

УДК 532.783

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

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ТЕМПЕРАТУРНА ПОВЕДІНКА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМАХ NdAlO<sub>3</sub>- RAlO<sub>3</sub> ТА SmAlO<sub>3</sub>- RAlO<sub>3</sub>

© Огонь Н.А., Василечко Л.О., 2013

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

## CRYSTAL STRUCTURE AND TEMPERATURE BEHAVIOUR OF SOLID SOLUTIONS IN NdAlO<sub>3</sub>- RAlO<sub>3</sub> AND SmAlO<sub>3</sub>- RAlO<sub>3</sub> SYSTEMS

© Ohon' N.A., Vasylechko L.O., 2013

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу проведено дослідження фазової та структурної поведінки систем NdAlO<sub>3</sub>-RAlO<sub>3</sub> та SmAlO<sub>3</sub>-RAlO<sub>3</sub> (R = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) в широкому концентраційному та температурному діапазоні. Встановлено, що при кімнатній температурі в системах NdAlO<sub>3</sub>-RAlO<sub>3</sub> утворюються два види твердих розчинів Nd<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> з ромбоєдричною та ромбічною структурою перовськіту, між якими існує область незмішуваності, в якій спостерігається співіснування двох перовськітних фаз. У системах SmAlO<sub>3</sub>-RAlO<sub>3</sub> утворюються неперервні тверді розчини заміщення з ромбічно деформованою структурою перовськіту. Особливістю твердих розчинів Nd<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> та Sm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> із ромбічною структурою є явище перетину параметрів елементарної комірки при певних концентраціях. Арбітражними методами термічного аналізу та *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання в досліджуваних системах встановлено існування температурно-індукованих фазових переходів першого роду Pbnm ↔ R $\bar{3}$  c. На основі проведених досліджень побудовано діаграми стану систем NdAlO<sub>3</sub>- RAlO<sub>3</sub> та SmAlO<sub>3</sub>- RAlO<sub>3</sub>.

*Ключові слова:* алюмінати рідкісноземельних елементів, перовськіти, кристалічна структура, фазовий перехід.

Phase and structural behaviour in the NdAlO<sub>3</sub>-RAlO<sub>3</sub> and SmAlO<sub>3</sub>- RAlO<sub>3</sub> (R = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) systems has been studied in a whole concentration range by X-ray diffraction method. Depending on x two kinds of solid solutions Nd<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> with rhombohedral and orthorhombic perovskite structure are formed in NdAlO<sub>3</sub>-RAlO<sub>3</sub> systems. A morphotropic phase transition between two perovskite-like structures occurs at certain composition, where the co-existence of both phases is observed. Continuous solid solutions Sm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> with orthorhombic structures exist at room temperature in SmAlO<sub>3</sub>- RAlO<sub>3</sub> systems. Peculiarity of the Nd<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> and Sm<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub> solid solutions with orthorhombic structure is lattice parameter crossover occurred at certain compositions. First-order structural phase transition Pbnm ↔ R $\bar{3}$  c has been detected in NdAlO<sub>3</sub>- RAlO<sub>3</sub> and SmAlO<sub>3</sub>- RAlO<sub>3</sub> systems both from *in situ* high-temperature X-ray synchrotron powder diffraction and differential thermal analysis.

**Based on the results obtained phase diagram of the pseudo-binary systems  $\text{NdAlO}_3$ - $\text{RAIO}_3$  and  $\text{SmAlO}_3$ - $\text{RAIO}_3$  has been constructed.**

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

### Вступ

Алюмінати рідкісноземельних елементів (РЗЕ) зі структурою перовськіту та тверді розчини на їх основі завдяки своїм унікальним властивостям знайшли широке використання в різних галузях науки та техніки. Кристали  $\text{RAIO}_3$  зі структурою перовськіту широко використовуються як підкладки для епітаксійного вирощування плівок високотемпературних надпровідників (ВТНП), як компоненти твердооксидних паливних елементів, активні та пасивні лазерні середовища, скінтілятори та мікрохвильові діелектричні матеріали [1–5].

Фізичні та хімічні властивості перовськітних кристалів тісно пов'язані з їх фазовим складом та кристалічною структурою. Тому одним із шляхів цілеспрямованого впливу на корисні властивості матеріалів на основі алюмініатів РЗЕ з метою їх покращення є взаємне заміщення катіонів у відповідних структурах. Модифікуючи таким чином кристалічну структуру перовськітів, можна змінювати фізичні та фізико-хімічні властивості матеріалів, досягаючи бажаних властивостей.

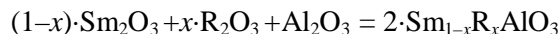
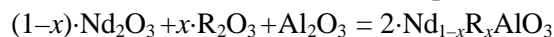
Сьогодні сполуки  $\text{RAIO}_3$  достатньо добре вивчили різні дослідницькі групи. Відомо, що при кімнатній температурі алюмінат неодиму  $\text{NdAlO}_3$  має ромбоєдрично деформовану перовськітну структуру (просторова група (ПГ)  $R\bar{3}c$ ) [6, 7], яка при високих температурах трансформується в кубічну [7–12]. Інші сполуки  $\text{RAIO}_3$  із  $R = \text{Sm}–\text{Ho}$  характеризуються ромбічним спотворенням ідеальної кубічної перовськітної структури і належать до структурного типу  $\text{GdFeO}_3$  (ПГ  $Pbnm$ ). У разі підвищення температури в  $\text{SmAlO}_3$ ,  $\text{EuAlO}_3$  та  $\text{GdAlO}_3$  відбуваються фазові переходи першого роду до ромбоєдричної структури перовськіту при температурах 1023–1058 К, 1603 К 1973 К, відповідно [7].

Фазова та структурна поведінка в системах  $\text{NdAlO}_3$ – $\text{RAIO}_3$  добре вивчена лише для перших членів ряду РЗЕ [7]. Зокрема в системах із лантаном та празеодимом утворюються неперервні тверді розчини із ромбоєдричною структурою перовськіту, у системі із церієм, залежно від складу і температури, існують п'ять типів твердих розчинів із кубічною, ромбоєдричною, ромбічною, моноклінною та тетрагональною структурою перовськіту [7]. Фазова поведінка в системі  $\text{NdAlO}_3$ – $\text{SmAlO}_3$  та структурні зміни, зумовлені заміщенням атомів неодиму самарієм, досліджувалась в роботі [13] методом порошкової дифракції з використанням синхротронного випромінювання. Було показано, що в цій системі утворюються два типи твердих розчинів  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AlO}_3$  з ромбоєдричною та ромбічною структурою перовськіту. Морфотропний фазовий перехід при кімнатній температурі виникає приблизно при  $x = 0.27$ . Температурно-індукований фазовий перехід першого роду з ромбічної структури в тригональну (ромбоєдричну) був виявлений в зразках твердого розчину  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AlO}_3$  з  $x = 0.4$  та  $0.6$  при температурах 463 та 643 К, відповідно [14]. Нещодавно ми дослідили фазову та структурну поведінку в системах  $\text{NdAlO}_3$ – $\text{EuAlO}_3$  та  $\text{NdAlO}_3$ – $\text{GdAlO}_3$  [15–17]. Було показано, що в цих системах при кімнатній температурі також існують два типи твердих розчинів  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  із ромбоєдричною та ромбічно деформованою перовськітною структурою з морфотропним переходом між ними при  $x = 0.2$  та  $0.15$ , відповідно. При зростанні температури в обох системах відбуваються фазові переходи першого роду до ромбоєдричної структури. Ці переходи є оборотними і зі зменшенням іонного радіуса РЗЕ вони зсуваються в бік вищих температур [16, 17].

Ця робота є продовженням наших систематичних досліджень фазової та температурної поведінки систем на основі алюмініатів неодиму та самарію. У роботі ставиться завдання визначити фазовий склад, кристалічну структуру та температурну поведінку твердих розчинів в системах  $\text{NdAlO}_3$ – $\text{RAIO}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) та  $\text{SmAlO}_3$ – $\text{RAIO}_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) методами *in situ* рентгенофазового, рентгеноструктурного та термічного аналізу, а також побудувати діаграми стану цих систем.

### Методика експерименту

Серію полікристалічних зразків  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  та  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  ( $\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) із значеннями  $x$  в межах **0.1–0.9** було виготовлено комбінованим методом твердофазного синтезу та дугової плавки із відповідних оксидів згідно з такими схемами реакцій:



Попередньо відпалені оксиди РЗЕ були спочатку ретельно гомогенізовані 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 рентгєнєвської порошкової дифракції з використанням модернізованого дифрактометра ДРОН-3М, а також дифрактометра Гїньє *G670*, обладнаного *Huber Image Plate* детектором. Останні експерименти проводили в Інституті Макса Планка хїмічної фізики твердого тіла (м. Дрезден, Німеччина). Високотемпературні дослідження кристалічних структур та фазових перетворень проводили методом *in situ* порошкової дифракції високого роздїлення з використанням синхротронного випромїнювання на експериментальній станції В2 в синхротронній лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина). Диференціальний термічний аналіз був проведений на термічному аналізаторі STA 409 (HETZSCH, Selb) із SiC-нагрївачем. Кривї ДТА були зняті за допомогою Pt10%Rh-Pt сенсора в температурному діапазонї від 300 до 1773 К. Швидкїсть змїни температури становила 20 К/хв. Усі кристалграфїчні розрахунки, а також визначення параметрїв елементарних комїрок, координат атомїв та теплових параметрїв атомїв проводились повнопрофїльним методом Рїтвельда із застосуванням пакета програм WinCSD [18].

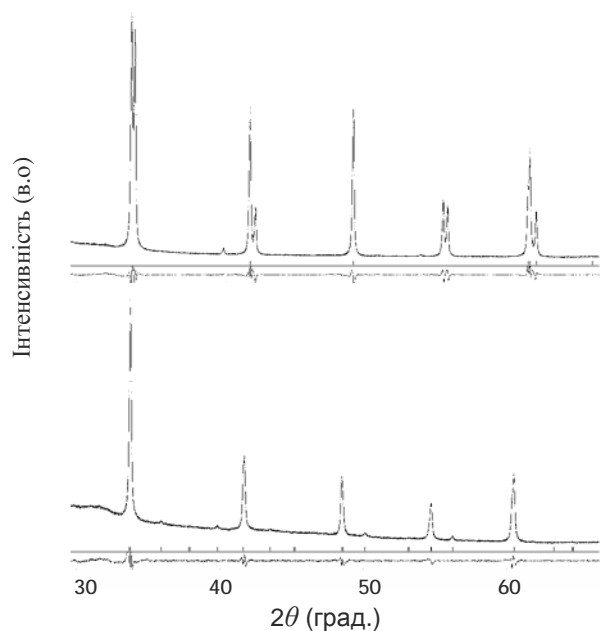


Рис. 1. Експериментальні дифрактограми зразків  $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$  (згори) та  $\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{AlO}_3$  (знизу), зняті з використанням  $\text{Cu K}_\alpha$  випромїнювання ( $\lambda = 1.54165 \text{ \AA}$ ). Для порївняння наведенї розрахованї дифрактограми в ПГ  $R\bar{3}c$  та  $Pbnm$ , а також рїзницевї кривї (в нижнїй частинї рисункїв). Короткї вертикальнї лїнії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумїв у вїдповїдних структурах

### Результати та їх обговорення

#### Системи $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ ( $\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ )

Проведений рентгєнофазовий аналіз показав, що при кімнатній температурї вїсі синтезованї зразки  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  мають перовскитну структуру. За характером розщеплення рефлексїв на дифрактограмах зразки  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  із великим вмістом неодиму ( $x \leq 0.1$ ) вїднесено до ромбєдричної структури перовскиту типу  $\text{NdAlO}_3$ , тодї як зразки, збагаченї R- елементом ( $x > 0.15$ ) вїднесено до ромбїчної структури. У зразках із промїжними значеннями  $x$  спостерїгалася вузька область незмїшуваностї, в якїй спївїснують двї перовскитоподїбнї фази із рїзними типами структур. Уточнення кристалїчних структур однофазних зразків  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  в просторових групах  $R\bar{3}c$  ( $x \leq 0.15$ ) та  $Pbnm$  ( $x > 0.2$ ) повнопрофїльним методом Рїтвельда привело до дуже доброго узгодження мїж розрахованими та експериментальними профїлями дифрактограм. Як приклад, на рис. 1 показано графїчні результати уточнення ромбєдричної структури  $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$  та ромбїчної структури  $\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{AlO}_3$ . Для зразків  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  із областї незмїшуваностї двох перовскитних фаз було проведено одночасне

двофазне уточнення кристалічних структур повнопрофільним методом Рітвельда (рис.2), в результаті якого було також встановлено відносний вміст кожної із цих фаз. У результаті уточнення були отримані значення параметрів елементарних комірок, координатних та теплових параметрів атомів у структурах усіх синтезованих зразків  $Nd_{1-x}R_xAlO_3$  ( $R=Tb, Dy, Ho$ ).

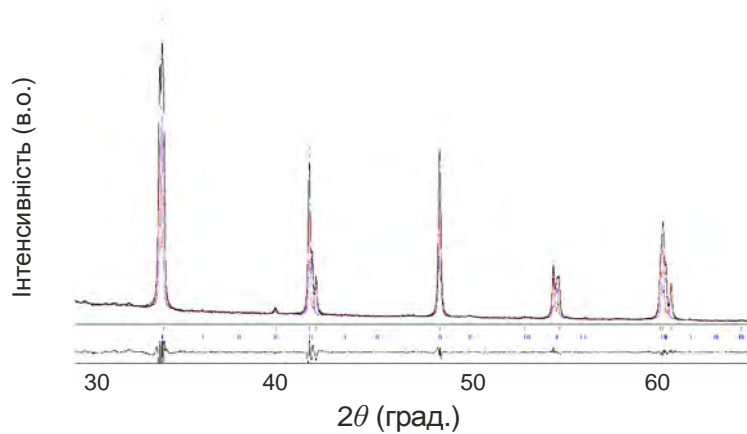


Рис. 2. Графічні результати двофазного уточнення кристалічної структури  $Nd_{0.90}Dy_{0.10}AlO_3$  методом Рітвельда в ПГ  $R\bar{3}c$  та  $Pbnm$  відповідно. Наведені фрагменти експериментальної (точки) та розрахованих дифрактограм, а також різницева крива між ними. Короткі вертикальні лінії вказують на положення Брегівських максимумів в ПГ  $R\bar{3}c$  (верхній ряд) та  $Pbnm$  (нижній ряд)

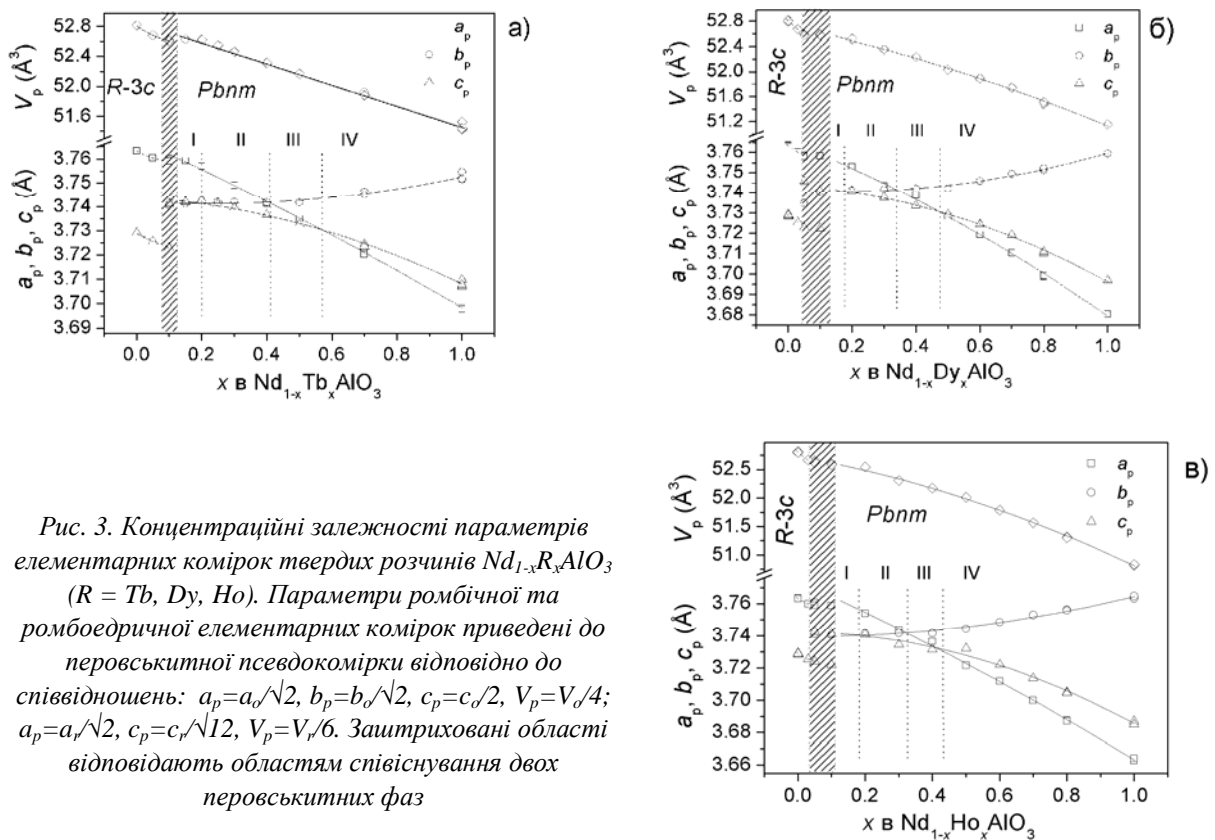


Рис. 3. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів  $Nd_{1-x}R_xAlO_3$  ( $R = Tb, Dy, Ho$ ). Параметри ромбічної та ромбоїдричної елементарних комірок приведені до перовськітної псевдокомірки відповідно до співвідношень:  $a_p = a_r/\sqrt{2}$ ,  $b_p = b_r/\sqrt{2}$ ,  $c_p = c_r/2$ ,  $V_p = V_r/4$ ;  $a_p = a_r/\sqrt{2}$ ,  $c_p = c_r/\sqrt{12}$ ,  $V_p = V_r/6$ . Заштриховані області відповідають областям співіснування двох перовськітних фаз

Із концентраційних залежностей параметрів та об'ємів елементарних комірок у системах  $NdAlO_3-RAlO_3$  ( $R=Tb, Dy, Ho$ ), наведених на рис. 3, чітко видно утворення двох типів твердих

розчинів  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  із ромбоєдричною та ромбічною структурою, між якими існують двофазні області. Об'єми елементарних комірок твердих розчинів  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  монотонно зменшуються із збільшенням вмісту R-компоненту внаслідок зменшення середнього іонного радіуса катіона РЗЕ ( $r_{\text{Nd}^{3+}}=1.163 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Tb}^{3+}}=1.095 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Dy}^{3+}}=1.083 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ho}^{3+}}=1.072 \text{ \AA}$  для КЧ=9 за Шаноном [19]). У системах диспрозію та гольмію спостерігається невелике позитивне відхилення від правила Вегарда (рис. 3), що вказує на певний ступінь локального впорядкування твердих розчинів із ромбічною структурою. Подібно до раніше досліджених систем  $\text{NdAlO}_3\text{--Eu(Gd)AlO}_3$  [16, 17] в системах тербію, диспрозію та гольмію спостерігається явище *lattice crossover*, внаслідок чого в твердих розчинах  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  із ромбічною структурою утворюються чотири області із різним співвідношенням параметрів комірки, позначені на рис. 3 як області **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 твердих розчинів форма елементарної комірки стає дуже близькою до тетрагональної або кубічної, хоча симетрія цих структур залишається ромбічною [16, 17].

Високотемпературні дослідження зразків твердих розчинів  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{AlO}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.4$ ),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{AlO}_3$  ( $x=0.3, 0.2$ ) та  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ho}_x\text{AlO}_3$  ( $x=0.3$ ) методом *in situ* порошкової дифракції синхротронного випромінювання дали змогу виявити в них фазові переходи із ромбічної до ромбоєдричної структури перовськіту. Аналіз дифрактограм в області температур фазових переходів виявив співіснування рефлексів обох перовськітних фаз – низькотемпературної ромбічної та високотемпературної ромбоєдричної, що підтверджує стрибкоподібний характер цих переходів. Як приклад, на рис. 4 показані температурні залежності параметрів елементарної комірки ромбічної та ромбоєдричної модифікацій зразків  $\text{Nd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{AlO}_3$  та  $\text{Nd}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{AlO}_3$  в температурному діапазоні від 298 до 1173 К. Як було показано в [7], аналіз температурних залежностей параметрів елементарної комірки ромбоєдричних перовськітів дозволяє передбачити температуру плавного фазового переходу до кубічної перовськітної структури, в якій відношення  $c_p/a_p$  має дорівнювати одиниці. У досліджених зразках  $\text{Nd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{AlO}_3$  та  $\text{Nd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{AlO}_3$  такі переходи були передбачені при температурах 2147 та 2270 К, відповідно.

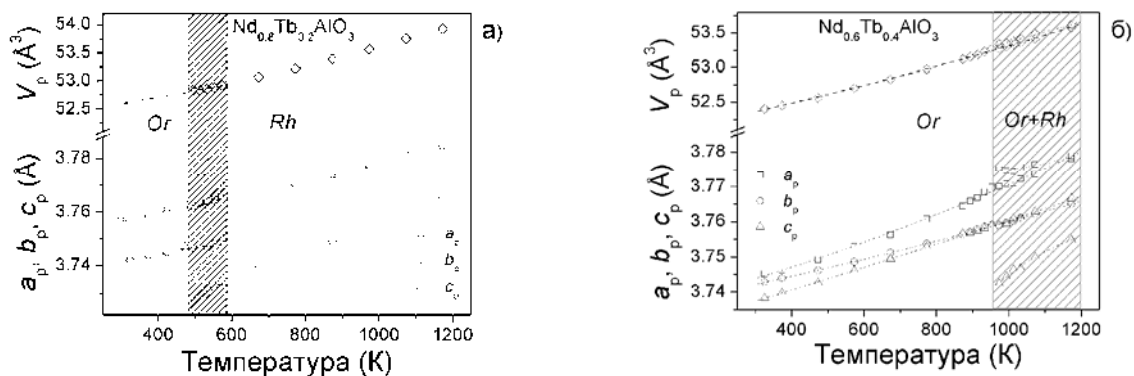


Рис. 4. Температурні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки в зразках  $\text{Nd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{AlO}_3$  (а) та  $\text{Nd}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{AlO}_3$  (б)

З метою визначення температури плавлення змішаних алюмінатів неодиму-тербію та неодиму-диспрозію був проведений високотемпературний ДТА зразків  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  із  $x=0.5$  та  $0.7$ . Згідно із отриманими результатами, зразки  $\text{Nd}_{0.5}\text{Tb}_{0.7}\text{AlO}_3$  та  $\text{Nd}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{AlO}_3$  плавляться конгруентно при температурах 2255 К та 2228 К, відповідно. Крім того, на кривих охолодження цих зразків виявлені слабкі екзотермічні піки при 2055 К та 2047 К, які імовірно відповідають фазовому переходу із ромбоєдричної до ромбічної структури перовськіту. Температура плавлення  $\text{Nd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{AlO}_3$  становить 2254 К, тоді як ДТА зразка  $\text{Nd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{AlO}_3$  не виявив жодних термічних ефектів аж до максимально можливої температури вимірювання 2270 К. Очевидно, він плавиться при вищій температурі.

На основі результатів вимірювань DTA/DSC та *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання, а також наявних літературних даних було побудовано фазові діаграми псевдо-бінарних систем  $\text{NdAlO}_3\text{--TbAlO}_3$  та  $\text{NdAlO}_3\text{--DyAlO}_3$  (рис. 5). Як видно з цих діаграм, залежно від складу та температури в системах  $\text{NdAlO}_3\text{--RAIO}_3$  можливе існування трьох типів твердих розчинів з різними типами перовськітних структур. Тверді розчини  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  з ромбоєдричною та ромбічною структурою існують у широкому температурному та концентраційному діапазоні, тоді як існування кубічної структури в цих системах передбачено в доволі вузькому трикутному інтервалі, обмеженому, з одного боку, температурою плавлення чистого алюмінату неодиму, а з іншого, лінією ліквідусу.

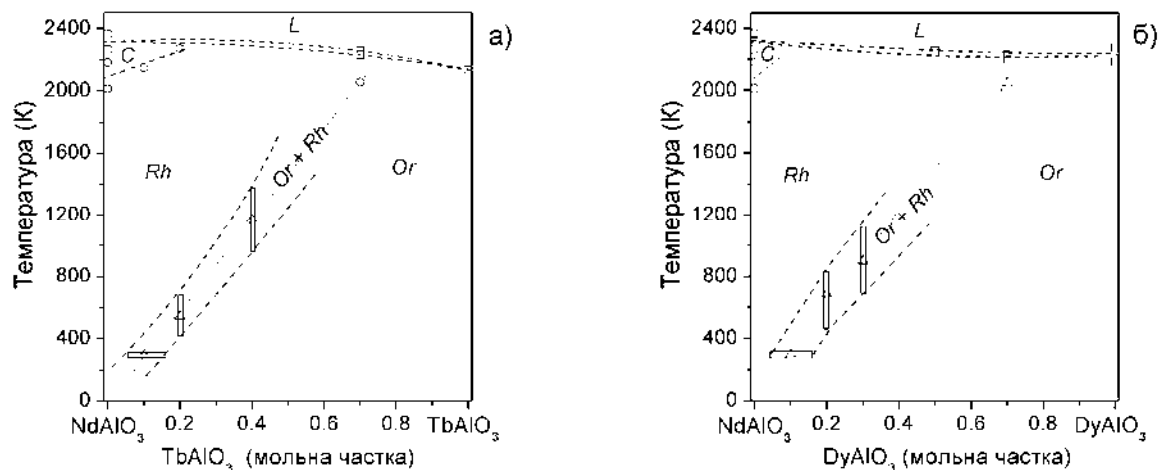


Рис. 5. Фазові діаграми псевдобінарних систем  $\text{NdAlO}_3\text{--TbAlO}_3$  (а) та  $\text{NdAlO}_3\text{--DyAlO}_3$  (б). Літери L, C, Rh, та Or відповідають областям рідкої, кубічної, ромбоєдричної та ромбічної фаз, відповідно. Температури фазових переходів та точки плавлення для чистих сполук  $\text{NdAlO}_3$  та  $\text{RAIO}_3$  взяті з літератури [7].

Символи відповідають температурам фазових переходів  $Pbnt\text{--}R\bar{3}c$  (трикутники),  $R\bar{3}c\text{--}Pm\bar{3}m$  (кола) та точки плавлення (квадрати)

**Системи  $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$ .** На відміну від вищезгаданих систем на основі  $\text{NdAlO}_3$ , в системах  $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$  ( $R=\text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ) крайні члени належать до одного типу кристалічної структури, тому в них утворюються неперервні тверді розчини заміщення  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  із ромбічно деформованою перовськітною структурою типу  $\text{GdFeO}_3$  [7]. Відповідно уточнення кристалічної структури проводилося в просторовій групі  $Pbnt$ , в результаті чого були отримані параметри елементарних комірок та координати атомів для всіх синтезованих зразків  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ . Концентраційні залежності одержаних значень параметрів та об'ємів елементарних комірок у системах  $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$ , які наведено на рис. 6, наочно демонструють утворення неперервних твердих розчинів заміщення  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ . Параметри елементарних комірок твердих розчинів плавно змінюються при переході від  $\text{SmAlO}_3$  до  $\text{RAIO}_3$ . Оскільки співвідношення параметрів елементарних комірок у крайніх членах систем  $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$  є різним, при певних концентраціях компонентів в цих системах відбувається їх перетин (*lattices crossover*). Як результат, в досліджених системах  $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$  існують три області твердих розчинів із різними співвідношеннями параметрів елементарних комірок, позначені на рис. 6 як область I ( $a_p > b_p > c_p$ ), II ( $b_p > a_p > c_p$ ) та III ( $b_p > c_p > a_p$ ). Об'єм елементарних комірок твердих розчинів  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  монотонно зменшується із зменшенням іонного радіуса рідкісноземельних катіонів ( $r(\text{Sm}^{3+}) = 1.132 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Eu}^{3+}) = 1.12 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Gd}^{3+}) = 1.07 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Tb}^{3+}) = 1.095 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Dy}^{3+}) = 1.083 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ho}^{3+}) = 1.072 \text{ \AA}$  для КЧ = 9 за Шаноном [19]). Здебільшого спостерігається невелике позитивне відхилення від правила Вегарда.

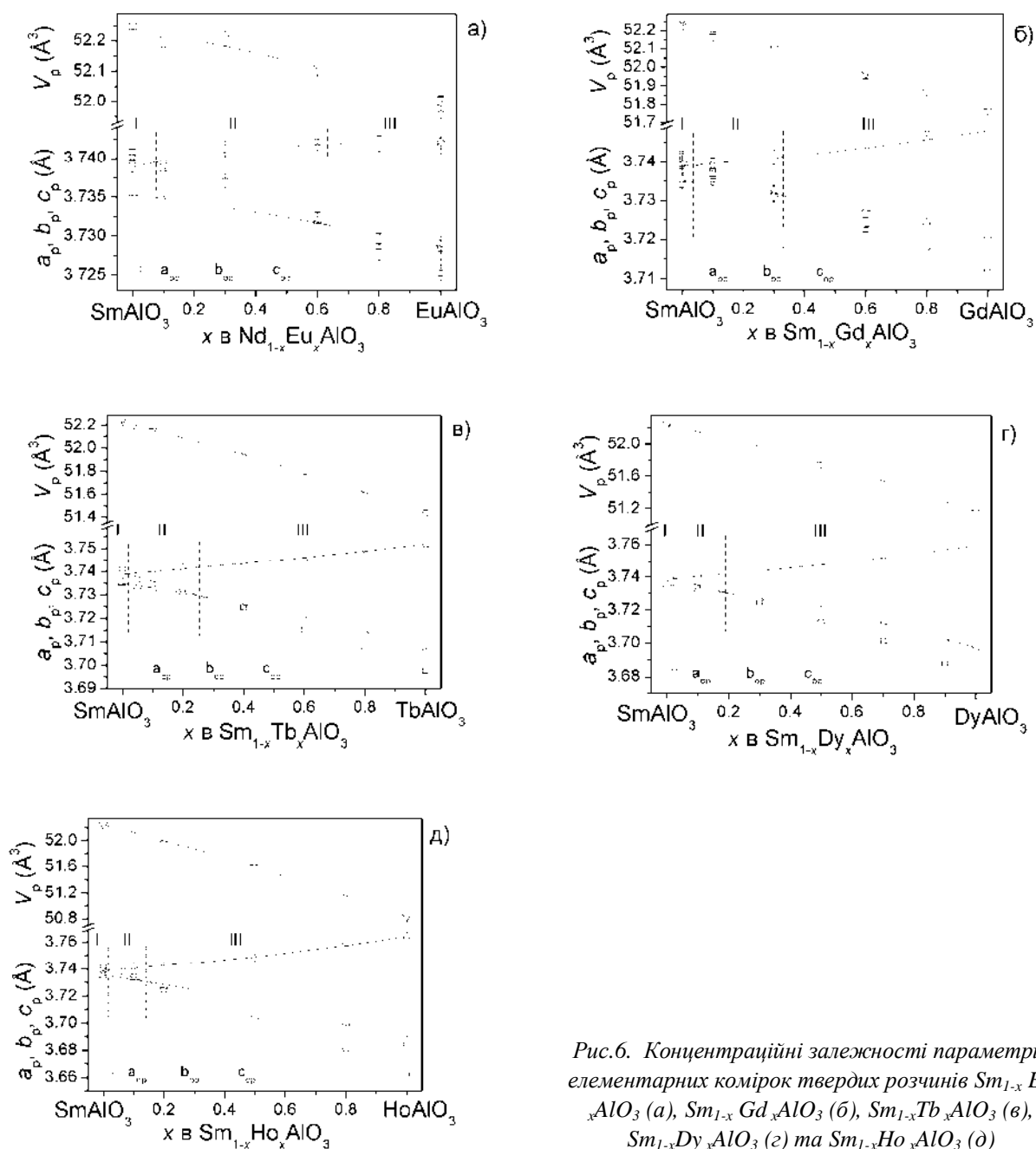


Рис.6. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів  $Sm_{1-x}Eu_xAlO_3$  (а),  $Sm_{1-x}Gd_xAlO_3$  (б),  $Sm_{1-x}Tb_xAlO_3$  (в),  $Sm_{1-x}Dy_xAlO_3$  (г) та  $Sm_{1-x}Ho_xAlO_3$  (д)

Високотемпературні дослідження твердих розчинів в системах  $SmAlO_3$ – $EuAlO_3$  та  $SmAlO_3$ – $GdAlO_3$  методами ДТА та *in situ* ВТ синхротронної дифракції виявили існування в них структурних фазових перетворень першого роду. Як приклад, на рис. 7 наведені криві ДТА для зразків  $Sm_{0.9}Eu_{0.1}AlO_3$  та  $Sm_{0.9}Gd_{0.1}AlO_3$ , а також температурні залежності параметрів та об'єму елементарних комірок, які ілюструють структурні зміни, що відбуваються при фазових переходах. *In situ* високотемпературні дослідження структури зразка твердого розчину  $Sm_{0.95}Tb_{0.05}AlO_3$  не виявили структурних перетворень до температури 1173 К. Однак одержане співвідношення параметрів елементарної комірки ромбічної структури ( $a_p > c_p > b_p$ ) вказує на те, що такий перехід очікується при температурах, вищих за 1200 К.

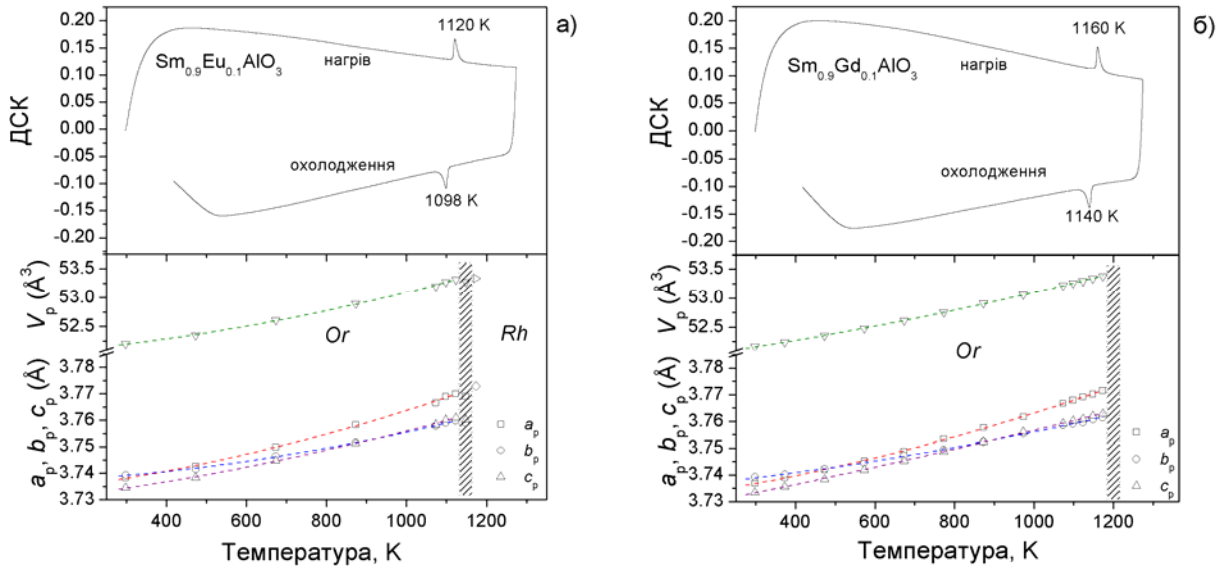


Рис. 7. Криві ДСК, які фіксують фазові переходи першого порядку (зверху) та температурні залежності параметрів елементарної комірки (знизу) в зразках  $Sm_{0.9}Eu_{0.1}AlO_3$  (а) та  $Sm_{0.9}Gd_{0.1}AlO_3$  (б).

Використовуючи літературні дані для сполук  $SmAlO_3$ ,  $EuAlO_3$  та  $GdAlO_3$ , а також експериментальні дані термічного аналізу та *in situ* ВТ досліджень твердих розчинів  $Sm_{1-x}R_xAlO_3$ , було побудовано фазові діаграми псевдобінарних систем  $SmAlO_3$ – $EuAlO_3$  та  $SmAlO_3$ – $GdAlO_3$  (рис. 8).

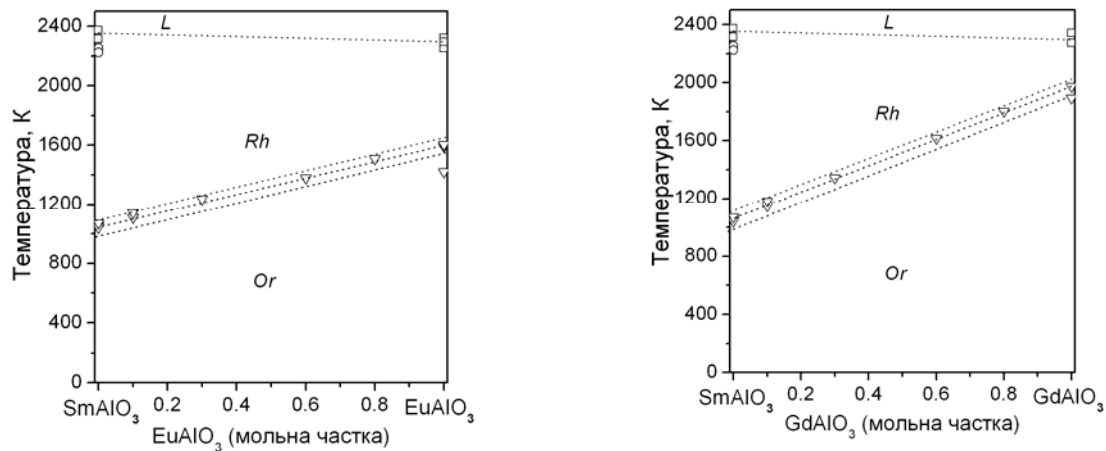


Рис. 8. Фазові діаграми псевдобінарних систем  $SmAlO_3$ – $EuAlO_3$  та  $SmAlO_3$ – $GdAlO_3$ . Літери L, Rh, та Or відповідають областям рідкої, ромбоєдричної та ромбічної фаз, відповідно. Символи відповідають температурам фазових переходів  $Pbnt-R\bar{3}c$  (трикутники),  $R\bar{3}c-Pm\bar{3}m$  (кола) та точки плавлення (квадрати)

### Висновки

Виконані дослідження дали змогу встановити, що в псевдобінарних системах  $NdAlO_3$ – $RAIO_3$  при кімнатній температурі утворюються два типи твердих розчинів з ромбоєдричною та ромбічною структурою перовськіту, між якими при певних співвідношеннях компонентів має місце морфотропний фазовий перехід. Між різними перовськітними фазами існують області незмішуваності, ширина яких змінюється залежно від різниці іонних радіусів катіонів РЗЕ. У системах  $SmAlO_3$ – $RAIO_3$  утворюються неперервні тверді розчини заміщення із ромбічно деформованою структурою перовськіту. Внаслідок виявленого явища перетину параметрів елементарної комірки (*lattice crossover*) в ромбічних твердих



розчинах  $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  та  $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$  спостерігається утворення розмірно тетрагональних та кубічних структур. Арбітражними методами термічного аналізу та *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання в системах  $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$  та  $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$  встановлено існування температурно-індукованих фазових переходів першого роду. Bazуючись на результатах досліджень ДТА та *in situ* ВТ порошкової дифракції з використанням синхротронного випромінювання, а також наявних літературних даних, побудовано фазові діаграми систем  $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$  ( $\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}$ ) та  $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$  ( $\text{R}=\text{Eu}, \text{Gd}$ ).

### Подяка

Ця робота виконана в межах проекту "Неос" Міністерства освіти і науки України та за підтримки гранту Міжнародного центру дифракційних даних ICDD.

1. Han S.D., Khatkar S.P., Taxak V.B., Kumar D., Park J.-Y. *Mater. Sci. Eng. B* 127 (2006) 272–275.
2. Oliveira H.H.S., M.A. Cebim, A.A. Da Silva, M.R. Davolos, *J. Alloys Compd.* 488 (2009) 619–623.
3. Liu Z.Y., Tong X., Lai F., Chen X., You W. *Physica B*, 406 (2011) 1272–1275.
4. Raju G.S.R., Park J.Y., Jung H.C., Moon B.K., Jeong J.H., Kim J.H. *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 91–95.
5. Verweij J.W.M., Cohen-Adad M.Th., Bouttet D., Lautesse H., Moine B., Pedrini C. *Chem. Phys. Lett.* 239 (1995) 51–55.
6. Geller S., Bala V. B. *Acta. Cryst.* 9 (1956) 1019–1025.
7. Vasylechko L., Senyshyn A., Bismayer U. *Perovskite-type aluminates and gallates*, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider Jr., J.-C. Bunzli, and V. Pecharsky (Elsevier, Amsterdam) 39 (2009) 113–295.
8. Scott J.F. *Phys. Rev.* 183 (1969) 823–825.
9. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. *Yogyo Kyokaiishi, J. Ceram. Soc. Jpn.* 85 (1977) 543–548.
10. Coutures J., Coutures J.P. *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 95–100.
11. Geller S., Raccach P.M. *Phys. Rev. B* 2 (1970) 1167–1172.
12. Howard C.J., Kenned B.J., Chakoumakos B.C. *J. Phys.: Condens. Matter.* 12 (2000) 349–365.
13. Saitow A., Yoshikawa A., Horiuchi H., Shishido T., Fukuda T., Tanaka M., Mori T., Sasaki S. *Application of Synchrotron High-Resolution Powder X-ray Diffraction J. Appl. Crystallogr.*, 31 (1998) 663–671.
13. Yoshikawa A., Saitow A., Horiuchi H., Shishido T., Fukuda T., *J. Alloys Compd.* 266(1988) 104.
14. Огонь Н.А., Івашиків Н., Василечко Л.О. *Вісн. Нац. Ун-ту «Львівська політехніка»*, Електроніка, № 734 (2012) с. 119 – 126.
15. Ohon N., Vasylechko L., Prots Yu., Schmidt M., C. Curfs J. *Solid State Phen.* 200 (2013) 93–99.
16. L. Vasylechko, H. Shmanko, N. Ohon, Yu. Prots, S. Hoffmann, S. Ubizskii, *Lattice crossover and phase transitions in NdAlO<sub>3</sub>–GdAlO<sub>3</sub> system*, *J. Solid State Chem.* 198 (2013) 101–107.
17. Akselrud L.G., Zavalij P.Yu., Grin Yu., Pecharsky V.K., Baumgartner B., Wölfel E. *Mater. Sci. Forum*, 133–136 (1993) 335–342.
18. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A.* 32 (1976). C. 751–757.
18. Shannon R.D. *Acta Crystallogr. A.* 32 (1976) – C. 751–757.