

---

---

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИНДАТОВ ЛАНТАНА И НЕОДИМА

© 2020 г. Л. В. Морозова<sup>1</sup>, \*, И. А. Дроздова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

*\*e-mail: morozova\_l\_v@mail.ru*

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.

После доработки 19.05.2020 г.

Принята к публикации 05.06.2020 г.

Методом совместного осаждения гидроксидов с одновременной ультразвуковой обработкой осадков и последующим обжигом порошков-прекурсоров при температуре 700°C синтезированы однофазные нанокристаллические (18–20 нм) порошки индастов лантана ( $\text{LaInO}_3$ ) и неодима ( $\text{NdInO}_3$ ) со структурой орторомбического перовскита. При спекании порошков  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$  при 1300°C (2 ч) получены керамические образцы с открытой пористостью 4–5%. Установлен диапазон изменения электросопротивления спеченной керамики в интервале температур 400–1000°C. Выявлено, что термообработка (1000°C) индастов лантана и неодима в аргоне снижает величину электросопротивления на 2–3 порядка по сравнению с воздушной средой.

**Ключевые слова:** индат лантана, индат неодима, совместное осаждение, нанокристаллические порошки, спекание, электропроводность

**DOI:** 10.31857/S0132665120050054

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой орторомбического перовскита широко используются в электронной и химической промышленности [1, 2]. В частности, твердые растворы алюминатов, галлатов, индастов лантана и других РЗЭ со структурой перовскита являются перспективными материалами для изготовления активных элементов лазерной техники [3]. Индасты, содержащие РЗЭ ( $\text{LnInO}_3$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}$ ) являются хорошими фото- и катодолуминофорами, которые могут быть использованы при создании светодиодов белого света [4], к их достоинствам, помимо возможности возбуждения излучением видимого либо ближнего УФ-диапазона, относится также стабильность во влажной атмосфере.

Наиболее часто  $\text{LnInO}_3$  получают твердофазным методом синтеза, который заключается в длительном высокотемпературном прокаливании ( $\geq 1200^\circ\text{C}$ ) смеси исходных оксидов, взятых в стехиометрическом отношении, с многократными промежуточными перетираниями. К недостаткам этого метода относятся длительность, трудоемкость, энергоемкость, а также низкая дисперсность синтезируемого продукта [5]. Также известен метод синтеза, включающий предварительное механохимическое активирование (МА) исходных оксидов. Увеличение дисперсности порошков в процессе МА приводит к снижению температуры синтеза  $\text{LnInO}_3$  до 700°C и уменьшению продолжительности термической обработки при спекании в сравнении с твердофазным синтезом [6]. Однако, при использовании данного способа получения вероятно загрязне-

ние МА-порошков материалом мелющих тел, а также сложно синтезировать порошки  $\text{LnInO}_3$  с узким распределением частиц по размерам. Поэтому разработка экономичных методов синтеза химически чистых индатов РЗЭ является актуальной задачей.

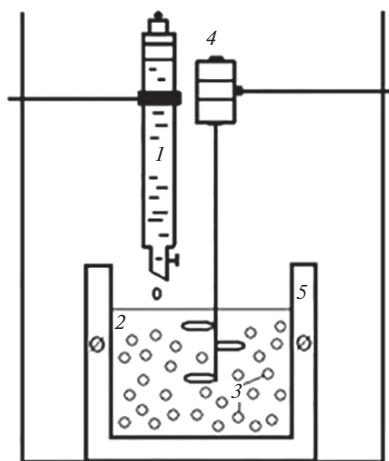
Для преодоления недостатков метода твердофазного синтеза при получении керамики на основе  $\text{LnInO}_3$  целесообразно использовать жидкофазные методы, например, осаждение гидроксидов или гидротермальный синтез, позволяющие снизить температуру синтеза и спекания порошков [7], что даст возможность существенно замедлить процесс испарения оксида индия, который активизируется при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  [8, 9] и может нарушить заданное стехиометрическое соотношение оксидов.

Метод химического осаждения отличается простотой в исполнении и использованием дешёвых химических реагентов, но для него характерна высокая степень агломерации частиц получаемого осадка, в связи с этим требуется дополнительное физико-химическое воздействие на осадок для дезагломерации [10]. Гидротермальный синтез позволяет контролировать текстурные характеристики оксидных композиций за счет варьирования параметров обработки: температурного режима, концентрации и pH раствора, давления в системе, но является достаточно сложным с технологической точки зрения, поскольку требует специального оборудования (автоклавы, специальные печи), также данным методом невозможно получить конечный продукт в достаточно больших количествах [11].

Цель данной работы заключалась в получении дисперсных порошков  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$  методом жидкофазного синтеза, определении их фазового состава и исследовании физико-химических свойств спеченной керамики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

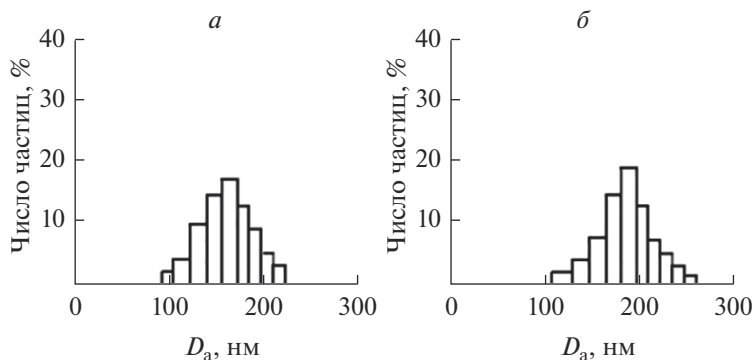
*Методы исследования.* Седиментационный анализ (лазерный анализатор Horiba LB-550) для установления размеров агрегатов частиц в порошках ( $D_a$ ), погрешность измерения  $D_a$  от 10 до 30 нм в зависимости от дисперсности порошков. Рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр D-500/HS фирмы “Siemens”,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) для определения структуры и фазового состава порошков и спеченной керамики, расшифровку дифрактограмм проводили с помощью международной базы данных ICDD-2006. По формуле Селякова–Шеррера рассчитаны средний размер кристаллитов и зерен [12], погрешность вычисления составляла  $\pm 1.5\text{--}3.0$  нм. Дифференциальный термический анализ (ДТА, дериватограф Q-1000 фирмы МОМ) для исследования процессов термолиза осажденных порошков при нагревании на воздухе в интервале температур  $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ , скорость нагрева –  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Термическая обработка порошков и компактов в интервале температур  $100\text{--}1300^\circ\text{C}$  (сушильный шкаф SNOL58-350, электрическая печь фирмы Nabertherm). Метод электронной микроскопии для определения микроструктуры спеченной керамики (электронный микроскоп ЭМ-125 с  $U_{\text{вск.}} = 75$  кВ). Метод определения открытой пористости керамических образцов (ГОСТ 2409-2014), относительная погрешность метода составляет 0.2%. Измерение относительного удлинения  $(L - L_0)/L_0$  керамических образцов в интервале температур  $300\text{--}1000^\circ\text{C}$  при помощи вертикального кварцевого dilatометра, погрешность измерения  $\sim 0.1\%$ , методом наименьших квадратов по температурным зависимостям  $(L - L_0)/L_0$  рассчитаны коэффициенты линейного теплового расширения (КЛТР), относительная погрешность не превышала 3%. Электрическое сопротивление керамических образцов ( $\rho$ ) измеряли двухзондовым методом на переменном токе (частота 10000 Гц) в интервале температур  $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ , предварительно на торцы образцов наносили платиновые электроды, которые вжигали при  $900^\circ\text{C}$ , относительная погрешность измерений составляла  $\sim 8\text{--}10\%$ .



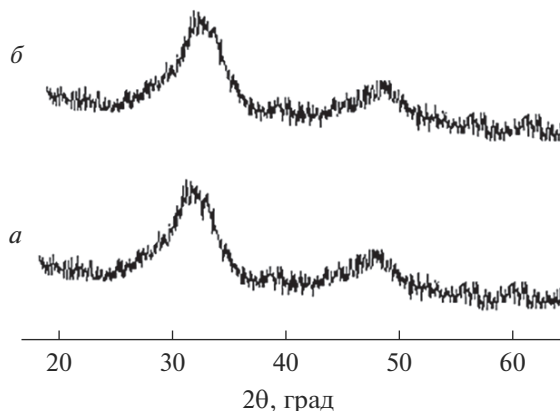
**Рис. 1.** Схематическое изображение установки для проведения совместного осаждения гидроксидов в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ . 1 – растворы солей, 2 – раствор аммиака, 3 – осадок гидроксидов, 4 – мешалка, 5 – УЗ-ванна.

*Синтез порошков  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$ .* В качестве исходных реагентов для синтеза были выбраны азотнокислые соли:  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (марка “х. ч.”),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (марка “х. ч.”) и  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (марка “х. ч.”), из которых готовили разбавленные растворы азотнокислых солей с концентрацией  $\sim 0.2$  М. Для осаждения гидроксидов использовали водный раствор аммиака (марка “х. ч.”) с концентрацией  $\sim 1$  М. Предварительно методом потенциометрического титрования были определены pH-осаждения индивидуальных гидроксидов индия, лантана и неодима (pH-метр – 150М), установлено, что  $\text{In}(\text{OH})_3$  осаждается при  $\text{pH} \sim 3.7$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  и  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  при  $\text{pH} \sim 7.2$ . Для гомогенного распределения гидроксидов в осадке был использован метод совместного осаждения гидроксидов (вливание растворов солей в осадитель), который осуществляли при  $\text{pH} 9$  непосредственно под воздействием ультразвука (УЗ-ванна “Сапфир”, частота 35 кГц). Схематическое изображение установки для совместного осаждения гидроксидов в системах  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$  приведено на рис. 1. В процессе УЗ-обработки образовавшиеся кавитационные пузырьки взрываются, при этом выделяемая энергия расходуется на разрушение агломератов осадка, что способствует увеличению дисперсности синтезируемого продукта и уменьшению интервала распределения его частиц по размерам [13], также возможно диспергирование осадка за счет соударений частиц при их беспорядочном движении под действием УЗ. Отфильтрованные с помощью вакуумного насоса осадки гидроксидов термообработывали при  $120^\circ\text{C}$ .

Исследование осадков гидроксидов, полученных в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$ , методом седиментационного анализа показало, что для порошков-прекурсоров индатов лантана и неодима характерно мономодальное распределение агрегированных частиц по размерам, которое лежит в достаточно узком размерном диапазоне от 100 до 250 нм, рис. 2. По данным РФА порошки-прекурсоры имеют рентгеноаморфную структуру, о чем свидетельствуют “размытые” дифракционные максимумы на дифрактограммах в интервале  $2\theta = 20\text{--}60$  град., рис. 3.



**Рис. 2.** Распределение агрегированных частиц по размерам ( $D_a$ ) в порошках-прекурсорах индатов лантана (*a*) и неодима (*б*) после термообработки при 120°C.



**Рис. 3.** Дифрактограммы порошков-прекурсоров индатов лантана (*a*) и неодима (*б*) после термообработки при 120°C.

Методом ДТА установлено, что процессы термолитиза порошков-прекурсоров  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$  протекают практически одинаково, рис. 4. Эндотермические эффекты на кривых ДТА в области температур от 100 до 300°C связаны с процессом дегидратации (удаление адсорбционной и кристаллизационной  $\text{H}_2\text{O}$ ) соосажденных гидроксидов. Экзотермические эффекты с максимумами при 575 и 600°C соответствуют процессу образования соединений  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$ , что подтверждается данными РФА, рис. 5*a*. Структура индатов лантана и неодима после термообработки при 700°C соответствует структуре орторомбического перовскита типа  $\text{GdFeO}_3$ , средний размер кристаллитов равен 20 и 18 нм.

*Спекание порошков  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$  и исследование свойств керамики.* Из порошков  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$  (700°C) со сформированной кристаллической структурой методом одноосного прессования при давлении 200 МПа формовали образцы, которые обжигали при температуре 1300°C (изотермическая выдержка 2 ч); скорость нагрева составляла 350–400°C/ч. Достаточно большая скорость нагрева была выбрана в связи с тем, что-

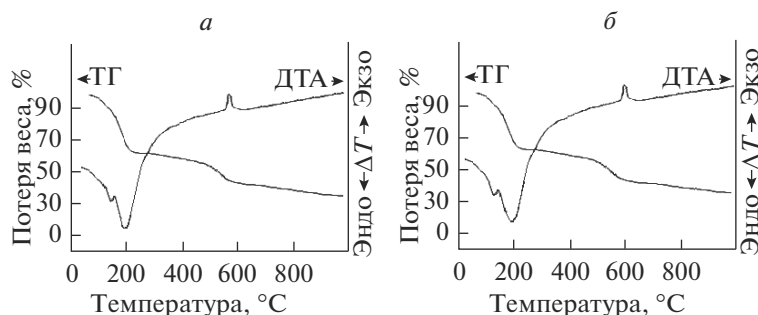


Рис. 4. Термограммы (ДТА- и ТГ-кривые) порошков-прекурсоров индатов лантана (а) и неодима (б).

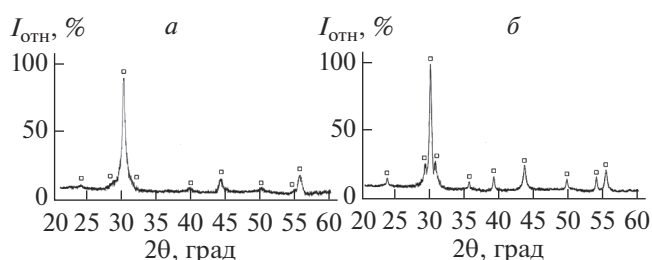


Рис. 5. Дифрактограммы порошков  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$ . 700°C (а), 1300°C (б). □ – структура орторомбическо-го перовскита.

бы уменьшить скорость роста зерен в спекаемой керамике. Повышение температуры спекания ( $>1300^\circ\text{C}$ ) нецелесообразно, так как при более высоких температурах происходит активирование процесса испарения оксида индия:  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3(\text{пар}) + \text{O}_2(\text{пар})$ , что может привести к нарушению стехиометрического соотношения оксидов и увеличению открытой пористости керамики [9]. Полученная керамика  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$  после спекания, по результатам РФА, является однофазной, рис. 5б, со средним размером зерен 78 и 67 нм соответственно.

Исследования, проведенные на электронном микроскопе, свидетельствуют, что керамические образцы индатов лантана и неодима после спекания при  $1300^\circ\text{C}$  являются достаточно плотными, с четкой формой зерен, размер которых не превышает 80 нм, микрофотографии сколов образцов представлены на рис. 6.

Результаты измерения относительного удлинения спеченных образцов  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$ , рис. 7, позволяют констатировать, что в интервале температур  $300\text{--}1000^\circ\text{C}$  наблюдается практически линейная зависимость  $(L - L_0)/L_0$  от температуры, что поз-

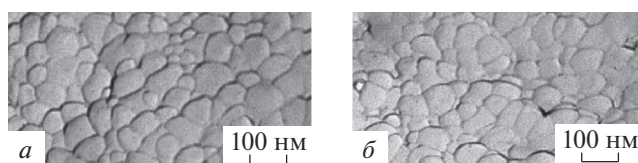


Рис. 6. Микрофотографии керамических образцов  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$ , спеченных при  $1300^\circ\text{C}$ .

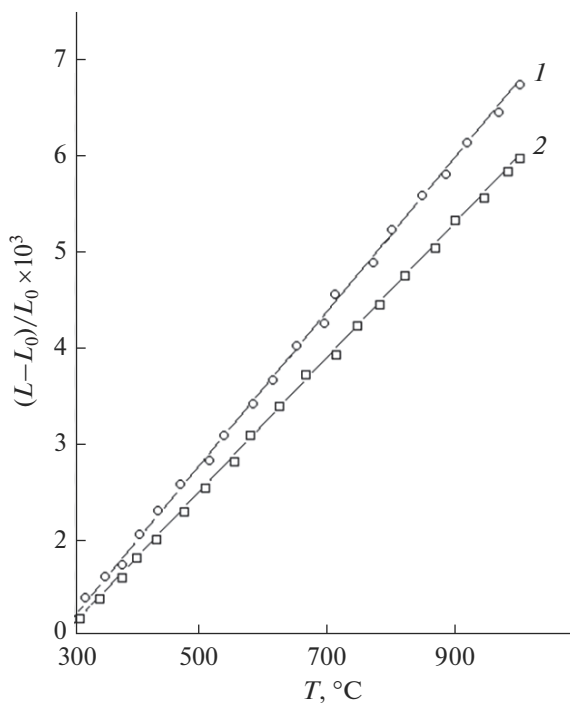


Рис. 7. Температурная зависимость относительного удлинения  $(L - L_0)/L_0$  образцов  $\text{LaInO}_3$  (1) и  $\text{NdInO}_3$  (2).

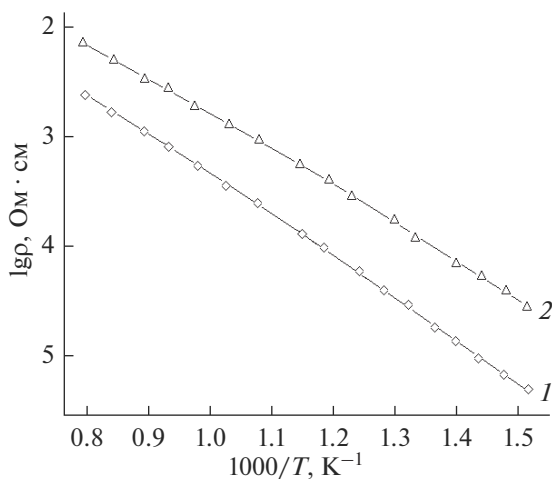


Рис. 8. Температурные зависимости электросопротивления образцов  $\text{LaInO}_3$  (1) и  $\text{NdInO}_3$  (2) на воздухе.

воляет сделать вывод об отсутствии в индатах лантана и неодима каких-либо фазовых переходов.

Температурные зависимости электросопротивления  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{NdInO}_3$  ( $\lg \rho - 1/T$ ) представлены на рис. 8, в исследуемых образцах наблюдается уменьшение  $\rho$  с ростом температуры, что характерно для полупроводниковых материалов [14]. При выдержке

**Таблица 1.** Физико-химические свойства индатов лантана и неодима

Свойство	LaInO <sub>3</sub>	NdInO <sub>3</sub>
Температура образования, °С	575	600
Средний размер кристаллитов в порошках (700°С), нм	20	18
Температура спекания керамики, °С	1300	1300
Средний размер зерен в спеченной керамике, нм	78	67
Открытая пористость керамики, %	4	5
КТР × 10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>	8.5	8.8
ρ, Ом см		
600°С	7.1 × 10 <sup>3</sup>	1.7 × 10 <sup>3</sup>
800°С	1.6 × 10 <sup>3</sup>	4.5 × 10 <sup>2</sup>
1000°С	4.3 × 10 <sup>2</sup>	2 × 10 <sup>2</sup>

на воздухе в течение 500 ч при 23°С и влажности 70–75% зависимости  $\lg \rho - 1/T$  практически не изменились, незначительные отклонения в значениях электросопротивления укладываются в погрешность измерения. Также установлено, что при обработке LaInO<sub>3</sub> и NdInO<sub>3</sub> при 1000°С в атмосфере аргона ( $P_{O_2} = 1$  Па) электросопротивление снижается на 2–3 порядка, при этом изменяется цвет образцов от желтого к светло-зеленому, очевидно, это происходит за счет потери атомов кислорода и образования кислородных вакансий:  $O_o^x \rightleftharpoons V_o^{**} + 2e' + 1/2 O_2$  ( $O_o^x$  – атом кислорода в собственной позиции кислородной подрешетки,  $V_o^{**}$  – вакансии кислорода с двукратным положительным зарядом,  $e'$  – электрон) [15].

В табл. 1 приведены физико-химические свойства керамических образцов LaInO<sub>3</sub> и NdInO<sub>3</sub>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом жидкофазного синтеза (совместное осаждение гидроксидов + УЗ-обработка осадка) получены дисперсные порошки-прекурсоры индатов лантана и неодима с малой степенью агрегации (100–250 нм). Установлено, что в интервале температур 550–650°С порошки-прекурсоры кристаллизуются в структуре орторомбического перовскита. Повышение температуры обжига до 1300°С не влияет на структуру керамики LaInO<sub>3</sub> и NdInO<sub>3</sub>, образцы сохраняют однофазность. Исследовано изменение электросопротивления образцов LaInO<sub>3</sub> и NdInO<sub>3</sub> в интервале температур 400–1000°С, а также влияние восстановительной атмосферы (аргона) на величину ρ.

Авторы благодарят д. х. н. А.Е. Лапшина за проведение рентгенофазовых исследований синтезированных порошков и спеченной керамики.

Работа проведена в рамках темы НИР “Неорганический синтез и исследование керамических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий”, № государственной регистрации (ЦИТ и С): АААА–А19–119022290091–8.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсеньев П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами I–III групп. М.: Наука, 1983. 280 с.
2. Boulon G. Fifty years of advance in solid-state laser materials // Optical Materials. 2012. Vol. 34. № 3. P. 499–512.

3. *Bünzli J.C.G., Comby S., Chauvin A.S., Vandevyver C.D.B.* New opportunities for lanthanide luminescence // *Journal of Rare Earths*. 2007. V. 25. № 3. P. 257–274.
4. *Liu X., Lin J.* Synthesis and luminescent properties of  $\text{LaInO}_3: \text{Re}^{3+}$  (Re = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays // *Solid State Science*. 2009. V. 11. № 12. P. 2030–2036.
5. *Южно Е.К., Башкиров Л.А.* Физико-химические свойства твердых растворов на основе индата лантана  $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  // *Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ*. 2015. № 3. С.102–107.
6. *Кандидатова И.Н., Башкиров Л.А., Петров Г.С.* Тепловое расширение, термический анализ твердых растворов индатов  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. № 1. С. 147–152.
7. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е. М.: Наука-Физматлит, 2007. 416 с.
8. *Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П.* Химия галлия, индия и таллия. Новосибирск: Наука, 1977. 222 с.
9. *Морозова Л.В., Тихонов П.А., Глушкова В.Б.* Процессы испарения оксида индия из керамических композиций в системе  $\text{ZrO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$  // *ЖПХ*. 1989. Т. 62. № 4. С. 941–942.
10. *Морозова Л.В., Калинина М.В., Арсентьев М.Ю., Шилова М.В.* Влияние криохимической и ультразвуковой обработки на текстуру, термическое разложение ксерогелей и свойства нанокерамики в системе  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--Al}_2\text{O}_3$  // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53. № 6. С. 654–661.
11. *Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В.* Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2010. Т. 1. № 1. С. 26–36.
12. *Гусев А.И., Курлов А.С.* Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
13. *Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Полисадова В.В., Зыкова А.П.* Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов // *Учебное пособие*. Изд-во Томского политехнического университета, 2008. 149 с.
14. *Орешкин П.Т.* Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа. 1977. 448 с.
15. *Морозова Л.В., Калинина М.В., Тихонов П.А., Дроздова И.А., Шилова О.А.* Электропроводящая керамика на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$  и  $\text{LaCrO}_3$  // *Физика и химия стекла*. 2017. Т. 43. № 3. С. 331–340.