

форми GeO_2 , а також максимальну приуроченість германія к легкоскриваемым фазам макрокомпонентів. Етим об'ясняється извлечение германія из данного вида сырьа традиционными кислотными методами с более высокими показателями (~80 %).

РЕЗЮМЕ. Фазовий склад германійвміщуючої сировини дослідили із залученням фізичних і хімічних методів дослідження, базуючись на вивченні поведінки германія при дії на зразки різних реагентів у сполуці з нагріванням, окисненням чи відновленням. Цей методологічний підхід дозволив встановити розподіл германію за фазами продуктів, що є важливим з технологічної точки зору для правильного вибору способів вскриття первинної сировини.

SUMMARY. Research of phase composition of germanium-contained raw material carried out with appli-

cation of chemical and physical methods of research, were based on analysis of behavior of germanium at action on samples of various reagents in a combination to heating, acidification or reduction. The given methodological approach with sufficient definiteness has allowed to establish distribution of germanium on phases of products, that is important from the technological point of view for a correct choice of methods of opening of a feed stock.

1. *Шпирт М.Я.* Физико-химические основы переработки германиевого сырья. -М.: Металлургия, 1977.
2. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. -Л.: Химия, 1983.
3. *Назаренко В.А.* Аналитическая химия германия. -М.: Наука, 1973.
4. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Госиздат ФМЛ, 1961.
5. *Тананаев И.В., Шпирт М.Я.* Химия германия. -М.: Химия, 1967.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 01.07.2004

УДК 539.234;541.451;546.656

О.М. Заславський

СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ СПОЛУК МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ВИПАРОВУВАННЯ У ВАКУУМІ

Встановлено можливість синтезу титанатів, цирконатів і гафнатів лантаноїдів методом лазерного випаровування у вакуумі стехіометричної суміші вихідних оксидів. Структуру плівок вивчено методами рентгенівської дифрактометрії та трансмісійної електронної мікроскопії. Виявлено вплив температури осадження на поліморфізм та мікроструктуру синтезованих сполук. Показано, що закономірності структуроутворення оксидних сполук, одержаних лазерним випаровуванням у вакуумі, корелюють з будовою відповідних діаграм стану.

При взаємодії компонентів бінарних оксидних систем $\text{MO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$, де М – Ті, Zr, Hf, можливе утворення сполук із загальною формулою Ln_2TiO_5 та $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$, які кристалізуються в різних структурних типах [1]. Наведені сполуки мають цінні експлуатаційні властивості (механічні, електрофізичні, підвищену жаростійкість, високий показник заломлення), що робить привабливим їх використання в якості покриттів спеціального призначення в оптиці та машинобудуванні.

Синтез таких сполук традиційним методом твердофазного спікання внаслідок низьких коефіцієнтів дифузії вихідних оксидів значною мірою ускладнений і потребує ретельного ущільнення та перемішування первинних компонентів і термічної експозиції при температурі біля 2000°C

протягом декількох десятків або сотень годин. Цілком зрозуміло, що за таких умов на практиці подібний метод реалізованим бути не може. Необмежене змішування парів вихідних компонентів у стехіометричних співвідношеннях з наступною їх конденсацією на нейтральній полікристалічній підкладці значно спрощує процес синтезу оксидних сполук приведенного складу. Але випаровування традиційними методами наджаростійких оксидів потребує великої кількості енергії, а склад пари внаслідок різної леткості компонентів буде суттєво відрізнятися від складу первинної суміші компонентів. Цих вад позбавлений метод випаровування у вакуумі, де в якості джерела енергії використовується короткочасний (10^{-3} с) імпульс твердотілого оптичного квантового генератора

© О.М. Заславський, 2006

(ОКГ) високої потужності, що дозволяє еквімолярно переводити у газову фазу суміш наджаростійких речовин.

Метою нашого дослідження було визначення можливостей і оптимальних умов синтезу складних оксидних сполук методом лазерного випаровування у вакуумі та виявлення закономірностей їх структуроутворення для прогнозування впливу температури осадження на поліморфізм і мікроструктуру цих сполук.

Для проведення досліджень порошки оксидів кваліфікації ос.ч. зважували у стехіометричних для синтезуємих сполук співвідношеннях і ретельно перемішували. З суміші пресували таблетки, які для надання їм механічної міцності спікали при температурі 1200 °С на повітрі протягом 10 год. За таких умов взаємодія між компонентами не відбувалася, що контролювалось рентгенографічним методом. Випаровування проводили в вакуумі 10⁻³ Па сфокусованим випромінюванням твердотільного ОКГ з енергією в імпульсі вільної генерації 300 Дж. Конденсація парової фази відбувалась на полікристалічних молибденових підкладках, які нагрівались в температурних межах 200—1500 °С. Нагрівання проводили безінерційним танталовим нагрівачем, який відключався в момент лазерного імпульсу. Температура підкладки контролювалась Pt–Pt (Rh) термопарами.

Фазовий склад зразків досліджували рентгенографічно, а мікроструктуру, після відокремлення плівок від підкладок, — методом трансмісійної електронної мікроскопії. Підтвердження тотожності хімічного складу мішеней і плівок проводили методом рентгеноспектрального мікроаналізу, з використанням в якості еталонів відповідних металів.

З літератури [2] відомо, що титанати складу Ln₂TiO₅ в залежності від йонного радіусу Ln³⁺ і температури можуть існувати у трьох поліморфних модифікаціях з ромбічною, гексагональною та кубічною кристалічними ґратками. За характером поліморфізму Ln₂TiO₅ можна поділити на три групи. У всьому температурному інтервалі для титанатів першої групи з Ln=La–Sm характерна ромбічна, а для третьої з Ln=Er–Lu — кубічна структура (типу флюориту). Для лантанодів від Eu до Ho, що складають другу групу, можливе утворення титанатів усіх трьох структурних типів.

Рентгенографічно було встановлено, що при порівняно низьких температурах осадження (до 700—900 °С) утворюються аморфні плівки. Титанати Ln₂TiO₅ першої групи (Ln=La–Sm) синте-

зуються в плівках при температурах осадження понад 900 °С у ромбічній структурі, а титанати третьої групи (Ln=Er–Lu) — при температурах понад 700 °С у кубічній структурі. Титанати другої групи (Ln=Eu–Ho) утворюються в плівках при температурах осадження понад 700 °С в кубічній модифікації. Але, якщо у випадку Ln=Tb–Ho фазовий склад плівок лишається незмінним при підвищенні температури осадження до 1500 °С, то Eu і Gd при температурах осадження понад 1200 і 1300 °С відповідно утворюють титанати з ромбічною структурою. У досліджених плівках церій у стан окиснення 3+ не переходить і титанат Ge₂Ti₂O₇ не утворює. Розраховані параметри кристалічних ґраток синтезованих титанатів Ln₂TiO₅ наведені у таблиці. Електронно-мікроскопічне дослідження показало, що в області температур осадження 800—1000 °С в плівках різко (від 10 до 100 нм) зростають розміри кристалітів. При цьому форма кристалітів для сполук ромбічної і кубічної структури відрізняється. В першому випадку утворюються зерна, витягнуті вздовж напрямку (210) найщільнішої упаковки цієї структури, а у другому — мікроструктура має рівноосно-полієдричний тип.

У титанатах лантанодів із загальною формулою Ln₂Ti₂O₇ кристалічна ґратка в залежності від типу катіону Ln³⁺ має різну симетрію: при Ln=La–Nd — моноклінну зі структурою перовскіту, при Ln=Eu–Lu — кубічну зі структурою пі-

Параметри елементарних комірок титанатів РЗЕ Ln₂TiO₅ (при температурі підкладки 1100—1200 °С)

Сполука	Структура	Параметри, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
La ₂ TiO ₅	Орторомбічна	1.1001	1.1349	0.3937
Pr ₂ TiO ₅	”	1.0742	1.1228	0.3864
Nd ₂ TiO ₅	”	1.0682	1.1328	0.3812
Sm ₂ TiO ₅	”	1.0594	1.1333	0.3793
Eu ₂ TiO ₅	”	1.0531	1.1243	0.3754
Gd ₂ TiO ₅	”	1.0489	1.1189	0.3713
Eu ₂ TiO ₅	Кубічна	0.5304	—	—
Gd ₂ TiO ₅	”	0.5270	—	—
Tb ₂ TiO ₅	”	0.5230	—	—
Dy ₂ TiO ₅	”	0.5201	—	—
Ho ₂ TiO ₅	”	0.5161	—	—
Er ₂ TiO ₅	”	0.5139	—	—
Tm ₂ TiO ₅	”	0.5120	—	—
Yb ₂ TiO ₅	”	0.5102	—	—
Lu ₂ TiO ₅	”	0.5080	—	—

рохлору. Титанат самарію існує у двох поліморфних модифікаціях. Перехід з кубічної модифікації в моноклінну відбувається при високих температурах та тиску.

Дані рентгенографічного аналізу показали, що структуроутворення при синтезі титанатів лантаноїдів методом лазерного випаровування відбувається неоднаково. Плівки $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Lu}$) при температурах осадження до 800°C аморфні. На дифрактограмах зразків, одержаних при 900°C , зафіксовані відбиття, що ідентифікуються у структурному типі флюориту. При подальшому підвищенні температури осадження в плівках даного ряду лантаноїдів утворюється структура пірохлору. Титанат самарію при температурах осадження $1400-1500^\circ\text{C}$ існує в плівках у двох поліморфних модифікаціях — кубічній та моноклінній.

Плівки $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$) аморфні до температур осадження 1100°C і лише при більш високих температурах кристалізуються в структурі перовскіту.

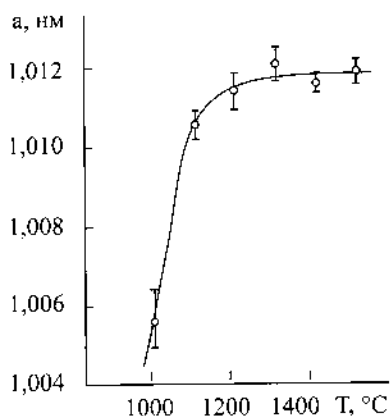


Рис. 1. Характерна залежність періодів кристалічних ґраток титанатів лантаноїдів $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Eu}-\text{Lu}$) зі структурою пірохлору від температури осадження (на прикладі $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

Розрахована нами залежність періодів кристалічних ґраток титанатів лантаноїдів $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Eu}-\text{Lu}$) зі структурою пірохлору від температури осадження на прикладі $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ наведена на рис. 1. Періоди кристалічних ґраток поступово збільшуються і при температурі 1300°C досягають рівноважних значень.

Об'єми елементарних комірок титанатів лантаноїдів $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ закономірно зменшуються зі зменшенням радіусу катіону La^{3+} (рис. 2).

Аналіз мікроструктури плівок $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ показав, що розміри кристалітів в них зростають

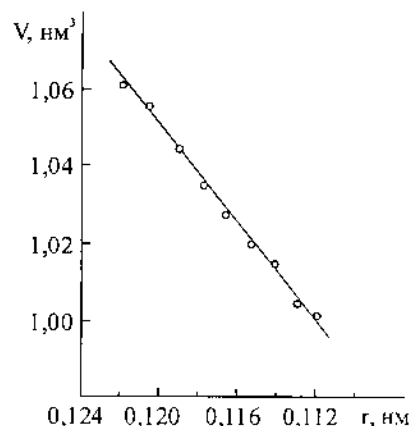


Рис. 2. Залежність об'єму елементарних комірок титанатів лантаноїдів $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ від радіусу катіону Ln^{3+} .

від 2 нм при 1000°C до 250 нм при 1500°C . При високих температурах осадження на мікрофотографіях поряд з крупними кристалітами стехіометричної фази $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ спостерігається фаза перовскіту зі значною кількістю двійникових дефектів нестехіометричного походження.

У системах $\text{ZrO}_2-\text{Ln}_2\text{O}_3$ і $\text{HfO}_2-\text{Ln}_2\text{O}_3$ [1, 3] утворюються цирконати та гафнати лантаноїдів зі структурою пірохлору загальною формулою $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$. Їх утворення можливе тільки для лантаноїдів з великим радіусом катіона — від La до Gd. Згідно із загальною тенденцією, зі зменшенням катіонного радіусу лантаноїду термічна стабільність сполук $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ падає. З підвищенням температури структура сполук такого складу зазнає розупорядкування і при цьому утворюються флюоритоподібні тверді розчини.

Нами було встановлено, що в плівках, отриманих лазерним випаровуванням у вакуумі, синтез гомогенних сполук зі структурою пірохлору можливий тільки у випадку лантану і церію. Утворення $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ спостерігалось при температурах осадження вищих за 900°C , а $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ і $\text{Ce}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ — 1200 та 1400°C відповідно. Цирконати і гафнати лантаноїдів, де $\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Gd}$, синтезувались у плівках при температурах осадження, вищих за 1200°C , але області гомогенності не утворювали, а співіснували з флюоритоподібними твердими розчинами. Мікроструктура таких плівок лишалась дисперсною, кристалів з характерним габітусом не виявлено, тоді як на мікрофотографіях зразків $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}$) чітко простежувались кристаліти шестикутної форми, характерні для сполук зі структурою пірохлору. Розраховані нами періоди кристалічних ґраток синтезованих цирконатів та гафнатів лантаноїдів за-

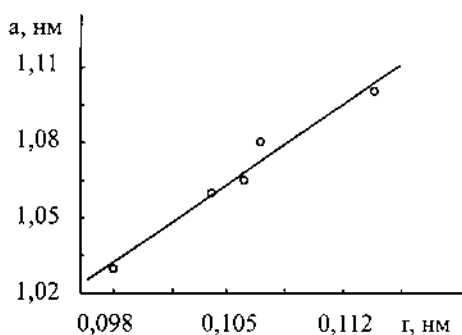


Рис. 3. Залежність періодів кристалічних ґраток цирконатів лантаноїдів $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) від радіусу катіону Ln^{3+} .

кономірно зменшуються зі зростанням порядкового номеру лантаноїду в ряду $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (рис. 3).

Для пояснення наведених експериментальних фактів можна застосувати запропоновану нами [4–6] модель формування лазерних конденсатів через рідку фазу. Високотемпературний розплав, що утворився внаслідок конденсації парової фази на поверхні підкладки, охолоджується зі швидкістю тим більшою, чим нижча температура підкладки. Можна припустити, що сполуки, які кристалізуються безпосередньо з розплаву або утворюються за твердофазними механізмами, синтезуються в плівках двома різними способами. Сполуки, що плавляться конгруентно, утворюються в результаті первинних процесів кристалізації розплаву, який містить мікрогрупування атомів з ближнім порядком, характерним для їхньої структури. При високих температурах осадження кристалізація такого розплаву відбувається з досить малою швидкістю, що завдяки виникненню дальнього порядку приводить до синтезу сполук зі складною структурою та значною областю гомогенності.

Чим нижча температура підкладки, тим з більшою швидкістю охолоджується конденсат і тим більш дисперсні кристаліти в ньому утворюються. Висока швидкість охолодження конденсатів, отриманих при більш низьких температурах осадження, спричиняє загартування в них метастабільних фаз. Підвищення температури осадження збільшує на декілька порядків час охолодження конденсатів. В них утворюються великі кристаліти з чіткою характерною огранкою. Також можливим стає протікання вторинних дифузійних процесів упорядкування у вже сформованій твердій фазі, що призводить до утворення

зі статистичного флюоритоподібного розчину складних сполук зі структурою пірохлору. Якщо за діаграмою стану сполука утворюється за твердофазною реакцією, то часу застигання конденсату може виявитися недостатньо для повного перебігу дифузійних процесів упорядкування і методом лазерного випаровування у вакуумі синтезувати таку сполуку з областю гомогенності стає неможливим.

Таким чином, використовуючи діаграми стану, можна прогнозувати можливість синтезу складних оксидних сполук методом лазерного випаровування у вакуумі і, змінюючи температуру підкладки, впливати на їх структуроутворення.

РЕЗЮМЕ. Установлена можливість синтезу титанатів, цирконатів і гафнатів лантаноїдів методом лазерного випаровування в вакуумі стехіометричної суміші вихідних оксидів. Структура отриманих плінок вивчена методами рентгеновської дифрактометрії і трансмісійної електронної мікроскопії. Обнаружено влияние температуры осаждения плёнок на полиморфизм и микроструктуру синтезированных соединений. Показано, что закономерности структурообразования оксидных соединений, полученных лазерным испарением в вакууме, коррелируют со строением соответствующих диаграмм состояния.

SUMMARY. The possibility of synthesis of the titanates, zirconates and hafnates of the lanthanides by Laser vacuum evaporation (LVE) from the initial stoichiometric oxide mixtures has been established. The structure of that LVE-oxide-films have been examined by X-Ray analyses and TEM. The influence of the deposition temperature on the polymorphism and microstructure of LVE-synthesized compounds have been determined. It is shown that peculiarity of the phase formation of LVE-deposited multi-component lanthanides oxides correlates with the structure of the corresponding phase diagrams.

1. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник.* -Вып. 5. Двойные системы. -Л.: Наука, 1985. -Ч. 1.
2. *Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. -М.: Наука, 1984.
3. *Глушкова В.Б., Кравчинская М.В., Кузнецов А.К., Тихонов П.А.* Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. -Л.: Наука, 1984.
4. *Даниленко В.М., Заславский А.М.* // Адгезия расплавов и пайка материалов. -1999. -Вып. 34. -С. 49–52.
5. *Даниленко В.М., Заславский А.М.* // Там же. -С. 89–95.
6. *Melnikov A.V., Zaslavskii A.M.* // Acta Chim. Hungar. Models in chemistry. -1993. -130, № 5. -P. 631–637.