

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 NdAlO₃- RAlO₃ ТА SmAlO₃- RAlO₃

© Огонь Н.А., Василечко Л.О., 2013

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

CRYSTAL STRUCTURE AND TEMPERATURE BEHAVIOUR OF SOLID SOLUTIONS IN NdAlO₃- RAlO₃ AND SmAlO₃- RAlO₃ SYSTEMS

© Ohon' N.A., Vasylechko L.O., 2013

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу проведено дослідження фазової та структурної поведінки систем NdAlO₃-RAlO₃ та SmAlO₃-RAlO₃ (R = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) в широкому концентраційному та температурному діапазоні. Встановлено, що при кімнатній температурі в системах NdAlO₃-RAlO₃ утворюються два види твердих розчинів Nd_{1-x}R_xAlO₃ з ромбоєдричною та ромбічною структурою перовськіту, між якими існує область незмішуваності, в якій спостерігається співіснування двох перовськітних фаз. У системах SmAlO₃-RAlO₃ утворюються неперервні тверді розчини заміщення з ромбічно деформованою структурою перовськіту. Особливістю твердих розчинів Nd_{1-x}R_xAlO₃ та Sm_{1-x}R_xAlO₃ 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 NdAlO₃- RAlO₃ та SmAlO₃- RAlO₃.

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

Phase and structural behaviour in the NdAlO₃-RAlO₃ and SmAlO₃- RAlO₃ (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_{1-x}R_xAlO₃ with rhombohedral and orthorhombic perovskite structure are formed in NdAlO₃-RAlO₃ 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_{1-x}R_xAlO₃ with orthorhombic structures exist at room temperature in SmAlO₃- RAlO₃ systems. Peculiarity of the Nd_{1-x}R_xAlO₃ and Sm_{1-x}R_xAlO₃ 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 NdAlO₃- RAlO₃ and SmAlO₃- RAlO₃ 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 NdAlO₃- RAlO₃ and SmAlO₃- RAlO₃ 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 RAlO₃ 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 алюмінатів 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.

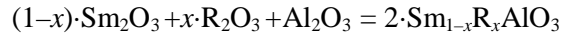
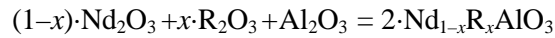
Сьогодні сполуки RAlO₃ достатньо добре вивчили різні дослідницькі групи. Відомо, що при кімнатній температурі алюмінат неодиму NdAlO₃ має ромбоєдрично деформовану перовськітну структуру (просторова група (ПГ) $R\bar{3}c$) [6, 7], яка при високих температурах трансформується в кубічну [7–12]. Інші сполуки RAlO₃ із R = Sm–Ho характеризуються ромбічним спотворенням ідеальної кубічної перовськітної структури і належать до структурного типу GdFeO₃ (ПГ *Pbnm*). У разі підвищення температури в SmAlO₃, EuAlO₃ та GdAlO₃ 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 NdAlO₃–RAlO₃ 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 NdAlO₃–SmAlO₃ 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 Nd_{1-x}Sm_xAlO₃ 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 Nd_{1-x}Sm_xAlO₃ з $x = 0.4$ та 0.6 при температурах 463 та 643 К, відповідно [14]. Нещодавно ми дослідили фазову та структурну поведінку в системах NdAlO₃–EuAlO₃ та NdAlO₃–GdAlO₃ [15–17]. Було показано, що в цих системах при кімнатній температурі також існують два типи твердих розчинів Nd_{1-x}R_xAlO₃ 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 алюмінатів неодиму та самарію. У роботі ставиться завдання визначити фазовий склад, кристалічну структуру та температурну поведінку твердих розчинів в системах NdAlO₃–RAlO₃ (R=Tb, Dy, Ho) та SmAlO₃–RAlO₃ (R=Eu, Gd, Tb, Dy, 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 рентгєнівської 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 проводили 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, а також визначення параметрів елементарних комірок, координат атомів та теплових параметрів атомів проводились повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакета програм WinCSD [18].

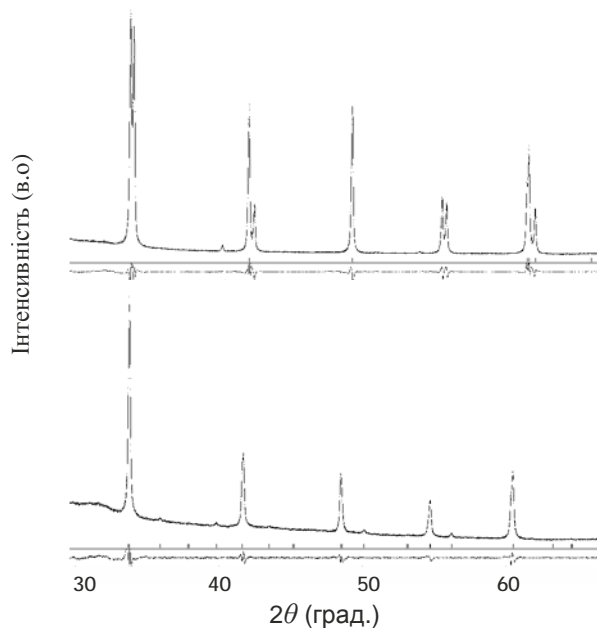


Рис. 1. Експериментальні дифрактограми зразків $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ (згори) та $\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{AlO}_3$ (знизу), зняті з використанням Cu K_α випромінювання ($\lambda = 1.54165 \text{ \AA}$). Для порівняння наведені розраховані дифрактограми в ПГ $R\bar{3}c$ та $Pbnm$, а також різниці криві (в нижній частині рисунків). Короткі вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів у відповідних 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 температурі всі синтезовані зразки $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ мають перовскитну структуру. За характером розщеплення рефлексів на дифрактограмах зразки $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ із великим вмістом неодиму ($x \leq 0.1$) віднесено до ромбодричної структури перовскиту типу NdAlO_3 , тоді як зразки, збагачені R- елементом ($x > 0.15$) віднесено до ромбічної структури. У зразках із проміжними значеннями x спостерігалася вузька область незмішуваності, в якій співіснують дві перовскитоподібні фази із різними типами структур. Уточнення кристалічних 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 $Pbnm$ ($x > 0.2$) повнопрофільним методом Рітвельда привело до дуже доброго узгодження між розрахованими та експериментальними профілями дифрактограм. Як приклад, на рис. 1 показано графічні результати уточнення ромбодричної структури $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_3$ та ромбічної 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 області незмішуваності 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 $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ ($R=Tb, Dy, Ho$).

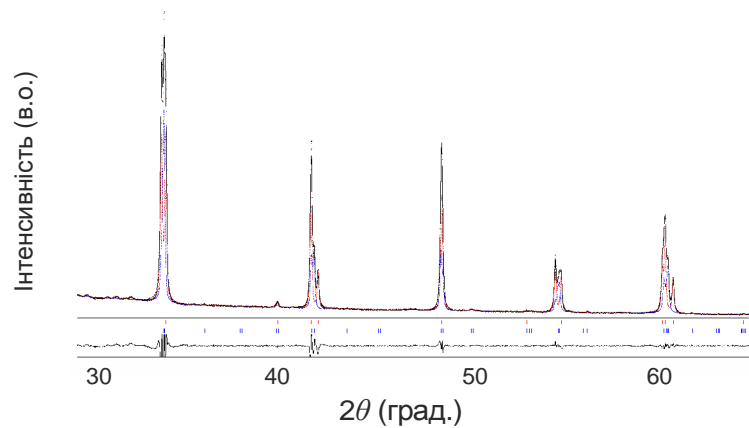


Рис. 2. Графічні результати двофазного уточнення кристалічної структури $Nd_{0.90}Dy_{0.10}AlO_3$ методом Рітвельда в ПГ $R\bar{3}c$ та $Pbnm$ відповідно. Наведені фрагменти експериментальної (точки) та розрахованих дифрактограм, а також різницева крива між ними. Короткі вертикальні лінії вказують на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

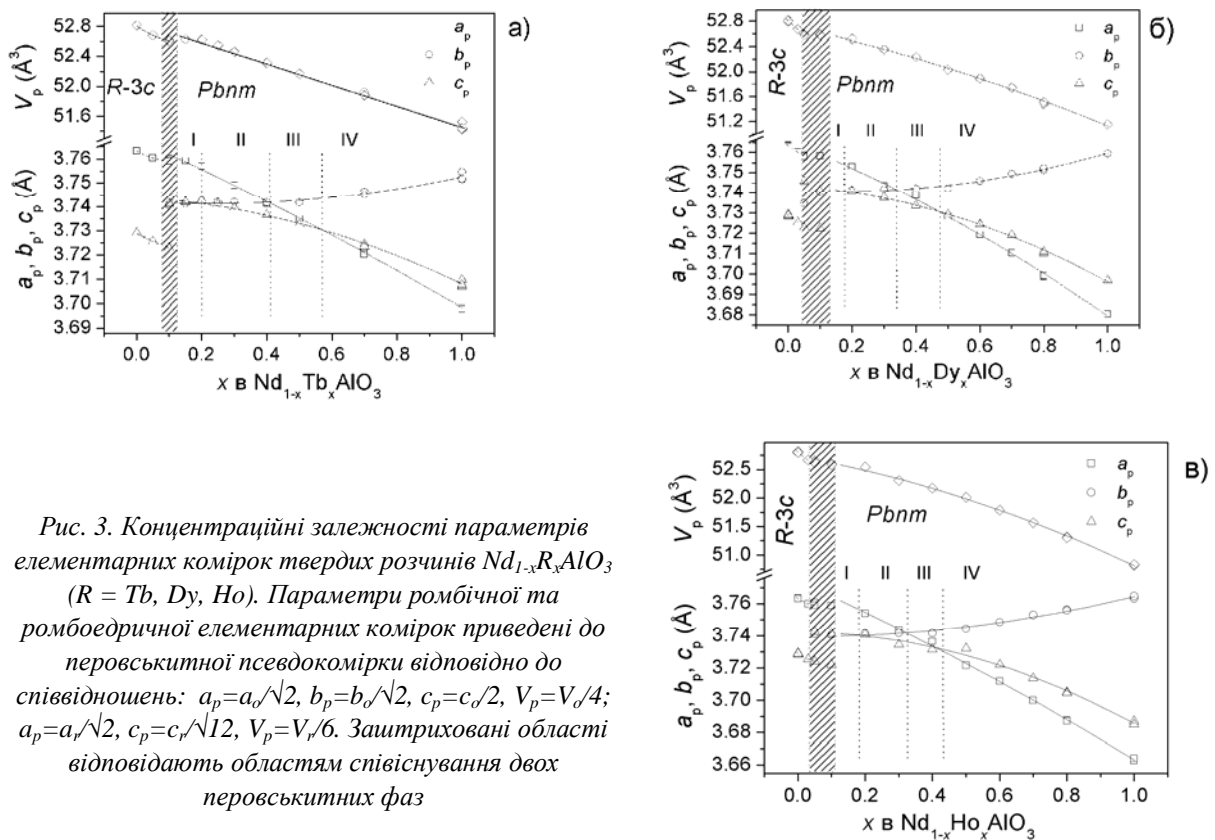


Рис. 3. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів $Nd_{1-x}R_xAlO_3$ ($R = Tb, Dy, Ho$). Параметри ромбічної та ромбодрічної елементарних комірок приведені до перовськітної псевдокомірки відповідно до співвідношень: $a_p = a_o/\sqrt{2}$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$, $c_p = c_o/2$, $V_p = V_o/4$; $a_p = a_r/\sqrt{2}$, $c_p = c_r/\sqrt{12}$, $V_p = V_r/6$. 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.

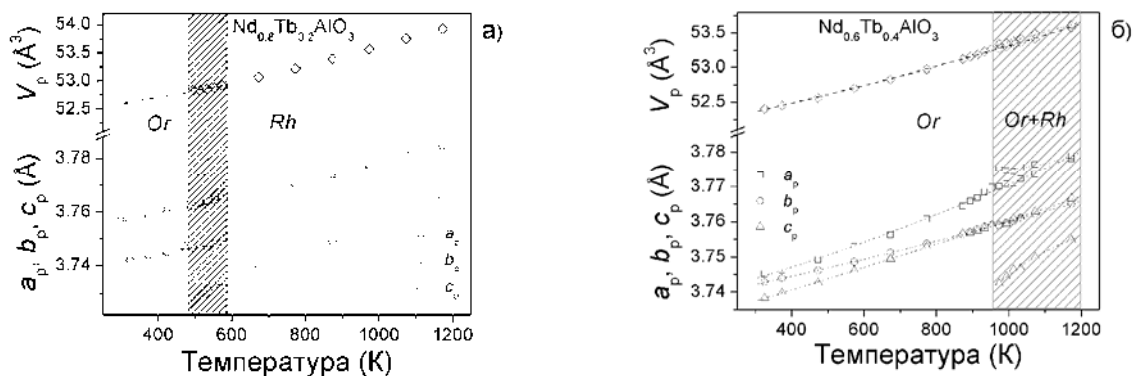


Рис. 4. Температурні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки в зразках $\text{Nd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{AlO}_3$ (а) та $\text{Nd}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{AlO}_3$ (б)

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.

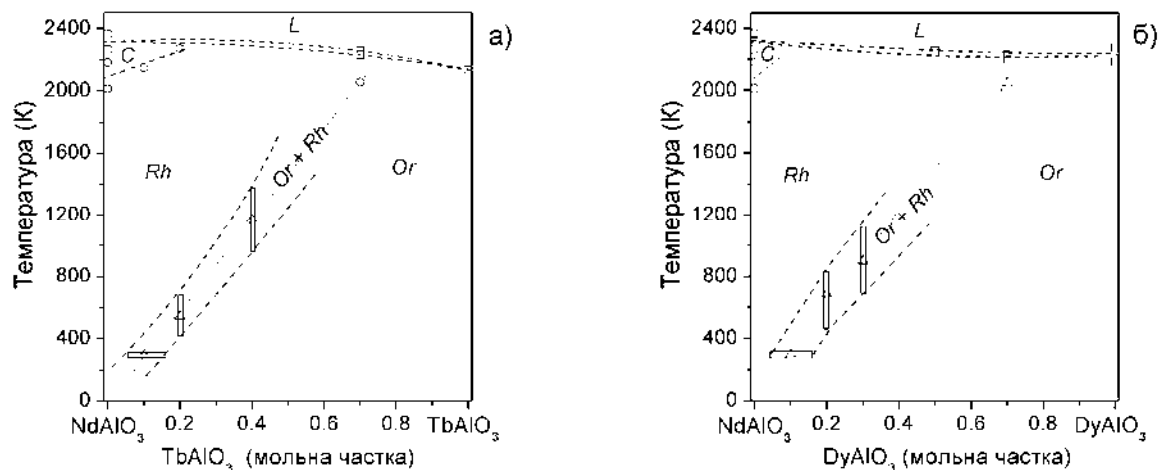


Рис. 5. Фазові діаграми псевдобінарних систем $\text{NdAlO}_3\text{--TbAlO}_3$ (а) та $\text{NdAlO}_3\text{--DyAlO}_3$ (б). Літери L, C, Rh, та Or відповідають областям рідкої, кубічної, ромбоєдричної та ромбічної фаз, відповідно. Температури фазових переходів та точки плавлення для чистих сполук NdAlO_3 та 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 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 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 SmAlO_3 до 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.

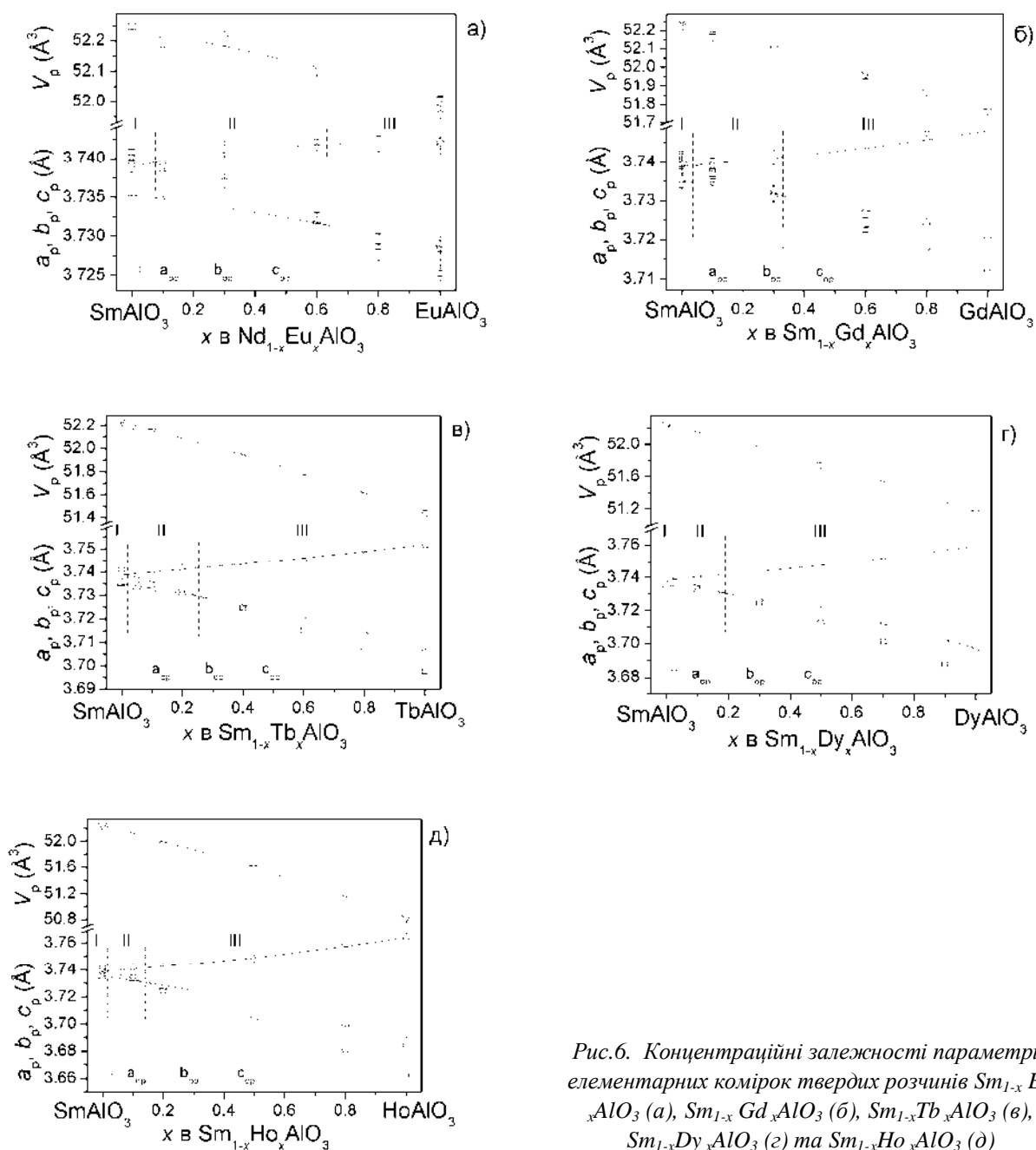


Рис.6. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів $Sm_{1-x}Eu_xAlO_3$ (а), $Sm_{1-x}Gd_xAlO_3$ (б), $Sm_{1-x}Tb_xAlO_3$ (в), $Sm_{1-x}Dy_xAlO_3$ (г) та $Sm_{1-x}Ho_xAlO_3$ (д)

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.

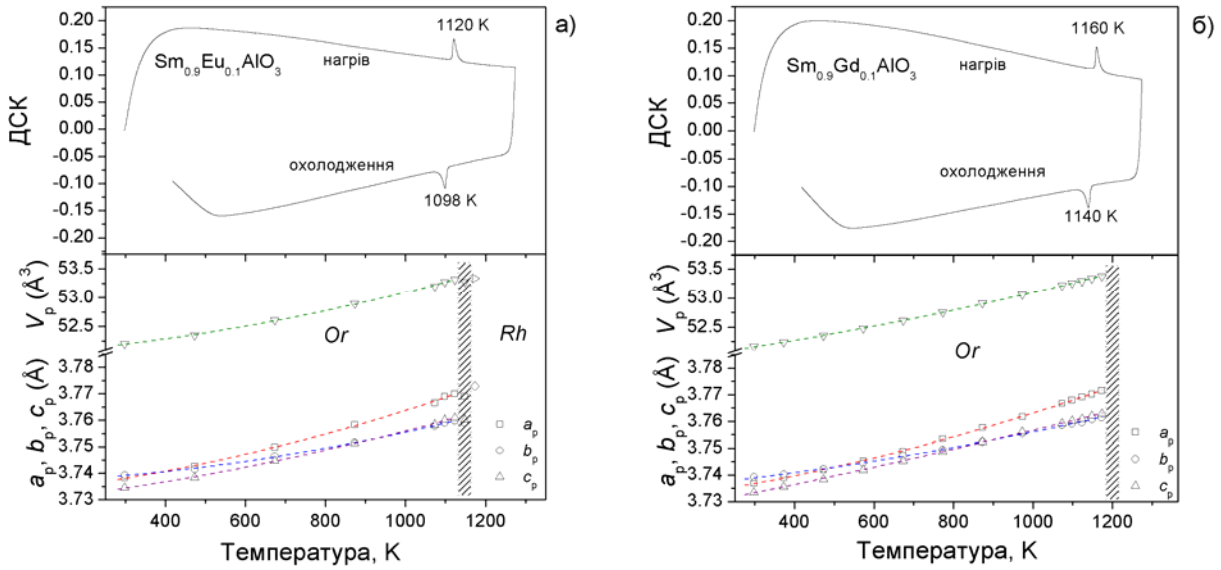


Рис. 7. Криві ДСК, які фіксують фазові переходи першого порядку (зверху) та температурні залежності параметрів елементарної комірки (знизу) в зразках $Sm_{0.9}Eu_{0.1}AlO_3$ (а) та $Sm_{0.9}Gd_{0.1}AlO_3$ (б).

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).

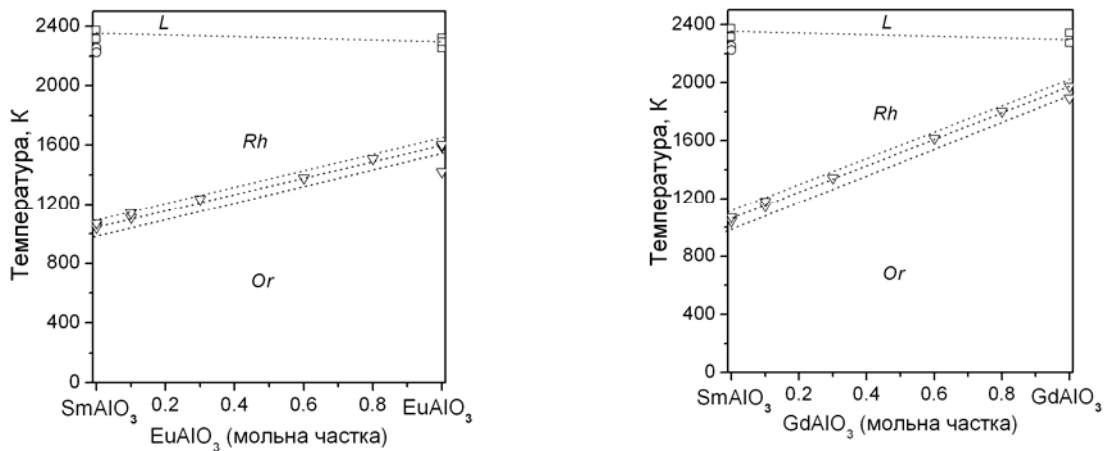


Рис. 8. Фазові діаграми псевдобінарних систем $SmAlO_3$ – $EuAlO_3$ та $SmAlO_3$ – $GdAlO_3$. Літери L, Rh, та Or відповідають областям рідкої, ромбоєдричної та ромбічної фаз, відповідно. Символи відповідають температурам фазових переходів $Pbnm-R\bar{3}c$ (трикутники), $R\bar{3}c-Pm\bar{3}m$ (кола) 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. Базуючись 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 RareEarths*, 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. *Yogio Kyokaishi, 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 NdAlO₃–GdAlO₃ 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.