

Член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник,
О. М. Заславський

Структурні перетворення оксидів церію і празеодиму у вакуумних конденсатах

Вакуумні конденсати оксидів церію і празеодиму, а також їх систем з оксидами титану, цирконію, гафнію були отримані методом лазерного випаровування у вакуумі. Їх структуру досліджували методами дифракції рентгенівських променів і електронів, трансмісійної і растрової електронної мікроскопії. Було встановлено, що на структурні перетворення оксидів церію і празеодиму та величину заряду катіона лантанноїду впливають як температура осадження, так і взаємодія з іншим компонентом.

Поєднання оптичних та електрофізичних властивостей з високою термостійкістю і хімічною інертністю робить оксиди церію і празеодиму привабливими матеріалами для створення поліфункціональних покриттів. При їх нанесенні оксиди церію і празеодиму можуть бути застосовані не тільки як індивідуальні речовини, а й як складові багатоконпонентних систем, які містять також інші оксиди.

На відміну від інших лантанноїдів (крім ітербію та європію), для церію і празеодиму однаковою мірою притаманні два ступеня окиснення, що призводить до значно більшої різноманітності в структурних перетвореннях їх оксидів.

Ще більшою мірою фазоутворення ускладнюється при взаємодії оксидів церію і празеодиму з оксидами титану, цирконію, гафнію. Для систем такого типу, крім широких полів твердих розчинів різного виду, характерним є існування сполук з загальною формулою Ln_2TiO_5 та $\text{Ln}_2\text{Ti}(\text{Zr},\text{Hf})_2\text{O}_7$, які можуть бути утворені за участю церію і празеодиму, що перебувають у ступені окиснення виключно 3+.

Метою цієї роботи було дослідження впливу температури осадження та вмісту оксидів титану, цирконію, гафнію на структурні перетворення оксидів церію і празеодиму у вакуумних конденсатах, отриманих методом лазерного випаровування.

Зразки для дослідження отримували із спектрально чистого оксиду титану, оксидів церію, празеодиму, цирконію і гафнію, які мали кваліфікацію особливо чисті.

Вихідні оксиди витримували на повітрі при 300 °С впродовж 3 год. Наважки перемішували і перетирали в агатовій ступці до однорідної маси. З суміші пресували таблетки діаметром 8 мм під тиском $1,5 \cdot 10^7$ Па, які відпалювали на повітрі протягом 5 год при 900 °С. Отримані в такий спосіб таблетки слугували мішенями для випаровування, що проводили у вакуумній камері з залишковим тиском $1 \cdot 10^{-3}$ Па, сфокусованим випромінюванням імпульсного квантового генератора (у режимі вільної генерації з енергією в імпульсі 300 Дж).

Конденсація парової фази відбувалася на поверхні полікристалічних молібденових підкладок, які нагрівали безінерційним танталовим нагрівачем до температур від 200 до 1500 °С через кожні 100 град. Нагрівач вимикався в момент лазерного імпульсу. Контроль температури підкладок здійснювали контактними Pt–Pt(Rh) термопарами. Товщина конденсатів, нанесених за один лазерний імпульс, становила 0,5 мкм.

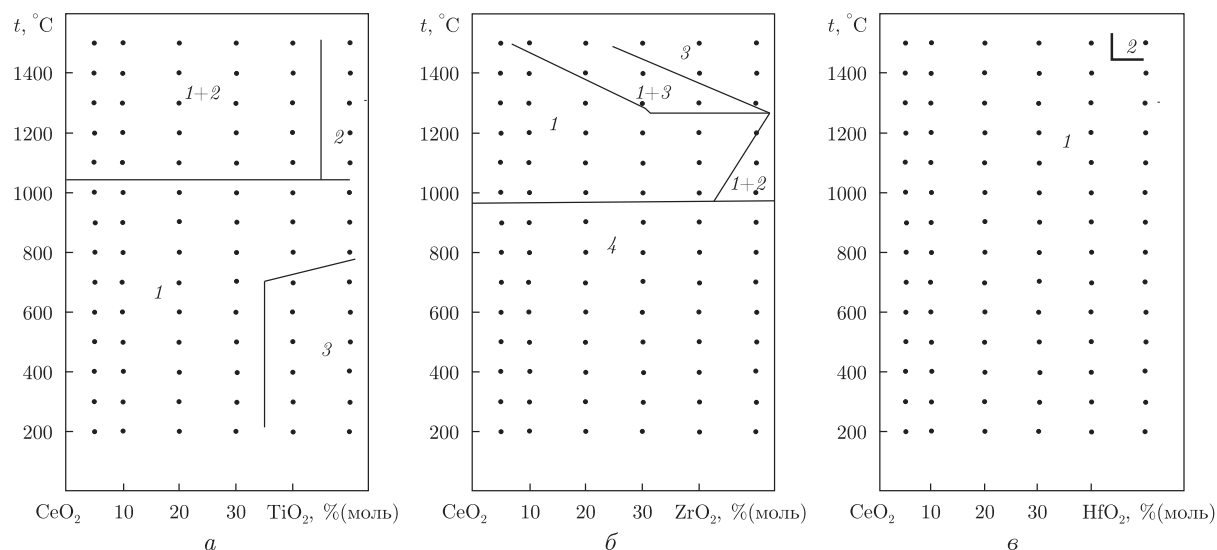


Рис. 1. Діаграми фазових співвідношень у вакуумних конденсатах на основі оксиду церію. $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ (а): 1 – ФТР, 2 – $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 3 – рентгеноаморфні конденсати; $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (б): 1 – ФТР на основі CeO_2 , 2 – ФТР на основі ZrO_2 , 3 – $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 4 – неперервний ряд твердих розчинів зі структурою типу флюориту; $\text{CeO}_2 - \text{HfO}_2$ (в): 1 – неперервний ряд твердих розчинів зі структурою типу флюориту, 2 – $\text{Ce}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

Хімічний склад конденсатів визначали методом РСМА. Структуру досліджували методами дифракції рентгенівських променів і електронів, растрової та трансмісійної електронної мікроскопії з застосуванням мікродифракції.

Оксид церію в усьому дослідженому інтервалі температур осадження не змінює свого складу, залишаючись у формі CeO_2 зі структурою типу флюориту. Розміри кристалітів і ступінь їх структурної досконалості закономірно зростають з підвищенням температури осадження.

При температурах осадження до $600\text{ }^\circ\text{C}$ у плівках оксиду празеодиму утворюється фаза з флюоритоподібною структурою. Розрахований параметр її елементарної комірки при $200\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $0,5463\text{ нм}$. Порівняння цього значення з даними роботи [1] свідчить про те, що при цих температурах підкладки оксид празеодиму в плівках має склад Pr_6O_{11} .

У межах температур осадження $300\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ внаслідок часткової дисоціації з втратою кисню в плівках утворюється гетерогенна система, що складається з $\text{PrO}_{1,83-x}$ зі структурою флюориту і Pr_2O_3 зі структурою А-типу (за класифікацією Гольдшмідта) оксиду лантанюду. При підвищенні т. ос. до $700\text{ }^\circ\text{C}$ продовжується втрата кисню, яка спричиняє перехід празеодиму в стан окиснення 3+ і утворення метастабільної С-форми Pr_2O_3 . Параметр елементарної комірки С-форми Pr_2O_3 в лазерних конденсатах має значення $1,1154\text{ нм}$. Подальше підвищення температури понад $900\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до переходу Pr_2O_3 у стабільну модифікацію А-типу, параметри елементарної комірки якої при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнюють: $a = 0,3853$, $c = 0,6031\text{ нм}$, а з підвищенням температури лінійно зменшуються.

У випадку сумісного випаровування оксидів церію і празеодиму з оксидами титану, цирконію та гафнію формування кінцевої структури конденсатів визначається не лише температурою осадження, а й співвідношенням між компонентами.

В конденсатах системи $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ (рис. 1, а) при температурах осадження, нижчих за $1100\text{ }^\circ\text{C}$, на основі оксиду церію утворюються тверді розчини зі структурою типу флюо-

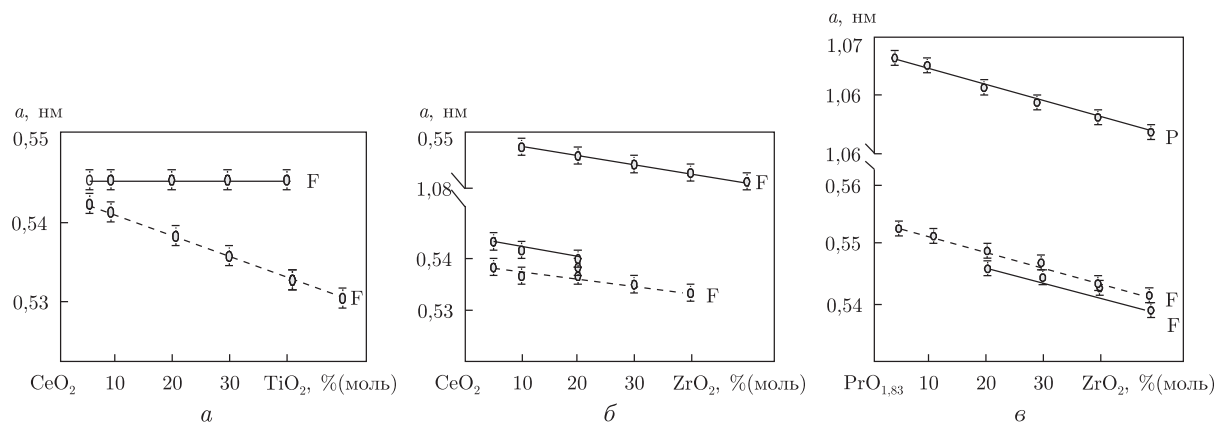


Рис. 2. Концентраційні залежності параметрів кристалічної ґратки твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F) і пірохлору (P) у системах:
 а – $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$, 1200 °С (суцільна лінія) й 900 °С (штрихова лінія); б – $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$, 1500 °С (суцільна лінія) й 1000 °С (штрихова лінія); в – $\text{PrO}_{1,83} - \text{ZrO}_2$, 1300 °С (суцільна лінія) й 700 °С (штрихова лінія)

риту, які при збільшенні вмісту оксиду титану переходять в область рентгеноаморфних конденсатів. Починаючи з температури осадження 1100 °С, характер взаємодії між компонентами в конденсатах істотно змінюється. Розміри кристалітів (подібно до конденсатів індивідуальних оксидів) зростають. В області мольних складів, наближених до 50% TiO_2 , відбувається синтез сполуки $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ зі структурою шаруватого перовськіту, характерної для системи $\text{TiO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$. Її елементарну комірку можна проіндексувати в ромбічній або моноклінній сингонії. Розраховані параметри кристалічної ґратки $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ у моноклінній установці для мольного вмісту 50% оксиду церію і 1300 °С становлять: $a = 0,7741$, $b = 0,5495$, $c = 1,2961$ нм; $\beta = 98,4^\circ$. Отримані значення збігаються з наведеними в роботі [2].

При підвищенні температури осадження понад 1300 °С титанат церію $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ текстурується в напрямі $\langle 001 \rangle$ відносно площини підкладки, що було встановлено методом електронної мікроскопії і рентгенографічно за появою інтенсивних відбиттів типу (001). Вивчення структури поверхні плівок показало, що до температур осадження 1400 °С вона гладенька без будь-яких утворень. При більш високих температурах на поверхні плівок виявлено структурування у формі дендритів.

Характер залежності величини параметра елементарної комірки оксиду церію від концентрації TiO_2 (рис. 2, а) дозволяє припустити, що на основі CeO_2 при температурах осадження, нижчих за 1100 °С, у конденсатах утворюються тверді розчини. В концентраційній області існування сполуки $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ утворюється суміш CeO_2 і $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Діаграму фазових співвідношень у конденсатах системи $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ (див. рис. 1, б) умовно можна поділити на дві частини: область т. ос. 200–900 °С, в якій відбувається формування високодисперсних плівок та утворення в них неперервного ряду флюоритоподібних твердих розчинів (ФТР); область т. ос. 1000–1500 °С, для якої характерне плавне зростання розміру кристалітів та утворення твердих розчинів на основі оксидів цирконію і церію, а також на основі цирконату церію $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Характерну для першої температурної області концентраційну залежність періодів кристалічної ґратки ФТР ілюструє рис. 2, б.

В області температур осадження 1000–1200 °С та мольного вмісту в плівках 50% CeO_2 виявлено область співіснування двох твердих розчинів на основі кубічних ZrO_2 й CeO_2 .

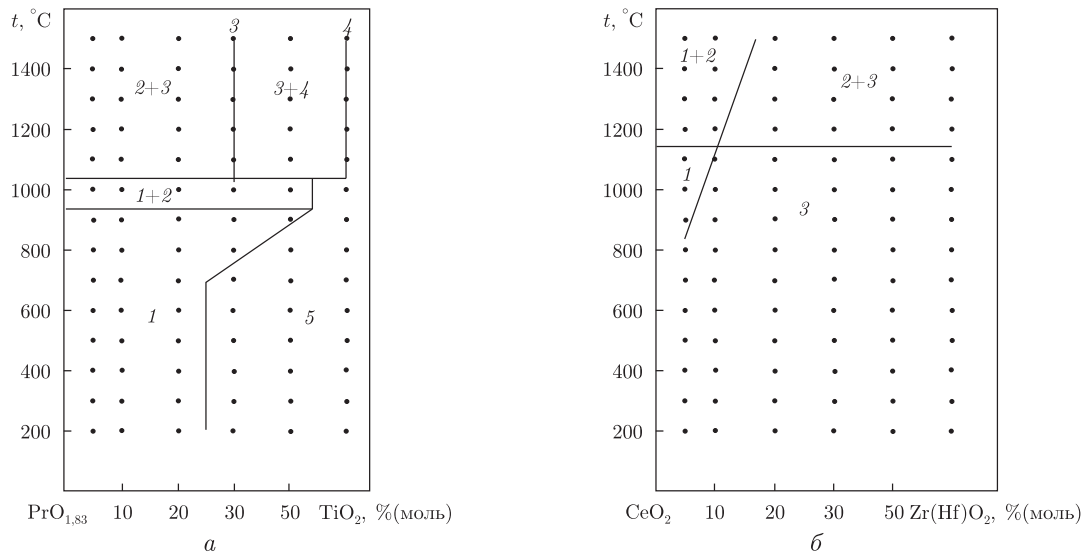


Рис. 3. Діаграми фазових співвідношень у вакуумних конденсатах на основі оксиду празеодиму. $\text{PrO}_{1,83} - \text{TiO}_2$ (а): 1 – флюоритоподібна фаза $\text{PrO}_{1,5+x}$, 2 – А-тип Pr_2O_3 , 3 – Pr_2TiO_5 , 4 – $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 5 – рентгеноаморфні конденсати; $\text{PrO}_{1,83} - \text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$ (б): 1 – А-тип Pr_2O_3 , 2 – $\text{Pr}_2\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$, 3 – ФТР

При т. ос. > 1200 °С у даному інтервалі складів у конденсатах утворюється твердий розчин на основі $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, що має структурний тип пірохлору. Область його існування поширена у бік більшого вмісту CeO_2 , що можна пояснити специфікою механізму утворення твердого розчину на основі $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, зумовленого перетворенням $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. У роботі [3] показано, що при утворенні твердого розчину чотиризарядний катіон рідкісноземельного елемента заміщують у структурі пірохлору катіони Zr^{4+} .

Результати дослідження лазерних конденсатів системи $\text{CeO}_2 - \text{HfO}_2$ наведено на рис. 1, в. Встановлено, що в температурному інтервалі від 200 до 1400 °С відбувається формування неперервного ряду ФТР. У плівках, отриманих при т. ос. > 1400 °С, утворюється гафнат церію зі структурою типу пірохлору. При цьому в концентраційній області стехіометричного співвідношення компонентів HfO_2 й Ce_2O_3 відбувається впорядкування катіонної підґратки в структурі флюориту з утворенням восьмикоординованих катіонів Ce^{3+} та шестикоординованих Hf^{4+} . Утворення гафнату церію фіксувалося за появою надструктурних відбиттів на дифрактограмах. На основі експериментальних даних розраховано параметр його елементарної комірки, який становить у плівках стехіометричного складу $(1,0651 \pm 0,0002)$ нм.

На рис. 3, а наведено діаграму фазових співвідношень системи оксид празеодиму – оксид титану. При т. ос. < 900 °С у широкому концентраційному інтервалі відзначаються аморфні конденсати. В області складів, збагачених на оксид празеодиму, утворюються флюоритоподібні фази, що відповідає формулі $\text{PrO}_{1,83+x}$ [4]. При підвищенні температури осадження відбувається подальша втрата кисню оксидом празеодиму, що призводить до утворення в плівках фази Pr_2O_3 зі структурою А-типу оксидів лантанодів. При т. ос. > 1000 °С у плівках утворюються титанати празеодиму $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ з шаруватою перовськітоподібною структурою і ромбічний Pr_2TiO_5 . Титанат складу $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ має параметри елементарної комірки в моноклінній установці: $a = 0,7733$, $b = 0,5470$, $c = 1,2946$ нм; $\beta = 98,5^\circ$, а титанат Pr_2TiO_5 : $a = 1,0742$; $b = 1,1228$; $c = 0,3864$ нм. При т. ос. > 1300 °С відбувається текстурування плівок $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ відносно площини підкладки з віссю текс-

тури $\langle 001 \rangle$. Підвищення температури осадження супроводжується подальшим зростанням розмірів кристалітів (при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ середній розмір кристалітів становить 100 нм).

Результати проведеного нами вивчення плівок систем оксид празеодиму — оксид цирконію(гафнію) ілюструє рис. 3, б. У лазерних конденсатах з високим вмістом оксиду празеодиму в інтервалі т. ос. $< 1200\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється фаза зі структурою флюориту. На рис. 2, в наведено концентраційну залежність періодів кристалічних ґраток цих твердих розчинів. З ростом температури осадження значення періодів ґратки ФТР зменшуються, наближаючись до величин, розрахованих теоретично на основі моделі твердих сфер з урахуванням впливу аніонних вакансій [5]. При т. ос. $> 800\text{ }^\circ\text{C}$ у конденсатах, що містять 90% (моль) і більше $\text{PrO}_{1,83}$, утворюється гексагональна А-форма Pr_2O_3 .

Дослідження мікроструктури зразків показало, що з підвищенням температури осадження у конденсатах відбувається укрупнення кристалітів. Їх габітус істотно змінюється при т. ос. $> 1100\text{ }^\circ\text{C}$. Кристаліти набувають правильної огранки. На їх поверхні можна розрізнити дислокаційні виходи. Дифракційними методами в цих конденсатах фіксується утворення сполук $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ та $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ зі структурою пірохлору. Сполуки співіснують у плівках з ФТР у широкому діапазоні складів. Області гомогенного існування сполук у конденсатах не виявлено. При більш високому вмісті оксиду празеодиму він утворює А- Pr_2O_3 , який співіснує з $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$).

Слід відзначити, що близькість структур пірохлору, флюориту і Pr_2O_3 не дозволяє в ряді випадків (низька інтенсивність надструктурних відбиттів) однозначно ідентифікувати їх в гетерогенній області. Параметри елементарних комірок твердого розчину, що утворюється на основі цирконату празеодиму і супровідного йому ФТР, ілюструє рис. 2, в.

Зіставлення параметра елементарної комірки фази зі структурою флюориту, що утворюється при низьких температурах осадження у плівках з високим вмістом оксиду празеодиму, з літературними значеннями дозволяє вважати, що вона є твердим розчином на основі Pr_6O_{11} , в якому празеодим виявляє ступінь окиснення 4+ та 3+. Чим вища температура осадження, тим більш тривалий час плівка відчуває її вплив. При високих температурах відбувається активація дифузійних процесів упорядкування, про перебіг яких можуть свідчити виявлені електронно-мікроскопічним аналізом дислокаційні виходи. Наслідком цих процесів є утворення пірохлорної структури сполук $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ й $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, співіснуючих з первинним ФТР. Оскільки час дії високих температур на плівку (навіть отриманих при значних температурах осадження) невеликий, повного впорядкування зазначеного розчину не відбувається і області гомогенного існування сполук $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ й $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ у плівках відсутні.

Характер наведеної на рис. 2, в концентраційної залежності періодів кристалічної ґратки свідчить про те, що в одній і тій самій області концентрацій тверді розчини утворюються одночасно як на основі кубічної модифікації ZrO_2 або HfO_2 (зі структурою флюориту, лінія F), так і на основі сполуки $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ або PrHf_2O_7 (зі структурою пірохлору, лінія P). Обидві лінії мають певний нахил, у той час як у випадку гетерогенної області (100% впорядкування) вони розташовувалися б горизонтально. Таке співвідношення періодів кристалічних ґраток твердих розчинів зі структурою флюориту і пірохлору свідчить про їх генезисний зв'язок.

Результати проведеного дослідження показують, що ступінь окиснення церію і празеодиму в їх оксигеновмісних сполуках у вакуумних конденсатах змінюється не за однаковим механізмом.

Лазерний метод випаровування завдяки високій густині потужності випромінювання, що взаємодіє з поверхнею мішені впродовж дуже короткого проміжку часу, забезпечує

його конгруентність. При низьких температурах підкладки склад мішені та вакуумного конденсату тотожні.

Зміна співвідношення метал — оксиген відбувається у вже сформованому конденсаті при підвищених температурах осадження. У цьому процесі має значення і час термічного впливу на конденсат з боку більш масивної підкладки, який зростає симбатно підвищенню її температури. Цей вплив відчувається лише у випадку оксиду празеодиму, який, як і в індивідуальних конденсатах, так і в конденсатах, де він міститься разом з іншими оксидами, переходить в А-форму Pr_2O_3 у достатньо вузьких межах температури осадження 900–1100 °С.

Оксид церію практично не схильний до впливу на його структуру температури осадження. Як у випадку конденсатів індивідуального оксиду церію, так і у випадку конденсатів бінарних систем він залишається у формі CeO_2 , на основі якої може утворювати тверді розчини. При певних співвідношеннях компонентів у твердих розчинах під впливом вторинних дифузійних процесів у вже кристалічному конденсаті формуються структури з більш енергетично вигідним мотивом розташування іонів. Процеси упорядкування статистичних твердих розчинів призводять до зміни координаційного оточення атомів церію, що проявляється в утворенні сполук $\text{Ce}_2\text{M}_2\text{O}_7$, де церій формально має ступінь окиснення 3+. Цікавим є факт, що при одній і тій самій температурі підкладки залежно від координаційного оточення церій в оксигеновмісних сполуках може бути представлений три- й чотиризарядним катіоном. Збільшення вмісту у конденсаті оксидів титану, цирконію і гафнію зміщує рівновагу переходу $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ у правий бік.

1. Верма А., Кришина П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. – Москва: Мир, 1967. – 389 с.
2. Захаров Н. А., Кустов Е. Ф., Лоценов В. Б. и др. Нелинейные и спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ с псевдоперовскитной структурой // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1978. – 42. – С. 2534–2538.
3. Гавриш А. М., Зоз Е. Н., Гулько Н. В. и др. Изучение твердых растворов в системе $\text{HfO}_2\text{–CeO}_2$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1975. – 11, № 4. – С. 668–670.
4. Eyring L. The binary rare earth oxides // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Vol. 3. Non-metallic compounds. 1. – Amsterdam: North-Holland, 1979. – P. 337–400.
5. Глушкова В. Б., Сазонова Л. В., Сидорова Н. М. Стабильность титанатов редкоземельных элементов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1981. – 17, № 2. – С. 363–366.

Київський національний університет

ім. Тараса Шевченка

Національний авіаційний університет, Київ

Надійшло до редакції 17.02.2009

Corresponding Member of the NAS of Ukraine M. S. Slobodyanik, A. M. Zaslavskii

Structure transformations of cerium and praseodymium oxides in vacuum condensates

Vacuum condensates of cerium and praseodymium oxides and their systems with titanium, zirconium, and hafnium oxides have been obtained by the method of laser evaporation in vacuum. Their structure is investigated by X-ray and electron diffraction, TEM and SEM methods. It is established that the condensation temperature and the interaction of these oxides with other components influence the structure transformations of cerium and praseodymium oxides and the lanthanide cation charge.