

ФІЗИКА І ТЕХНІКА НАПІВПРОВІДНИКІВ, МЕТАЛІВ, ДІЕЛЕКТРИКІВ ТА РІДКИХ КРИСТАЛІВ

УДК 532.783

Т.В. Басюк¹, Л.О. Василечко¹, І.І. Сиворотка², А.О. Федорчук³, С.В. Фадєєв¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра напівпровідникової електроніки,

²НДЦ “Карат”,

³Львівський національний університет імені Івана Франка,

кафедра неорганічної хімії

СТРУКТУРНА ТА ТЕМПЕРАТУРНА ПОВЕДІНКА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ В СИСТЕМАХ LaAlO_3 - NdAlO_3 та LaAlO_3 - SmAlO_3

Ó Басюк Т.В., Василечко Л.О., Сиворотка І.І., Федорчук А.О., Фадєєв С.В., 2008

T.V. Basyuk, L.O. Vasylechko, I.I. Syvorotka, A.O. Fedorchuk, S.V. Fadeev

STRUCTURAL AND THERMAL BEHAVIORS OF SOLID SOLUTIONS IN THE LaAlO_3 - NdAlO_3 AND LaAlO_3 - SmAlO_3 SYSTEMS

Ó Basyuk T.V., Vasylechko L.O., Syvorotka I.I., Fedorchuk A.O., Fadeev S.V., 2008

Комбінованим методом твердофазного синтезу та дугової плавки виготовлено серію зразків $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}$). Методами *in situ* низько- та високотемпературної порошкової дифракції високого розділення з використанням синхротронного випромінювання досліджено кристалічну структуру та фазові перетворення в твердих розчинах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$ та $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AlO}_3$ в діапазоні температур 12- 1173 К. Встановлено вплив катіонного заміщення на параметри структури твердих розчинів, їх термічного розширення та фазових перетворень. Побудовано діаграму стану системи LaAlO_3 - NdAlO_3 та прогнозовано фазову діаграму системи LaAlO_3 - SmAlO_3 .

The samples $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{AlO}_3$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}$) were prepared by a combination of solid-state reaction and arc melting. Crystal structure and phase transformation of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AlO}_3$ solid solution have been investigated by means of *in situ* high-resolution powder diffraction technique applying synchrotron radiation. The influence of cation substitution on the structural parameters of solid solution, its thermal expansion and phase transition has been established. The phase diagram of LaAlO_3 - NdAlO_3 system and tentative diagram of LaAlO_3 - SmAlO_3 system have been constructed.

Вступ

Рідкісноземельні алюмінати RAIO_3 із перовскитоподібною структурою завдяки своїм властивостям набули широкого застосування. Так, алюмінати Лантану та Ітрію використовуються як підкладкові матеріали для епітаксійного вирощування плівок високотемпературних надпровідників (ВТНП) [1, 2]. Сполуки RAIO_3 мають хороші діелектричні властивості і використовуються як діелектричні резонатори та як підкладки для мікрохвильових компонентів [3, 4]. Перспективними матеріалами для твердих електролітів є LaAlO_3 та SmAlO_3 , в яких атоми Лантану та Самарію частково заміщені Стронцієм та Магнієм [5, 6].

За кімнатної температури кристалічна структура LaAlO_3 та NdAlO_3 , належить до ромбоєдричної сингонії, просторова група (ПГ) $R\bar{3}c$ [7–10], тоді як SmAlO_3 має ромбічну структуру, ПГ $Pbnm$ [9]. Аналіз температурної поведінки, виконаний в роботах [8, 11], показав наявність фазового переходу (ФП) другого роду до кубічної структури $Pm\bar{3}m$ при 800 К. Існування цього структурного фазового переходу в LaAlO_3 є одним з недоліків, що обмежує його застосування як підкладок для епітаксійного росту. Одним із способів зміни значення критичної температури ФП в алюмінаті лантану є часткове заміщення атомів лантану неодимом або самарієм, оскільки в алюмінатах на їх основі фазовий перехід від ромбоєдричної до кубічної структури відбувається за значно вищих температур. Для NdAlO_3 температура фазового переходу становить 2014–2180 К [12], а для SmAlO_3 такий перехід передбачається при температурі 2500 К [12], що є вище за температуру плавлення цієї сполуки. Однак, в SmAlO_3 спостерігається інший фазовий перехід першого роду з ромбоєдричної в ромбічну структуру перовкиту при 1023 К [13].

Метою роботи є дослідження кристалічної структури твердих розчинів, що утворюються в системах $\text{LaAlO}_3\text{--NdAlO}_3$ та $\text{LaAlO}_3\text{--SmAlO}_3$ в широкому температурному діапазоні, а також встановлення впливу катіонного заміщення на параметри кристалічної структури, термічного розширення та фазові перетворення в цих системах.

Методика експерименту

Зразки для досліджень було виготовлено комбінованим методом твердофазного синтезу та дугової плавки в атмосфері Аргону. Вихідними реагентами для приготування зразків слугували оксиди рідкісноземельних елементів La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 та Al_2O_3 . Старанно усереднені суміші оксидів, взяті відповідно до розрахованих складів $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$ ($x=0,2; 0,38; 0,7$) та $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AlO}_3$ ($x=0,1; 0,3; 0,4; 0,5; 0,55; 0,6; 0,65; 0,7; 0,8; 0,9$), були відпалені на повітрі за температури 1370 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 виконували методом рентгенівської порошкової дифракції з використанням дифрактометра Гіньє *G670*, обладнаного *Huber Image Plate* детектором (Інститут Макса Планка хімічної фізики твердого тіла, м. Дрезден, Німеччина). Низько- та високотемпературні дослідження кристалічних структур та фазових перетворень виконували методом *in situ* порошкової дифракції високого розділення з використанням синхротронного випромінювання на експериментальній станції B2 в синхротронній лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина).

Розраховували параметри елементарних комірок, координат атомів та теплових параметрів повнопрофільним методом Рітвельда із застосуванням пакета програм WinCSD [14].

Результати досліджень

Виконані дослідження засвідчили, що за кімнатної температури в системі $\text{LaAlO}_3\text{--NdAlO}_3$ існує неперервний твердий розчин заміщення $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$ з ромбоєдричною структурою перовкиту. Координатні та теплові параметри атомів в структурах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$, уточнені в ПГ $R\bar{3}c$, наведені в табл. 1, а концентраційні залежності параметрів елементарної комірки показані на рис. 1. Встановлено, що параметри та об'єм елементарної комірки твердого розчину залежать від величини іонного радіуса рідкісноземельного елемента і монотонно спадають із зменшенням вмісту лантану.

У системі $\text{LaAlO}_3\text{--SmAlO}_3$ утворюється два типи твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AlO}_3$ з ромбічною ($0 \leq x < 0,6$) та ромбоєдричною ($0,6 < x \leq 1$) структурами (рис. 2). Між двома фазами із різними типами перовкитних структур існує вузька область незмішуваності. Параметри та об'єми елементарних комірок обидвох твердих розчинів монотонно спадають із зменшенням вмісту лантану.

Кристалографічні характеристики твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$

Атоми, ПСТ	Склад твердого розчину $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$, ПГ $R\bar{3}c$			
		0,2	0,38	0,7
R, $6a$ (0 0 $1/4$)	$B(\text{eq})^*$	0.62(2)	0.49(1)	0.54(4)
Al, $6b$ (0 0 0)	$B(\text{eq})^*$	0.62(7)	1.18(5)	1.2(2)
O, $18e$ (x 0 $1/4$)	x	0.531(2)	0.5410(9)	0.553(3)
	$B(\text{eq})^*$	1.67(13)	0.86(9)	1.5(3)

* $B(\text{eq}) = 1/3[B_{11} a^2 a^2 + \dots 2B_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha)]$, * $T = \exp[-1/4(B_{11} a^2 h^2 + \dots 2B_{23} b^* c^* k l)]$.

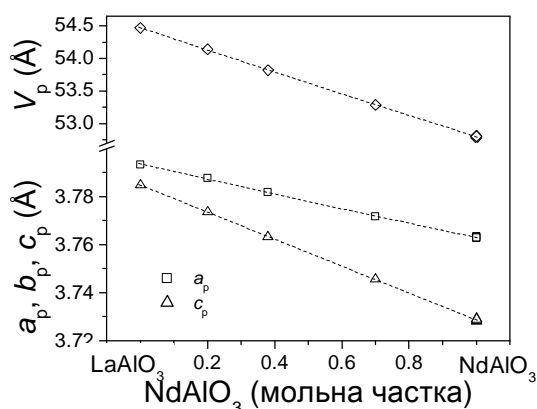


Рис. 1. Концентраційні залежності параметрів і об'єму елементарної комірки твердого розчину $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$ за кімнатної температури. Параметри ромбоєдричної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдокомірки відповідно до співвідношень $a_p = a_r/\sqrt{2}$, $c_p = c_r/\sqrt{12}$, $V_p = V_r/6$

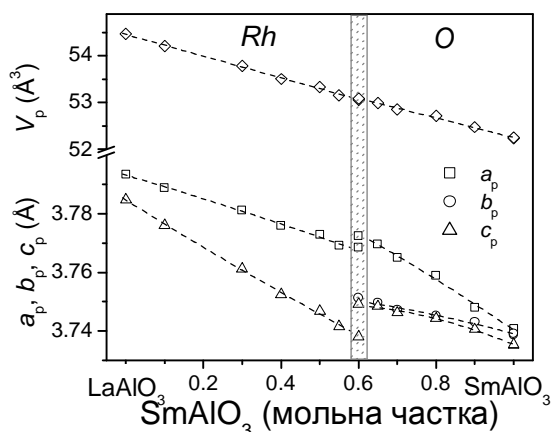


Рис. 2. Концентраційні залежності параметрів і об'ємів елементарних комірок твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AlO}_3$ за кімнатної температури. Параметри ромбоєдричної (Rh) та ромбічної (O) елементарної комірки приведені до перовскитної псевдокомірки відповідно до співвідношень $a_p = a_r/\sqrt{2}$, $c_p = c_r/\sqrt{12}$, $V_p = V_r/6$; $a_p = a_o/2$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$; $c_p = c_o/\sqrt{2}$, $V_p = V_o/4$

Графічні результати уточнення структури твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{AlO}_3$ показано на рис. 3. У табл. 2 наведено результати уточнення кристалографічних характеристик твердих розчинів, зокрема координати атомів та параметри теплових коливань.

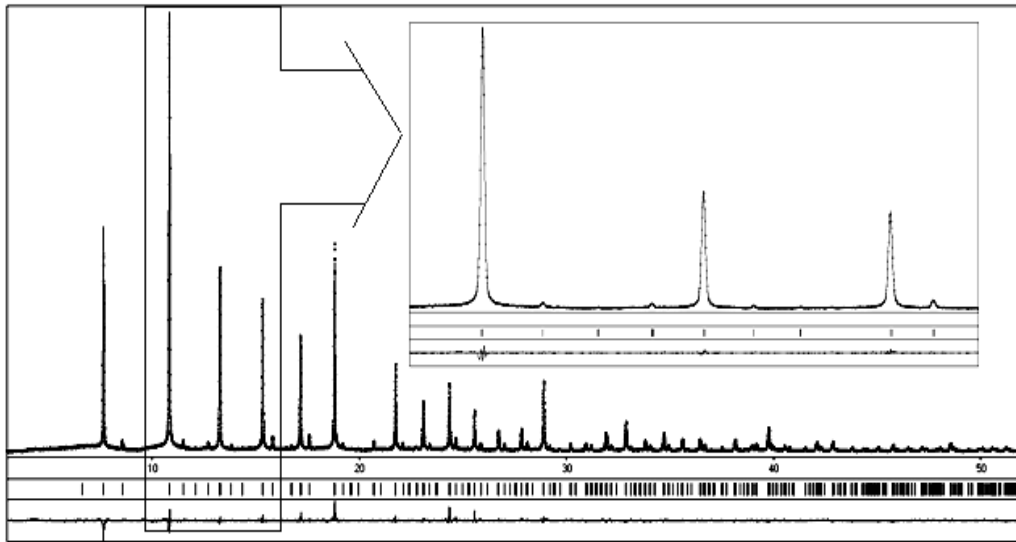


Рис. 3. Графічні результати уточнення структури $La_{0,1}Sm_{0,9}AlO_3$ повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі $Pbnm$ при кімнатній температурі. Наведені експериментальна та розрахована дифрактограми, а також положення дифракційних максимумів

Таблиця 2

Параметри кристалічної структури твердих розчинів в системі $LaAlO_3$ - $SmAlO_3$

Атоми, ПСТ	Склад твердого розчину $La_{1-x}Sm_xAlO_3$, ПГ $R\bar{3}c$						
		0,1	0,3	0,4	0,5	0,55	0,6
R, 6a (0 0 1/4)	$B(eq)^*$	0.52(3)	0.69(4)	0.65(1)	0.67(3)	0.68(2)	0.79(2)
Al, 6b (0 0 0)	$B(eq)^*$	1.24(11)	1.6(2)	1.16(5)	0.78(9)	0.56(7)	1.03(5)
O, 18e (x 0 1/4)	x	0.536(2)	0.547(2)	0.5459(7)	0.554(2)	0.5495(7)	0.5464(7)
	$B(eq)^*$	0.4(2)	1.7(2)	0.75(8)	2.2(2)	0.65(8)	0.08(7)
Атоми, позиції	Склад твердого розчину $La_{1-x}Sm_xAlO_3$, ПГ $Pbnm$						
		0,6	0,65	0,7	0,8	0,9	
R, 4c (x y 1/4)	x	-0.0018(4)	-0.0029(2)	-0.0027(8)	-0.0003(7)	-0.0042(8)	
	y	0.0053(3)	0.0081(1)	0.0146(3)	0.0172(2)	0.0237(3)	
	$B(eq)^*$	0.70(2)	0.80(1)	0.64(4)	0.68(2)	0.58(4)	
Al, 4b (1/2 0 0)	$B(eq)^*$	0.38(5)	0.94(4)	1.34(13)	0.91(7)	1.46(13)	
O1, 4c (x y 1/4)	x	0.0617(12)	0.0617(12)	0.081(4)	0.084(3)	0.078(6)	
	y	0.491(2)	0.491(2)	0.440(6)	0.472(3)	0.462(4)	
	$B(eq)^*$	1.6(2)	1.6(2)	2.5(7)	3.8(5)	1.000	
O2, 8d (x y z)	x	-0.264(2)	-0.264(2)	-0.269(4)	-0.234(3)	-0.299(3)	
	y	0.2743(14)	0.2743(14)	0.257(6)	0.259(3)	0.260(4)	
	z	0.0264(7)	0.0264(7)	0.029(2)	0.0294(13)	0.037(3)	
	$B(eq)^*$	1.000*	1.000	0.6(3)	0.5(2)	1.000	

* $B(eq) = 1/3[B_{11} a^2 a^2 + \dots 2B_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha)]$, * $T = \exp[-1/4(B_{11} a^2 h^2 + \dots 2B_{23} b^* c^* k l)]$.

In situ високотемпературні дифракційні дослідження, виконані із використанням синхротронного випромінювання, виявили існування плавного фазового переходу від ромбоєдричної до кубічної структури в твердому розчині $La_{0,9}Nd_{0,1}AlO_3$ (рис. 4, а). Зразки $La_{0,62}Nd_{0,38}AlO_3$ та $La_{0,3}Nd_{0,7}AlO_3$ мають ромбоєдричну структуру у всьому досліджуваному діапазоні температур 298–1173 К. Однак екстра-

поляцією температурних залежностей параметрів комірки можна передбачити існування ФП до ідеальної кубічної структури при температурах 1350 та 1780 К для $\text{La}_{0.62}\text{Nd}_{0.38}\text{AlO}_3$ та $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{AlO}_3$ відповідно (рис. 4, б–в). Низькотемпературні дослідження твердого розчину $\text{La}_{0.62}\text{Nd}_{0.38}\text{AlO}_3$ показали, що в діапазоні температур 21–298 К кристал має ромбоєдричну структуру (рис. 4, в). Встановлено, що температури фазових переходів у твердих розчинів в системі $\text{LaAlO}_3\text{–NdAlO}_3$ зростають із зменшенням вмісту лантану. Результати уточнення структурних параметрів за температури 1173 К наведені в табл. 3.

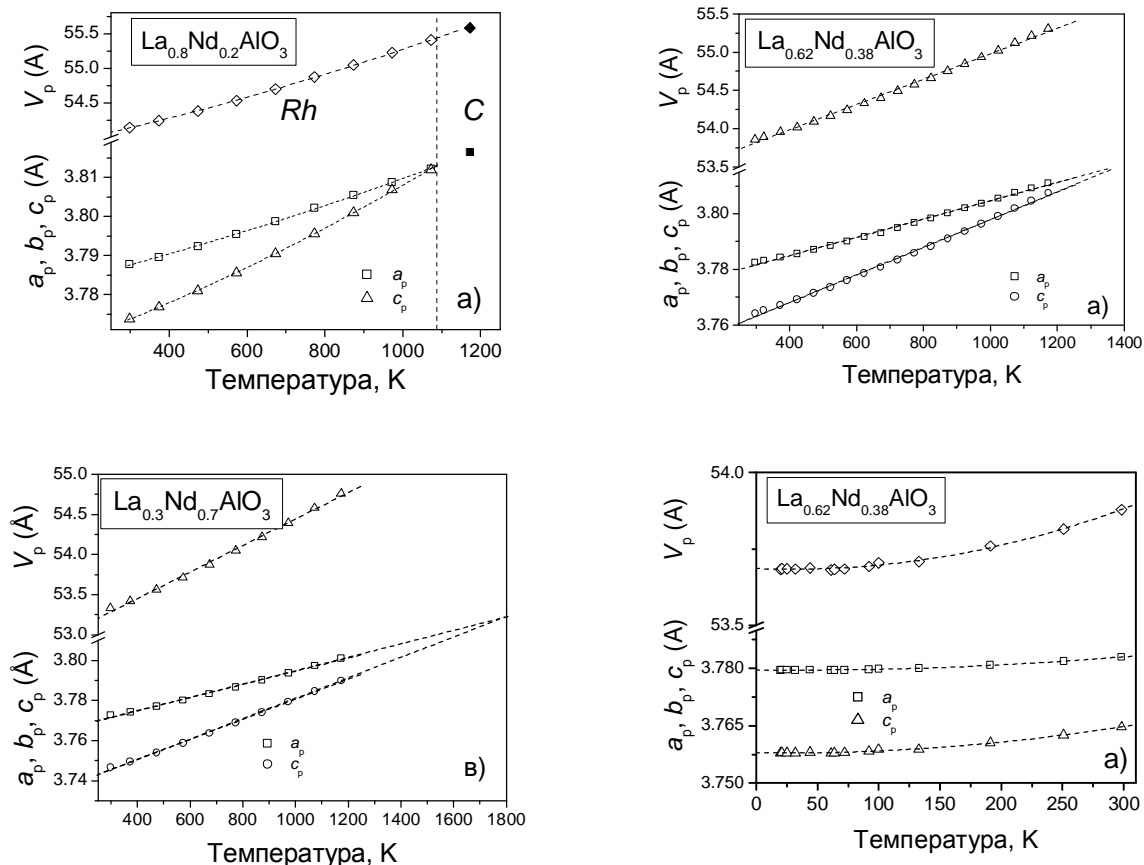


Рис. 4. Температурні залежності параметрів твердих розчинів у системі $\text{LaAlO}_3\text{–NdAlO}_3$. Параметри ромбоєдричної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдокомірки відповідно до співвідношень $a_p = a_r/\sqrt{2}$, $c_p = c_r/\sqrt{12}$, $V_p = V_r/6$. Символами C та Rh позначено область існування кубічної та ромбоєдричної фаз відповідно

Таблиця 3

Структурні параметри твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$ при $T=1173$ К

Атом	x	y	z	$B(eq)^*$
1	2	3	4	5
$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{AlO}_3$, ПГ $R\bar{3}c$				
R, 6a	0	0	1/4	1.48(2)
Al, 6b	0	0	0	1.20(8)
O, 18e	0.5367(13)	0	1/4	1.4(2)
$\text{La}_{0.62}\text{Nd}_{0.38}\text{AlO}_3$, ПГ $R\bar{3}c$				
R, 6a	0	0	1/4	1.46(3)
Al, 6b	0	0	0	1.1(2)
O, 18e	0.529(2)	0	1/4	1.16(10)

1	2	3	4	5
La_{0.8}Nd_{0.2}AlO₃, ПГ $Pm\bar{3}m$				
R, <i>Ib</i>	1/2	1/2	1/2	1.384(7)
Al, <i>Ia</i>	0	0	0	0.86(3)
O, <i>3d</i>	1/2	0	0	1.51(9)

$$* B(eq) = 1/3[B_{11} a^2 a_2 + \dots 2B_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha)], *T = \exp[-1/4(B_{11} a^2 h_2 + \dots 2B_{23} b^* c^* k l)].$$

У системі LaAlO₃–SmAlO₃ відомі два типи структурних фазових перетворень: плавний фазовий перехід від ромбоєдричної до кубічної структури (рис. 5, а) та стрибкоподібний перехід першого роду від ромбічної до ромбоєдричної структури (рис. 5, б). Встановлено, що температури обох фазових переходів у твердих розчинах La_{1-x}Sm_xAlO₃ зростають із зменшенням вмісту лантану. Кристалографічні характеристики структур при T=1173 К наведені в табл. 4.

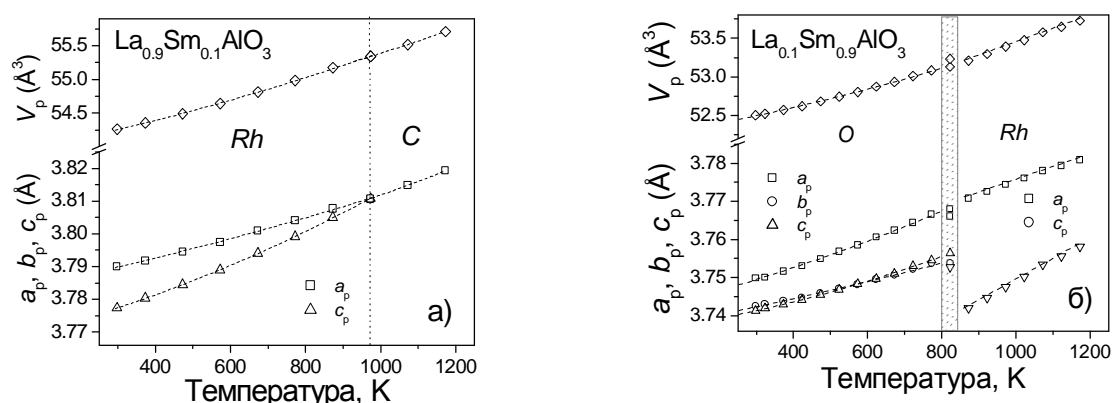


Рис. 5. Температурні залежності структурних параметрів твердих розчинів системи PrAlO₃-NdAlO₃. Параметри ромбоєдричної та ромбічної елементарної комірки приведені до перовскитної псевдокомірки відповідно до співвідношень $a_p = a_r/\sqrt{2}$, $c_p = c_r/\sqrt{12}$, $V_p = V_r/6$; $a_p = a_o/2$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$; $c_p = c_o/\sqrt{2}$, $V_p = V_o/4$. Символами C, Rh та O позначено область існування кубічної, ромбоєдричної та ромбічної фаз відповідно

Таблиця 4

Параметри структури кристалів в системі LaAlO₃-SmAlO₃ при T=1173 К

Атом	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (eq)*
La_{0.1}Sm_{0.9}AlO₃, ПГ $R\bar{3}c$				
R	0	0	1/4	1.46(1)
Al	0	0	0	1.17(5)
O	0.5475(10)	0	1/4	1.64(11)
La_{0.9}Sm_{0.1}AlO₃, ПГ $Pm\bar{3}m$				
R	1/2	1/2	1/2	1.48(1)
Al	0	0	0	1.07(5)
O	1/2	0	0	1.71(8)

$$* B(eq) = 1/3[B_{11} a^2 a_2 + \dots 2B_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha)], *T = \exp[-1/4(B_{11} a^2 h_2 + \dots 2B_{23} b^* c^* k l)].$$

Використовуючи літературні дані, а також результати експериментальних *in situ* температурних досліджень структур твердих розчинів, побудовано діаграми стану системи LaAlO₃-NdAlO₃, а також передбачувану діаграму стану системи LaAlO₃-SmAlO₃ (рис. 6).

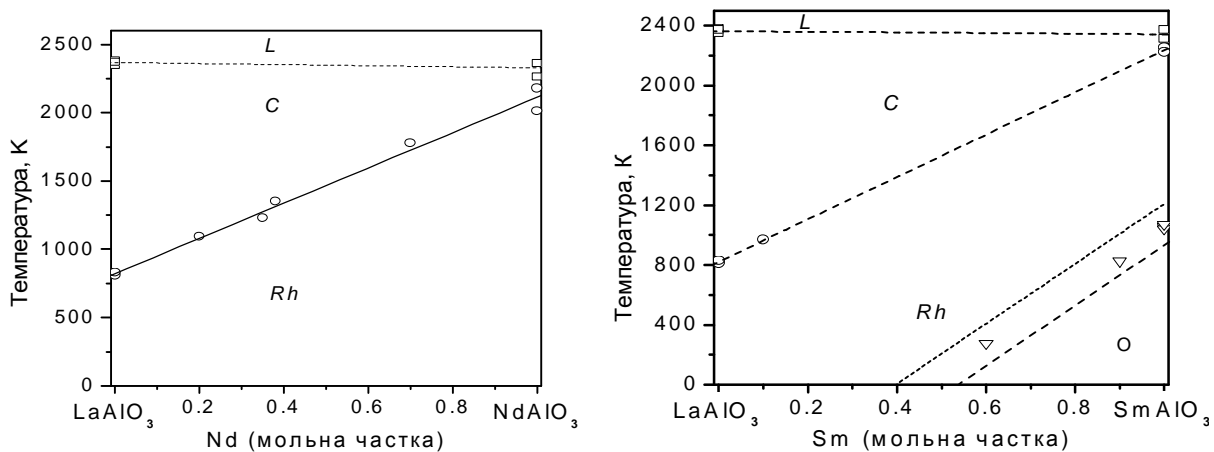


Рис. 6. Діаграми стану систем $\text{LaAlO}_3\text{-NdAlO}_3$ та $\text{LaAlO}_3\text{-SmAlO}_3$. Символами L, C, Rh та O позначено область існування рідкої, кубічної, ромбоєдричної та ромбічної фаз відповідно

Висновки

Методами рентгенофазного та рентгеноструктурного аналізу показано, що при кімнатній температурі в системі $\text{LaAlO}_3\text{-NdAlO}_3$ існує неперервний твердий розчин заміщення із ромбоєдричною структурою перовскиту. У системі $\text{LaAlO}_3\text{-SmAlO}_3$ утворюється два типи твердих розчинів з ромбоєдричною та ромбічною структурами. Встановлено кристалічну структуру всіх модифікацій твердих розчинів. Методами *in situ* високотемпературної дифракції синхротронного випромінювання досліджено вплив катіонного заміщення на характер концентраційно- та термічно-індукованих фазових перетворень у системах на основі LaAlO_3 . Встановлено, що температури фазових переходів лінійно зростають із зменшенням вмісту лантану в твердих розчинах. На основі отриманих результатів, а також літературних даних, побудована діаграми стану системи $\text{LaAlO}_3\text{-NdAlO}_3$, а також передбачувана фазова діаграма системи $\text{LaAlO}_3\text{-SmAlO}_3$.

1. Sheel H.J., Barkowski M., Chabot B. *Physica C*. - 1991. - **185**. - С. 2095.
2. Tsukada I., Uchinokura K. *J. Appl. Phys.* - 1995. - **78(1)**. - С. 364.
3. Cho S.-Y., Kim I.-T., Hong K.S. *J. Mater. Res.* - 1999. - **14(1)**. - С. 114.
4. Huang C.-L., Chen Y.-C. *Mat. Res. Bull.* - 2002. - **37**. - С. 563.
5. Lybye D., Nielsen K. *Solid State Ionic.* - 2004. - **55**. - С. 167.
6. Tsuji T., Ohashi Y., Yamamura Y. *Solid State Ionic.* - 2002. - **541**. - С. 154–155.
7. Lehnert H., Boysen H., Dreier P., Yu Y.Z. *Kristallogr.* - 2000. - **215**. - С. 145.
8. Howard C.J., Kennedy B.J., Chakoumakos B.C. // *J. Phys. Condens. Matter.* - 2000. - **12**. - С. 349.
9. Marezio M., Dernier P., Remeika P. *J. Solid State Chem.* - 1972. - **4**. - С. 10.
9. Roullet G., Pastuszak R., Marchand R., Laurent Y. *Acta. Cryst.* - 1983. - **C39**. - С. 673.
11. Chakoumakos B.C., Scholm D.G., Urbanic M., Luine J. *J. Appl. Phys.* - 1998. - **83**. - С. 1979.
12. 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). - 2008. - **39**, in print.
13. Coutures J. et Coutures J.P., *J. Solid State Chem.* - 1984. - **52**. - С. 95–100.
14. Akselrud L.G., Zavalij P.Yu., Grin Yu., Pecharsky V.K., Baumgartner B., Woelfel E. *Materials Science Forum.* - 1993. - **335**. - С. 133–136.