO₂» весьма сложны, но общим для всех является то, что в случае соотношения радиуса ионов металлов $1,45 < (R_{Ln}^{3+} / R_{Me}^{4+}) < 1,80$ для них характерно наличие области гомогенности соединений с общей формулой (Ln³⁺)_{2+x}(Me⁴⁺)_{2-x}O_{7-x/2} и структурой пироклора [10, 13, 14]. В случае цирконатов и гафнатов РЗЭ при температурах 1500 °С и выше наблюдается высокотемпературный фазовый переход типа пироклор (*Fd* $\bar{3}m$) (порядок) → флюорит (*Fm* $\bar{3}m$) (беспорядок). При этом гафнаты имеют более высокие значения температуры фазового перехода по сравнению с цирконатами, а уменьшение радиуса иона Ln³⁺ приводит к снижению температуры и энергии разупорядочения [15]. Следует отметить, что наиболее интересными являются вещества Ln₂Me₂O₇ с $R_{Ln}^{3+} / R_{Me}^{4+} \sim 1,45$, которые при комнатной температуре могут иметь как кристаллическую структуру пироклора, так и флюорита [14].

Уменьшение размера структурных элементов до нанометрового уровня приводит к существенному изменению физико-химических свойств [16]. Однако несмотря на большое количество работ, посвященных синтезу и исследованию свойств соединений, образующихся в двухкомпонентных системах «Ln₂O₃ - MeO₂» [1 - 15], в них практически отсутствуют данные о размерах кристаллитов образующихся веществ. В связи с вышеизложенным целью данной работы было исследование методами

синхронного термического анализа, рентгенографии, рентгеновской спектроскопии поглощения и сканирующей электронной микроскопии закономерностей формирования нанокристаллитов $\text{Ln}_2\text{Me}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}$) с $R_{\text{Ln}^{3+}} / R_{\text{Me}^{4+}} \sim 1,45$ в результате упорядочения структуры соответствующих аморфных прекурсоров путем их термической обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллические порошки $\text{Ln}_2\text{Me}_2\text{O}_7$ получали двухстадийным химическим методом, заключающимся в осаждении соответствующих смешанных гидроксидов с последующим их прокаливанием на воздухе [17]. В качестве исходных реагентов использовали: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), 25,5 % водный раствор NH_4OH (ос.ч.) и дистиллированную воду. Смешанные гидроксиды (прекурсоры) получали методом обратного соосаждения путем дозирования смеси солей металлов (атомное отношение $\text{Ln} : \text{Me} = 1 : 1$) в водный раствор NH_4OH до pH 9,5 – 10,0. Образующиеся творожистые осадки белого цвета промывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах анионов) и далее сушили до постоянного веса при комнатной температуре. Высушенные порошки (ксерогели) растирали в ступке и прокаливали на воздухе в муфельной печи в интервале температур 600 – 1200 °С в течение 3 – 6 час [18].

Контроль синтеза прекурсоров осуществляли методами pH-метрии (с использованием иономера И-160) и фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС) на спектрометре «ФотоКор Комплекс 1». Синхронный термический анализ (СТА), включающий одновременно термогравиметрию (ТГ) и дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК), гидроксидов проводили на термоанализаторе «Netzsch STA-409 PC Luxx» в диапазоне температур 30 – 1400 °С при скорости нагрева образцов 10 °С/мин в токе аргона. Рентгенографический анализ образцов

осуществляли на дифрактометре «ДРОН – УМ1» (монохроматизированное CuK_α – излучение, монохроматор – кварц, съёмка по точкам с интервалом 0.02° , экспозиция 2 с на точке) с компьютерной регистрацией спектра. Фазовый состав определяли с помощью компьютерной базы данных «JCPDS – ICDD 1997». Размер кристаллитов оценивали по величине области когерентного рассеяния (ОКР), которую рассчитывали исходя из уширения дифракционного максимума на половине высоты пика с использованием уравнения Шеррера [19].

Для уточнения характера упорядочения катионов в нанокристаллических порошках гафната гадолия были проведены измерения методом аномальной дифракции синхротронного излучения, позволяющим существенно повысить контраст между близкими по Z элементами в дифрактограмме. Измерения были выполнены на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий в геометрии пропускания с использованием двухкоординатного детектора FujiFilm ImagingPlate. Для измерений были выбраны две длины волны: $\lambda_1=0,69072 \text{ \AA}$ вдали от краев поглощения гадолия и гафния и $\lambda_2=1,29609 \text{ \AA}$ в непосредственной близости от L_3 -края поглощения Hf [20]. Локальную структуру образцов исследовали методом рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS - спектроскопии). Измерения EXAFS - спектров были проведены выше L_3 -краев поглощения Dy, Gd, Hf и K -края поглощения Zr на линиях E4 и A1 синхротронного центра HASYLAB, DESY и линии i811 синхротронного центра MAX-lab университета г. Лунд (Швеция) при температурах 10 К (77 К для системы $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$) и 300 К по методике «на пропускание». Обработка и моделирование EXAFS - спектров проводились по программам VIPER [21] и IFEFFIT [22]. Амплитуды и фазы обратного рассеяния рассчитывались по программе FEFF- 8.20 [23] с использованием известных параметров кристаллических структур пирохлора и флюорита и данных дифракции.

Размер и форму образующихся частиц контролировали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «LEO 1455VP».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что уже на начальных стадиях процесса нейтрализации солей происходит образование частиц (рассеивающих центров, наблюдаемых с помощью ФКС), имеющих средний гидродинамический радиус 300 - 500 нм. По мере дальнейшей нейтрализации суспензий и приближения рН к значениям, соответствующим точке нулевого заряда для данных систем, в них происходит резкий рост как размера, так и количества рассеивающих центров, сопровождаемый увеличением вязкости и образованием гелеобразных осадков белого цвета. Свежепромытые осадки гидроксидов были сильно гидратированы и имели состав, отвечающий эмпирической формуле $\text{Ln}_2\text{O}_3 \times 2\text{MeO}_2 \times (200-250)\text{H}_2\text{O}$. Рентгенофазовый анализ высушенных порошков показал, что во всех случаях, независимо от вида катионов, получаемые частицы смешанных гидроксидов металлов являются рентгеноаморфными. При этом следует отметить, что атомно-кристаллическое строение частиц прекурсоров нельзя считать полностью разупорядоченным, поскольку на рентгенограммах наблюдалось два широких максимума в области двойных брэгговских углов $\sim 30 - 31^\circ$ (межплоскостное расстояние 0,288 - 0,296 нм) и $\sim 50 - 52^\circ$ (межплоскостное расстояние 0,176 - 0,182 нм). Точное определение размера кристаллитов затруднено из-за большой ширины пиков (значение полуширины первого максимума $\sim 7,6 - 8,0^\circ$), оценочное значение составляло порядка 1 нм. Исследование локальной структуры методом EXAFS-спектроскопии показало, что на всех EXAFS-спектрах образцов прекурсоров независимо от их химического состава фиксируется также наличие двух пиков: первого, соответствующего кислородному

окружению катионов (металл – кислород), и второго – катионному (металл – металл).

В связи с вышеизложенным для кристаллизации образцов с получением соответствующих соединений $\text{Ln}_2\text{Me}_2\text{O}_7$ ксерогели прекурсоров прокаливали в муфельной печи. Проведение СТА позволило выделить несколько характерных температурных областей для всех синтезированных гидроксидов. Было установлено, что независимо от вида катионов металла в области температур от 40 - 50 °С до 300 – 330 °С во всех образцах протекает эндотермический процесс с минимумом в области 140 - 160 °С (на кривых ДСК). Одновременно на кривых ТГ отмечается значительное изменение массы образцов (55 - 73 % от общего изменения) за счет дегидратации, соответствующей удалению неструктурной воды (до 150 – 200 °С) и далее структурной составляющей в форме ОН-групп (выше 150 - 200 °С). Повышение температуры до 700 – 800 °С приводит к появлению отчетливого максимума на кривой ДСК при постоянно уменьшающейся массе образцов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к появлению размытых экстремумов на кривых ДСК в области ~ 1100 °С. При этом уменьшение массы образцов (до 7 - 10 % от общего изменения) наблюдалось выше температур 900 - 1000 °С вплоть до предельного значения температуры 1400 °С (табл. 1, рис. 1). Обращает на себя внимание высокая степень гидратации синтезируемых образцов и прочное удерживание кристаллизационной влаги в образующейся кристаллической решетке. Так проведение ТГ анализа образца $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного прокаливанием при 800 °С в течение 3 ч, показало уменьшение массы на 2,73 % (от общего изменения) при нагреве до 1400°С. Обработка данных СТА позволила определить эмпирический состав исходных смешанных гидроксидов (прекурсоров), энтальпии их дегидратации и кристаллизации с образованием бинарных соединений

$\text{Ln}_2\text{Me}_2\text{O}_7$, а также изменения массы порошков на всех этапах процесса термообработки (табл. 1).

Рентгенографически было установлено, что во всех случаях при прокаливании смешанных гидроксидов до $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч синтезированные образцы сохраняют аморфную структуру. При $600\text{ }^\circ\text{C}$ начинается процесс упорядочения в системах, содержащих диспрозий: « $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ » (с образованием кристаллитов $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ размером 4 нм) и « $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ » ($\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ с ОКР 3 нм). Рост температуры до $700\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к появлению нанокристаллитов в « $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ » и « $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ », причем их размер для всех изученных систем увеличивается по мере дальнейшего роста температуры. Следует отметить, что наиболее значительный рост ОКР наблюдается в интервале $1000 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$, при этом размер кристаллитов увеличивается в ряду $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > \text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7 > \text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 > \text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. По температурным зависимостям величины ОКР в Аррениусовых координатах (рис. 2) были рассчитаны значения энергии активации процессов роста нанокристаллитов, которые составили: $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 23,7 кДж/моль (в интервале $600 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$); $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 29,3 кДж/моль ($600 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$) и 62,4 кДж/моль ($1000 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$); $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 44,5 кДж/моль ($800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$) и 80,9 кДж/моль ($1000 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$); $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 13,1 кДж/моль ($700 - 900\text{ }^\circ\text{C}$) и 67,3 кДж/моль ($900 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$). Относительно невысокие значения полученных величин энергий активации указывают на то, что лимитирующей стадией роста нанокристаллитов является диффузионный процесс, а не химическая реакция.

РФА показал, что для всех изученных систем прокалывание смешанных гидроксидов в интервале температур $600 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч приводит к образованию $\text{Ln}_2\text{Me}_2\text{O}_7$ в виде нанокристаллических порошков, имеющих флюоритоподобную структуру. Увеличение продолжительности обработки до 6 ч при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к появлению дифракционных рефлексов на рентгенограмме $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, соответствующих

структуре пирохлора. В случае $Gd_2Hf_2O_7$ точная идентификация формирующейся структуры осложнена тем фактом, что атомы гадолиния и гафния имеют относительно близкие атомные номера (64 и 72) и, соответственно, характеризуются слабо различающимися атомными факторами рассеяния. Это приводит к тому, что на рентгеновских дифрактограммах доминируют рефлексы усредненной флюоритной структуры, а сверхструктурные рефлексы, связанные с упорядочением катионов, не превышают по интенсивности 1% от флюоритных пиков для крупнокристаллических образцов [6, 14]. Для повышения контраста между атомами гадолиния и гафния в дифракции был использован метод аномального рассеяния синхротронного излучения, основанный на том, что атомный фактор рассеяния элемента скачкообразно изменяется вблизи краев его рентгеновского поглощения из-за аномально-дисперсионных поправок, и это изменение может достигать 10-15% [24].

На рис. 3 приведены дифрактограммы образца $Gd_2Hf_2O_7$, прокаленного при 1200 °С, в условиях нерезонансной и резонансной (аномальной) дифракции. Использование высокоинтенсивного синхротронного излучения в сочетании с двухкоординатным детектором позволило добиться существенного улучшения статистического соотношения сигнал/шум по сравнению с традиционным дифрактометром. В нерезонансной дифрактограмме достаточно четко проявляются сверхструктурные рефлексы пирохлорной структуры с удвоенным по отношению к базовой флюоритной структуре параметром элементарной ячейки. Наиболее сильные рефлексы пирохлорной структуры (111) и (511) имеют интенсивность около 0,3% от интенсивности основного рефлекса (222). В условиях аномальной дифракции интенсивность пирохлорных рефлексов возрастает в несколько раз (а самым интенсивным сверхструктурным рефлексом становится (331), высота которого приближается к 2%), что существенно больше экспериментальной ошибки

и не оставляет сомнений в формировании пироклорной структуры в ходе отжига при 1200 °С в образце нанокристаллического $Gd_2Hf_2O_7$. Наблюдаемое упорядочение подрешетки Gd появляется, по-видимому, за счет дефектов обмена катионами в катионной ГЦК-подрешетке, что обычно рассматривается как возможный механизм фазового перехода из структуры флюорита в структуру пироклора [25]. Измерение аномальной дифракции на образце гафната гадолия, прокаленного при 1000 °С (с меньшим размером ОКР), не выявило пироклорных рефлексов.

На рис. 4а и 4б приведены модули фурье-преобразования (FT) EXAFS-функций $\chi(k)k^2$, измеренных выше краев поглощения катионов, для образцов гафната гадолия, полученных прокаливанием прекурсора при различных температурах.

Анализ EXAFS-спектров для прекурсоров (кривые 1 на рис. 4а и 4б) показывает наличие широкого распределения расстояний Gd - O с центром при $2,40 \pm 0,02$ Å и Hf - O с центром при $2,14 \pm 0,02$ Å с координационными числами $9,5 \pm 1,5$ и $8,5 \pm 1,5$ атомов, соответственно. Это соответствует особенностям локальной структуры аморфных материалов, характеризующейся увеличенными по сравнению с кристаллической фазой расстояниями и координационными числами [26]. Прокаливание прекурсора приводит к качественному изменению спектров, начиная с кривых 2 на рис. 4а и 4б. Амплитуда пика Gd - O для нанокристаллического порошка уменьшается по сравнению с аналогичной величиной для рентгеноаморфного прекурсора, что соответствует уменьшению координационного числа. В тоже время для Hf - O амплитуды пиков аморфного прекурсора и нанопорошка практически совпадают, что говорит о разупорядочении положений Hf в нанокристаллическом состоянии. Образование нанокристаллической структуры приводит к изменению средних расстояний Gd - O до $2,33 \pm 0,03$ Å с координационным числом $6,7 \pm 1,5$ атомов и Hf - O до $2,12 \pm 0,02$ Å с

координационным числом $7,1 \pm 1,5$ атомов. При увеличении температуры отжига в диапазоне $700 - 1200$ °С величины средних расстояний и координационные числа Gd – O и Hf – O проявляют тенденцию к увеличению, хотя регистрируемые изменения лежат в пределах точности определения соответствующих параметров.

Катионное окружение гадолиния (Gd - металл) при повышении температуры претерпевает постепенное упорядочение, характеризующееся изменением высоты пика (рис. 4а). С катионным же окружением Hf (Hf - металл) происходят более существенные изменения, которые иллюстрируют отличие трех вариантов локальных структур (коррелирующих с рентгенографическими данными): аморфной (кривые 1, 2 на рис. 4б), флюоритоподобной (кривые 3 - 6 на рис. 4б) и пироклороподобной (кривая 7 на рис. 4б). При этом средние расстояния катион – катион составляют: $r_{\text{Gd-Gd}} = 3,72 \pm 0,03$ Å, $r_{\text{Gd-Hf}} = 3,60 \pm 0,03$ Å, $r_{\text{Hf-Hf}} = 3,50 \pm 0,03$ Å для образца с максимальной температурой отжига, соответствующего пироклору (кривые 7 на рис. 4а и 4б). Отсюда следует, что катионная подрешетка испытывает некоторую релаксацию положений атомов.

Характер изменения локального окружения при отжиге в системах «Gd₂O₃ – ZrO₂» (рис. 4в и 4г) и «Dy₂O₃ – HfO₂» (рис. 4д и 4е) весьма сходен с кривыми, полученными для «Gd₂O₃ – HfO₂» (рис. 4а и 4б). Однако в случае гафната диспрозия отсутствует формирование пироклорной структуры в исследованном диапазоне температур, тогда как для цирконата гадолиния, напротив, формирование этой структуры при температуре 1200 °С выражено более резко.

Таким образом, можно сделать вывод, что структура нанокристаллических гафнатов и цирконатов гадолиния и диспрозия, образуемая при температурах $600 - 700$ °С, отличается от идеального флюорита (вследствие различия расстояний $\text{Ln}^{3+}\text{-O}^{2-}$ и $\text{Me}^{4+}\text{-O}^{2-}$,

несовместимого с катионо-разупорядоченной флюоритной структурой) и при повышении температуры наблюдается качественная перестройка катионного окружения. Упорядоченная сверхструктура пирохлора, очевидно, образуется постепенно (по мере увеличения величины области с совершенной кристаллической решеткой - ОКР), когда локальный порядок начинает распространяться на всё большую область, что в конечном итоге формирует характер дальнего порядка из особенностей ближнего порядка, по мере упорядочения.

Сравнение размеров частиц, полученных методом рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии, позволило сделать вывод, что синтезируемые частицы являются поликристаллическими и представляют собой агрегаты микронного размера, состоящие из нанокристаллитов $\text{Ln}_2\text{Me}_2\text{O}_7$ (рис. 5).

Таким образом, проведенное исследование показало, что процесс образования нанокристаллитов $(\text{Ln}^{3+})_2(\text{Me}^{4+})_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}$), получаемых в результате прокаливании рентгеноаморфных смешанных гидроксидов $\text{LnMe}(\text{OH})_{7 \times n}\text{H}_2\text{O}$ (синтезируемых методом соосаждения солей металлов) протекает в несколько стадий. Первоначально в ходе дегидратации прекурсоров сохраняется рентгеноаморфная структура, дальнейшее упорядочение которой при $600 \div 700$ °С приводит к началу формирования нанокристаллитов $(\text{Ln}^{3+})_2(\text{Me}^{4+})_2\text{O}_7$ со структурой разупорядоченного флюорита. Увеличение температуры > 700 °С вызывает рост размера кристаллитов (ОКР) и сопровождается существенным изменением локальной структуры термообрабатываемых веществ. В нанокристаллических порошках $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, синтезированных при 1200 °С в течение 3 ч, обнаружено наличие сверхструктуры пирохлорного типа с удвоенным периодом решетки относительно флюорита. Небольшие величины энтальпий и энергий активации

кристаллизации позволили сделать вывод о диффузионно-лимитируемом характере процесса.

Данная работа была частично профинансирована в рамках государственного контракта № Н.4в.44.90.10.1104 и гранта РФФИ № 09-02-12257-офи_м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xu Q., Pan W., Wang J., et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 1. P. 340.
2. *Cann D.P., Randall C.A., ShROUT T.R.* // Solid State Comm. 1996. V. 100. № 7. P. 529.
3. *Lian J., Wang L.M., Wang S.X., et al.* // Phys. Rev. Letters. 2001. V. 87. № 14. P. 14509-1.
4. *Шляхтина А.В., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю., и др.* // Неорган. матер. 2004. Т. 40. № 12. С. 1501.
5. *Шляхтина А.В., Колбанев И.В., Кнотько А.В., и др.* // Неорган. матер. 2005. Т. 41. № 8. С. 975.
6. *Шляхтина А.В., Богуславский М.В., Стефанович С.Ю., и др.* // Неорган. матер. 2006. Т. 42. № 5. С. 579.
7. *Risovany V.D., Varlashova E.E., Suslov D.N.* // J. Nucl. Mater. 2000. V. 281. № 1. P. 84.
8. *Risovany V.D., Zakharov A.V., Muraleva E.M., et al.* // J. Nucl. Mater. 2006. V. 355. № 1. P. 163.
9. *Ji Y., Jiang D., Shia J.* // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 3. P. 567.
10. *Yudintsev S.V.* // In: An international spent nuclear fuel storage facility. Ed.: G.E. Schweitzer, A.C. Sharber. Washington: National Academic Press. USA. 2005. P. 208.
11. *Sickafus K.E., Minervini L., Grimes R.W., et al.* // Science. 2000. V. 289. № 5480. P. 748.

12. *Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V.* // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. № 3. P. 55.
13. *Stanek C.R.* Atomic scale disorder in fluorite and fluorite related oxides // Ph. D. dissertation. London: Imperial college of London. UK. 2003. 195 P.
14. *Ushakov S.V., Navrotsky A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 4. P. 1171.
15. *Rushton M.J.D., Grimes R.W., Stanek C.R., et al.* // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 6. P. 1603.
16. *Petrudin V.F.* // NanoStruct. Mater. 1999. V. 12. № 8. P. 1153.
17. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига». 2006. 309 С.
18. *Петрунин В.Ф., Попов В.В., Федотов А.В., и др.* // Сбор. науч. тр. Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». М.: МИФИ. 2006. С. 98.
19. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС. 2002. 360 С.
20. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. V.603. P.95.
21. *Klementiev K.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V.34. № 2. P. 209.
22. *Newville M.* // J. Synchrotron Rad. 2001. V.8. № 2. P. 322.
23. *Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V.58. P. 7565.
24. *Waseda Y.* Anomalous X-ray scattering for materials characterization. Atomic-scale structure determination. Berlin: Springer. Germany. 2002.
25. *Minervini L., Grimes R.W., Sickafus K.E.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V.83. № 8. P. 1873.
26. *Frenkel A.I., Kolobov A.V., Robinson I.K., et al.* // Phys.Rev.Letters. 2002. V.89. № 28. P. 285503.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Кривые синхронного термоанализа порошка прекурсора в системе « $Gd_2O_3 - ZrO_2$ »: 1 –TG; 2 – DSC; 3 – DTG.

Рис. 2. Температурная зависимость размера кристаллитов (ОКР) в Аррениусовых координатах для различных соединений $Ln_2Me_2O_7$: 1 – $Gd_2Hf_2O_7$; 2 – $Gd_2Zr_2O_7$; 3 – $Dy_2Hf_2O_7$; 4 – $Dy_2Zr_2O_7$.

Рис. 3. Синхротронные дифрактограммы образца $Gd_2Hf_2O_7$, синтезированного прокаливанием прекурсора при 1200 °С, измеренные при двух длинах волн - $\lambda_1=0,69072 \text{ \AA}$ вдали от краев поглощения гадолиния и гафния (сплошная линия) и $\lambda_2=1,29609 \text{ \AA}$ в непосредственной близости от L_3 -края поглощения Hf (точки). Приведены индексы, соответствующие пироклорной структуре. Интенсивность самого сильного рефлекса (222) нормирована на 1.

Рис. 4. Модуль Фурье-образа EXAFS-функции для нанокристаллических соединений $Ln_2Me_2O_7$, полученных прокаливанием соответствующих прекурсоров при различных температурах: а) $Gd_2Hf_2O_7$, при $T_{изм} = 10 \text{ К}$, выше L_3 -края Gd; б) $Gd_2Hf_2O_7$, выше L_3 -края Hf (1 – прекурсор, 2 – $T_{прок} = 600 \text{ °С}$, ОКР $< 2 \text{ нм}$, 3- $T_{прок} = 700 \text{ °С}$, ОКР $= 5 \pm 1 \text{ нм}$, 4- $T_{прок} = 800 \text{ °С}$, ОКР $= 12 \pm 2 \text{ нм}$, 5- $T_{прок} = 900 \text{ °С}$, ОКР $= 14 \pm 2 \text{ нм}$, 6- $T_{прок} = 1000 \text{ °С}$, ОКР $= 20 \pm 3 \text{ нм}$, 7- $T_{прок} = 1200 \text{ °С}$, ОКР $= 50 \pm 10 \text{ нм}$); в) $Gd_2Zr_2O_7$, при $T=10 \text{ К}$, выше L_3 -края Gd; г) $Gd_2Zr_2O_7$, выше K -края Zr (1 – прекурсор, 2 - $T_{прок} = 600 \text{ °С}$, ОКР $= 2,0 \pm 0,5 \text{ нм}$, 3- $T_{прок} = 800 \text{ °С}$, ОКР $= 7 \pm 1 \text{ нм}$, 4- $T_{прок} = 1000 \text{ °С}$, ОКР $= 16 \pm 2 \text{ нм}$, 5- $T_{прок} = 1200 \text{ °С}$, ОКР $= 46 \pm 6 \text{ нм}$); д) $Dy_2Hf_2O_7$, при $T=77 \text{ К}$, выше L_3 -края Dy; е) $Dy_2Hf_2O_7$, выше L_3 -края Hf (1 – прекурсор, 2 - $T_{прок} = 800 \text{ °С}$, ОКР $= 8 \pm 1 \text{ нм}$, 3 - $T_{прок} = 900 \text{ °С}$, ОКР $= 11 \pm 2 \text{ нм}$, 4 - $T_{прок} = 1000 \text{ °С}$, ОКР $= 13 \pm 2 \text{ нм}$).

Рис. 5. СЭМ микрофотографии порошка $Dy_2Hf_2O_7$, полученного прокаливанием прекурсора при 800 °С в течение 3 ч.

Таблица 1

Результаты СТА исследований порошков смешанных гидроксидов РЗЭ и металлов подгруппы IV В.

| Эмпирический состав смешанного гидроксида (прекурсора) | Общее изменение массы $\Delta m_{\text{общ}}$, % | Дегидратация | | | Кристаллизация | | Высокотемп. область (900-1400°C) | |
|---|--|-----------------------|--------------------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| | | T_{min} , °C | $\Delta m/\Delta m_{\text{общ}}$, % | ΔH , Дж/г | T_{max} , °C | ΔH , Дж/г | $T_{\text{экстремума}}$, °C | $\Delta m/\Delta m_{\text{общ}}$, % |
| $\text{Gd}_2\text{O}_3 \times 2\text{HfO}_2 \times 16,5 \text{H}_2\text{O}$ | - 27,47 | 140,8 | - 59,0 | - 521,8 | 790,0 | 25,8 | 1034,0 (min) | - 10,9 |
| $\text{Gd}_2\text{O}_3 \times 2\text{ZrO}_2 \times 13,8 \text{H}_2\text{O}$ | - 29,00 | 152,2 | - 61,7 | - 476,0 | 732,5 | 10,8 | 1118,9 (max) 1168,6 (min) | - 6,8 |
| $\text{Dy}_2\text{O}_3 \times 2\text{HfO}_2 \times 14,0 \text{H}_2\text{O}$ | - 24,04 | 147,1 | - 73,5 | - 415,2 | 712,6 | 17,8 | 1095,0 (max) | - 9,2 |
| $\text{Dy}_2\text{O}_3 \times 2\text{ZrO}_2 \times 11,6 \text{H}_2\text{O}$ | - 26,05 | 156,1 | - 54,5 | - 404,7 | 705,7 | 5,8 | ~ 1100 (max) | - 7,8 |

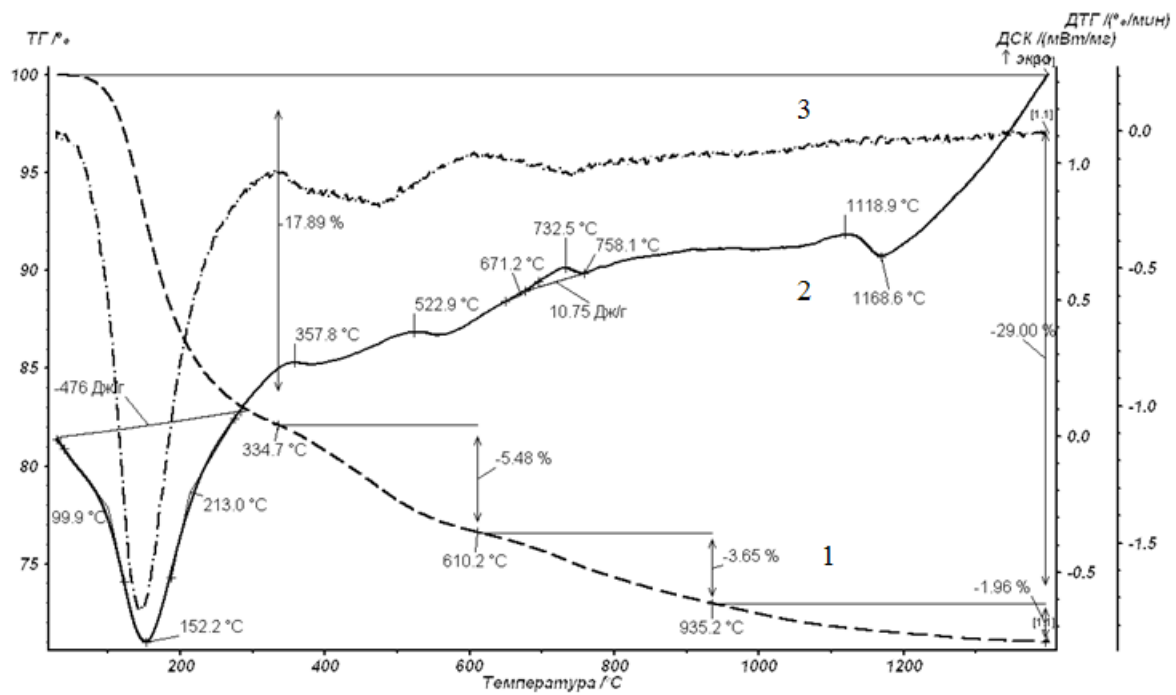


Рис. 1

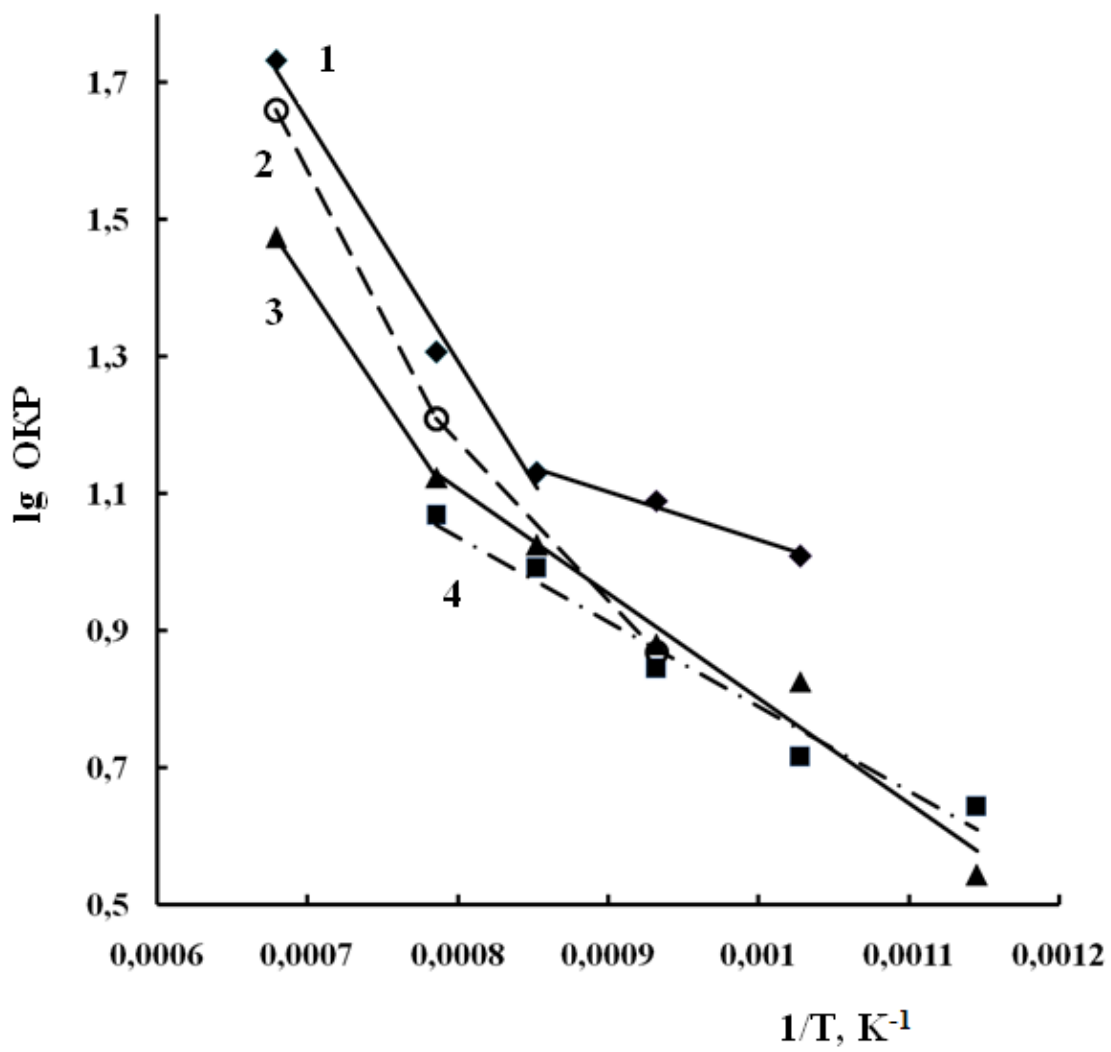


Рис. 2

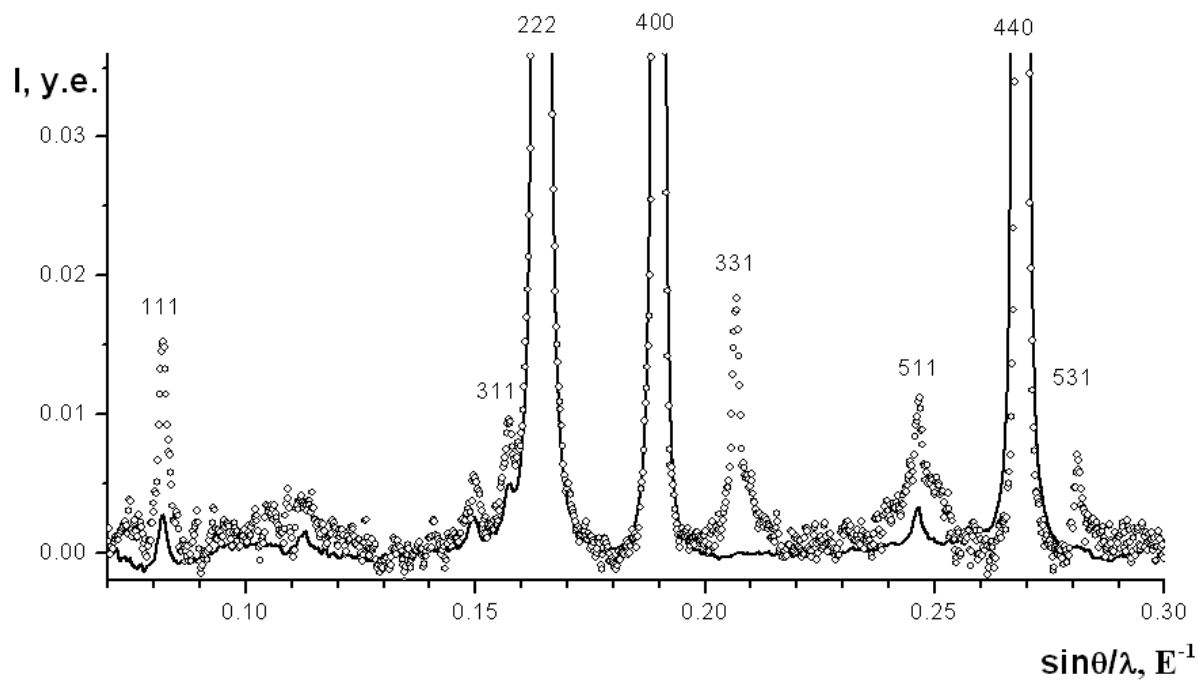


Рис. 3.

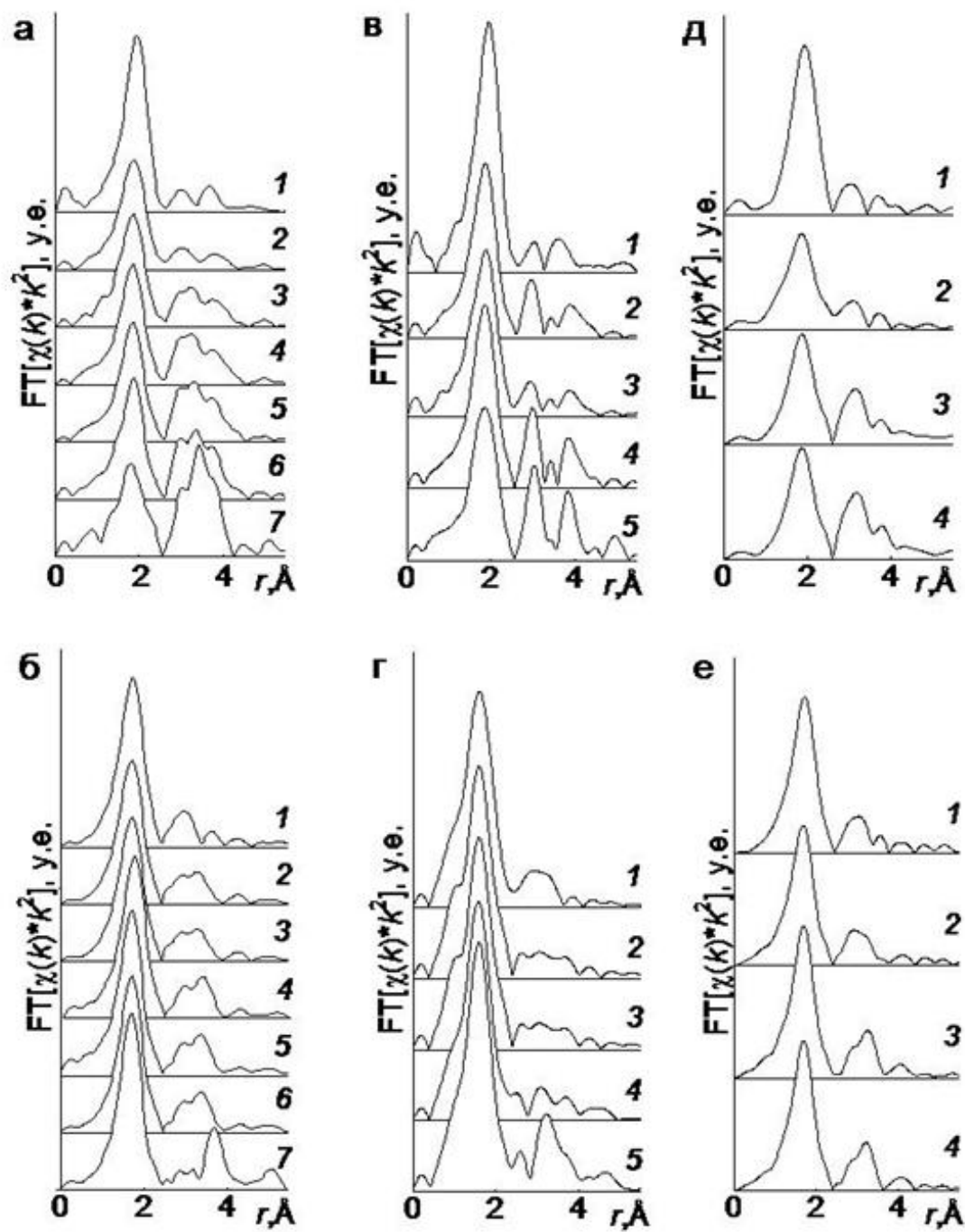


Рис. 4

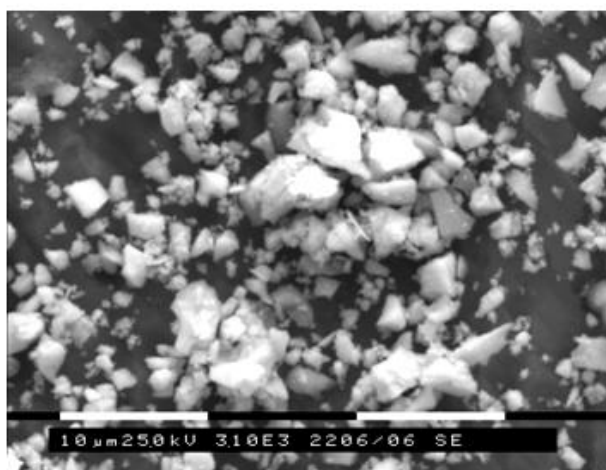


Рис. 5