

Научная статья  
УДК 546.62.64.662  
doi: 10.17223/24135542/37/1

## Исследование процессов формирования твердых растворов замещения на основе алюминатов гадолиния и иттрия со структурой перовскита

Ярослава Евгеньевна Разумова<sup>1</sup>, Людмила Николаевна Мишенина<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>1</sup> razumova.yaroslava@gmail.com

<sup>2</sup> lnmishenina@gmail.com

**Аннотация.** В настоящее время большой интерес представляют соединения со структурой перовскита, что обусловлено особенностями их строения. Перовскиты имеют общую формулу  $ABX_3$  и обладают каркасным строением. Каркас состоит из октаэдров  $BX_6$ , соединенных между собой вершинами, а додекаэдрические полости, образованные этими октаэдрами, заполняются ионами А. Благодаря такому строению легко происходят изоморфные замещения в позиции А. Это дает возможность разрабатывать материалы с новыми свойствами. Данная работа посвящена исследованию процессов формирования кристаллической структуры твердых растворов на основе алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита состава  $Gd_xY_{(1-x)}AlO_3$ , где  $x = 1; 0,875; 0,75; 0,625; 0,5; 0,25; 0$ . Получение ортоалюмината гадолиния и иттрия и твердых растворов на их основе проводили нитрат-цитратным золь-гель методом. В работе методами термического и рентгенофазового анализа была определена оптимальная температура отжига, необходимая для получения индивидуального ортоалюмината гадолиния. Фазаобразование исследовали методом рентгенофазового анализа и выяснили, что при получении ортоалюмината гадолиния образуется однофазный алюминат гадолиния  $GdAlO_3$  со структурой перовскита (пр. гр.  $Pbnm$ ), твердые растворы в данных условиях образуются только при соотношении  $Gd^{3+}:Y^{3+} = 87,5:12,5$  и  $Gd^{3+}:Y^{3+} = 75:25$ , при дальнейшем увеличении концентрации иттрия происходит образование многофазных систем. По смещению дифракционных максимумов, указывающему на изменение параметров элементарной ячейки, и результатам микрорентгеноспектрального анализа подтвердили образование твердых растворов. По результатам РФА после уточнения по методу Ритвельда были получены кристаллографические данные, на основании которых построены структуры твердых растворов в программе Vesta. Были рассчитаны параметры полиэдров, которые показали, что введение иона иттрия в структуру ортоалюмината гадолиния приводит к увеличению объема полиэдра. Также показано влияние введения иттрия на каркасную систему. Методом Вильямсона–Холла с использованием приближения Лоренца рассчитаны ОКР и значения микронапряжений для полученных твердых растворов и выявлено, что величины ОКР и микронапряжений для всех твердых растворов имеют близкие значения.

**Ключевые слова:** нитрат-цитратный золь-гель метод, перовскиты, ортоалюминат гадолиния, ортоалюминат иттрия

**Для цитирования:** Разумова Я.Е., Мишенина Л.Н. Исследование процессов формирования твердых растворов замещения на основе алюминатов гадолиния

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/1

## **Investigation of the formation of solid substitution solutions based on gadolinium and yttrium aluminates with perovskite structure**

**Yaroslava E. Razumova<sup>1</sup>, Liudmila N. Mishenina<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> razumova.yaroslava@gmail.com

<sup>2</sup> lnmishenina@gmail.com

**Abstract.** Currently, compounds with the perovskite structure are of great interest, this is due to the peculiarities of their structure. Perovskites have the general formula  $ABX_3$  and have a framework structure. The framework consists of octahedrons  $BX_6$  interconnected by vertices, and dodecahedral cavities formed by these octahedrons are filled with A ions. Due to this structure, isomorphic substitutions at the A position can easily occur. This makes it possible to develop materials with new properties. This work is devoted to the study of the formation of the crystal structure of solid solutions based on yttrium and gadolinium aluminates with the structure of perovskite composition  $Gd_xY_{(1-x)}AlO_3$ , where  $x = 1; 0.875; 0.75; 0.625; 0.5; 0.25; 0$ . Gadolinium and yttrium orthoaluminate and solid solutions based on them were obtained by the nitrate-citrate sol-gel method. The optimal annealing temperature necessary for obtaining individual gadolinium orthoaluminate was determined by methods of thermal and X-ray phase analysis. Phase formation was investigated by X-ray phase analysis, and found that when obtaining gadolinium orthoaluminate is formed single-phase gadolinium aluminate  $GdAlO_3$  with the structure of perovskite (space group  $Pbnm$ ), solid solutions in these conditions are formed at a ratio of  $Gd^{3+}:Y^{3+} = 87,5:12,5$  and  $Gd^{3+}:Y^{3+} = 75:25$ , with a further increase in the concentration of yttrium is the formation of multiphase systems. According to the shift of diffraction maxima, indicating a change in the unit cell parameters, and the results of micro X-ray diffraction analysis, the formation of solid solutions was confirmed. By results of XRD after refinement by Rietveld method, crystallographic data were obtained, on the basis of which the structures of solid solutions were constructed in Vesta program. The parameters of polyhedra were calculated, which showed that the introduction of yttrium ion in the structure of gadolinium orthoaluminate leads to an increase in the volume of the polyhedron. The influence of the introduction of yttrium on the framework system was also shown. By the Williamson-Hall method, using the Lorentz approximation, we calculated the coherent scattering regions (CSR) and microstrain values for the obtained solid solutions, and saw that the CSR and micro-deformations values for all solid solutions have close values.

**Keywords:** nitrate-citrate sol-gel method, perovskites, gadolinium orthoaluminate, yttrium orthoaluminate

**For citation:** Razumova, Ya.E., Mishenina, L.N. Investigation of the formation of solid substitution solutions based on gadolinium and yttrium aluminates with perovskite structure. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 6–19. doi: 10.17223/24135542/37/1

## Введение

Алюминаты редкоземельных элементов со структурой перовскита находят широкое практическое применение, поскольку для них характерна высокая химическая и термическая устойчивость; кроме того, за счет особенностей строения кристаллической решетки они обладают уникальными электрическими, магнитными, оптическими, пьезоэлектрическими и некоторыми другими свойствами. В связи с этим данные соединения часто используются в качестве материалов в светодиодной и лазерной технике, для создания кристаллофосфоров и сцинтилляционных детекторов и т.д. [1–6].

В данной работе исследован изоморфный ряд алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита состава  $Gd_xY_{(1-x)}AlO_3$ , где  $x = 1; 0,875; 0,75; 0,625; 0,5; 0,25; 0$ , полученных нитрат-цитратным золь-гель методом. Отличительной особенностью структуры перовскита является каркасное строение, за счет чего в кристаллическую решетку можно вводить различные катионы, что делает возможными регулировку и оптимизацию свойств материала.

Общая формула перовскитов имеет вид  $ABX_3$ . В нашем случае ионом В является алюминий(III), X – кислород, а в качестве иона А в данной структуре выступают ионы  $Y^{3+}$  и  $Gd^{3+}$ .

Идеальная структура перовскита – кубическая. Однако структура большинства соединений имеет более низкую симметрию, что связано с наличием небольших изменений структуры, таких как наклоны и повороты октаэдров  $BO_6$ , а также искажение октаэдров [7–9].

Ортоалюминаты гадолиния и иттрия имеют искаженную структуру перовскита и относятся к пространственной группе  $Pbnm$ . Степень искажения оценивают с помощью фактора толерантности, предложенного Гольдшмидтом [10], который вычисляется по формуле

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X) \cdot \sqrt{2}},$$

где  $r_A$  – радиус катиона А,  $r_B$  – радиус катиона В,  $r_X$  – радиус аниона X.

Гольдшмидт пришел к выводу, что структуру перовскита можно ожидать в пределах  $t = 0,99–0,77$ . Значения фактора толерантности для  $GdAlO_3$  и  $YAlO_3$  равны 0,91 и 0,89 соответственно, из чего следует, что данные соединения могут иметь структуру перовскита.

Однако в действительности синтез  $YAlO_3$  часто приводит к образованию других фаз, таких как  $Y_4Al_2O_9$  и  $Y_3Al_5O_{12}$  [11–12], поэтому получение твердых растворов алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита является достаточно сложной задачей.

Существуют различные методы получения алюминатных систем, например такие, как твердофазный метод [13–14], метод горения [15], золь-гель синтез. Наиболее перспективным является нитрат-цитратный золь-гель синтез, поскольку алюминаты, полученные данным способом, характеризуются

высокой химической однородностью, строгостью стехиометрического состава, отсутствием посторонних фаз в конечном продукте синтеза и однородностью размера частиц. Также данный способ позволяет проводить синтез при сравнительно низких температурах, использовать простое оборудование и контролировать процесс на всех его этапах.

Цель данной работы заключается в синтезе и исследовании процессов формирования кристаллической структуры твердых растворов на основе алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита.

### Методы

Алюминаты состава  $GdAlO_3$ ,  $(Gd_{0,875}Y_{0,125})AlO_3$ ,  $(Gd_{0,75}Y_{0,25})AlO_3$ ,  $(Gd_{0,625}Y_{0,375})AlO_3$ ,  $(Gd_{0,5}Y_{0,5})AlO_3$ ,  $(Gd_{0,25}Y_{0,75})AlO_3$ ,  $YAlO_3$  синтезировали нитрат-цитратным золь-гель методом. В качестве исходных компонентов использовали нонагидрат нитрата алюминия ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , х.ч.), нитраты гадолиния и иттрия ( $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , х.ч.,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , х.ч.), моногидрат лимонной кислоты ( $H_4Cit \cdot H_2O$ , ч.д.а) и дистиллированную воду. Соотношения исходных реагентов были взяты в соответствии со стехиометрическим составом продуктов. Количество лимонной кислоты соответствует соотношению  $1:1 = n(Me^{n+}):n(H_4Cit)$ .

Нитраты алюминия, гадолиния, иттрия и лимонную кислоту по отдельности растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды, далее сливали полученные растворы и перемешивали 1,5 ч на магнитной мешалке. После раствор выпаривали на песчаной бане и отжигали полученный прекурсор в муфельной печи при  $1\ 000^\circ C$  в течение 3 ч [16].

Для определения основных стадий образования  $GdAlO_3$  и оптимальной температуры синтеза проводили термический анализ (ТА) прекурсора на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449C при скорости нагрева 5 К/мин в воздушной атмосфере в интервале температур 20–1 000 $^\circ C$ .

Для определения фазового состава, количественного соотношения фаз и уточнения параметров кристаллической решетки полученных образцов использовали рентгенофазовый анализ (РФА), выполненный на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600. Измерения проводили с использованием  $CuK\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до  $95^\circ$  со скоростью сканирования  $2^\circ/\text{мин}$ . Полученные дифракционные данные анализировали с помощью полнопрофильного метода Ритвельда в программе ReX [17] для определения точного состава и параметров кристаллической решетки. Визуализацию полученных структур осуществляли в программе Vesta [18], используя результаты полнопрофильного анализа по методу Ритвельда.

Для определения размеров кристаллитов и величины микродеформаций использовали графический метод определения Вильямсона-Холла [19]. В программе Origin [20] провели измерение интегральных полуширин пиков в приближении, что функции вклада в размер кристаллитов и микронапряжений описываются функциями Лоренца.

## Результаты

Для определения оптимальной температуры отжига и процессов, протекающих при синтезе ортоалюмината гадолиния, был проведен термический анализ.

На представленной термограмме (рис. 1) видно три стадии, сопровождающихся потерей массы. Первая стадия происходит в температурном интервале от 60 до 160°C и сопровождается двумя экзотермическими эффектами при 70 и 155°C, соответствующих испарению кристаллизационной и адсорбционной воды. Вторая стадия наблюдается в интервале температур от 325 до 475°C и также характеризуется наличием двух сильных экзотермических эффектов при температурах 401 и 423°C, которые связаны с разложением металл-цитратных комплексов. Третья стадия потери массы происходит между 750 и 875°C, что, вероятнее всего, обусловлено процессом разложения оксикарбонатных соединений состава  $\text{Ln}_3\text{Al}_3\text{O}_8\text{CO}_3$  [21]. На ДСК кривой наблюдается экзотермический эффект, который не сопровождается изменением массы, что говорит о том, что пик при 887°C соответствует началу кристаллизации с образованием конечного продукта  $\text{GdAlO}_3$ .

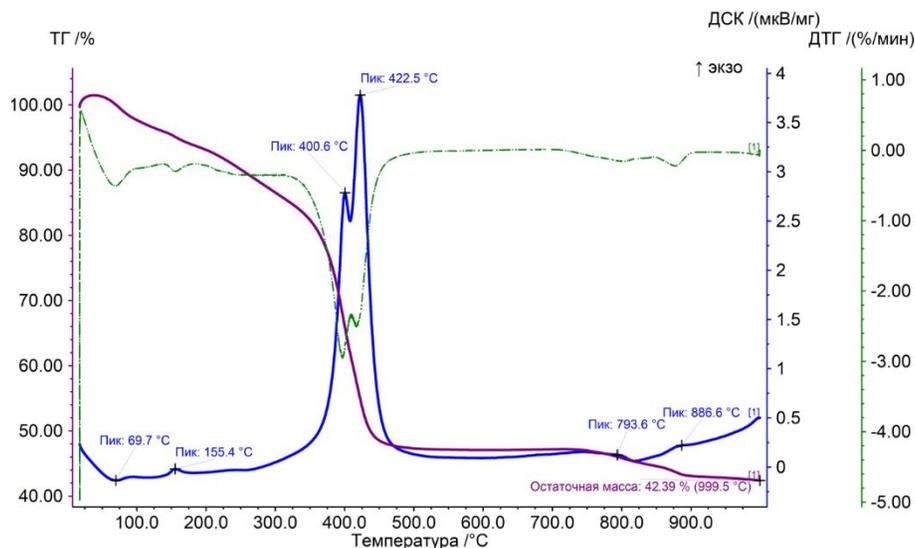


Рис. 1. Термограмма прекурсора синтеза ортоалюмината гадолиния

Результаты исследования фазообразования методом рентгенофазового анализа с уточнением по полнопрофильному методу Ритвельда свидетельствуют, что при получении ортоалюмината гадолиния образуется однофазный  $\text{GdAlO}_3$  со структурой перовскита, а при получении ортоалюмината иттрия – двухфазная система, состоящая из  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Твердые растворы в данных условиях образуются только при соотношении  $\text{Gd}^{3+}:\text{Y}^{3+} = 87,5:12,5$  и  $\text{Gd}^{3+}:\text{Y}^{3+} = 75:25$ , при других соотношениях реагентов формируются многофазные системы (рис. 2, табл. 1). Таким образом, по результатам ТА

и РФА установлена температура прокаливания 1 000°C, достаточная для завершения процессов формирования ортоалюмината гадолиния.

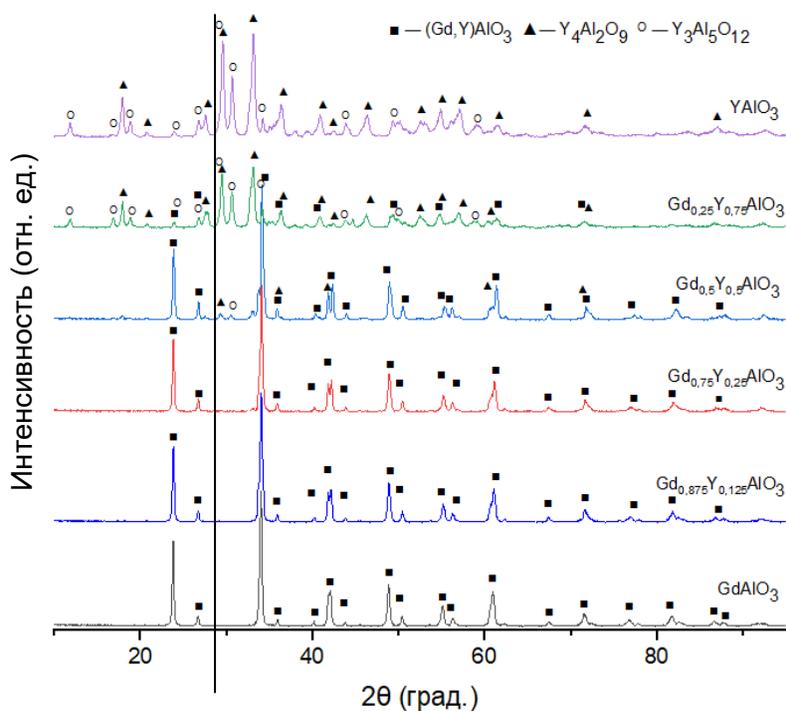


Рис. 2. Рентгенограммы полученных образцов

Таблица 1

Фазовый состав образцов, полученных при температуре отжига 1 000°C в течение трех часов

Состав	Фаза	Количественный состав, мас. %	$R_{wp}$
GdAlO <sub>3</sub>	GdAlO <sub>3</sub>	100	0,14
Gd <sub>0,875</sub> Y <sub>0,125</sub> AlO <sub>3</sub>	GdAlO <sub>3</sub>	100	0,14
Gd <sub>0,75</sub> Y <sub>0,25</sub> AlO <sub>3</sub>	GdAlO <sub>3</sub>	100	0,15
Gd <sub>0,625</sub> Y <sub>0,375</sub> AlO <sub>3</sub>	GdAlO <sub>3</sub>	57	0,17
	Y <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	43	
Gd <sub>0,5</sub> Y <sub>0,5</sub> AlO <sub>3</sub>	YAlO <sub>3</sub>	50	0,12
	Y <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	7	
	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	12	
	GdAlO <sub>3</sub>	31	
Gd <sub>0,25</sub> Y <sub>0,75</sub> AlO <sub>3</sub>	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	39	0,19
	YAlO <sub>3</sub>	27	
	Y <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	25	
	GdAlO <sub>3</sub>	9	
YAlO <sub>3</sub>	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	50	0,19
	Y <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	50	

На образование твердого раствора указывает также то, что параметры ячейки алюмината иттрия-гадолиния имеют промежуточные значения по сравнению со значениями параметров решетки чистых алюминатов гадолиния и иттрия (табл. 2), что приводит к небольшому смещению дифракционных максимумов в сторону больших углов (рис. 3).

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки алюминатов иттрия, гадолиния и твердых растворов

Состав	Параметры элементарной ячейки, Å		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
GdAlO <sub>3</sub>	5,25	5,29	7,44
Gd <sub>0,875</sub> Y <sub>0,125</sub> AlO <sub>3</sub>	5,24	5,30	7,43
Gd <sub>0,75</sub> Y <sub>0,25</sub> AlO <sub>3</sub>	5,23	5,30	7,42
YAlO <sub>3</sub>	5,18	5,33	7,37

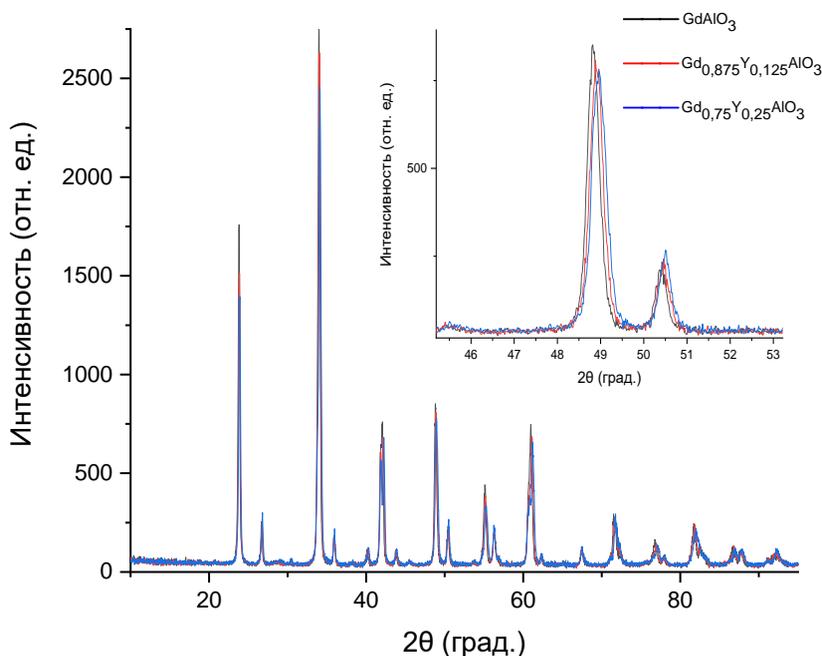


Рис. 3. Смещение дифракционных максимумов при образовании твердых растворов замещения

В результате уточнения кристаллической структуры синтезированных соединений методом Ритвельда получены координаты атомов и проведена визуализация структур в программе VESTA (рис. 4). Ортоалюминат гадолиния, твердые растворы и ортоалюминат иттрия имеют одну пространственную группу *Pbnm*. Так как индивидуальный алюминат иттрия со структурой перовскита в данных условиях не образовался, для изображения структуры использованные данные из открытой базы данных (ICSD #99419).

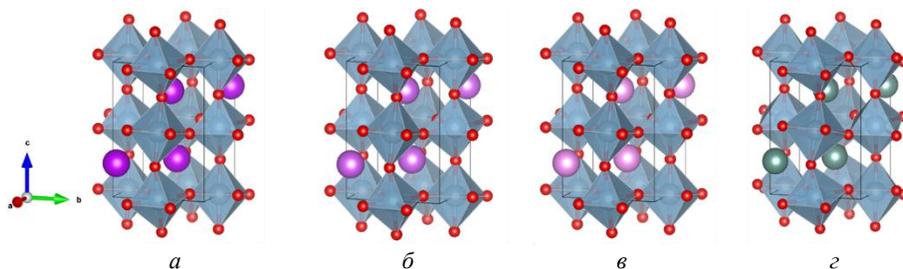


Рис. 4. Изображения структур: *a* –  $GdAlO_3$ ; *б* –  $Gd_{0,875}Y_{0,125}AlO_3$ ; *в* –  $Gd_{0,75}Y_{0,25}AlO_3$ ; *г* –  $YAlO_3$

Кристаллические решетки ортоалюминатов гадолиния и иттрия имеют каркасное строение, состоят из октаэдров  $Al-O_6$ , соединенных между собой вершинами через атомы кислорода. Соединяясь, эти октаэдры образуют пустоты, в которых и находятся редкоземельные элементы. Данные алюминаты имеют искаженную структуру перовскита. Отличие от идеальной структуры заключается в том, что октаэдры  $Al-O_6$  наклонены и повернуты относительно оси, которую можно было бы наблюдать в идеальном перовските.

Таблица 3

**Сравнение параметров октаэдров  $Al-O_6$  для ортоалюмината гадолиния и твердых растворов на его основе**

Октаэдр $Al-O_6$ построенный в программе Vesta	Длины связей $Al-O$ в полиэдре	Параметры полученного полиэдра
	$l(Al_1-O_1) = 1,78508(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_1) = 1,78508(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,86905(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,86905(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,71585(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,71585(0) \text{ \AA}$	Средняя длина связи = $1,7900 \text{ \AA}$ Объем полиэдра = $7,6214 \text{ \AA}^3$ Индекс искажения = $0,02944$ Квадратичное удлинение = $1,0035$ Изменчивость валентных углов = $3,6430 \text{ град.}^2$ Эффективное координационное число = $5,6981$
	$l(Al_1-O_1) = 1,78278(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_1) = 1,78278(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,93168(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,93168(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,63957(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,63957(0) \text{ \AA}$	Средняя длина связи = $1,7847 \text{ \AA}$ Объем полиэдра = $7,5155 \text{ \AA}^3$ Индекс искажения = $0,05491$ Квадратичное удлинение = $1,0101$ Изменчивость валентных углов = $4,0379 \text{ град.}^2$ Эффективное координационное число = $4,7836$
	$l(Al_1-O_1) = 1,78019(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_1) = 1,78019(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,92816(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,92816(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,63524(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,63524(0) \text{ \AA}$	Средняя длина связи = $1,7812 \text{ \AA}$ Объем полиэдра = $7,4671 \text{ \AA}^3$ Индекс искажения = $0,05500$ Квадратичное удлинение = $1,0106$ Изменчивость валентных углов = $5,3079 \text{ град.}^2$ Эффективное координационное число = $4,7675$

Помимо этого, сами октаэдры также искажены, причем с введением иттрия степень искажения октаэдра Al–O<sub>6</sub> увеличивается, при этом искажение происходит анизотропно (табл. 3). С введением иттрия в структуру ортоалюмината гадолиния длины связей Al–O<sub>1</sub> практически не изменились, в то время как связи Al–O<sub>21</sub> и Al–O<sub>22</sub> трансформировались. С введением Y<sup>3+</sup> разница в длинах связей Al–O<sub>21</sub> и Al–O<sub>22</sub> возрастает и тетраэдр становится более растянутым (искаженным), что также подтверждается значениями индекса искажения. В структуре, содержащей катионы иттрия, индекс искажения у тетраэдра Al–O<sub>6</sub> имеет большее значение, при этом объем полиэдра уменьшается. Такое изменение длин связей определяется поворотами и наклонами октаэдров, при этом углы Al–O<sub>2</sub>–Al и Al–O<sub>1</sub>–Al увеличиваются с повышением концентрации иттрия (табл. 4).

Таблица 4

**Изменение углов наклона октаэдров Al–O<sub>6</sub> с увеличением концентрации иттрия**

Название угла	Угол, град.		
	GdAlO <sub>3</sub>	Gd <sub>0,875</sub> Y <sub>0,125</sub> AlO <sub>3</sub>	Gd <sub>0,75</sub> Y <sub>0,25</sub> AlO <sub>3</sub>
Al–O <sub>1</sub> –Al	157,24	157,99	158,87
Al–O <sub>2</sub> –Al	160,94	163,73	165,61

Изменения структурных параметров ортоалюмината гадолиния, в частности октаэдров Al–O<sub>6</sub> и восьмивершинников Gd–O<sub>8</sub>, с введением иттрия тесно связаны между собой. Из-за наклонов, поворотов и искажения октаэдров Al–O<sub>6</sub>, которые составляют каркас структуры, происходит изменение пустот, которые находятся между ними, что приводит к уменьшению координационного числа редкоземельного элемента, находящегося в этой пустоте, с 12 до 8.

Можно было бы предположить, что введение иона меньшего радиуса ( $r(Y^{3+}) = 1,06 \text{ \AA}$ ,  $r(Gd^{3+}) = 1,11 \text{ \AA}$  [22]) будет способствовать уменьшению объема полиэдра. Однако из экспериментальных данных следует противоположная зависимость (табл. 5): у твердого раствора замещения объём полиэдра (Gd, Y)–O<sub>8</sub> больше, чем для Gd–O<sub>8</sub>, при этом с введением иттрия индекс искажения уменьшается.

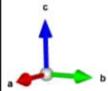
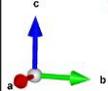
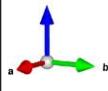
Основываясь на данных изменения углов и длин связей, на рис. 5 показана стрелками эволюция структуры с увеличением концентрации иттрия, а именно каким образом изменяется наклон октаэдров (смещение атомов O<sub>1</sub>) при введении иттрия в ортоалюминат гадолиния.

Графическим методом Вильямсона–Холла в координатах  $\beta \cos\theta$  от  $\sin\theta$  определены области когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций  $\epsilon$  полученных твердых растворов замещения (рис. 6).

По полученным значениям (табл. 6) можно сказать, что введение ионов Y<sup>3+</sup> в структуру GdAlO<sub>3</sub> приводит к незначительным изменениям в размере кристаллитов и величине микродеформаций.

Микрорентгеноспектральный анализ полученных твердых растворов (Gd<sub>0,75</sub>Y<sub>0,25</sub>AlO<sub>3</sub>, Gd<sub>0,875</sub>Y<sub>0,125</sub>AlO<sub>3</sub>) показал равномерное распределение иттрия и гадолиния по поверхности. По линейному спектру видно, что линии распределения иттрия и гадолиния повторяют друг друга (рис. 7), что еще раз подтверждает образование твердых растворов.

Сравнение окружения редкоземельного элемента в структуре ортоалюмината гадолиния и твердого раствора на его основе

Полиэдр окружения РЗЭ (Gd,Y)–O <sub>8</sub> , построенный в программе Vesta	Длины связей (Gd, Y)–O в полиэдре	Параметры полученного полиэдра
<p>GdAlO<sub>3</sub></p> 	$l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,21140(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,27950(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,40555(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,40555(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,42701(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,42701(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,27757(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,27757(0) \text{ \AA}$	<p>Средняя длина связи = 2,3389 Å                  Объем полиэдра = 20,2820 Å<sup>3</sup>                  Индекс искажения = 0,03309                  Эффективное координационное число = 7,5651</p>
<p>Gd<sub>0,875</sub>Y<sub>0,125</sub>AlO<sub>3</sub></p> 	$l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,23130(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,26401(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,42116(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,42116(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,40042(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,40042(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,33135(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,33135(0) \text{ \AA}$	<p>Средняя длина связи = 2,3501 Å                  Объем полиэдра = 20,6882 Å<sup>3</sup>                  Индекс искажения = 0,02580                  Эффективное координационное число = 7,6865</p>
<p>Gd<sub>0,75</sub>Y<sub>0,25</sub>AlO<sub>3</sub></p> 	$l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,25040(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,24778(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,41650(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,41650(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,39225(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,39225(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,36486(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,36486(0) \text{ \AA}$	<p>Средняя длина связи = 2,3557 Å                  Объем полиэдра = 20,8037 Å<sup>3</sup>                  Индекс искажения = 0,02262                  Эффективное координационное число = 7,7276</p>

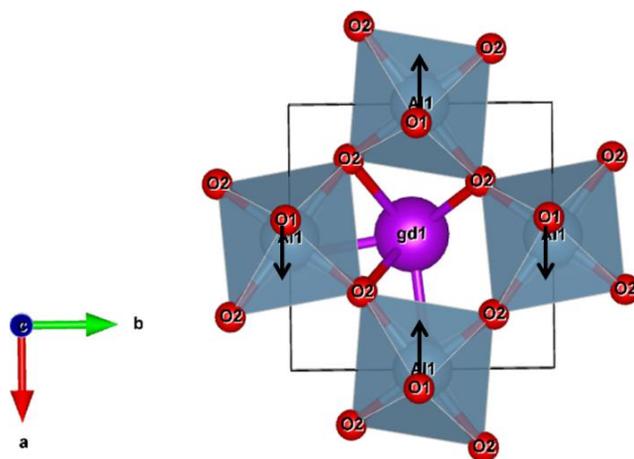


Рис. 5. Смещение атомов O<sub>1</sub> при увеличении концентрации иттрия

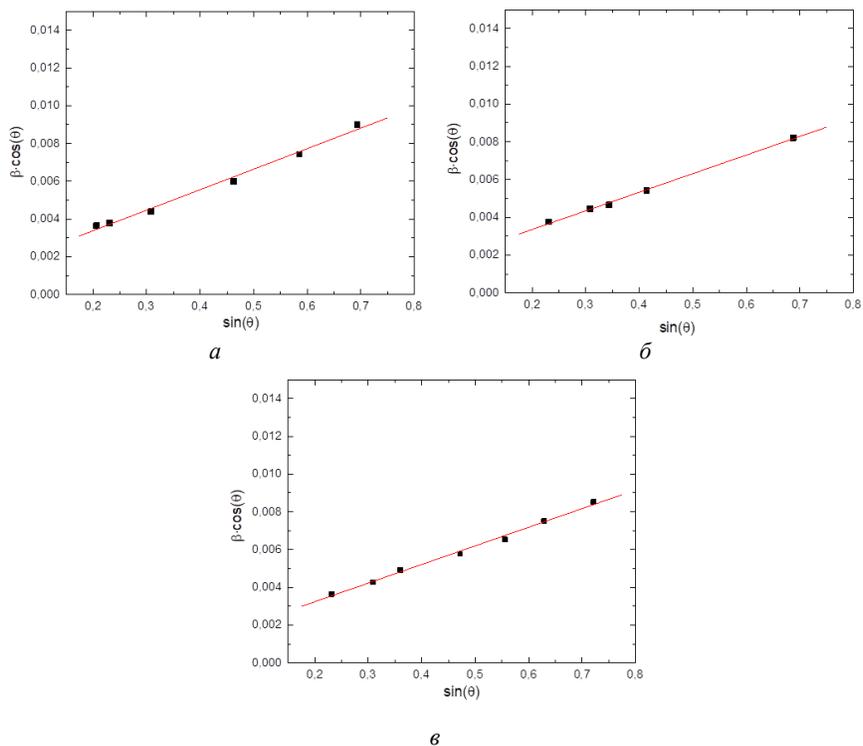


Рис. 6. Графические зависимости в координатах  $\beta \cos \theta$  от  $\sin \theta$ :  
*a* –  $\text{GdAlO}_3$ , *б* –  $\text{Gd}_{0,875}\text{Y}_{0,125}\text{AlO}_3$ , *в* –  $\text{Gd}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{AlO}_3$

Таблица 6

Данные определения величины микрораскажений  $\epsilon$  и размер кристаллитов  $D$

Образец	$D, \text{Å}$	$\epsilon$
$\text{GdAlO}_3$	1 284	0,00272
$\text{Gd}_{0,875}\text{Y}_{0,125}\text{AlO}_3$	1 116	0,00247
$\text{Gd}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{AlO}_3$	1 273	0,00244

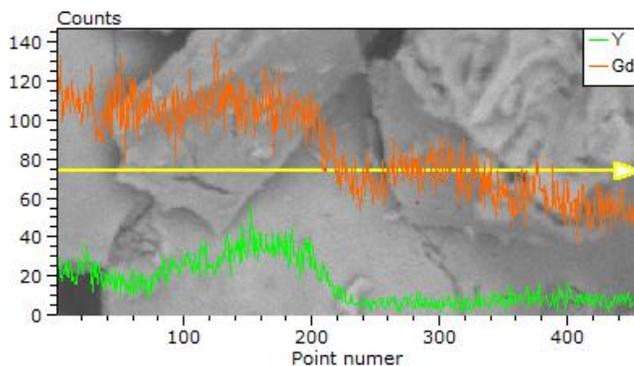


Рис. 7. Профиль линейного распределения Gd, Y

## Выводы

Проведено исследование процессов формирования кристаллической структуры твердых растворов на основе алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита составов  $Gd_xY_{(1-x)}AlO_3$ , где  $x = 1; 0,875; 0,75; 0,625; 0,5; 0,25; 0$ , синтезированных нитрат-цитратным золь-гель методом, с последующим отжигом прекурсоров при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Установлено, что при синтезе ортоалюмината гадолиния образуется однофазный  $GdAlO_3$  со структурой перовскита, при получении ортоалюмината иттрия – двухфазная система, состоящая из  $Y_4Al_2O_9$  и  $Y_3Al_5O_{12}$ , при этом твердые растворы образуются при соотношениях  $Gd^{3+}:Y^{3+}=87,5:12,5$  и  $Gd^{3+}:Y^{3+}=75:25$ . Показано, что при увеличении концентрации иттрия образуются многофазные системы, при этом введение иона иттрия приводит изменению наклонов октаэдров  $Al-O_6$  и, как следствие, к увеличению объема полиэдров  $(Gd, Y)-O_8$ .

## Список источников

1. Kumar P., Singh D., Gupta I. et al. Structural and luminescent characteristics of orthorhombic  $GdAlO_3: Sm^{3+}$  nanocrystalline materials for solid state lighting // *Chemical Physics Letters*. 2023. Vol. 812. Art. 140277.
2. Tamrakar R.K., Upadhyay K., Sahu M. Spectral characterization of  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  co doped  $GdAlO_3$  phosphor prepared by solid state reaction method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 689. P. 702–712.
3. Upadhyay K., Tamrakar R.K., Dubey V. High temperature solid state synthesis and photoluminescence behavior of  $Eu^{3+}$  doped  $GdAlO_3$  nanophosphor // *Superlattices and Microstructures*. 2015. Vol. 78. P. 116–124.
4. Bade S.G.R., Li J., Shan X. et al. Fully Printed Halide Perovskite Light-Emitting Diodes with Silver Nanowire Electrodes // *ACS Nano*. 2016. Vol. 10 (2). P. 1795–1801.
5. Sun Z., Chen Z., Wang M., Lu B. Production and optical properties of  $Ce^{3+}$ -activated and  $Lu^{3+}$ -stabilized transparent gadolinium aluminate garnet ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. Vol. 103 (2). P. 809–818.
6. Zeng Z., Shen H., Huang M. et al. Measurement of the refractive index and thermal refractive index coefficients of  $Nd:YAP$  crystal // *Applied Optics*. 1990. Vol. 29 (9). P. 1281–1286.
7. Aleksandrov K.S., Beznosikov V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (review) // *Phys. Solid State*. 1997. Vol. 39. P. 695–715.
8. Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites // *Acta Crystallographica*. 1972. Vol. 28. P. 3384–3392.
9. Howarda J., Stokes T. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites // *Acta Crystallographica*. 1998. Vol. 54. P. 782–789.
10. Johnsson M., Lemmens P. Crystallography and Chemistry of Perovskites // *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. 2006. Vol. 4. Art. 2098.
11. Fabrichnaya O., Aldinger F. Assessment of thermodynamic parameters in the system  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  // *Zeitschrift Für Metallkunde*. 2004. Vol. 95. P. 27–39.
12. Warsaw I., Roy R. Stable and Metastable Equilibria in the Systems  $Y_2O_3-Al_2O_3$ , and  $Gd_2O_3-Fe_2O_3$  // *J. Amer.Ceram.* 1959. Vol. 42. P. 434–438.
13. Qi P., Zhong J., Dai S. et al. Hydrothermal-solid state synthesis of gadolinium aluminate nano whiskers with alkaline mineralizer // *Materials Research Express*. 2020. Vol. 7 (3). Art. 035021.
14. Sinha A., Nair S.R., Sinha P.K. Single step synthesis of  $GdAlO_3$  powder // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509 (14). P. 4774–4780.

15. Qi P., Zhong J., Dai S. et al. Hydrothermal-solid state synthesis of gadolinium aluminate nano whiskers with alkaline mineralizer // *Materials Research Express*. 2020. Vol. 7 (3). Art. 035021.
16. Ягодина А.Ю., Мишенина Л.Н. Нитрат-цитратный синтез и исследование свойств люминофоров на основе ортоалюмината лантана // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2023. № 29. С. 104–115.
17. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data // *Journal of applied crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 538–539.
18. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *Journal of Applied Crystallography*. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
19. Hassanzadeh-Tabrizi S.A. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 968. Art. 171914.
20. Origin, Version 2018 / OriginLab Corporation. Northampton, MA, 2018.
21. Мишенина Л.Н., Ягодина А.Ю., Селюнина Л.А. Нитрат-цитратный синтез и исследование свойств люминофоров на основе ортоалюмината иттрия // *Цветные металлы*. 2022. № 12. С. 32–38.
22. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Альянс, 2007. 448 с.

### References

1. Kumar, P., Singh, D., Gupta, I. et al. Structural and luminescent characteristics of orthorhombic GdAlO<sub>3</sub>: Sm<sup>3+</sup> nanocrystalline materials for solid state lighting. *Chemical Physics Letters*. 2023, 812, 140277.
2. Tamrakar, R. K.; Upadhyay, K.; Sahu, M. Spectral characterization of Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> co doped GdAlO<sub>3</sub> phosphor prepared by solid state reaction method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 689, 702–712.
3. Upadhyay, K.; Tamrakar, R. K.; Dubey, V. High temperature solid state synthesis and photoluminescence behavior of Eu<sup>3+</sup> doped GdAlO<sub>3</sub> nanophosphor. *Superlattices and Microstructures*. 2015, 78, 116–124.
4. Bade, S. G. R.; Li, J.; Shan, X. et al. Fully Printed Halide Perovskite Light-Emitting Diodes with Silver Nanowire Electrodes. *ACS Nano*. 2016, 10 (2), 1795–1801.
5. Sun, Z.; Chen, Z.; Wang, M.; Lu, B. Production and optical properties of Ce<sup>3+</sup>-activated and Lu<sup>3+</sup>-stabilized transparent gadolinium aluminate garnet ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019, 103 (2), 809–818.
6. Zeng, Z.; Shen, H.; Huang, M. et al. Measurement of the refractive index and thermal refractive index coefficients of Nd:YAP crystal. *Applied Optics*. 1990, 29 (9), 1281–1286.
7. Aleksandrov, K.S.; Beznosikov, V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (review). *Phys. Solid State*. 1997, 39, 695–715.
8. Glazer, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica*. 1972, 28, 3384–3392.
9. Howarda, J.; Stokes, T. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. *Acta Crystallographica*. 1998, 54, 782–789.
10. Johansson, M.; Lemmens, P. Crystallography and Chemistry of Perovskites. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. 2006, 4, 2098.
11. Fabrichnaya, O.; Aldinger, F. Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Zeitschrift Für Metallkunde*. 2004, 95, 27 – 39.
12. Warshaw, I., Roy, R. Stable and Metastable Equilibria in the Systems Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Amer. Ceram.* 1959, 42, 434–438.
13. Qi, P.; Zhong, J.; Dai, S. et al. Hydrothermal-solid state synthesis of gadolinium aluminate nano whiskers with alkaline mineralizer. *Materials Research Express*. 2020, 7(3), 035021.
14. Sinha, A.; Nair, S.R.; Sinha, P.K. Single step synthesis of GdAlO<sub>3</sub> powder. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509(14), 4774–4780.

15. Qi, P., Zhong, J., Dai, S. et al. Hydrothermal-solid state synthesis of gadolinium aluminate nano whiskers with alkaline mineralizer. *Materials Research Express*. 2020, 7(3), 035021.
16. Yagodina, A.Yu.; Mishenina L.N. Nitrat-citratny sintez i issledovanie svojstv lyuminoforov na osnove ortoaluminata lantana [Nitrate-citrate synthesis and properties study of lanthanum orthoaluminate-based phosphors]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Ximiya*. 2023, 29, 104–115.
17. Bortolotti, M.; Lutterotti, L.; Lonardelli, I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*. 2009, 42, 538–539.
18. Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*. 2011, 44, 1272–1276.
19. Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023, 968, 171914.
20. *Origin, Version 2018*. OriginLab Corporation, Northampton, MA, 2018.
21. Mishenina, L.N.; Yagodina, A.Yu.; Selyunina L.A. Nitrat-citratny sintez i issledovanie svojstv lyuminoforov na osnove ortoaluminata itriya [Citrate-nitrate synthesis and understanding the properties of yttrium orthoaluminate-based luminophors]. *Czvetnye metally*. 2022, 12, 32–38.
22. Lur'e Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoj ximii* [Handbook of Analytical Chemistry]. M.: Al'yans, 2007. 448 p.

**Сведения об авторах:**

**Разумова Ярослава Евгеньевна** – студент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: razumova.yaroslava@gmail.com

**Мишенина Людмила Николаевна** – кандидат химических наук, доцент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: lnmishenina@gmail.com

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Razumova Yaroslava E.** – Student, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: razumova.yaroslava@gmail.com

**Mishenina Liudmila N.** – Candidate of Chemical Science, Docent, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: lnmishenina@gmail.com

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.**

**The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 23.10.2024; принята к публикации 04.04.2025*  
*The article was submitted 23.10.2024; accepted for publication 04.04.2025*