

11,12

## Особенности влияния легирования на фазовые последовательности $YAlO_3$ при синтезе из аморфного прекурсорного состояния

© И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.К. Струкова

Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 3 декабря 2012 г.  
В окончательной редакции 22 января 2013 г.)

Рентгеновскими дифракционными методами показано, что малые легирующие добавки атомов лантана (La) при твердофазном синтезе  $YAlO_3$  из аморфного прекурсорного состояния инициируют на первых этапах кристаллизации образование высокотемпературной гексагональной модификации алюмината иттрия, в то время как равновесная фаза перовскита имеет орторомбическую ячейку. В то же время при синтезе  $YAlO_3$  без легирующих добавок на первых этапах кристаллизации образуется не перовскитная модификация, как то следует из стехиометрии прекурсора, а иттрий-алюминиевый гранат  $Y_3Al_5O_{12}$ . Приводится качественное объяснение влияния легирующих добавок лантана на фазовые последовательности  $YAlO_3$  при синтезе из аморфного прекурсорного состояния.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00454-а.

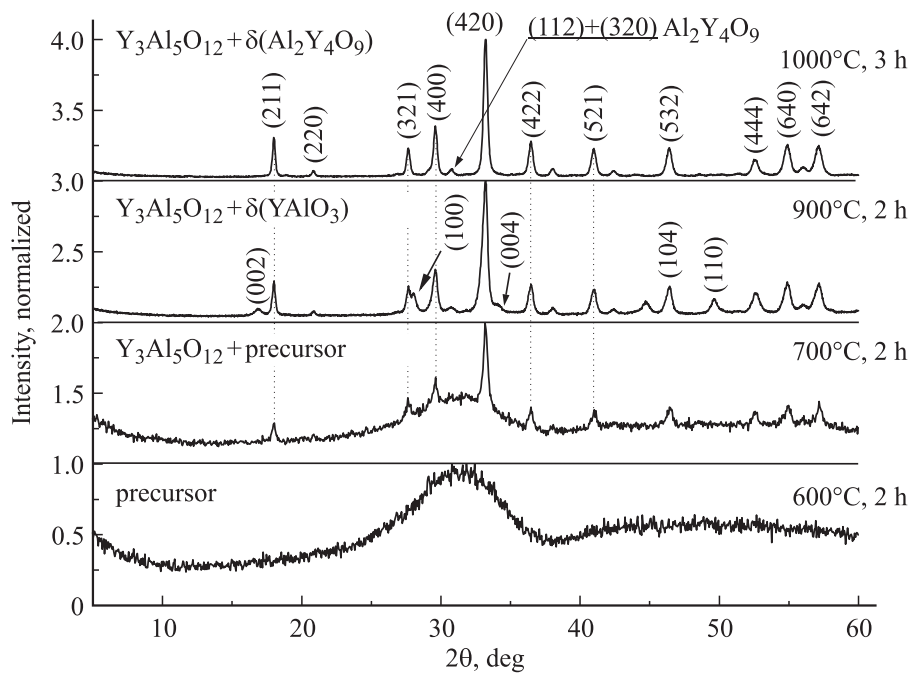
### 1. Введение

Известно, что перовскиты [1,2], бораты [3,4], гранаты [5,6] и простые оксиды [7,8] редкоземельных элементов обладают хорошими сцинтилляционными свойствами при легировании их атомами других РЗМ. Однако их практическое использование затруднено из-за сложности получения высококачественных монокристаллов и дороговизны монокристалльных технологий. Поэтому в последнее время уделяется особое внимание изучению возможностей получения сцинтилляторов из нанопорошков редкоземельных оксидов. Оказалось, что в ряде случаев керамики и композиты из наногранул сложных редкоземельных оксидов обладают параметрами, превосходящими даже уровень монокристаллических сцинтилляторов [9–13]. При этом наши исследования показали, что структурные состояния и структурные трансформации сложных редкоземельных оксидов, полученных из аморфного прекурсорного состояния, могут заметно отличаться от известных фазовых последовательностей, полученных для микрокристаллического состояния [14,18]. В частности, для кристаллов  $LuVO_3$  и  $Eu_2(MoO_4)_3$ , имеющих несколько фаз в микросостоянии, при синтезе из аморфного прекурсорного состояния обнаружены циклические структурные перестройки типа „высокотемпературная фаза  $\rightarrow$  низкотемпературная фаза  $\leftrightarrow$  высокотемпературная фаза“ [14]. Учитывая обнаруженное многообразие структурных аномалий сложных оксидов РЗМ, а также главную роль в эффективности сцинтилляционных свойств этих соединений легирующих атомов, была поставлена задача изучения влияния легирующих добавок на структурные состояния сложных оксидов РЗМ, полученных из аморфного прекурсорного состояния. В настоящем исследовании эта задача решалась для  $YAlO_3$ .

Выбор для исследований  $YAlO_3$  был обусловлен тем, что для перовскитной модификации алюмината иттрия, как и для  $LuVO_3$  и  $Eu_2(MoO_4)_3$ , проявляющих циклические фазовые превращения при синтезе из аморфного прекурсорного состояния, известны две модификации — низкотемпературная и высокотемпературная. Согласно базе структурных данных PDF-2 [19],  $YAlO_3$  в микрокристаллическом состоянии имеет низкотемпературную фазу с орторомбической ячейкой (Пр.гр.  $Pbnm$ ,  $a = 5.14 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.27 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.31 \text{ \AA}$ ) и высокотемпературную фазу с гексагональной ячейкой (Пр.гр.  $P63/mmc$ ,  $a = 3.68 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.52 \text{ \AA}$ ) [20,21]. Казалось бы, что и при синтезе  $YAlO_3$  из аморфного прекурсорного состояния также должны наблюдаться циклические перестройки типа „высокотемпературная фаза  $\Rightarrow$  низкотемпературная фаза  $\Rightarrow$  высокотемпературная фаза“. Однако оказалось, что при отжиге аморфного прекурсора при закладке иттрий-алюминиевого перовскита  $YAlO_3$  на первых этапах кристаллизации образования перовскитной модификации вообще не происходит, а образуется фаза граната  $Y_3Al_5O_{12}$  [14]. Было предположено, что малые добавки в аморфный прекурсор  $YAlO_3$  атомов РЗМ, образующих с алюминием низкотемпературную перовскитную модификацию с гексагональной или ромбоэдрической решеткой, послужат центрами зарождения гексагональной перовскитной модификации  $YAlO_3$  уже при низких температурах. В качестве легирующих были выбраны атомы La, образующие с алюминием низкотемпературную структуру перовскита  $LaAlO_3$  с ромбоэдрической решеткой (Пр.гр.  $R-3c$ ,  $a = 5.3655 (2)$ ,  $c = 13.1112 (1)$ ) [22].

### 2. Объекты и методы исследования

Аморфные прекурсоры перовскитов  $YAlO_3$  и  $Y_{0.95}La_{0.05}AlO_3$  получали методом соосаждения нитрата РЗМ и нитрата алюминия аммиаком в водной среде.



**Рис. 1.** Дифрактограммы последовательности фаз, образованных при повышении температуры отжига аморфного прекурсора со стехиометрией  $YAlO_3$  без легирующих добавок.

Для синтеза использовали реактивы квалификации ХЧ. Водный раствор нитрата РЗМ получали либо растворением  $Y(La)(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в минимальном количестве воды, либо растворением соответствующего количества оксида РЗМ в 40 vol.% азотной кислоте при кипячении. Далее смешивали водный раствор нитрата РЗ с водным раствором эквимольного количества нитрата алюминия и при перемешивании добавляли водный раствор аммиака до достижения щелочной реакции среды ( $pH = 9.5-10$ ) и продолжали перемешивание до образования объемного белого осадка. Полученный аморфный порошок отделяли либо на плотном стеклянном фильтре, либо центрифугированием, промывали несколько раз водой, сушили на воздухе при  $50-70^\circ C$  в течение 20 h и уплотнившуюся компактную массу растирали в агатовой ступке. Таким образом были получены прекурсоры перовскитов  $YAlO_3$  и  $Y_{0.95}La_{0.05}AlO_3$ . Выбор указанной концентрации легирующих атомов был обусловлен нижним пределом регистрации концентрации возможных самостоятельных кристаллических фаз от легирующих атомов методами рентгеновской дифрактометрии, а также тем, что наиболее эффективные сцинтилляционные свойства сложных оксидов РЗМ были получены легированием именно в этой области концентрации.

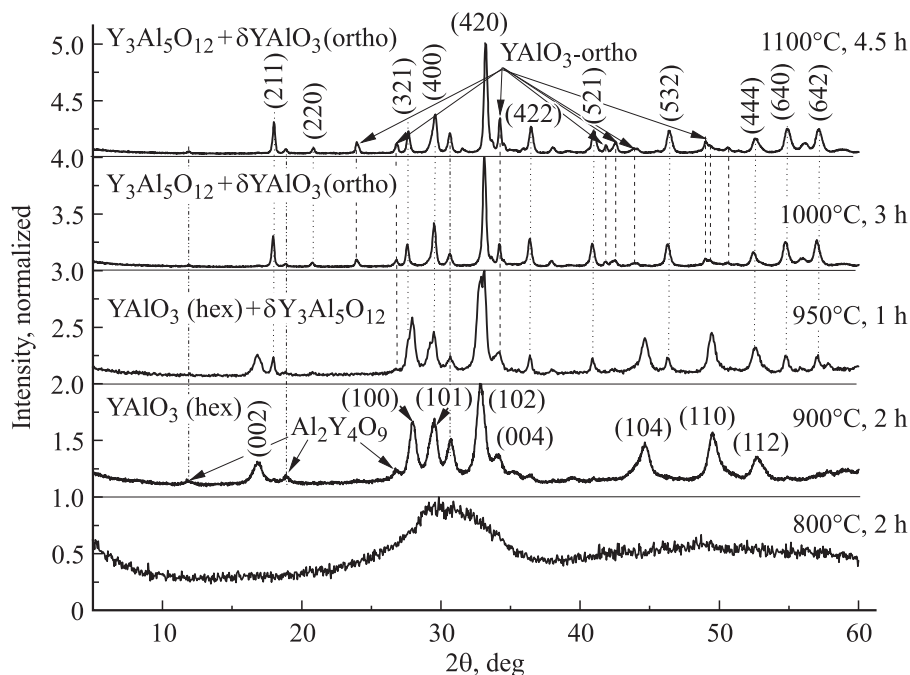
Твердофазный синтез перечисленных соединений осуществлялся при повышенных температурах в лабораторной печи SNOL-6.7/1300 и характеризовался последовательными изотермическими отжигами аморфных прекурсоров в течение 1–4 h при температурах 400, 500, 600, 700°C и т.д. После очередного отжига образец

извлекался из печи для быстрого охлаждения на воздухе и определения его структурного состояния.

Структурное состояние образцов исследовалось на рентгеновском дифрактометре D500 (Siemens). Использовалось монохроматизированное  $Cu-K_\alpha$ -излучение. Если после очередного отжига наблюдалось заметное изменение дифракционных спектров, температурный шаг последующего отжига уменьшался до нескольких десятков градусов или проводился повторный отжиг при той же температуре.

### 3. Результаты и обсуждение

Как уже отмечалось во Введении, предполагалось, что добавки 5 at.% La в прекурсор со стехиометрией будущей фазы  $YAlO_3 + 5\% La$  приведут при последовательных изотемпературных отжигках к образованию гексагональной фазы  $YAlO_3$ . Синтез перовскитной фазы без легирования предполагал на первых этапах кристаллизации из аморфного прекурсорного состояния образование орторомбической модификации  $YAlO_3$ . Однако результаты эксперимента выявили сложную последовательность фазовых состояний при повышении температуры отжига как в случае легирования прекурсорного состояния атомами лантана, так и без легирования. На рис. 1 показаны дифрактограммы последовательности фаз при повышении температуры отжига аморфного прекурсора со стехиометрией  $YAlO_3$  без легирования. Согласно приведенным на рис. 1 обозначениям видно, что первой кристаллической фазой, образующейся в аморфной матрице прекурсора при температуре отжига,



**Рис. 2.** Дифрактограммы последовательности фаз, образованных при повышении температуры отжига аморфного прекурсора со стехиометрией  $Y_{0.95}La_{0.05}AlO_3$ .

равной  $700^\circ\text{C}$ , является не орторомбическая перовскитная фаза, как то должно следовать из стехиометрии прекурсора, а иттрий-алюминиевый гранат  $Y_3Al_5O_{12}$ . Повышение температуры отжига до  $800^\circ\text{C}$  приводит к полному исчезновению галообразных рефлексов от аморфного прекурсора и образованию дополнительно к фазе граната незначительного количества гексагональной перовскитной модификации  $YAlO_3$ . Последующее повышение температуры отжига до  $900^\circ\text{C}$  фактически ничего не меняет. Доля перовскитной фазы немного подрастает, но фаза граната при этом полностью превалирует. Дальнейшее повышение температуры отжига до  $1000^\circ\text{C}$  с одной стороны приводит к сохранению фазы граната, с другой — к полному исчезновению перовскитной модификации и образованию небольшого количества сложного иттрий-алюминиевого оксида  $Al_2Y_4O_9$ . Последующее повышение температуры отжига до максимально возможной в эксперименте и равной  $1250^\circ\text{C}$  не привело к существенному изменению дифрактограмм.

Другая ситуация реализуется при легировании прекурсора состоянием с 5% атомов La. На рис. 2 показана последовательность фаз, образующаяся при изотемпературных отжигах аморфного прекурсора со стехиометрией  $Y_{0.95}La_{0.05}AlO_3$ . Прежде всего отметим, что малые добавки лантана привели к повышению температуры кристаллизации на  $200^\circ\text{C}$  — с  $700^\circ\text{C}$  для чистого  $YAlO_3$  до  $900^\circ\text{C}$  для  $Y_{0.95}La_{0.05}AlO_3$ , что можно интерпретировать как эффект структурного подавления. Второй и самый важный результат состоит в том, что первой кристаллической фазой, образовавшейся при отжиге аморфного прекурсора, является, как и предполагалось, гексагональная фаза  $YAlO_3$ , а не равновесная

орторомбическая фаза иттрий-алюминиевого перовскита, или кубическая фаза граната  $Y_3Al_5O_{12}$ , как было получено при отжиге аморфного прекурсора  $YAlO_3$  без легирования. Данный результат можно интерпретировать как „структурное заражение“.

Одновременно с гексагональной перовскитной фазой образовалось также небольшое количество ( $\sim 20\%$ ) сложного иттрий-алюминиевого оксида  $Al_2Y_4O_9$ . Последующее повышение температуры отжига на  $50^\circ\text{C}$  (до  $950^\circ\text{C}$ ) привело к исчезновению сложного иттрий-алюминиевого оксида  $Al_2Y_4O_9$  и образованию небольшой доли ( $\sim 25\%$ ) иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$ . Дополнительное повышение температуры отжига еще на  $50^\circ\text{C}$  (до  $1000^\circ\text{C}$ ) привело к полному исчезновению гексагональной фазы  $YAlO_3$  и трансформации ее в иттрий-алюминиевый гранат и малые добавки ( $\sim 15\%$ ) орторомбической фазы  $YAlO_3$ . Последующие длительные отжики полученного состава при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 4.5 h не привели к изменению фазового состава, но доля перовскитной орторомбической фазы немного увеличилась. Дальнейшее повышение температуры отжига до  $1250^\circ\text{C}$ , предельно возможной для авторов исследования, не привело к существенному изменению соотношения между фазой иттрий-алюминиевого граната и иттрий-алюминиевого перовскита. Можно лишь предположить, что еще более значительное повышение температуры отжига образца, возможно, приведет к полному переходу иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  в перовскитную орторомбическую модификацию  $YAlO_3$ .

Следует обратить внимание на несоответствие стехиометрии, закладываемой при получении аморфного прекурсора и равной  $Y/Al = 50/50$  и

Атомный состав конечного состояния образца, полученного при последовательных отжигах аморфного прекурсора со стехиометрией закладки  $Y_{0.95}La_{0.05}AlO_3$

Элемент	At., %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O, K	53.19	61.83	64.33	63.23	52.78	68.16	53.38	64.23
Al, K	15.10	15.39	18.05	19.88	23.66	16.81	23.50	17.31
Y, L	17.17	15.23	16.79	16.02	22.28	14.43	21.81	17.74
La, L	0.97	0.84	0.83	0.87	1.28	0.60	1.31	0.73

Примечание. K, L означают серию рентгеновского спектра данного атома, по которой определялось наличие данного элемента и его концентрация; N = 1–8 — номера точек измерения.

полученной для конечного соотношения фаз граната  $Y_3Al_5O_{12}$  и перовскита  $YAlO_3$  (см. спектр на рис. 2) для температуры отжига, равной  $1100^\circ\text{C}$ . Действительно, из соотношения интенсивности дифракционных отражений для граната и перовскита можно сделать уверенное заключение о значительном превышении концентрации  $Y_3Al_5O_{12}$  над фазой перовскита  $YAlO_3$ . Поскольку для граната отношение атомной доли  $Y/Al = 37.5/62.5$  и доля фазы граната значительно превышает долю фазы перовскита, атомная концентрация Al в кристаллических фазах значительно превышает атомную концентрацию Y. Однако это превышение оказалось не связанным со стехиометрией закладки при получении аморфного прекурсора. Был проведен анализ элементного состава иттрия и алюминия в конечном образце после проведенных отжигов. Эти данные представлены в таблице для нескольких точек измерения. Из таблицы видно, что соотношение  $Y/Al$  близко к 50/50. Таким образом, образование иттрий-алюминиевого граната в обоих синтезах обусловлено не нарушением стехиометрии закладки шихты, а определяется кинетикой зарождения и роста кристаллических фаз в аморфных прекурсорах.

Кажущееся нарушение стехиометрии могло бы быть объяснено двумя причинами. Первой возможной причиной мог бы быть избыток атомов иттрия в остаточной доле аморфного прекурсора. Второй возможной причиной мог бы быть значительный дефицит атомов алюминия в решетке граната. Однако, поскольку положение рефлексов синтезированной в нашей работе фазы граната совпадает с рефлексами для фаз граната микрокристаллических порошков, полученных другими методами и представленных в базе данных PDF-2, более вероятной причиной кажущегося нарушения стехиометрии является остаточная доля аморфного прекурсора с избытком атомов иттрия. Не исключено, что обе перечисленные причины осуществляются одновременно, но в разных долях.

Для сравнения полученных результатов синтеза  $YAlO_3$  из аморфных прекурсоров с результатами традиционного твердофазного синтеза была предпринята попытка проведения синтеза  $YAlO_3$  из гомогенизированной смеси микропорошков оксидов  $Y_2O_3 + Al_2O_3$  и

$0.95Y_2O_3 + 0.05La_2O_3 + Al_2O_3$ , спрессованных в таблетки под давлением  $5\text{t/cm}^2$ . Последовательные ступенчатые изотемпературные отжиги таблеток вплоть до максимально возможной в эксперименте температуры, равной  $1250^\circ\text{C}$ , не привели к образованию каких-либо новых фазовых состояний, отличных от фаз исходных оксидов.

Образование на первых этапах кристаллизации структурных состояний, изоморфных структуре легирующих добавок, при синтезе из аморфного прекурсора можно объяснить следующим образом. Первая кристаллическая фаза, образующаяся на первых этапах кристаллизации при синтезе из аморфного прекурсора, всегда имеет наноскопические размеры. Для нанокристаллитов доля поверхностных атомов, обладающих повышенной энергией, сравнима с долей объемных атомов и, поэтому нанокристаллиты обладают более высокой энергией, чем микрокристаллиты или монокристаллы. Поскольку фазовое состояние кристаллов определяется суммарной энергией системы, может оказаться, что суммарная энергия нанокристаллитов соответствует энергии некоторой высокотемпературной фазы. В этом случае первой кристаллической фазой, образующейся при низких температурах отжига аморфного прекурсора, может быть высокотемпературная фаза. Последнее, как уже отмечалось, наблюдалось при синтезе бората лютеция  $LuVO_3$  и молибдата европия  $Eu_2(Mo_4)_3$  из аморфного состояния, см. [14]. Может случиться так, что суммарная энергия нанокристаллитов недостаточна для образования высокотемпературной фазы. В этом случае влияние легирующих добавок может оказаться определяющим. В частности, если легирующие атомы могут при низких температурах образовать зародыши с локальным порядком, близким к локальному порядку высокотемпературной фазы, они также могут стать центрами кристаллизации высокотемпературной матричной фазы. Именно эта ситуация, по нашему мнению, и осуществляется при легировании  $YAlO_3$  атомами лантана. Основанием к такому заключению является, с одной стороны, то, что в системе иттрий-алюминиевого оксида существует высокотемпературная гексагональная фаза, а с другой — и равновесная низкотемпературная фаза алюмината лантана и простого оксида лантана имеют ромбоэдрическую и гексагональную симметрию соответственно. Если предположить, что легирующие атомы лантана при отжиге аморфного прекурсора образуют перовскитную фазу алюмината лантана или просто восстанавливают фазу простого оксида лантана уже при низких температурах, то в этом случае нанокристаллиты этих фаз могут послужить зародышами гексагональной фазы  $YAlO_3$ . Ясно, что такая фаза будет неравновесной и в процессе увеличения размера нанокристаллитов при повышении температуры отжига будет переходить в равновесное структурное состояние с меньшей энергией решетки. По-видимому, такой структурой является не орторомбическая фаза перовскита  $YAlO_3$ , а фаза граната  $Y_3Al_5O_{12}$ .

#### 4. Заключение

Подводя итоги представленных экспериментальных результатов и кратких обсуждений, можно сделать следующие заключения:

— использование аморфного прекурсорного состояния при синтезе  $YAlO_3$  понижает температуру образования кристаллических фаз на многие сотни градусов по сравнению с синтезом из гомогенизированной смеси микропорошков  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$ ;

— при синтезе перовскитной фазы из аморфного прекурсорного состояния со стехиометрией закладки  $YAlO_3$  образуется не фаза перовскита, а фаза граната  $Y_3Al_5O_{12}$ ;

— при синтезе перовскитной фазы из аморфного прекурсорного состояния со стехиометрией закладки  $Y_{0.95}La_{0.05}AlO_3$  на первых этапах кристаллизации наблюдается эффект „структурного заражения“, когда вместо равновесной орторомбической модификации  $YAlO_3$ , образуется метастабильная высокотемпературная гексагональная перовскитная модификация, близкая по симметрии решетки к симметрии кристаллических фаз соединений на основе легирующих добавок. С повышением температуры отжига перовскитная фаза трансформируется в фазу граната  $Y_3Al_5O_{12}$ .

#### Список литературы

- [1] V.G. Baryshevsky, M.V. Korzhik, V.I. Moroz, V.B. Pavlenko, A.A. Fyodorov, S.A. Smirnova, O.A. Egorycheva, V.A. Kachanov. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **58**, 291 (1991).
- [2] E.V. Van Loef, W.M. Higgins, J. Glodo, C. Brecher, A. Lempicki, V. Venkataramani, W.W. Moses, S.E. Derenzo, K.S. Shah. IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-54, 741 (2007).
- [3] L. Zhang, C. Pedrini, C. Madej, C. Dujardin, J.C. Gacon, B. Moine, I. Kamenskikh, A. Belsky, D.A. Shaw, M.A. Mac Donald, P. Mesnard, C. Fouassier, J.C. Van't Spijker, C.W.E. van Eijk. Rad. Eff. Def. Solids **150**, 47 (1999).
- [4] M.J. Knitel, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, B. Plasteig, D. Viana, A. Kahn-Harari, D. Vivien. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **443**, 364 (2000).
- [5] T. Yanagida, T. Roh, H. Takahashi, S. Hirakuri, M. Kokubun, K. Makishima, M. Sato, T. Enoto, T. Yanagitani, H. Yagi, T. Shigetad, T. Ito. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **579**, 23 (2007).
- [6] K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl. Cryst. Growth Design **11**, 4484 (2011).
- [7] A. Fukabori, T. Yanagida, J. Pejchal, S. Maeo, Y. Yokota, A. Yoshikawa, T. Ikegami, F. Moretti, K. Kamada. J. Appl. Phys. **107**, 073 501 (2010).
- [8] A. Fukabori, L. An, A. Ito, V. Chani, K. Kamada, T. Goto, A. Yoshikawa. IEEE Trans. Nucl. Sci. **59**, 2594 (2012).
- [9] S.Z. Shmurak, G.K. Strukova, I.M. Smyt'ko, N.V. Klassen, N.P. Kobelev, S.E. Derenzo, M.J. Weber. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **537**, 149 (2005).
- [10] N.V. Klassen, S.Z. Snmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, S.E. Derenzo, M.J. Weber. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **537**, 144 (2005).
- [11] Н.В. Классен, В.В. Кедров, В.Н. Курлов, О.А. Кривко, С.З. Шмурак, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, А.П. Киселев, Н.П. Кобелев, А.В. Шехтман. Биотехносфера **3**, 2 (2009).
- [12] N.V. Klassen, V.V. Kedrov, Y.A. Ossipian, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, O.A. Krivko, E.A. Kudrenko, V.N. Kurlov, N.P. Kobelev, A.P. Riselev, S.I. Bozhko. IEEE Transact. nanobioscience **8**, 20 (2009).
- [13] N.V. Klassen, O.A. Krivko, V.V. Kedrov, S.Z. Shmurak, A.P. Kiselev, I.M. Shmyt'ko, E.A. Kudrenko, A.V. Shekhtman, A.V. Bazhenov, T.N. Fursova. IEEE Transact. Nucl. Sci. **57**, 1377 (2010).
- [14] I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, E.A. Kudrenko. Crystallography Rep. **51**, suppl. 1, S163 (2006).
- [15] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. ФТТ **50**, 1108 (2008).
- [16] И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. ФТТ **51**, 1796 (2009).
- [17] I.M. Shmyt'ko, E.A. Kudrenko, G.K. Strukova. JETP Lett. **86**, 474 (2007).
- [18] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. ФТТ **51**, 1834 (2009).
- [19] PDF-2 Database. ©JCPDS-ICDD (Int. Centre for Diffraction Data) (2000).
- [20] N.L. Ross. Phase trans. **58**, 27 (1997).
- [21] F. Bertaundt, J. Mareschal, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. (Paris) **257**, 867 (1963).
- [22] H. Lehnert, H. Boysen, P. Dreier, Y.Yu. Zeitschrift für Kristallographie — Cryst. Mater. **215**, 145 (2000).