

УДК 532.783

Н.А. Огонь, Н.Івашків, Л.О. Василечко
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра напівпровідникової електроніки

КОНЦЕНТРАЦІЙНО- ТА ТЕРМІЧНО-ІНДУКОВАНІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ NdAlO₃-EuAlO₃

© Огонь Н.А., Івашків Н., Василечко Л.О. 2012

N.A. Ohon', N. Ivashkiv, L.O. Vasylechko

CONCENTRATION AND TEMPERATURE-DRIVEN PHASE TRANSITIONS IN THE NdAlO₃- EuAlO₃ SYSTEM

© Ohon' N.A., Ivashkiv N., Vasylechko L.O., 2012

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу проведено дослідження фазової та структурної поведінки системи NdAlO₃-EuAlO₃ в широкому концентраційному діапазоні. Встановлено, що при кімнатній температурі існує два види твердих розчинів Nd_{1-x}Eu_xAlO₃ з ромбоєдричною ($x \leq 0.15$) та ромбічною ($x \approx 0.25$) структурами. Морфотропний фазовий перехід, за якого спостерігається співіснування двох перовськітних фаз, відбувається при $x \approx 0.20$. Методами *in situ* високотемпературної порошкової дифракції високого розділення з використанням синхротронного випромінювання та диференціального термічного аналізу встановлено існування фазового переходу 1-го роду $Pbnm \leftrightarrow R\bar{3}c$ в Nd_{0.6}Eu_{0.4}AlO₃ при температурі 627 К

Ключові слова: перовськіт, кристалічна структура, фазовий перехід.

Phase and structural behaviour in the NdAlO₃-EuAlO₃ system has been studied in a whole concentration range. Depending on x two kinds of solid solutions Nd_{1-x}Eu_xAlO₃ one with rhombohedral ($x \leq 0.15$) and one with orthorhombic ($x \approx 0.25$) symmetry exist at room temperature. A morphotropic phase transition occurs at $x \approx 0.20$, where the co-existence of both phases was observed. First-order structural phase transition $Pbnm \leftrightarrow R\bar{3}c$ has been detected in Nd_{0.6}Eu_{0.4}AlO₃ at 627 K both from *in situ* high-temperature X-ray synchrotron powder diffraction and differential thermal analysis data.

Key words: rare earth aluminates, perovskites, crystal structure, phase transition.

Вступ

Змішані оксиди систем R₂O₃-Al₂O₃ (R = РЗЕ) завдяки своїм чудовим оптичним, електричним та магнітним властивостям набули надзвичайно широкого застосування в різних галузях електронної техніки. Алюмінати зі структурою перовськіту є перспективними підкладковими матеріалами для епітаксійних плівок високотемпературних надпровідників, сполук із колосальним магніторезистивним ефектом; вони використовуються в якості сцинтиляторів та активних середовищ твердотільних лазерів [1-5]. Кристали RAlO₃ та тверді розчини на їх основі знайшли також застосування як мікрохвильові діелектричні матеріали та компоненти твердотілих оксидних паливних елементів. Наприклад NdAlO₃-CaTiO₃ є перспективним матеріалом для діелектричних

резонаторів у безпровідних засобах зв'язку [6–8]. $GdAlO_3$ є ефективним магнітним регенеративним матеріалом, який застосовується в системах охолодження до наднизьких температур [9]. Він є також перспективним матеріалом для виробництва високотемпературної кераміки, зокрема, в газотурбінних двигунах [10–12], а також як поглинач нейтронів [13].

Як відомо, фізичні властивості перовскітів тісно пов'язані з їх фазовим складом та кристалічною структурою. Отже, одним із шляхів цілеспрямованого впливу на корисні властивості матеріалів на основі алюмінатів РЗЕ з метою їх покращення є взаємне заміщення катіонів у відповідних структурах. Модифікуючи так кристалічну структуру перовскітів, можна змінювати фізичні та фізико-хімічні властивості матеріалів, досягаючи бажаних властивостей [14].

У роботі наведені результати досліджень фазового складу та кристалічної структури псевдобінарної системи $NdAlO_3$ – $EuAlO_3$ методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, ДТА/ДСК та методом *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання.

За кімнатної температури (КТ) $NdAlO_3$ належить до ромбоєдрично деформованої перовскітної структури (просторова група $R\bar{3}c$), а $EuAlO_3$ – до ромбічної структури перовскіту типу $GdFeO_3$ (просторова група $Pbnm$) [14–16]. В температурному інтервалі 1373–2180 К $NdAlO_3$ поступово трансформується з ромбоєдричної перовскітної структури в кубічну [17–21]. Розбіжності в даних щодо температури плавного фазового переходу другого роду в $NdAlO_3$ можна пояснити складністю її визначення методами термічного аналізу та рентгенівської дифракції. З аналізу чисельних даних відносно фазових переходів в споріднених сполуках $RAIO_3$ ($R = La, Ce, Pr$) та відповідних твердих розчинах в роботі [14] було зроблено висновок, що фазовий перехід з ромбоєдричної структури в кубічну в $NdAlO_3$ виникає близько 2100 К. Дослідження твердих розчинів $Nd_{1-x}Sm_xAlO_3$, які провели автори [15], показали можливість існування в $NdAlO_3$ низькотемпературного (НТ) фазового переходу до ромбічної структури перовскіту, однак це припущення не було підтверджено ні методами синхротронної дифракції [16], ні методом нейтронографії [17].

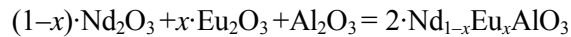
Вперше ромбічну структуру типу $GdFeO_3$ для алюмінату європію запропонували автори [18]. Однак повідомлення про уточнені структурні параметри $EuAlO_3$, які були отримані методами порошкової дифракції синхротронного випромінювання, з'явилися значно пізніше [19–21]. Було також показано, що структура $EuAlO_3$ є ромбічною в діапазоні температур 298–1173 К [19–21]. Нещодавні низькотемпературні дослідження встановили, що структура залишається ромбічною і нижче КТ, аж до 14 К [22]. Спостерігається анізотропія термічного розширення $EuAlO_3$ вздовж різних кристалографічних напрямків. Нахил кривої залежності для параметра b є меншим порівняно із параметрами a та c і при температурі 1200 К параметри стають майже рівними. Однак аналіз вибраних міжатомних віддалей, параметрів деформації перовскітної структури та толеранс-факторів, проведений автором [19], показав, що структура $EuAlO_3$ залишається ромбічною при 1200 К. Екстраполяцією високотемпературних (ВТ) залежностей параметрів елементарної комірки показано, що при температурі близько 1280 К співвідношення між параметрами стає рівним $a_p > c_p > b_p$, що є передвісником наступного фазового переходу до ромбоєдричної структури перовскіту [14]. Відповідно до роботи [23], такий фазовий перехід в $EuAlO_3$ спостерігається при 1603 К. Високотемпературний фазовий перехід в алюмінат європію також знайшли автори [24] на основі аналізу раманівських спектрів поляризованого випромінювання в інтервалі температур від 77 до 1500 К. Вони встановили, що фазовий перехід першого роду з ромбічної до ромбоєдричної структури в $EuAlO_3$ відбувається при температурі 1420 К.

Фазові співвідношення в системах $NdAlO_3$ – $RAIO_3$ ($R = Eu, Dy$ та Er) при кімнатній температурі досліджували автори [25]. Вони встановили, що в зразках $Nd_{1-x}Eu_xAlO_3$ існують два типи твердих розчинів з ромбоєдричною ($x < 0.18$) та псевдомоноклінною структурою ($x > 0.25$), однак прецизійних досліджень структурних параметрів відповідних твердих розчинів проведено не було.

Метою роботи є дослідження фазової та структурної поведінки в системі $\text{NdAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ та встановлення впливу катіонного заміщення на параметри кристалічної структури та фазові перетворення в твердих розчинах $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$.

Методика експерименту

Серію полікристалічних зразків $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ із значеннями x в межах 0.1–0.9 було виготовлено методом твердофазного синтезу з оксидів Nd_2O_3 , Eu_2O_3 та Al_2O_3 згідно з такою схемою реакції:



Попередньо відпалені оксиди РЗЕ були спочатку ретельно усереднені та спресовані у таблетки, а потім відпалені на повітрі при температурі 1300 К протягом 24 год. Завершальний етап синтезу виконували дуговою плавкою спечених зразків в атмосфері Аргону. Фазовий аналіз зразків та визначення їх кристалічних структур при кімнатній температурі проводили методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням модернізованого дифрактометра ДРОН-3М, а також дифрактометра Гіньє *G670*, обладнаного *Huber Image Plate* детектором. Останні експерименти проводили в Інституті Макса Планка хімічної фізики твердого тіла (м. Дрезден, Німеччина). Високотемпературні дослідження кристалічних структур та фазових перетворень виконували методом *in situ* порошкової дифракції високого розділення з використанням синхротронного випромінювання на експериментальній станції В2 в синхротронній лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина).

Усі кристалографічні розрахунки, зокрема визначення параметрів елементарних комірок, координат атомів та теплових параметрів проводились повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакета програм WinCSD [26].

Диференціальний термічний аналіз був проведений на термічному аналізаторі STA 409 (HETZSCH, Selb) із SiC-нагрівачем. Криві ДТА були зняті за допомогою Pt10%Rh-Pt сенсора в температурному діапазоні від 300 до 1773 К. Швидкість зміни температури становила 20 К/хв.

Результати досліджень

За допомогою проведених досліджень було встановлено, що при кімнатній температурі всі зразки серії $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ мають перовськітну структуру. Аналіз розщеплення піків на дифрактограмах показав, що для зразків $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ із більшим вмістом Nd ($x \leq 0.15$) притаманна ромбоєдрична деформація перовськітної комірки типу NdAlO_3 , тоді як зразки, збагачені європієм ($x \geq 0.25$), мали ромбічну структуру типу GdFeO_3 . У зразку із проміжним значенням $x=0.20$ спостерігалася вузька область незмішуваності, в якій співіснують дві перовськітоподібні фази із різними типами структур.

Уточнення кристалічних структур однофазних зразків $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ в просторових групах $R\bar{3}c$ ($x \leq 0.15$) та $Pbnm$ ($x \geq 0.25$) повнопрофільним методом Рітвельда привело до дуже доброго узгодження між розрахованими та експериментальними профілями на дифрактограмах. Як приклад, на рис. 1 показано графічні результати уточнення ромбоєдричної структури $\text{Nd}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{AlO}_3$ та ромбічної структури $\text{Nd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$. Для зразка $\text{Nd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{AlO}_3$ із області незмішуваності двох перовськітних фаз було проведено одночасне двофазне уточнення кристалічних структур повнопрофільним методом Рітвельда (рис. 2), в результаті якого було також встановлено процентний вміст кожної із цих фаз. Згідно із отриманими результатами, вміст ромбоєдричної та ромбічної фаз у зразку номінального складу $\text{Nd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{AlO}_3$ становив 58.32 та 41.68 ваг.%, відповідно.

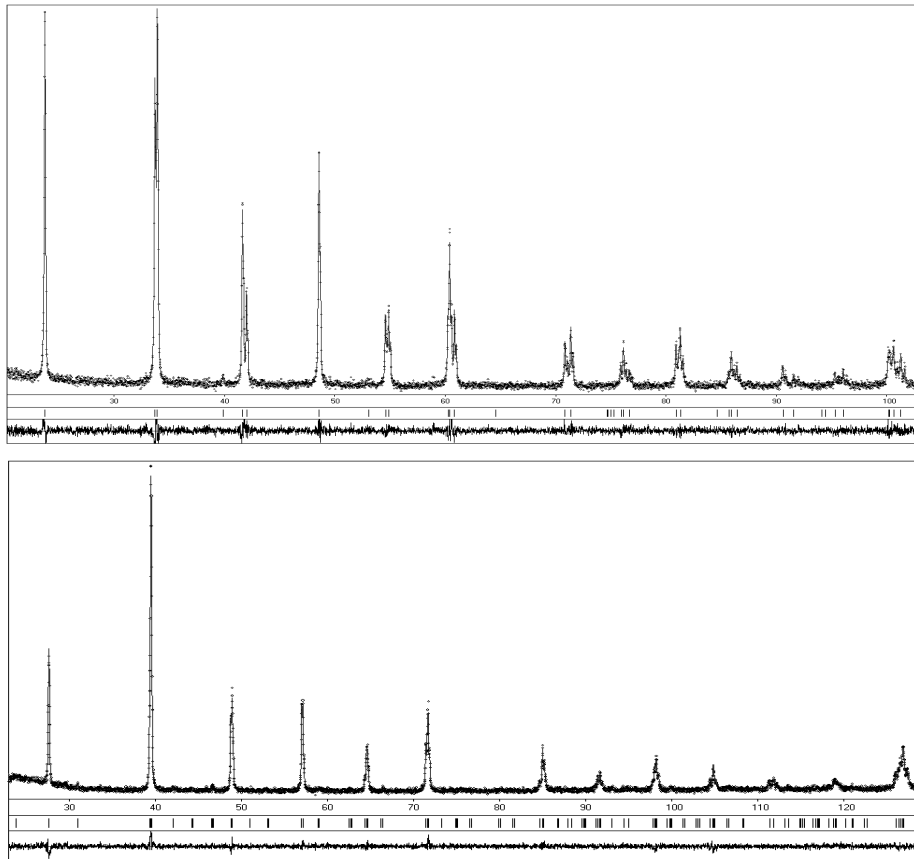


Рис. 1. Експериментальні дифрактограми (точки) $Nd_{0.85}Eu_{0.15}AlO_3$ (згори) та $Nd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ (знизу), зняті з використанням $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda=1.54165 \text{ \AA}$) та $Co K_{\alpha}$ ($\lambda=1.79026 \text{ \AA}$) випромінювання, відповідно. Для порівняння наведені розраховані дифрактограми в ПГ $R\bar{3}m$ та $R\bar{3}c$, а також різницеві криві (у нижній частині рисунків). Короткі вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів у відповідних структурах

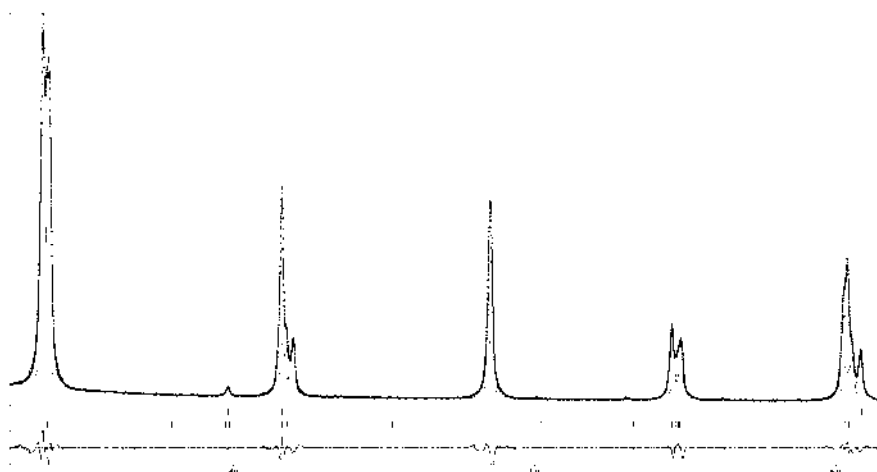


Рис. 2. Графічні результати двофазного уточнення кристалічної структури $Nd_{0.8}Eu_{0.2}AlO_3$ методом Рітвельда в ПГ відповідно $R\bar{3}c$ та $R\bar{3}m$. Наведені фрагменти експериментальної (точки) та розрахованих дифрактограм, а також різницева крива між ними. Короткі вертикальні лінії вказують на положення Брегівських максимумів в ПГ $R\bar{3}c$ (верхній ряд) та $R\bar{3}m$ (нижній ряд)

Отримані в результаті уточнення значення параметрів елементарних комірок, координатних та теплових параметрів атомів в структурах $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ наведені у таблиці.

Параметри елементарних комірок отриманих нами алюмініатів неодиму-європію порівняно із літературними даними для "чистих" сполук NdAlO_3 та EuAlO_3 наведені на рис. 3. Із концентраційних залежностей параметрів та об'ємів елементарних комірок у системі $\text{NdAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ чітко видно утворення двох видів твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$. Об'єм елементарної комірки твердого розчину $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ із ромбічною структурою зменшується майже лінійно із зменшенням радіуса катіона РЗЕ ($r\text{Nd}^{3+}=1.163 \text{ \AA}$, $r\text{Eu}^{3+}=1.12 \text{ \AA}$) згідно з правилом Вегарда. Однак для твердого розчину із ромбоєдричною структурою спостерігається незначне негативне відхилення від цього правила, яке може свідчити про деякий ступінь ближнього впорядкування катіонів РЗЕ в структурі $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$.

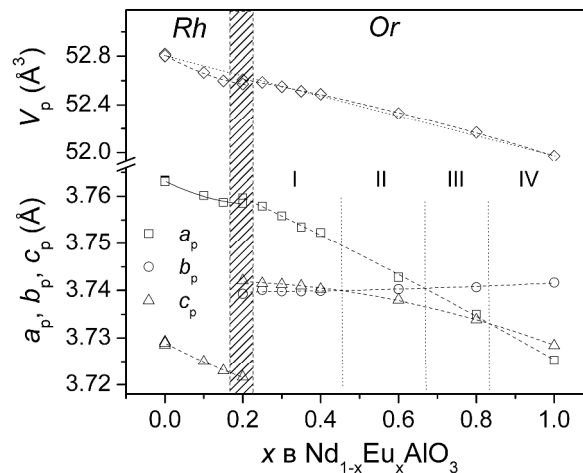


Рис. 3. Температурні залежності параметрів елементарних комірок у структурі $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$. Параметри ромбічної (Or) та ромбоєдричної (Rh) елементарних комірок наведені до перовськітної псевдокомірки відповідно до співвідношень:

$$a_p = a_o / \sqrt{2}, \quad b_p = b_o / \sqrt{2}, \quad c_p = c_o / 2, \quad V_p = V_o / 4; \quad a_p = a_r / \sqrt{2}, \quad c_p = c_r / \sqrt{12}, \quad V_p = V_r / 6$$

Цікавою особливістю твердого розчину $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ із ромбічною структурою перовськіту є явище перетину параметрів елементарної комірки (так зв. *lattice crossover*), в результаті чого в системі спостерігаються чотири області із різним співвідношенням параметрів, а саме область I ($a_p > c_p > b_p$), II ($a_p > b_p > c_p$), III ($b_p > a_p > c_p$) та IV ($b_p > c_p > a_p$). При деяких складах твердого розчину форма елементарної комірки стає дуже близькою до тетрагональної або кубічної, хоча симетрія цих структур залишається ромбічною. Це підтверджується аналізом концентраційних залежностей міжатомних віддалей, наведених на рис. 4. На цьому графіку можна спостерігати систематичне зростання деформації ромбічної перовськітної структури в зразках $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ із збільшенням вмісту Eu. Також ці залежності дуже добре демонструють структурний фазовий перехід між ромбоєдричною та ромбічною структурами твердого розчину при $x=0.2$, за якого відбувається перерозподіл міжатомних віддалей в структурі $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$.

Проведений термічний аналіз (ДТА) для зразка $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{AlO}_3$ виявив наявність фазового переходу першого роду при $T = 627 \text{ K}$ (рис. 5). Дослідження методом *in situ* ВТ порошкової дифракції з використанням синхротронного випромінювання підтвердили наявність структурного фазового переходу за наявної температури. Аналіз дифрактограм в області температури фазового переходу виявив співіснування рефлексів обох перовськітних фаз – НТ ромбічної та ВТ ромбоєдричної, що підтверджує стрибкоподібний характер цього переходу. Параметри кристалічної структури ромбічної та ромбоєдричної модифікацій зразка $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{AlO}_3$ в температурному діапазоні від 298 до 1173 K, уточнені повнопрофільним методом Рітвельда, наведені на рис. 6.

Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі $Nd_{1-x}Eu_xAlO_3$

		x в $Nd_{1-x}Eu_xAlO_3$, просторова група																		
Атоми, позиції	Параметри	0.1		0.15		0.20		0.25		0.30		0.35		0.40		0.6		0.8		
		$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$	$Pbmm$
Nd(Eu), 6a в $R\bar{3}c$ 4c в $Pbmm$	a, Å	5.3177(2)	5.3156(2)	5.31535(4)	5.3170(2)	5.3145(2)	5.3116(2)	5.3081(2)	5.30660(6)	5.2932(3)	5.2821									
	b, Å	-	-	-	5.2881(2)	5.2890(2)	5.2889(2)	5.2889(2)	5.2890(2)	5.2889(2)	5.2901									
	c, Å	12.9038(5)	12.8969(5)	12.8920(2)	7.4842(3)	7.4828(3)	7.4825(4)	7.4818(4)	7.48055(9)	7.4758(3)	7.4678									
Nd(Eu), 6a в $R\bar{3}c$ 4c в $Pbmm$	x	0	0	0	-0.0037(10)	-0.0091(8)	-0.0080(13)	-0.0080(11)	-0.0048(2)	-0.0078(10)	-0.0082									
	y	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0279									
	z	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼									
Al, 6b в $R\bar{3}c$ 4b в $Pbmm$	$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.83(7)	0.81(6)	0.61(2)	0.81(4)	0.43(5)	0.60(6)	0.61(6)	0.40(1)	1.22(5)	0.68									
	x	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0									
	y	0	0	0	½	½	½	½	½	½	½									
O1, 18e в $R\bar{3}c$ 4c в $Pbmm$	z	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0									
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.1(2)	1.1(2)	0.75(6)	1.04(12)	0.54(13)	0.4(2)	0.7(2)	0.63(4)	0.38(10)	0.68									
	x	0.549(3)	0.553(3)	0.5647(8)	0.040(5)	-0.020(11)	0.021(13)	0.048(10)	0.068(2)	0.056(10)	0.071									
O2, 8d в $Pbmm$	y	0	0	0	0.489(4)	0.513(6)	0.497(7)	0.485(6)	0.491(2)	0.498(3)	0.500									
	z	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼	¼									
	$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.0(4)	0.7(4)	2.51(11)	2.2(7)	2.681	1.6(13)	1.740	4.1(2)	0.820	0.770									
R _T	x	-	-	-	-0.258(7)	-0.275(8)	-0.223(9)	-0.220(8)	-0.262(2)	-0.209(4)	0.233									
	y	-	-	-	0.268(6)	0.222(8)	0.236(12)	0.256(11)	0.256(2)	0.255(6)	0.214									
	z	-	-	-	0.035(3)	-0.016(4)	-0.028(5)	-0.024(6)	0.0416(8)	-0.027(4)	0.032									
R _P	$B_{iso}, \text{Å}^2$	-	-	-	1.5(5)	2.681	1.4(8)	1.740	3.26(14)	0.820	0.770									
	R _T	0.0415	0.0422	0.0911	0.1652	0.0751	0.0936	0.0897	0.0633	0.0641	0.0555									
	R _P	0.1337	0.1474	0.1898	0.1898	0.1701	0.2061	0.1927	0.1070	0.1139	0.1496									

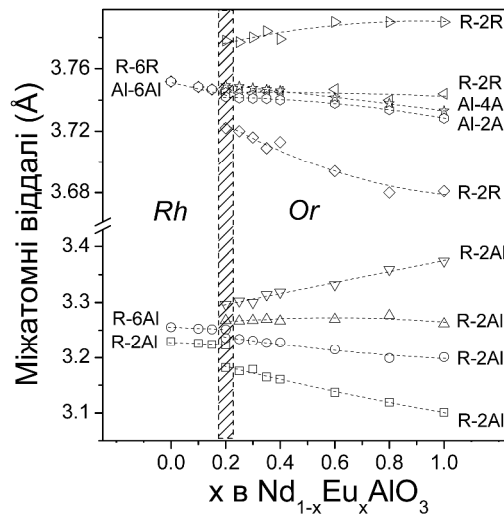


Рис. 4. Концентраційні залежності міжатомних віддалей R-Al, R-R ($R = Nd_{1-x}Eu_x$) та Al-Al в твердих розчинах $Nd_{1-x}Eu_xAlO_3$ за кімнатної температури. Заштрихована область показує межі існування двох фаз

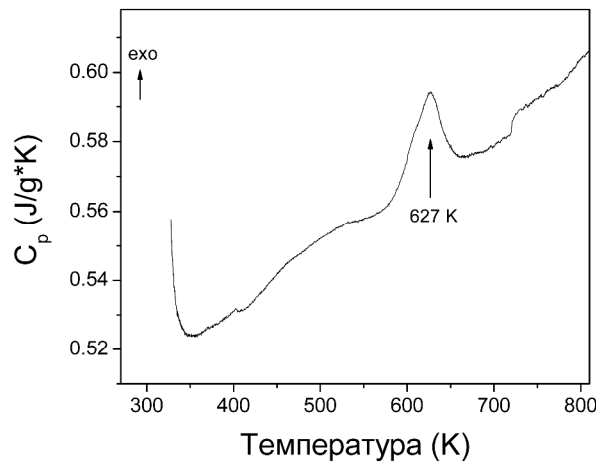


Рис. 5. Крива ДТА, яка фіксує фазовий перехід першого порядку в $Nd_{0.6}Eu_{0.4}AlO_3$.

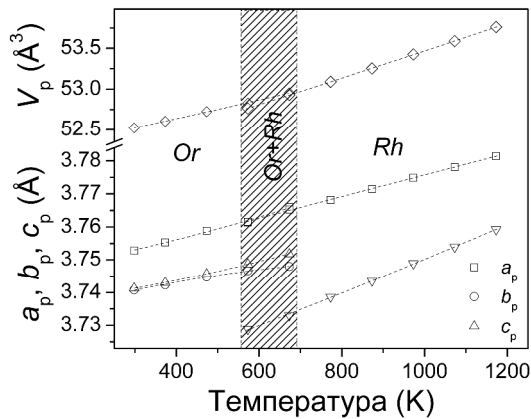


Рис. 6. Температурні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки в зразку $Nd_{0.6}Eu_{0.4}AlO_3$

Аналіз температурних залежностей параметрів елементарної комірки в ромбоєдричних перовськітах дозволяє передбачити температуру плавного фазового переходу до кубічної структури перовськіту, в якій відношення параметрів c/a повинно дорівнювати одиниці [14]. У випадку досліджуваного нами зразка $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{AlO}_3$ такий перехід був передбачений при температурі 2375 К (рис. 7), яка, однак, є вищою за температуру плавлення в системі $\text{NdAlO}_3\text{--EuAlO}_3$.

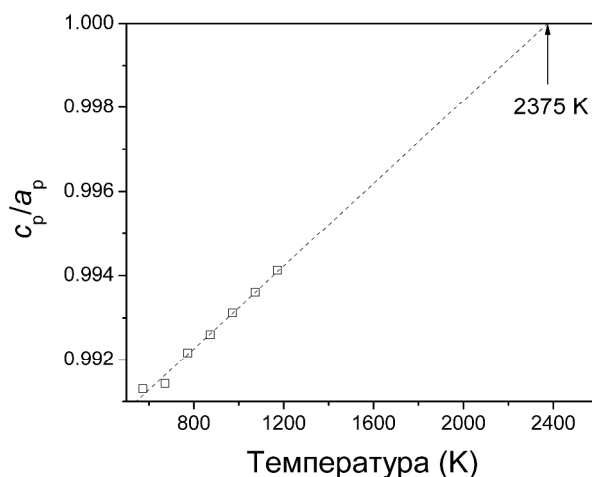


Рис. 7. Температурна залежність відношення параметрів c/a для зразка $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{AlO}_3$

Висновки

Проведені нами дослідження встановили, що в псевдобінарній системі $\text{NdAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ за кімнатної температури утворюються два типи твердих розчинів з ромбоєдричною та ромбічною структурою перовськіту. Морфотропний фазовий перехід між двома цими структурами має місце при $x \approx 0.20$. Внаслідок явища перетину параметрів елементарної комірки (*lattice crossover*) в ромбічному твердому розчині $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ спостерігається утворення розмірно тетрагональних та кубічних структур. Існування температурно-індукованого фазового переходу першого роду в $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{AlO}_3$ було встановлено арбітражними методами термічного аналізу та *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання.

Спостережуване явище *lattice crossover* в складних системах перовськітів може знайти різноманітне практичне використання. Оскільки всі перовськіти із ромбічною структурою типу GdFeO_3 є сегнетоеластиками, вони характеризуються складною доменною та двійниковою структурами [27]. Тому в тих системах, в яких виникають розмірно кубічні структури, очікується надзвичайно складна мікроструктура з дуже високою густиною двійникових та доменних стінок. Оскільки транспортні, діелектричні, оптичні та механічні властивості дуже сильно залежать від мікроструктурних параметрів матеріалів, на них можна ефективно впливати через параметри кристалічної та двійникової структур [28].

Подяка

Ця робота виконана в межах проекту “Неос” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України та за підтримки гранту Міжнародного центру дифракційних даних ICDD.

1. S.D. Han, S.P. Khatkar, V.B. Taxak, D. Kumar, J.-Y. Park, *Mater. Sci. Eng. B* 127 (2006) 272–275. 2. H.H.S. Oliveira, M.A. Cebim, A.A. Da Silva, M.R. Davolos, *J. Alloys Compd.* 488 (2009) 619–623.

3. Y. Liu, X. Tong, F. Lai, X. Chen, W. You, *Physica B*, 406 (2011) 1272-1275. 4. G.S.R. Raju, J.Y. Park, H.C. Jung, B.K. Moon, J.H. Jeong, J.H. Kim, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) e91-e95. 5. J.W.M. Verweij, M.Th. Cohen-Adad, D. Bouffet, H. Lautesse, B. Moine, C. Pedrini, *Chem. Phys. Lett.* 239 (1995) 51-55. 6. S.Y. Cho, I.T. Kim, K.S. Hong, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 114-119. 7. S.Y. Cho, K.S. Hong, K.H. Ko, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 511-516. 8. B. Jancar, M. Valant, D. Suvorov, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1075-1082. 9. L.M. Qiu, T. Numaxawa, G. Thummes, *Cryogenics* 41 (2001) 693-696. 10. Y. Waku, *Adv. Mater.* 10 (1998) 615-617. 11. H. Su, J. Zhang, J. Yu, L. Liu, H. Fu, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4420-4425. 12. N. Nakagawa, H. Ohtsubo, A. Mitani, K. Shimizu, Y. Waku, *J. Eur. Cer. Soc.* 25 (2005) 1251-1257. 13. G. Suresh, G. Seenivasan, M.V. Krishnaiah, P.S. Murti, *J. Nucl. Mater.* 249 (1997) 259-261. 14. L. Vasylechko, A. Senyshyn, and U. Bismayer, in: K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Büünzli and V.K. Pecharsky, Eds. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 39, North-Holland, Netherlands 2009, p.p. 113-295. 15. A. Yoshikawa, A. Saitow, H. Horiuchi, T. Shishido, T. Fukuda, *J. Alloys Compd.* 266 (1998) 104-110. 16. L. Vasylechko, A. Senyshyn, D. Trots, R. Niewa, W. Schnelle, M. Knapp, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1277-1290. 17. E. Palacios, J. Bartolome, F. Luis, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 224425-10. 18. Geller S. *Crystallographic studies of perovskite-like compounds. II. Rare earth aluminates* / S. Geller, V.B. Bala // *Acta Cryst.* – 1956. – Vol.9. – P. 1019-1025. 19. Василечко Л.О. Кристалохімія та фазові перетворення складних оксидів рідкісноземельних елементів зі структурою перовскиту. дис. доктора хім. наук: 02.00.01 / Василечко Леонід Орестович – Львів, 2004. – 343 с. 20. Vasylechko L. *Crystal structure and thermal expansion of orthorhombic perovskite – type RE aluminates* / L. Vasylechko, A. Matkovskii, A. Senyshyn, D. Savytskii, M. Knapp, C. Bahtz // *HASYLAB Annual Reports.* – 2003. – Vol. 1. – P. 251-252. 21. Василечко Л.О. Кристалічні структури та фазові перетворення в алюмінатах РЗЕ зі структурою перовскиту / Л.О. Василечко, А.О. Матковський // *Вісник НУ "Львівська Політехніка". Електроніка.* – 2004. – № 514. – С. 33-52. 22. Vasylechko L. *Anomalous low-temperature structural properties of orthorhombic REAlO₃ perovskites* / L. Vasylechko, A. Senyshyn, D.M. Trots // *HASYLAB Ann. Rep.* – 2007. – Vol. 1. – P. 469-470. 23. Coutures J. *High-temperature X-ray study of the polymorphic transformations of perovskites LnAlO₃ (Ln=Lanthanidic element)* / J. Coutures, J.P. Coutures // *J. Sol. Stat. Chem.* – 1984. – Vol. 52, №2. – P. 95-100. 24. Alain P. *High temperature Raman scattering and phase transition in EuAlO₃* / P. Alain, B. Piriou // *Solid State Comm.* – 1975. – Vol. 17. – P. 35-39. 25. Brusset H., Gillier-Pandraud M.H., Saine M.C. *Sur des gallates et aluminates mixted de lanthanides* // *Mat. Res. Bull.* – 1975. – Vol. 10. – P. 481-488. 26. L.G. Akselrud, P.Yu. Zavalij, Yu. Grin, V.K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wölfel, *Mater. Sci. Forum* 133-136 (1993) 335-342. 27. D. Savytskii, T. Tataryn, U. Bismayer, *Acta Phys. Pol. A* 117 (2010) 78-85. 28. G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh, J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* 84 (2012) 119-156.