

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

ОГОНЬ НАТАЛІЯ АНАТОЛІЇВНА

УДК 621.315.592

**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА,
ТЕРМІЧНЕ РОЗШИРЕННЯ
ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ
ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ
НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТІВ НЕОДИМУ ТА САМАРІЮ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2014

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету “Львівська політехніка”

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор
Василечко Леонід Орестович,
Національний університет “Львівська політехніка”,
професор кафедри напівпровідникової електроніки

Офіційні опоненти доктор технічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
Пріхна Тетяна Олексіївна,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля,
зав. відділу технологій надвисоких тисків,
функціональних структурованих керамічних композитів
та дисперсних наноматеріалів

кандидат технічних наук
Сольский Іван Михайлович,
НВП “Карат”, начальник відділу фізики і технології
монокристалів складних оксидів

Захист відбудеться 11 вересня 2014 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1

Автореферат розісланий 4 серпня 2014 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
професор



Заячук Д.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Алюмінати рідкісноземельних елементів (РЗЕ) зі структурою перовскиту володіють унікальними та різноманітними властивостями (електричними, магнітними, оптичними) і не один десяток років є об'єктом досліджень багатьох науковців. Сполуки даного структурного типу ABO_3 відрізняються різноманітним складом, в їх кристалічну структуру можуть входити практично всі елементи Періодичної системи. Внаслідок такого різноманіття в перовскитах спостерігається ряд корисних властивостей, які знаходять застосування у функціональних матеріалах електронної техніки, зокрема, як матеріали твердотілих паливних елементів, монокристалічні підкладки для епітаксії тонких плівок, активні та пасивні середовища лазерів, скінтілятори, активні середовища в магнітних рефрижераторах.

Високі значення діелектричної проникливості алюмінатів РЗЕ є основною з передумов їх використання в якості підкладок для епітаксійного вирощування плівок ВТНП, напівпровідникових та магніторезистивних матеріалів, оксиду цинку, нітриду галію, фериту вісмуту, кремнію та ін. Також до таких підкладкових матеріалів висувається ряд наступних вимог: (1) ізоструктурність матеріалу підкладки та епітаксійної плівки; (2) відповідність параметрів кристалічної ґратки та коефіцієнтів термічного розширення; (3) хімічна та механічна міцність; технологічність підкладкового матеріалу; (4) відсутність структурних фазових переходів у технологічному діапазоні температур.

Алюмінати РЗЕ задовольняють більшості із цих вимог, а завдяки можливості регульованої зміни їх складу можна цілеспрямовано впливати на структурні та термічні властивості матеріалів на їх основі. Конструювання надійних діаграм стану дало б можливість технологам виготовляти функціональні матеріали з потрібними характеристиками. Тому синтез та дослідження нових сполук зі структурою перовскиту, встановлення закономірностей та взаємозв'язку між складом, кристалічною структурою та фізико-хімічними характеристиками матеріалів на сьогоднішній день залишається актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету "Львівська політехніка", а саме, проекту українсько-польської міжурядової програми науково-технічного співробітництва "Вивчення дефектів в оксидних кристалах" (№ держреєстрації 0100U006122); держбюджетної теми "Структурні, термічні, магнітні, оптичні та електрофізичні властивості складних оксидів у формі монокристалів, тонких плівок, полікристалічної та нанодисперсної кераміки, наноструктурованих композитів та вплив на них умов синтезу та післясинтезного оброблення" (номер держреєстрації 0111U001228). Дисертант проводила синтез зразків, обробку експериментальних даних з рентгенівської порошкової дифракції,

визначення параметрів кристалічної структури складних оксидів та їх залежностей від складу та температури.

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи є встановлення умов направленої зміни структури та термічних властивостей твердих розчинів на основі алюмінатів неодиму та самарію через модифікацію їхнього складу та під дією температури для одержання якісних підкладкових матеріалів для епітаксії.

Для досягнення поставленої мети виконувалися наступні завдання:

- синтез зразків змішаних алюмінатів $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ та $Sm_{1-x}R_xAlO_3$ ($R=Eu-Ho$) зі структурою перовскиту та споріднених із ними галатів РЗЕ;
- встановлення фазового складу та визначення параметрів кристалічної структури твердих розчинів в системах $NdAlO_3-RAIO_3$, $SmAlO_3-RAIO_3$ ($R=Eu-Ho$), а також у споріднених системах галатів РЗЕ при кімнатній температурі;
- дослідження високотемпературної структурної поведінки твердих розчинів $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ та $Sm_{1-x}R_xAlO_3$ ($R=Eu-Ho$); визначення температури та характеру фазових перетворень;
- визначення коефіцієнтів термічного розширення твердих розчинів $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ та $Sm_{1-x}R_xAlO_3$ ($R=Eu-Ho$);
- побудова фазових діаграм стану систем $NdAlO_3-RAIO_3$ та $SmAlO_3-RAIO_3$ ($R=Eu-Ho$) та встановлення взаємозв'язку між параметрами кристалічної структури, характером термічного розширення та фазовими перетвореннями.

Об'єкт дослідження – процеси, які відбуваються у псевдо-бінарних системах $NdAlO_3-RAIO_3$ та $SmAlO_3-RAIO_3$ зі зміною складу та температури.

Предмет дослідження – кристалічна структура, термічне розширення та фазові перетворення твердих розчинів алюмінатів $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ та $Sm_{1-x}R_xAlO_3$ ($R=Eu-Ho$) та споріднених із ними галатів РЗЕ.

Методи дослідження. Полікристалічні зразки змішаних оксидів систем $NdAlO_3-RAIO_3$ та $SmAlO_3-RAIO_3$ ($R=Eu-Ho$), а також відповідних галатів РЗЕ одержували комбінованим методом твердофазного синтезу на повітрі та дугової плавки в атмосфері аргону. Дослідження фазового складу та кристалічної структури одержаних зразків при кімнатній температурі проводили методами рентгенівської порошкової дифракції. Високотемпературні дослідження твердих розчинів $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ та $Sm_{1-x}R_xAlO_3$ проводили методами *in situ* високотемпературної дифракції синхротронного випромінювання високого розділення, а також диференціального термічного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії. Кристалічну структуру різних модифікацій твердих розчинів уточнювали за експериментальними дифрактограмами повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакету програм WinCSD. Параметри термічного розширення матеріалів визначали за температурними залежностями параметрів елементарних комірок.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше синтезовано нові змішані оксиди алюмінатів РЗЕ із структурою

перовскиту, які доповнюють коло об'єктів сучасного матеріалознавства. Встановлені області існування та кристалічна структура твердих розчинів, що утворюються в системах $\text{NdAlO}_3\text{--RAIO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$ ($R=\text{Eu--Ho}$), а також у споріднених системах галатів РЗЕ. Отримані емпіричні залежності параметрів кристалічної структури твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ від їхнього складу та середнього радіусу R -катионів.

2. Встановлено вплив катіонного заміщення на характер та температуру фазових переходів у системах $\text{NdAlO}_3\text{--RAIO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$. Показано, що температура фазового переходу першого роду від ромбічної до ромбоєдричної структури монотонно зростає із зменшенням середнього радіусу катионів РЗЕ. Встановлено залежності температур фазових перетворень від вмісту та середнього радіусу R -катионів, а також структурних параметрів твердих розчинів.

3. Встановлені параметри кристалічної структури високотемпературних модифікацій твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ в широкому температурному діапазоні 300–1173 К, на основі яких визначені відповідні значення коефіцієнтів термічного розширення.

4. Вперше побудовано повні або часткові фазові діаграми шести псевдобінарних систем $\text{NdAlO}_3\text{--RAIO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd, Tb, Dy}$) та $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd}$). Отримана інформація дає можливість прогнозувати температурні та концентраційні інтервали існування певного типу структури із заданими параметрами елементарної комірки, і таким чином застосовувати ці знання в технології отримання якісних підкладок для вирощування епітаксійних плівок різного типу.

Практичне значення отриманих результатів. Визначені кристалографічні параметри твердих розчинів, що утворюються в подвійних системах алюмінатів $\text{NdAlO}_3\text{--RAIO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$ ($R=\text{Eu--Ho}$), а також в споріднених системах галатів РЗЕ. Структурні характеристики та фазові діаграми вперше синтезованих алюмінатів РЗЕ та споріднених із ними галатів є корисним довідковим матеріалом для технологів. На даний час 29 експериментальних порошкових дифрактограм досліджених зразків, отриманих при різних температурах, внесені або прийняті Міжнародним центром дифракційних даних *ICDD* в бази даних *PDF-2* та *PDF-4 (Powder Diffraction Files)*.

Побудовані фазові діаграми подвійних систем $\text{NdAlO}_3\text{--RAIO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$, а також одержані залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ від їхнього складу та температури дають можливість синтезувати полікристалічні матеріали із заданими параметрами кристалічної структури та термічного розширення з метою подальшого одержання на їх основі якісних монокристалічних підкладок для епітаксійного вирощування тонких плівок різноманітного призначення.

Особистий внесок здобувача. Завдання дисертаційної роботи сформульовано за безпосередньої участі дисертантки. Пошук та аналіз

літературних даних, синтез переважної більшості зразків алюмінатів та галатів РЗЕ, а також їх фазовий аналіз проводився особисто дисертанткою. Всі кристалографічні розрахунки здійснювалися авторкою особисто. Обговорення результатів досліджень проводилися разом із науковим керівником, проф. Василечком Л.О. Принципові положення, що захищаються, та висновки до роботи сформульовані дисертанткою. Підготовку публікацій до друку авторка проводила самостійно, із подальшим обговоренням із усіма співавторами.

Апробація результатів. Результати роботи були представлені на: VII and XII International Conferences on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22-25, 1999, 2013; XIVth International Symposium on the Reactivity of Solids, Budapest, Hungary, August 27-31, 2000; 20th European Crystallographic Meeting, ECM 20, Krakow, Poland, August 25-31, 2001; European Materials Research Society Spring Meeting, E-MRS 2002, Strasbourg, France, June 18-21, 2002; International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012), Lviv, Ukraine, September 3-7, 2012; I Міжнародній науково-практичній конференції “Актуальні проблеми прикладної фізики”, АППФ-2012, Севастополь, Україна, 24-28 вересня, 2012; II Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: Стан, Досягнення і перспективи”, Луцьк, Україна, 19-20 жовтня, 2012; Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2013”, Львів, Україна, 15-17 квітня, 2013; 14th European Conference on Solid State Chemistry, ECSSC 2013, Bordeaux, France, July 7-10, 2013; International Conference ‘Functional Materials’, ICFM 2013, Napsra, Crimea, September 29-October 5, 2013; XVI Відкрита науково-технічна конференція професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій та електронної техніки Національного Університету «Львівська Політехніка», 2013 р.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 20 наукових роботах: з них 7 статей у наукових фахових виданнях, та 13 тез конференцій.

Структура і об’єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та двох додатків. Дисертація викладена на 140 сторінках, містить 74 рисунки, 24 таблиці, а також список цитованої літератури із 159 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

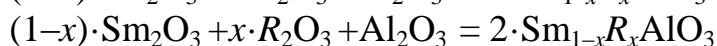
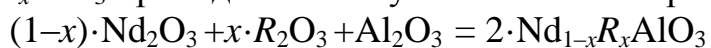
У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі роботи, визначено об’єкт та предмет дослідження, наукову новизну одержаних результатів та їхнє практичне значення, викладено особистий внесок дисертанта, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації.

В **першому розділі** узагальнено існуючі літературні дані про структуру перовскитів та види деформації в перовскитоподібних кристалах, проведено аналіз публікацій, присвячених вивченню кристалічної структури та термічної поведінки алюмінатів РЗЕ, а також твердих розчинів (ТР) на їх основі. Описано

основні методи одержання алюмінатів РЗЕ та обґрунтовано доцільність вибору в якості об'єктів дослідження систем твердих розчинів на основі алюмінатів неодиму та самарію.

В **другому розділі** описано методи синтезу зразків, а також використані в роботі методики дослідження та відповідне обладнання.

Полікристалічні зразки твердих розчинів алюмінатів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$) із вмістом РЗЕ $x=0,03-0,8$, а також споріднених галатів $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ одержували комбінованим методом твердофазного синтезу на повітрі та дугової плавки в атмосфері аргону. Вихідними реагентами для приготування зразків були дрібнодисперсні порошки оксидів рідкісноземельних елементів та алюмінію, змішані у стехіометричних співвідношеннях. Синтез твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ проходив за наступними схемами реакції:



Монокристали $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$ та $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$ були вирощені із розплаву методом Чохральського в Інституті Фізики Польської Академії наук (м. Варшава).

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). У обох випадках використовувалось *Сu К α* випромінювання. 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). 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. Усі кристалографічні розрахунки, включаючи визначення параметрів елементарних комірок, координат атомів та теплових параметрів проводились повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакета програм WinCSD.

У **третьому розділі** представлені результати дослідження кристалічних структур твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ ($R=\text{Sm-Ho}$) та їх термічної поведінки в діапазоні температур 298–1173К. Проводиться порівняльний аналіз структур алюмінатів РЗЕ із спорідненими із ними галатами.

Встановлено, що при кімнатній температурі всі синтезовані зразки $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ ($R=\text{Sm-Ho}$) мають деформовану перовскитну структуру. Рентгенофазовий аналіз експериментальних дифрактограм показав, що зразкам

$\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ із високим вмістом неодиму ($x \sim 0,03 \div 0,15$) притаманна ромбоєдрична деформація перовскитної структури типу NdAlO_3 , просторова група (ПГ) $R-3c$, тоді як зразки, збагачені R -елементом ($x \sim 0,25 \div 1,00$) мають ромбічну структуру перовскиту типу GdFeO_3 , ПГ $Pbnm$. Між двома перовскитними фазами в системах $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ спостерігаються області незмішуваності, в яких вони співіснують. Як приклад, на рис. 1. показано графічні результати уточнення ромбоєдричної та ромбічної структур $\text{Nd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{AlO}_3$ та $\text{Nd}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{AlO}_3$, а також двофазного зразка $\text{Nd}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{AlO}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда.

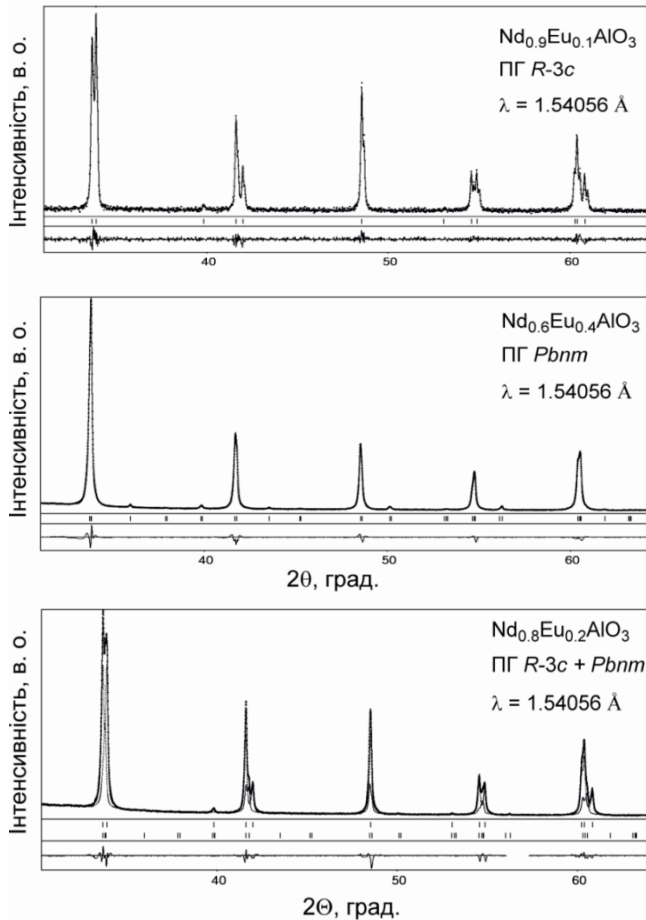


Рис. 1. Експериментальні дифрактограми зразків $\text{Nd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{AlO}_3$, $\text{Nd}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{AlO}_3$ та $\text{Nd}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{AlO}_3$ (точки) у порівнянні із розрахованими дифрактограмами у відповідних ПГ, а також різниці криві між ними. Короткі вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів у відповідних структурах.

В результаті уточнення кристалічних структур були отримані значення параметрів елементарних комірок, координат атомів та теплові параметри для всіх твердих розчинів систем $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ ($R = \text{Sm--Ho}$). На їх основі були розраховані міжатомні віддалі у відповідних структурах.

Залежності параметрів елементарних комірок ГР $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ мають яскраво

виражений анізотропний характер. У твердих розчинах із ромбічною структурою $Pbnm$ параметри елементарної комірки a і c спадають зі збільшенням вмісту R -катиону, тоді як параметр b зростає, як це показано на прикладі системи $\text{NdAlO}_3\text{--GdAlO}_3$ (рис. 2а). Об'єм елементарних комірок всіх твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ зменшується майже лінійно із зменшенням радіусу катиону РЗЕ ($r(R) < r\text{Nd}^{3+}$) згідно правила Вегарда (рис. 2а).

Особливістю твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ із ромбічною структурою перовскиту є явище перетину параметрів елементарної комірки (так зв. *lattice crossover*), в результаті чого в них 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** ($b_p > c_p > a_p$) (рис. 2. а).

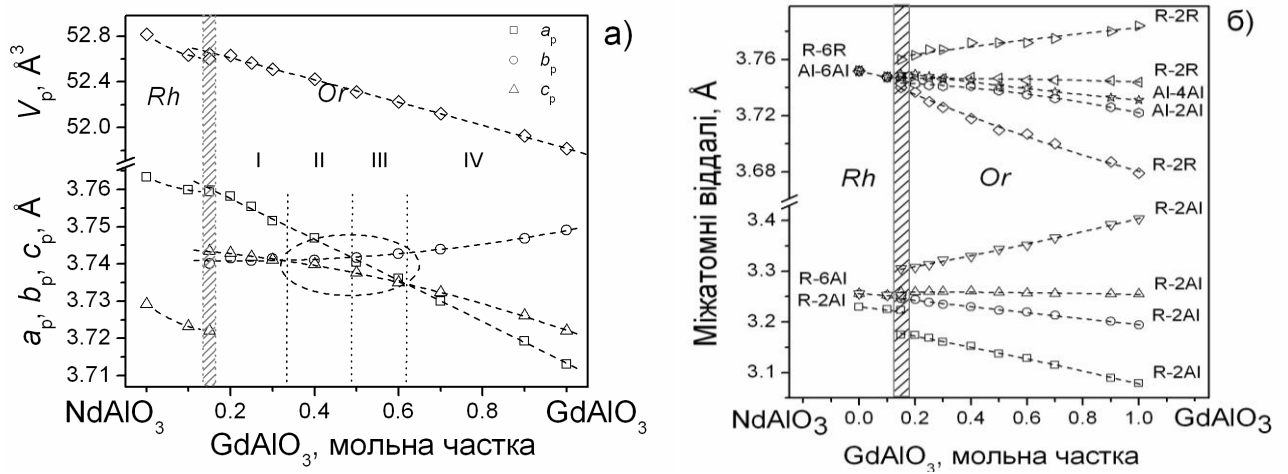


Рис. 2. Концентраційні залежності нормалізованих параметрів і об'ємів елементарних комірок (а) та міжатомних віддалей $R\text{-Al}$, $R\text{-R}$ ($R=\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x$) та Al-Al (б) в твердих розчинах $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{AlO}_3$ при кімнатній температурі. Заштрихована область показує межі існування двох фаз.

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, приведених на рис. 2. б. Поступове розходження віддалей свідчить про систематичне зростання деформації ромбічної перовскитної структури в зразках $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ із збільшенням вмісту R -елементу.

Арбітражними методами термічного аналізу та *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання в зразках твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ встановлено існування температурно-індукованих фазових переходів 1-го роду з ромбічної структури перовскиту в ромбоєдричну (рис. 3, 4). Показано, що температура цих переходів зростає із зменшенням йонного радіусу R -елементу (рис. 3).

Проведено високотемпературний ДТА зразків $\text{Nd}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{AlO}_3$, $\text{Nd}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{AlO}_3$ та $\text{Nd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{AlO}_3$. Встановлено, що всі вони плавляться конгруентно при температурах 2255 К, 2228 К та 2254 К, відповідно.

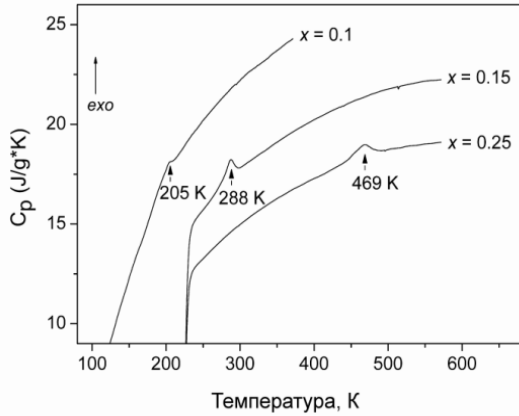


Рис. 3. Термограми зразків ТР $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{AlO}_3$, які демонструють фазові переходи першого роду.

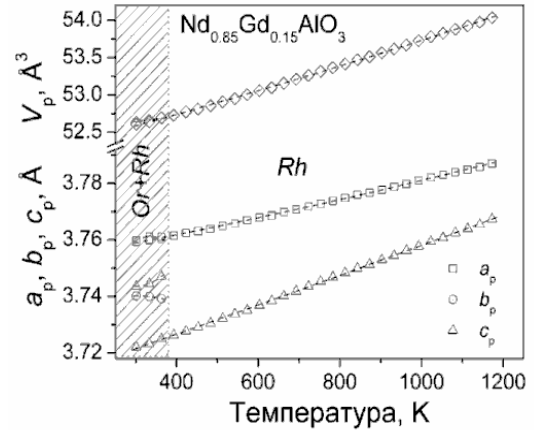


Рис. 4. Температурні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки зразка $\text{Nd}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{AlO}_3$.

Базуючись на результатах вимірювань ДТА/ДСК а також частково досліджень *in situ* рентгенівської порошкової дифракції синхротронного випромінювання та існуючих літературних даних були побудовані фазові діаграми псевдо-бінарних систем $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd, Tb, Dy}$) (рис. 5).

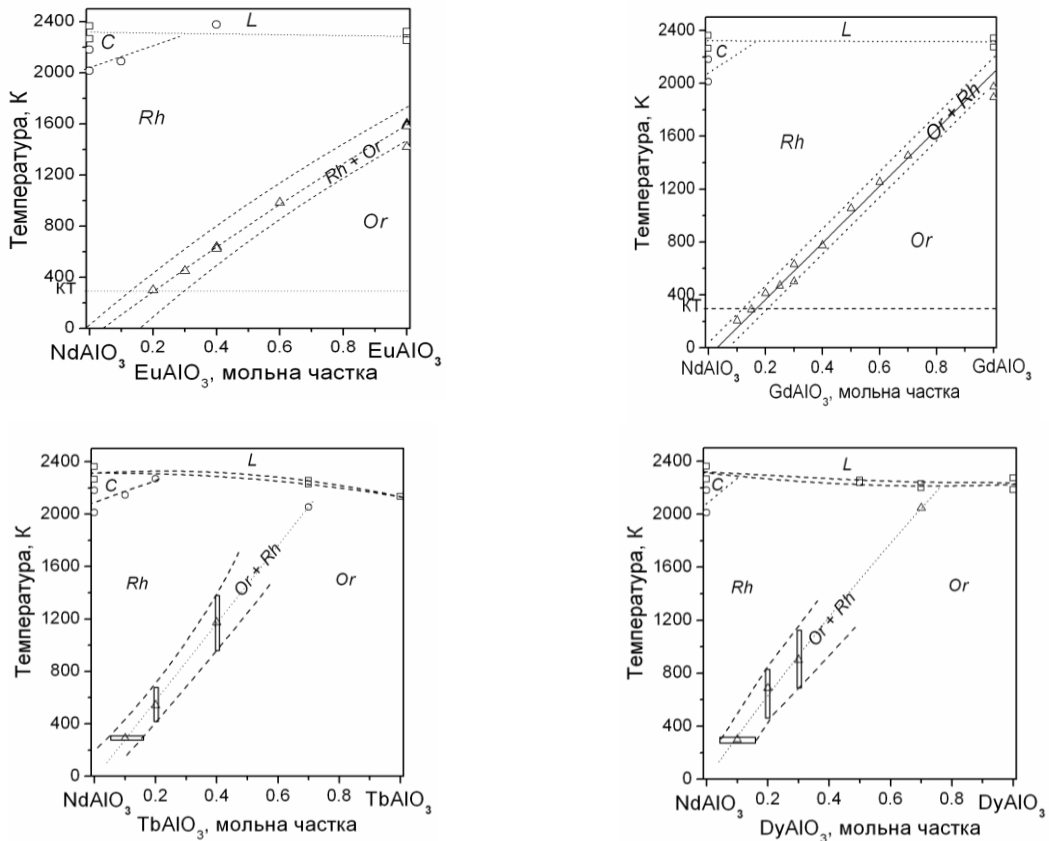


Рис. 5. Фазові діаграми псевдо-бінарних систем $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd, Tb, Dy}$). Літери L, C, Rh , та Or відповідають областям рідкої, кубічної, ромбоєдричної та ромбічної фаз, відповідно.

В залежності від складу та температури алюмінати $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ можуть мати три типи кристалічної структури. Твердий розчин з кубічною структурою існує у відносно вузькій температурній області між лінією солідуса-ліквідуса та температурою переходу $Pm\bar{3}m \leftrightarrow R\bar{3}c$. Ромбоєдрична фаза перовскиту в системах $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ існує при температурах, вищих за температуру фазового переходу $R\bar{3}c \leftrightarrow Pbnm$. Ромбічна структура перовскиту властива для усього концентраційного діапазону нижче температури переходу $R\bar{3}c \leftrightarrow Pbnm$ (рис. 5).

Структурна поведінка галатів РЗЕ подібна до поведінки споріднених систем алюмінатів із ромбічною структурою – у всьому інтервалі концентрацій в них існують неперервні тверді розчини заміщення зі структурою типу GdFeO_3 . Параметри елементарних комірок змінюються плавно, причому в деяких системах спостерігається їх перетин. Із зростанням температури ромбічна структура галатів РЗЕ трансформується в ромбоєдричну. У всьому концентраційному та температурному інтервалі в таких системах можливе існування двох типів твердих розчинів з ромбічною та ромбоєдричною кристалічною структурою.

У четвертому розділі представлені результати дослідження та аналіз кристалічних структур твердих розчинів $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ ($R=\text{Eu--Ho}$), а також порівняння систем $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$ із спорідненими системами $\text{SmGaO}_3\text{--RGaO}_3$.

Рентгенофазовий аналіз ТР на основі алюмінату самарію показав, що всі синтезовані зразки мають ромбічно деформовану структуру перовскиту (структурний тип GdFeO_3). Уточнення їх кристалічної структури проводилося в просторовій групі $Pbnm$. В результаті уточнення отримано параметри елементарних комірок та координати атомів для всіх синтезованих зразків $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$.

Подібно до систем на основі NdAlO_3 , концентраційна зміна параметрів елементарних комірок носить анізотропний характер (рис. 6). Параметри a і c елементарної комірки спадають, тоді як параметр b зростає.

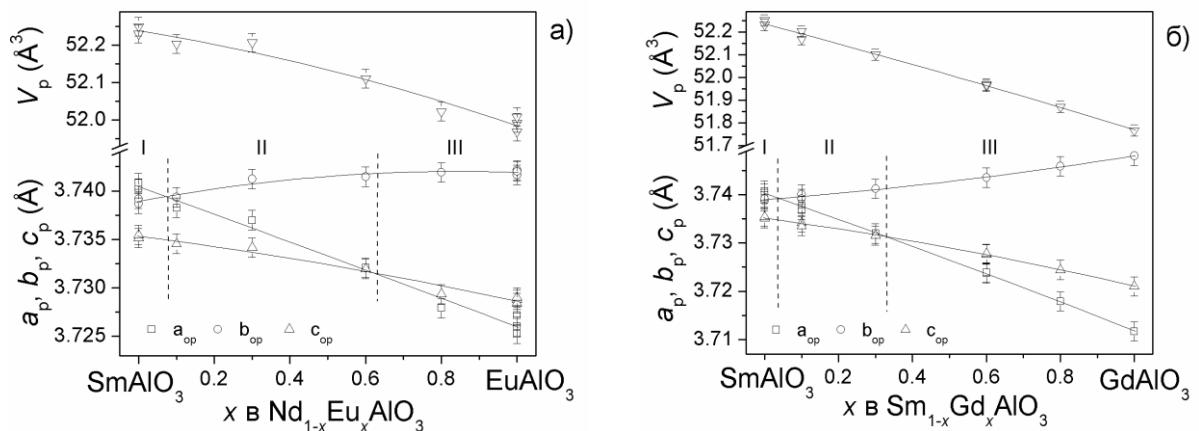


Рис. 6. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ (а) та $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{AlO}_3$ (б).

Оскільки співвідношення параметрів елементарних комірок в крайніх членах систем $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$ є різним, то при певних концентраціях компонентів в цих системах відбувається перетин параметрів (*lattices crossover*). Як результат, в досліджених системах $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$ 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 йонного радіусу катіонів РЗЕ ($r(\text{Sm}^{3+})=1,132\text{Å}$, $r(\text{Eu}^{3+})=1,12\text{Å}$, $r(\text{Gd}^{3+})=1,107\text{Å}$, $r(\text{Tb}^{3+})=1,095\text{Å}$, $r(\text{Dy}^{3+})=1,083\text{Å}$, $r(\text{Ho}^{3+})=1,072\text{Å}$ для КЧ=9). У більшості випадків спостерігається невелике позитивне відхилення від правила Вегарда.

Високотемпературні дослідження твердих розчинів в системах $\text{SmAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--GdAlO}_3$ методами ДТА та *in situ* високотемпературної дифракції синхротронного випромінювання виявили існування в них структурних фазових перетворень 1-го роду. Як приклад, на рис. 7 представлені криві ДТА для зразків $\text{Sm}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{AlO}_3$, а також температурні залежності параметрів та об'ємів елементарних комірок, які ілюструють структурні зміни, що відбуваються при фазових переходах.

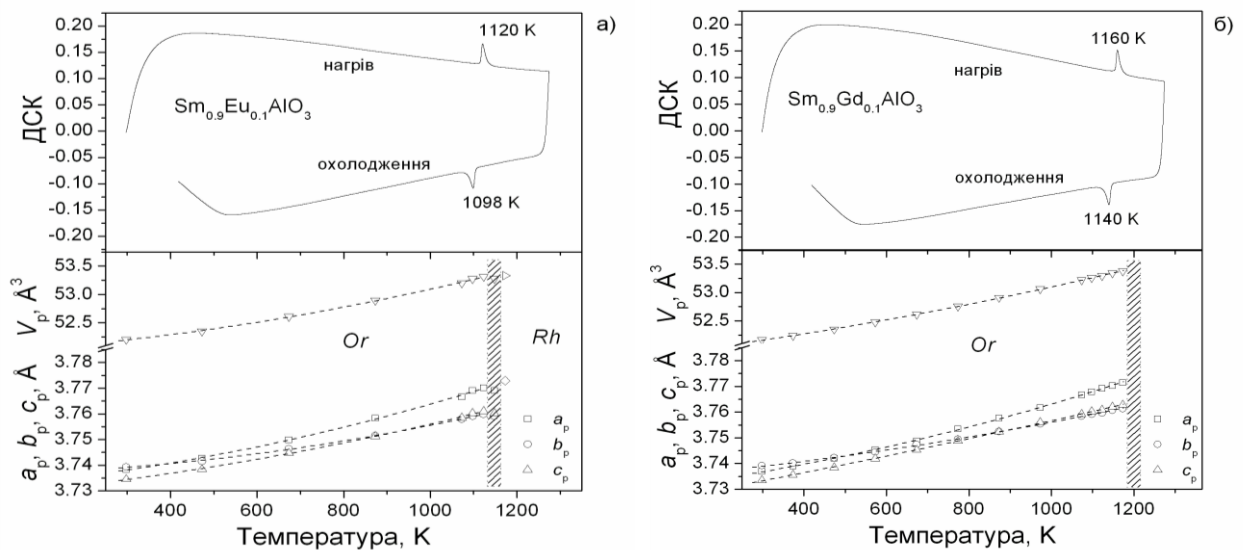


Рис. 7. Термограми зразків $\text{Sm}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{AlO}_3$ (а) та $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{AlO}_3$ (б), які фіксують фазові переходи 1-го порядку (зверху) та температурні залежності параметрів елементарних комірок (знизу).

Використовуючи літературні дані для сполук SmAlO_3 , EuAlO_3 та GdAlO_3 , а також експериментальні дані термічного аналізу та *in situ* високотемпературних досліджень твердих розчинів $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$, були побудовані фазові діаграми псевдо-бінарних систем $\text{SmAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--GdAlO}_3$ (Рис. 8).

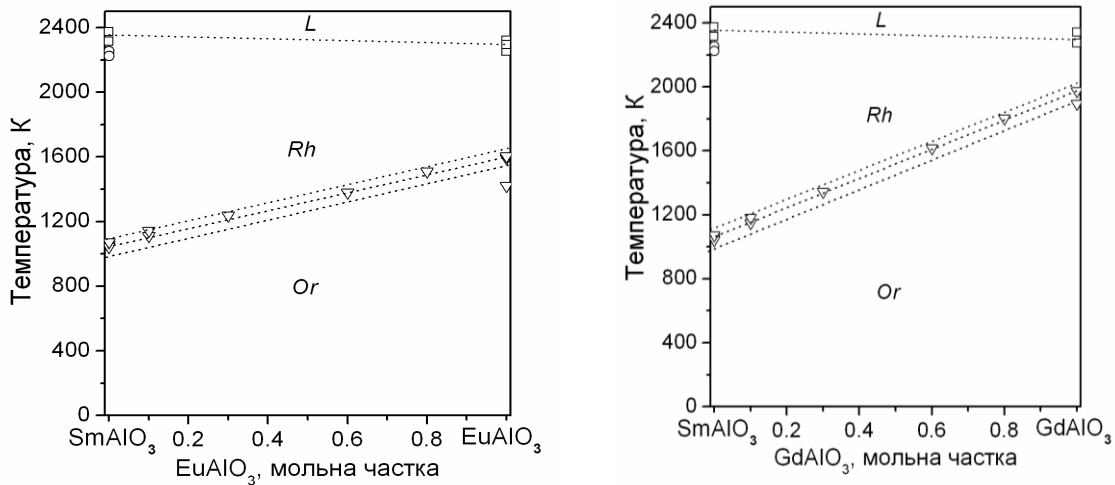


Рис. 8. Фазові діаграми псевдо-бінарних систем $\text{SmAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--GdAlO}_3$. Літери *L*, *Rh*, та *Or* відповідають областям рідкої, ромбоєдричної та ромбічної фаз, відповідно.

Згідно з приведеними діаграмами, в досліджуваних системах існують два типи неперервних твердих розчинів заміщення з ромбічною структурою перовскиту. Температурні області існування ромбічної фази в $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{AlO}_3$ зростають із зменшенням йонного радіусу *R*-катіонів, тоді як область з ромбоєдричною структурою, відповідно, зменшується.

Порівняння систем $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$ із спорідненими системами на основі SmGaO_3 показує, що фазова і структурна поведінка галатів РЗЕ подібна до поведінки алюмінатів із ромбічною структурою. У всьому концентраційному діапазоні спостерігається утворення неперервних ТР заміщення із ромбічною структурою перовскиту. Внаслідок різного співвідношення параметрів комірок крайніх членів системи $\text{SmGaO}_3\text{--LaGaO}_3$ при певних концентраціях компонентів спостерігається перетин параметрів, однак аналіз міжатомних віддалей свідчить про систематичне зростання деформації ромбічної структури $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{GaO}_3$ із збільшенням концентрації самарію.

У п'ятому розділі представлені результати аналізу різних структурних параметрів, а також температур фазових переходів в ТР $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$. Проведено аналіз термічного розширення змішаних алюмінатів РЗЕ та визначені їхні коефіцієнти термічного розширення в температурному інтервалі 298–1123 К. На основі результатів проведених структурних досліджень побудовано залежності параметрів елементарних комірок всіх ТР $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$, а також чистих сполук RAlO_3 від середнього радіусу катіонів РЗЕ (рис. 9).

Показано, що із зростанням середнього радіусу катіонів РЗЕ від *Ho* до *Sm* розбіжність між параметрами *a*, *b* та *c* поступово зменшується і поблизу йонного радіусу самарію, параметри елементарної комірки поступово збігаються. Подальше зростання йонного радіусу веде до фазового перетворення кристалічної структури з ромбічної в ромбоєдричну.

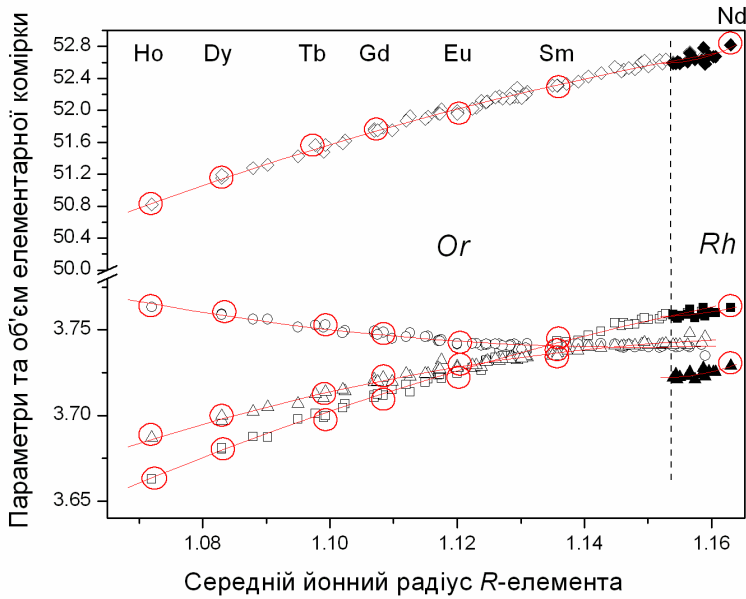


Рис. 9. Залежність параметрів елементарних комірок ТР $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ від середніх радіусів R -катиону. Обведеними символами позначено літературні дані для чистих сполук RAlO_3

комірок алюмінатів РЗЕ із ромбічною структурою перовскиту від середнього радіусу R -катиону (r):

<i>Ромбічні алюмінати</i>	<i>Ромбоєдричні алюмінати</i>
$a_{op}(r) = -2,812 + 10,577 \times r - 4,232 \times r^2$	$a_{rp}(r) = 3,229 + 0,457 \times r$
$b_{op}(r) = 9,415 - 9,879 \times r + 4,3 \times r^2$	$c_{rp}(r) = 2,293 + 0,648 \times r^3$
$c_{op}(r) = -3,95 + 13,097 \times r - 5,57 \times r^2$	

Отримані рівняння дають можливість підбирати матеріали із заданою кристалічною структурою та відповідними параметрами елементарної комірки, використовуючи табульовані значення йонних радіусів катіонів РЗЕ, і модифікувати кристалічну структуру змішаних алюмінатів РЗЕ для одержання якісних матеріалів електронної техніки.

На основі отриманих експериментальних результатів та деяких літературних даних побудовано залежності температур фазових переходів $R\bar{3}c \leftrightarrow Pbnm$ від складу твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$. У всіх досліджених системах $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$ температури фазових переходів монотонно зростають зі збільшенням вмісту R -елементу (рис. 10 а), та спадають із зростанням середнього йонного радіусу РЗЕ (рис. 10 б). Отримані залежності дозволяють передбачати фазову поведінку алюмінатів РЗЕ в високотемпературній області, знаючи лише їхній номінальний склад та елемент заміщення.

В ромбоєдричній фазі при зростанні середнього йонного радіусу катиону РЗЕ параметри a і c зростають. Отже в системах $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ тверді розчини із середніми радіусами R -катиону $r > 1.152 \text{ \AA}$ мають ромбоєдричну структуру, а із $r < 1.152 \text{ \AA}$ – ромбічну. Апроксимацією одержаних експериментальних результатів для ТР $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$, а також літературних даних для чистих сполук RAlO_3 та деяких їхніх ТР, одержані емпіричні залежності параметрів елементарних

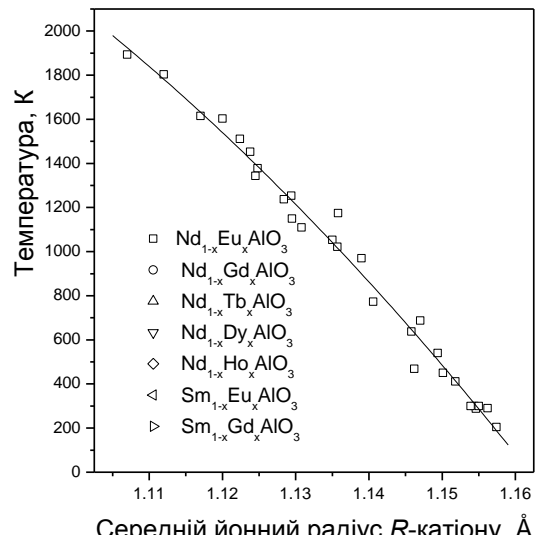
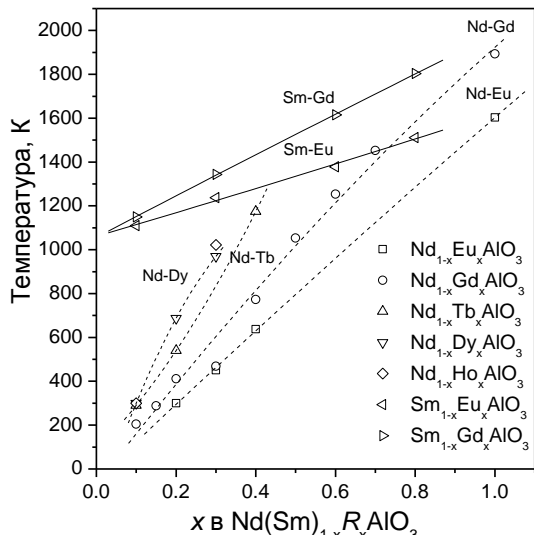


Рис. 10. Залежності температур фазового переходу $R\bar{3}c \leftrightarrow Pbnm$ від складу твердих розчинів $Nd(Sm)_{1-x}R_xAlO_3$ та середнього йонного радіусу R -катиону.

Використовуючи отримані нами експериментальні дані, було доповнено узагальнену фазову діаграму алюмінатів РЗЕ та твердих розчинів на їх основі (рис. 11).

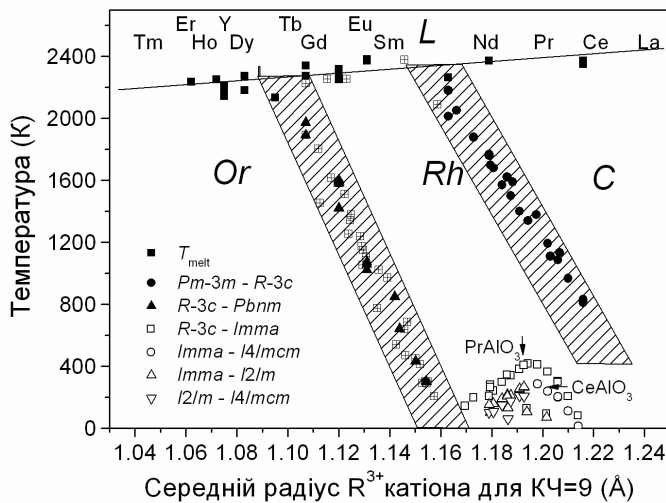


Рис.11. Доповнена узагальнена фазова діаграма сполук $RAIO_3$ та ТР $R_{1-x}R'_xAlO_3$. Перекресленими символами позначено експериментальні дані для синтезованих нами ТР $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ та $Sm_{1-x}R_xAlO_3$.

Для досліджуваних нами сполук $RAIO_3$ та їх твердих розчинів властиві два види фазових переходів:

- неперервний фазовий перехід другого роду $Pm\bar{3}m \leftrightarrow R\bar{3}c$, який є характерним для перших членів серії сполук $RAIO_3$ ($R=La, Ce, Pr$ та Nd);
- стрибкоподібний фазовий перехід першого роду $R\bar{3}c \leftrightarrow Pbnm$, що спостерігається в сполуках $SmAlO_3, GdAlO_3$ та $EuAlO_3$, а також в твердих розчинах $R_{1-x}R'_xAlO_3$ із середнім радіусом R -катиону $1.10 < r < 1.16$ Å. Для таких переходів типовим є області співіснування двох фаз.

Обидва високотемпературні фазові переходи, що спостерігаються в алюмінатах РЗЕ зі структурою перовскиту – $Pm\bar{3}m \leftrightarrow R\bar{3}c$ та $R\bar{3}c \leftrightarrow Pbnm$ – характеризуються зменшенням температур фазових переходів із зростанням

радіусу R -катиону. Таку поведінку можна пояснити зменшенням деформації структури перовскиту внаслідок зростання толеранс фактора Гольдшміда в ряді сполук $RAIO_3$. Беручи до уваги, що в обидвох випадках температури фазових переходів зменшуються майже лінійно із збільшенням середнього радіусу R -катиону (рис. 11), очевидно, що саме геометричний фактор має суттєвий вплив на ці переходи.

Дослідження температурної поведінки параметрів та об'ємів елементарних комірок твердих розчинів $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ та $Sm_{1-x}R_xAlO_3$ ($R=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$) в діапазоні температур 300–1173 показали, що найбільше відносне видовження твердих розчинів із ромбічною структурою при температурі 1173 К спостерігається вздовж осі a та становить приблизно 1 %. Вздовж осі c воно є дещо меншим і становить 0,8 %; значно меншим є термічне розширення вздовж осі b – 0,6 %. Для твердих розчинів із ромбоєдричною структурою відносне видовження вздовж напрямку c при 1173 К складає 1,2 % і є більшим, ніж в напрямку a (0,8 %).

На основі експериментальних значень параметрів елементарних комірок ТР $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ та $Sm_{1-x}R_xAlO_3$, визначених при різних температурах, були розраховані коефіцієнти термічного розширення (КТР) в різних кристалографічних напрямках. Як приклад, на рис. 12 приведені температурні залежності КТР для зразка $Nd_{0,9}Eu_{0,1}AlO_3$.

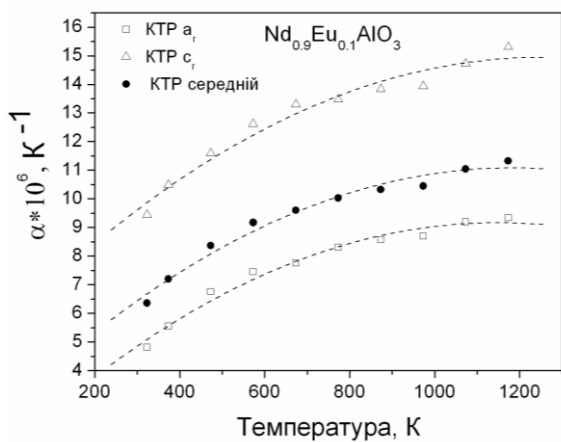


Рис. 12. Температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення для зразка $Nd_{0,9}Eu_{0,1}AlO_3$.

Середні значення коефіцієнтів термічного розширення ТР на основі алюмінатів неодиму та самарію в діапазоні температур 298–1200 К знаходяться в межах $(2,35-17,11) \cdot 10^{-6} K^{-1}$, що добре узгоджується із значеннями КТР для найбільш поширених плівкових матеріалів, а саме, ВТНП та плівок ZnO .

У заключному підрозділі обговорено перспективи практичного застосування алюмінатів РЗЕ в якості підкладкового матеріалу на прикладі вирощування епітаксійних плівок фериту вісмуту.

У додатку А наведені значення коефіцієнтів термічного розширення деяких твердих розчинів $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ та $Sm_{1-x}R_xAlO_3$ в діапазоні температур 300–1173 К в різних кристалографічних напрямках. В додатку Б приведені емпіричні функції, які описують високотемпературні залежності параметрів елементарних комірок ТР $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ ($R=Eu-Ho$) та $Sm_{1-x}R_xAlO_3$ ($R=Eu-Tb$).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В даній дисертаційній роботі проведено комплексне дослідження кристалічної структури, термічного розширення та фазових перетворень твердих розчинів на основі алюмінатів неодиму та самарію в температурному інтервалі 300–1173 К. Встановлено шляхи направленої зміни їх структурних характеристик через модифікацію складу або під дією температури з метою одержання якісних підкладкових матеріалів для епітаксії. Показано, що виходячи із номінального складу змішаних алюмінатів РЗЕ зі структурою перовскиту, можна одержувати матеріали із заданими параметрами кристалічної структури, а також передбачати їхню фазову поведінку у технологічній області температур.

1. Встановлено області існування та кристалічну структуру твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$, а також споріднених із ними галатів РЗЕ. В системах $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ утворюються два типи твердих розчинів заміщення із ромбоєдричною та ромбічною структурами перовскиту, тоді як в системах $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ існують лише неперервні тверді розчини із ромбічною структурою.

2. Показано, що об'єми елементарних комірок твердих розчинів монотонно спадають зі зменшенням вмісту Nd(Sm) згідно правила Вегарда, а зміна параметрів є анізотропною. Внаслідок 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.

3. Арбітражними методами термічного аналізу та *in situ* високотемпературної порошкової дифракції синхротронного випромінювання встановлені температури фазових переходів 1-го роду в твердих розчинах $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$, та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$, які зростають із зменшенням йонного радіусу R -елементу. Вперше визначено температури плавлення змішаних алюмінатів неодиму-тербію та неодиму-диспрозію. На основі отриманих результатів побудовано діаграми стану шести псевдо-бінарних систем $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd, Tb, Dy}$) та $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd}$).

4. Встановлено параметри кристалічної структури усіх високотемпературних модифікацій твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ в діапазоні температур 298–1123 К, на основі яких розраховані значення коефіцієнтів термічного розширення в різних кристалографічних напрямках.

5. Виведені емпіричні залежності для визначення параметрів кристалічної структури змішаних алюмінатів РЗЕ при різних температурах, які дозволяють одержувати матеріали із заданими структурними та термічними параметрами, виходячи лише із номінального складу твердого розчину.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ohon N. Phase and structural behavior in the $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd}$) systems / N. Ohon, L. Vasylechko, Yu. Prots, M. Schmidt // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – № 50. – P. 509–513. (*Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенофазовий аналіз зразків, уточнення кристалічної структури здійснено авторкою самостійно, обговорення результатів експерименту, написання та оформлення статті – у співпраці із співавторами*)

2. Ohon N. Phase and structural behaviour in the $\text{NdAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ system / N. Ohon, L. Vasylechko, Yu. Prots, M. Schmidt, C. Curfs // *Solid State Phenomena*. – 2013. – № 200. – P. 93–99. (*Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенофазовий аналіз твердих розчинів, уточнення кристалічної структури здійснено авторкою самостійно, обговорення результатів експерименту, написання та оформлення статті – у співпраці з проф. Л. О. Василечко.*)

3. Vasylechko L. Lattice crossover and phase transitions in $\text{NdAlO}_3\text{--GdAlO}_3$ system / L. Vasylechko, H. Shmanko, N. Ohon, Yu. Prots, S. Hoffmann, S. Ubizskii // *J. Solid State Chem.* – 2013. – № 198. – P.101–107. (*Особистий внесок здобувача: аналіз та обговорення результатів експерименту, написання та оформлення статті проведено спільно із проф. Л. О. Василечко.*)

4. Огонь Н. А. Кристалічна структура та температурна поведінка твердих розчинів в системах $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$ / Н. А. Огонь, Л. О. Василечко // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка», «Електроніка»*. – 2013. – № 764. – С. 52–60. (*Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенофазовий аналіз всіх зразків твердих розчинів проводився дисертанткою особисто, уточнення кристалічної структури, а також написання та оформлення статті проведено авторкою спільно із науковим керівником*)

5. Огонь Н. А. Концентраційно- та термічно-індуковані фазові перетворення в системі $\text{NdAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ / Н. А. Огонь, Н. Івашків, Л. О. Василечко // *Вісник НУ «Львівська політехніка», – серія «Електроніка»*. – 2012. – №734. – С.119–126. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення зразків твердих розчинів та аналіз кристалографічних даних здійснено авторкою самостійно, написання та оформлення статті - спільно із проф. Л. О. Василечко.*)

6. Василечко Л.О. Кристалічна структура SmGaO_3 та твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{RE}_x\text{GaO}_3$ ($\text{RE}=\text{Pr, Sm}$) / Л.О. Василечко, С.В. Фадєєв, Н.Редько*, М.Берковський // *Вісник НУ «Львівська політехніка», – серія «Електроніка»*. – 2002. – № 455. – С. 21–28. (*Особистий внесок здобувача: уточнення кристалічної структури проводилося спільно із науковим керівником, проф. Василечко Л.О., розрахунок міжатомних віддалей здійснено дисертанткою*)

особисто, обговорення результатів експерименту та підготовка до друку статті проводилося у співпраці з співавторами.)

7. Василечко Л.О. Кристалічна структура твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{GaO}_3$ / Л.О. Василечко, Н.А. Редько*, Д.І. Савицький, С.В. Фадєєв // Вісник НУ «Львівська політехніка», – серія «Електроніка». – 2000. – № 401. – С. 57–62. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення зразків, розрахунок міжатомних віддалей, побудова графічних залежностей проведено авторкою особисто, інтерпретація одержаних результатів, їх аналіз, а також оформлення статті – за участю всіх авторів.)*

8. Ohon N. Phase and structural behaviour of $\text{NdAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ ($R=\text{Tb, Dy}$) systems / N.A. Ohon, L.O. Vasylechko, S.B. Ubizskii, M. Schmidt / International Conference ‘Functional Materials’, ICFM 2013 / Book of abstract. – Haspra, Yalta, Crimea, Ukraine. Abstracts, P. 350.

9. Ohon N. Interaction of rare earth aluminates in the $\text{NdAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ ($R=\text{Eu-Ho}$) systems / N.A. Ohon, L.O. Vasylechko, Yu. Prots // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds / Book of abstract. – Lviv, 2013. – P. 36.

10. Ohon N. Solid solutions in the $\text{SmAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd}$) systems / N. Ohon, L. Vasylechko, Yu. Prots, M. Schmidt // 14th European Conference on Solid State Chemistry, ECSSC 2013 / Book of abstract. – Bordeaux, 2013. – P. 72.

11. Огонь Н. А. Вплив катіонного заміщення та температури на структуру твердих розчинів в системі $\text{SmAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--GdAlO}_3$ / Н. А. Огонь // Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика-2013 / Тези доповідей. – Львів, 2013. – С. 27.

12. Огонь Н.А. Кристалічна структура та температурна поведінка твердих розчинів в системах $\text{NdAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ / Н. А. Огонь, Л. О. Василечко // Шістнадцята відкрита науково-технічна конференція інституту телекомунікацій, електроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем / Тези доповідей. – Львів, 2013. – С. 55.

13. Огонь Н.А. Концентраційно- та термічно-індуковані фазові перетворення в системі $\text{NdAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ / Н. А. Огонь, Л. О. Василечко // Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: Стан, Досягнення і перспективи” РВВ ЛНТУ, 2012 / Тези доповідей. – Луцьк, 2012. – С. 29–293.

14. Ohon N. Concentration and Temperature-Induced Phase Transitions in the $\text{NdAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ systems / N. Ohon, L. Vasylechko, M. Schmidt, Yu. Prots // Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції Актуальні проблеми прикладної фізики, АППФ-2012 / Тези доповідей. – Севастополь, 2012. – P. 180–181.

15. Ohon N. Concentration and Temperature-Driven Phase Transitions in the $\text{NdAlO}_3\text{--EuAlO}_3$ system / N. Ohon, N. Ivashkiv, S. Hoffmann, L. Vasylechko //

International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012) / Book of abstract. – Lviv, 2012. – P. 120-121.

16. Vasylechko L. Crystal structure and thermal expansion of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{Mg}_{2x}\text{O}_{3-y}$ ($x=0.05, 0.1$) using synchrotron powder diffraction data / L. Vasylechko, A. Senyshyn, D. Savytskii, N. Redko*, A. Matkovskii, C. Bähz, M. Berkowski // European Materials Research Society Spring Meeting. E-MRS 2002. / Book of abstract. – Strasbourg, 2002. – P. I-25.

17. Vasylechko L.O. Structure peculiarities of LaGaO_3 -based solid solutions with perovskite-like structures / L.O. Vasylechko, D.I. Savytskii, S.V.Fadyeev, N. Redko*, A.O. Matkovskii, M. Berkowski // 20th European Crystallographic Meeting ECM 20 / Book of abstract. – Krakow, 2001. – P. 356.

18. Vasylechko L. Interaction in LaGaO_3 – SmGaO_3 pseudobinary system / L.Vasylechko, S. Fadyeev, D. Savytskii, A.O. Matkovskii, N. Redko* // XIVth International Symposium on the Reactivity of Solids / Book of abstract. – Budapest, 2000. – P.206.

19. Vasylechko L. The crystal structure of NdGaO_3 at 100 K and 293 K based on synchrotron data / L.Vasylechko, A.Akselrud, N.Redko*, U.Bismayer, W.Morgenroth, A.Matkovskii, D.Savytskii // Seventh International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds / Book of abstract. – Lviv, 1999. – P. C 21.

20. Ohon N. Concentration and Temperature-Driven Phase Transitions in the NdAlO_3 – EuAlO_3 system / N. Ohon, N. Ivashkiv, S. Hoffmann, L. Vasylechko // HASYLAB Annual Report. – 2012. – Режим доступу: http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2012/20122321.pdf

* - дівоче прізвище Н. Огонь.

АНОТАЦІЯ

Огонь Н.А. Кристалічна структура, термічне розширення та фазові перетворення функціональних матеріалів на основі алюмінатів неодиму та самарію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – МОН України, національний університет «Львівська Політехніка», 2014.

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню впливу катіонного заміщення на параметри кристалічної структури, температуру фазових переходів та термічне розширення твердих розчинів на основі алюмінатів неодиму та самарію як потенційних підкладкових матеріалів для епітаксії. В роботі проаналізовані та систематизовані літературні дані по дослідженню структури та термічного розширення алюмінатів РЗЕ зі структурою перовскиту. Досліджені області гомогенності та кристалічні

структури твердих розчинів в псевдобінарних системах $\text{NdAlO}_3\text{--RAIO}_3$ та $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$ ($R=\text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$), а також у споріднених системах галатів РЗЕ. Проведено аналіз залежностей параметрів елементарних комірок твердих розчинів та міжатомних віддалей від вмісту рідкісноземельного елементу. Методами термічного аналізу та *in situ* високотемпературної рентгенівської дифракції з використанням синхротронного випромінювання визначені температури фазових переходів 1-го роду та встановлені параметри кристалічної структури усіх високотемпературних модифікацій твердих розчинів $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ та $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ в діапазоні температур 298–1123 К, на основі яких визначені відповідні значення коефіцієнтів термічного розширення. Проведено порівняння систем алюмініатів РЗЕ із спорідненими системами галатів РЗЕ. Побудовано діаграми стану систем $\text{NdAlO}_3\text{--RAIO}_3$ ($R=\text{Eu--Dy}$) та $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd}$).

Ключові слова: змішані алюмінати РЗЕ, перовскит, твердий розчин, кристалічна структура, фазовий перехід, термічне розширення, фазова діаграма.

АННОТАЦИЯ

Огонь Н.А. Кристаллическая структура, термическое расширение и фазовые превращения функциональных материалов на основе алюминатов неодима и самария. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – МОН Украины, национальный университет «Львовская Политехника», 2014.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию влияния катионного замещения на параметры кристаллической структуры, температуру фазовых превращений и тепловое расширение твердых растворов на основе алюминатов неодима и самария как потенциальных подложечных материалов для эпитаксии. В работе проанализированы и систематизированы литературные данные по исследованию структуры и теплового расширения алюминатов РЗЭ со структурой перовскита. Исследованы области гомогенности, а также кристаллические структуры твердых растворов в псевдобинарных системах $\text{NdAlO}_3\text{--RAIO}_3$ и $\text{SmAlO}_3\text{--RAIO}_3$ ($R=\text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$), а также в родственных системах галлатов РЗЭ. Проведен анализ зависимостей параметров элементарных ячеек твердых растворов и междуатомных расстояний от содержания редкоземельного элемента. Методами термического анализа и *in situ* високотемпературной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения определены температуры фазовых переходов 1-го рода. Установлены параметры кристаллической структуры всех високотемпературных модификаций твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ и Sm_{1-x}

$R_x\text{AlO}_3$ в диапазоне температур 298–1123 К, на основе которых рассчитаны соответствующие значения коэффициентов теплового расширения. Проведено сравнение систем алюминатов РЗЕ с родственными системами галатов РЗЕ. Построены диаграммы состояния систем $\text{NdAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ ($R=\text{Eu--Dy}$) и $\text{SmAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd}$).

Ключевые слова: смешанные алюминаты РЗЕ, перовскит, твердый раствор, кристаллическая структура, фазовый переход, термическое расширение, фазовая диаграмма.

ANNOTATION

Ohon N. A. Crystal structure, thermal expansion and phase transitions of functional materials based on neodymium and samarium aluminates – Manuscript.

Thesis for a candidate degree in the speciality 01.04.07 – solid state physics. – Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv Polytechnic National University, 2014.

This work is devoted to investigation of the influence of cation substitution on the crystal structure parameters, temperature of phase transition and thermal expansion of solid solutions based on neodymium and samarium aluminates as potential substrate materials for epitaxy. The existence ranges and crystal structure of $\text{Nd}_{1-x}R_x\text{AlO}_3$ and $\text{Sm}_{1-x}R_x\text{AlO}_3$ solid solutions formed in the $\text{NdAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ and $\text{SmAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ ($R=\text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$) pseudo-binary systems were established. Depending on x two kinds of solid solutions – one with rhombohedral (SG $R\bar{3}c$) and one with orthorhombic (SG $Pbmn$) crystal structure – are formed in the $\text{NdAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ systems. Immiscibility gaps between two perovskite phases exist in the NdAlO_3 -based systems. Continuous solid solutions $\text{Sm}_{1-x}R_x\text{AlO}_3$ with orthorhombic perovskite structure (SG $Pbnm$) has been found in $\text{SmAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ systems. It was shown that change of cell parameters in orthorhombic solid solutions is strongly anisotropic (a and c parameters decrease and b parameter increase with increasing R -component content). The unit cell volume decreases monotonically with the increasing content of R -element according with the Vegard's rule. Due to the phenomena of the lattice parameters crossover discovered in orthorhombic solid solutions $\text{Nd}_{1-x}R_x\text{AlO}_3$ and $\text{Sm}_{1-x}R_x\text{AlO}_3$ the formation of metrically tetragonal and cubic structures are observed.

First-order structural phase transitions $Pbnm \leftrightarrow R\bar{3}c$ have been detected in the $\text{NdAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ and $\text{SmAlO}_3\text{--}R\text{AlO}_3$ systems by arbitrary methods of *in situ* X-ray synchrotron powder diffraction and thermal analysis. It was found that the temperature of these transitions increase with decreasing ionic radius of the R -component. Empirical relations between the lattice parameters and average ionic radii of R -elements in $\text{Nd}_{1-x}R_x\text{AlO}_3$ and $\text{Sm}_{1-x}R_x\text{AlO}_3$ solid solutions have been derived. Crystal structure parameters of all high-temperature modifications of solid

solutions $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ and $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ in the temperature range of 298-1123 K are defined. Based on them the thermal expansion coefficients in different crystallographic directions as well as average TEC's were calculated. The melting temperatures of the selected $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{AlO}_3$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{AlO}_3$ mixed aluminates have been established. Based on the results obtained, the phase diagrams of the pseudo-binary systems $\text{NdAlO}_3\text{--RAlO}_3$ ($R=\text{Eu, Gd, Tb, Dy}$) and $\text{SmAlO}_3\text{--RAlO}_3$ ($R = \text{Eu, Gd}$) have been constructed.

Key-words: mixed rare earth aluminates, perovskite, solid solution, crystal structure, phase transition, thermal expansion, phase diagram.