

Т.Ф. Лобунець, О.В. Чудінович, О.В. Широков, А.В. Рагуля

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРЕКУРСОРІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НАНОПОРОШКІВ НА ОСНОВІ ФАЗИ ТИПУ ПЕРОВСКИТУ

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України  
вул. Кржижановського, 3, Київ, 03142, Україна, E-mail: chudinovyuch\_olia@ukr.net

Методом гетерогенного осадження синтезовано прекурсорів на основі  $LaYO_3:R$ , де  $R = Yb^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}$  для отримання нанопорошків фази типу перовскиту. Адсорбційно-структурні дослідження показали, що синтезовані прекурсорів є однорідними, мезопористими, нанодисперсними порошками. В залежності від природи люмінесцентної добавки ( $Yb^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}$ ) та умов синтезу, питома поверхня синтезованих прекурсорів складає від 50 до 200  $m^2/g$  при середньому діаметрі мезопор пріоритетного діапазону 3.3–3.5 та 6 нм. Встановлено, що температура синтезу впливає на формування пористої структури прекурсорів. При співосадженні з різною температурою розчину утворюються порошки із різним типом пористої структури: корпускулярної чи пошарової.

Максимальна питома поверхня синтезованих прекурсорів залежить від кількості та типу люмінесцентної добавки. Чим менший іонний радіус люмінесцентної добавки, тим більше її потрібно додати для отримання максимальної питомої поверхні прекурсора. Так, при додаванні  $Yb^{3+}$  максимум питомої поверхні досягається при 4 об. %, в той час як для  $Nd^{3+}$  достатньо 1 об. %.

В залежності від кількості люмінесцентної добавки  $Yb^{3+}$  при однакових умовах синтезу прекурсорів формуються пористі структури різного типу: шаруваті (3 об. %  $Yb^{3+}$ ) і корпускулярні (4 об. %  $Yb^{3+}$ ). При цьому питома поверхня синтезованих прекурсорів з різним відсотковим вмістом  $Yb^{3+}$  майже однакова, але загальний об'єм пор значно різниться. При співосадженні з різною температурою розчину утворюються агломерати із різною щільністю. Так, при 40 °C утворюється щільна структура з розміром пор 3-5 нм між частинками 17-20 нм, а при 80 °C утворюється агломератна структура, в якій пори і частинки мають близький розмір, а об'єм пор зростає більш ніж втричі. Крім того, підвищення температури синтезу прекурсорів  $LaYO_3:Yb$  з відсотковим вмістом  $Yb^{3+}$  рівним 4 об. % призводить до формування переважно пошарової будови, що характеризує отриманий матеріал як такий, що має щільні пори чи побудований з плоскопаралельних частинок.

**Ключові слова:** прекурсорів, гетерогенне осадження, питома поверхня, нанопорошки, перовскит, ізотерми сорбції

### ВСТУП

Необхідність у нових матеріалах збільшується внаслідок розвитку існуючих та появи нових галузей техніки. Матеріали на основі оксидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) є перспективними для широкого спектра використання: у радіоелектроніці, оптоелектроніці, приладобудуванні, атомній та лазерній техніці, машинобудуванні, хімічній промисловості, металургії, медицині тощо [1–15].

В останні роки великий практичний інтерес виявляють до матеріалів на основі РЗЕ зі структурою фаз типу перовскиту. Утворення складних оксидних фаз  $LnLn'O_3$  ( $Ln, Ln' = РЗЕ$ ) зі структурою типу перовскиту сприяє отриманню матеріалами

різноманітних електричних (високе значення константи діелектричної проникності), магнітних та оптичних властивостей (анізотропна оптика) [7, 8]. Для отримання матеріалів на основі РЗЕ зі структурою фаз типу перовскиту застосовують різні методи в залежності від необхідної кристалічності зразків. Так, для одержання полікристалічних зразків застосовують твердофазну реакцію при механічному змішуванні вихідних оксидів ( $LaREO_3$ ,  $RE = Er-Yb$ ) при 1723 К протягом 36 год; осадження суміші оксидів чи оксалатів ( $LaREO_3$ ,  $RE = Ho-Lu$ ) при 873–2073 К; плавлення суміші оксидів ( $LaREO_3$ ,  $RE = Ho-Tm$ ) при 1273, 1473 чи 1673 К [16]. Монокристалічні зразки отримують гідротермальним синтезом при 483 К протягом 10 діб ( $LaHoO_3$ ,  $CeLuO_3$ ,

CeYbO<sub>3</sub>, CeTmO<sub>3</sub>, PrLuO<sub>3</sub>), та гетерогенним осадженням з розчинів у присутності луку (Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [15–16].

Кожен з цих методів має свої переваги та недоліки. У літературі описано методи отримання матеріалів на основі фази перовскиту для одно-, дво- і трикомпонентних систем, проте відомості про структуру, властивості, фазовий склад прекурсорів, як проміжних продуктів, не наведено.

Оскільки кінцевим продуктом мають бути монокристалічні зразки, тому обрано саме метод гетерогенного осадження, який дає можливість отримати нанорозмірні порошки. Даний метод включає велику кількість факторів (концентрація розчинів, рН, температура і т.д.), які впливають на розмір частинок. Змінюючи їх, ми можемо отримати не лише інший розмір частинок, а й різну їхню форму. За допомогою адсорбційних методів вперше досліджено структуру прекурсорів, з яких в подальшому буде отримано нанорозмірні порошки на основі РЗЕ зі структурою фаз типу перовскиту.

Першим етапом отримання таких матеріалів є розробка прекурсорів, термічне розкладання яких дозволить отримати нанопорошки складних оксидних фаз LnLn'O<sub>3</sub> (Ln, Ln' = РЗЕ) зі структурою типу перовскиту. У попередніх дослідженнях нами було встановлено область термодинамічної стабільності фази типу перовскиту на основі діаграм стану систем оксидів РЗЕ [17].

Метою даної роботи є отримання нанорозмірних прекурсорів та вивчення їхньої структури за допомогою фізико-хімічних методів дослідження.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для отримання нанопорошків складних оксидних фаз LnLn'O<sub>3</sub> (Ln, Ln' = РЗЕ) зі структурою типу перовскиту синтезовано прекурсори методом гетерогенного осадження. Як вихідні речовини використовували розчини нітратів Ln<sup>3+</sup>, які отримували розчиненням у нітратній кислоті оксидів рідкісноземельних елементів з вмістом основного компоненту 99.99%. Із розчинів нітратів готували суміш з різним вмістом люмінесцентної добавки: Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>. Як осаджувач використовували 1 М розчин амоніаку і сечовини у співвідношенні

9:1. Осад прекурсора, що отримано, відділяли методом трикратного центрифугування із дистильованої води і однократним центрифугуванням у присутності етилового спирту, висушували при 120 °С протягом 24 год.

Отримані зразки прекурсорів досліджено за допомогою фізико-хімічних методів: адсорбційно-структурних методів, рентгенофазового аналізу (РФА), електронної мікроскопії та ін.

Дослідження пористої структури отриманих зразків проводилось адсорбційно-структурними методами: динамічним методом визначення питомої поверхні порошків (експрес методом теплової десорбції азоту) на приладі ГХ–1 та статичним об'ємним методом на приладі ASAP 2000M (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), що призначений для отримання ізотерм адсорбції газів: азот, аргон, криптон та інші неагресивні гази. Ізотерми інтерпретують і по них розраховують загальні характеристики пористості:

- сумарний об'єм пор ( $V_{\text{сум}}$ , см<sup>3</sup>/г);
- питому поверхню  $S_{\text{ВЕТ}}$ , м<sup>2</sup>/г, розраховану методом ВЕТ (Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.);
- сумарні об'єм ( $V_{\text{ме}}$ , см<sup>3</sup>/г) і поверхню ( $S_{\text{ме}}$ , м<sup>2</sup>/г) мезопор, а також диференційні розподіли об'єму і поверхні мезопор, розраховані за теорією Barrett E.P., Joyner L.S., Halenda P.P (ВЈН);
- середній еквівалентний діаметр пор, розрахований згідно даним теорії ВЕТ і ВЈН ( $D_{\text{ср}}$ ).

Діапазон вимірювання даного методу знаходиться в інтервалі еквівалентних розмірів пор від 0.3 до 300 нм [18–20].

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили методом порошку при кімнатній температурі на установці ДРОН-3М у CuK<sub>α</sub>-випромінюванні.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Попередні дослідження питомої поверхні отриманих зразків проводили експрес методом (табл. 1). Як видно із таблиці 1, питома поверхня прекурсорів змінюється немонотонно в залежності як від кількості внесеної люмінесцентної добавки, так і від типу самої добавки. Максимум питомої

поверхні отриманих прекурсорів досягається при 4 об. % легуючої люмінесцентної добавки  $\text{Yb}^{3+}$ . Застосування як легуючої люмінесцентної добавки  $\text{Nd}^{3+}$  призводить до появи максимуму питомої поверхні вже при 1 об. %. У випадку з  $\text{Eu}^{3+}$  максимум досягається при 2 об. %, а при збільшенні вмісту кількості  $\text{Eu}^{3+}$  значення зменшуються.

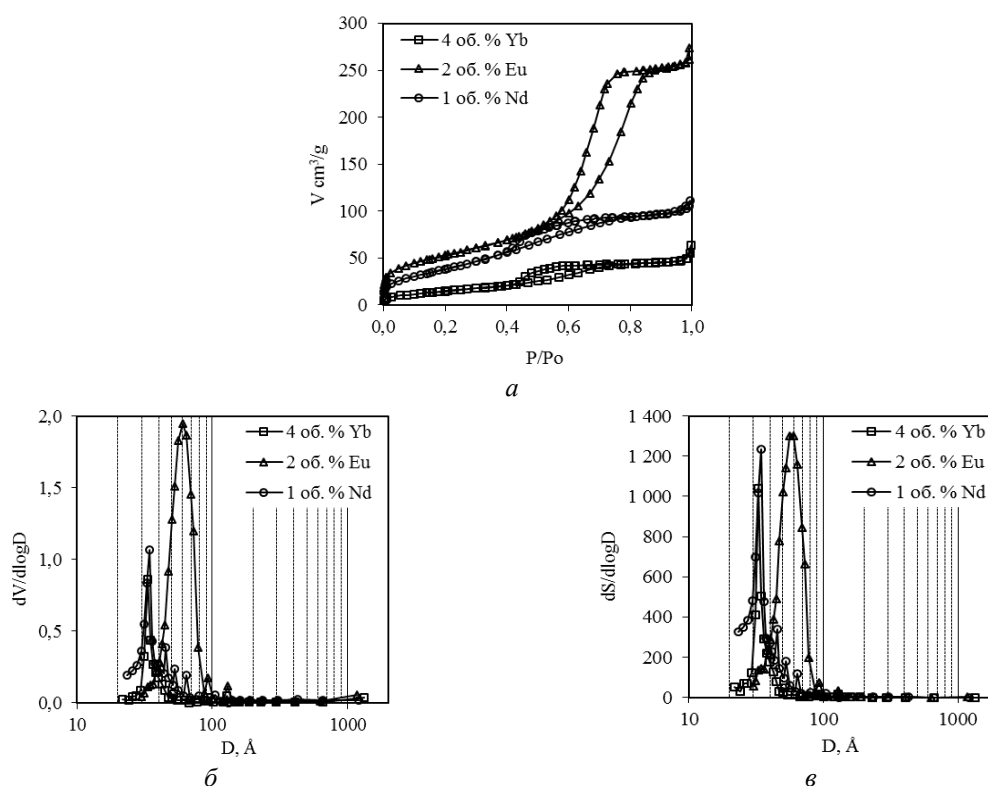
Зразки із максимальною питомою поверхнею (4 об. %  $\text{Yb}^{3+}$ , 2 об. %  $\text{Eu}^{3+}$ , 1 об. %  $\text{Nd}^{3+}$ ) досліджували адсорбційно-структурним методом більш детально. Результати досліджень представлено в таблиці 2 та на рис. 1.

**Таблиця 1.** Питома поверхня синтезованих зразків прекурсорів на основі  $\text{LaYO}_3\text{:R}$ , де  $\text{R} = \text{Yb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$

$V(\text{R})$ , об. %	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$		
	$\text{R} = \text{Yb}^{3+}$	$\text{R} = \text{Nd}^{3+}$	$\text{R} = \text{Eu}^{3+}$
1	7.1	121.1	27.4
2	2.4	4.4	165.0
3	28.2	31.3	4.6
4	43.9	12.4	14.3
5	16.0	3.8	35.7

**Таблиця 2.** Загальні характеристики пористості синтезованих зразків прекурсорів з різною люмінесцентною добавкою

№ зразка	Склад	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	ВЕТ			ВЖН		
			$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{ср.ВЕТ}}, \text{нм}$	$D_{\text{ч}}, \text{нм}$	$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{ме}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{ср. (ме)}}, \text{нм}$
1	$\text{LaYO}_3\text{:Yb}$	0.0992	56.47	5.1	17.7	0.0983	77.11	5.1
2	$\text{LaYO}_3\text{:Nd}$	0.1727	142.65	4.4	7.0	0.1672	163.32	4.1
3	$\text{LaYO}_3\text{:Eu}$	0.4242	193.29	8.2	5.2	0.4269	276.45	6.2



**Рис. 1.** Ізотерми сорбції азоту (а) та диференційні розподіли об'ємів (б) та поверхонь мезопор (в) розмірами на досліджених зразках

Адсорбційно-структурні дослідження показали, що ізотерми сорбції азоту на отриманих зразках належать до IV типу ізотерм згідно класифікації Брунауера, Демінга, Демінга і Теллера (БДДТ), що характеризує їх як мезопористі тіла (рис. 1 і табл. 2). Тип петель гістерезису ізотерм згідно класифікації IUPAC можна віднести до H2, що характерно корпускулярним системам. Як впливає з диференціальних розподілів об'ємів та поверхонь мезопор за розмірами, введення різної кількості добавок Yb<sup>3+</sup> і Nd<sup>3+</sup> сприяють утворенню подібних пористих структур з вузьким розподілом мезопор в діапазоні 3.1–3.7 нм, на який припадає до 60 % питомої поверхні мезопор у разі Yb<sup>3+</sup> і до 42 % у разі Nd<sup>3+</sup>. При легуванні прекурсора на основі LaYO<sub>3</sub> оксидом європію пріоритетний діапазон утворюваної пористості зміщується в більш високу область 4.9–7.1 нм. Питома поверхня мезопор даного діапазону досягає 70 % питомої поверхні мезопор.

Слід зазначити, що при випаданні осадів кожна речовина характеризується своїм певним значенням ізоелектричної точки. Оскільки співосадження проводилось при одному і тому ж рН, то ізоелектричні точки не були вирівняні, як наслідок – гідроксиди Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> і Eu<sup>3+</sup> осідають нерівномірно. Неспівпадіння заданого в експерименті рН середовища, в яке проводилося осадження, і ізоелектричних точок випадання осадів гідроксидів Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> і Eu<sup>3+</sup> призводить до того, що щільність осаду, який випадає не в ізоелектричній точці буде різною, відповідно різна щільність осаду призводить до різних значень пористості і розподілу пор за розмірами.

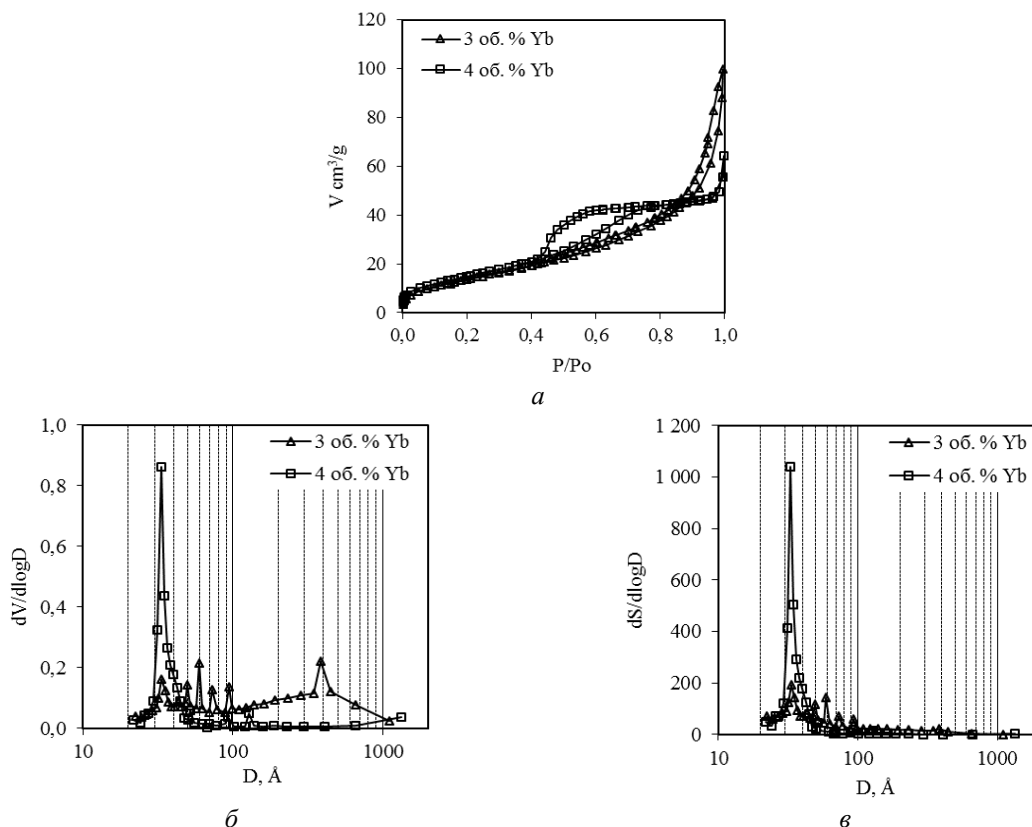
При застосуванні як легуючої добавки Yb<sup>3+</sup> і Nd<sup>3+</sup> частинки, що утворюються, зібрані в щільну упаковку, оскільки середній розмір частинок більший, ніж середній розмір пор. При додаванні Eu<sup>3+</sup> середній розмір частинок менший за середній розмір пор, тому отриманий порошок матиме більш агреговану структуру. Таким чином, в залежності від типу люмінесцентної добавки утворюються порошки прекурсорів різного розміру частинок та різної щільності. Максимальний розмір частинок спостерігається при додаванні Yb<sup>3+</sup> і становить 17.68 нм, мінімальні значення розмірів частинок отримуємо при додаванні Eu<sup>3+</sup> – 7 нм.

Для подальшого дослідження вибрано зразки прекурсорів, які містять добавку Yb<sup>3+</sup>, оскільки Yb<sup>3+</sup> має власний магнітний момент, а також введення Yb<sup>3+</sup> сприяє підвищенню температури розпаду фази LaYO<sub>3</sub>, яка утворюється при подальшому термічному розкладанні прекурсорів. Це сприятливо для майбутнього формування структури в присутності магнітного поля і при високотемпературному спіканні керамічних матеріалів.

Адсорбційно-структурні дослідження прекурсорів з різним вмістом люмінесцентної добавки Yb<sup>3+</sup> показали, що залежно від її кількості при однакових умовах синтезу формуються різного типу пористі структури прекурсорів: шаруваті (3 об. % Yb<sup>3+</sup>) і корпускулярні (4 об. % Yb<sup>3+</sup>) (рис. 2 та табл. 3). Про це свідчить наявність різних типів петель гістерезису ізотерм сорбції азоту на отриманих зразках прекурсорів: H3 і H2. При цьому питома поверхня порошоків прекурсорів з різним відсотковим вмістом Yb<sup>3+</sup> майже однакова, але загальний об'єм пор значно різниться.

**Таблиця 3.** Загальні характеристики пористості синтезованих прекурсорів на основі LaYO<sub>3</sub>:Yb з різним вмістом Yb<sup>3+</sup>

Yb <sup>3+</sup> , об. %	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	ВЕТ		D <sub>ч</sub> , нм	ВЖН		
		S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>ср. ВЕТ</sub> , нм		V <sub>ме</sub> , см <sup>3</sup> /г	S <sub>ме</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>ср. (ме)</sub> , нм
3	0.1546	53.08	8.7	18.8	0.1519	58.59	8.7
4	0.0992	56.47	5.1	17.7	0.0983	77.11	5.1



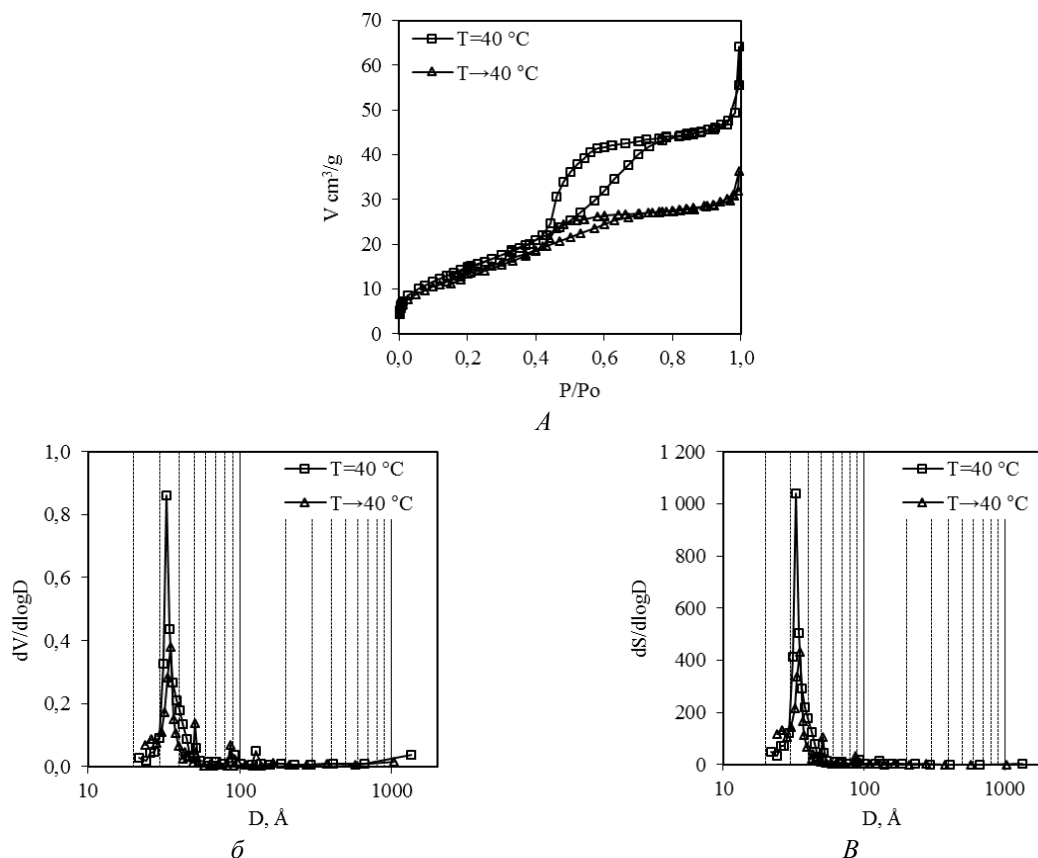
**Рис. 2.** Ізотерми сорбції азоту (а) та диференційні розподіли об'ємів (б) та поверхонь мезопор (в) за розмірами на синтезованих зразках прекурсорів на основі  $\text{LaYO}_3:\text{Yb}$  із різним вмістом  $\text{Yb}^{3+}$  (3 об. % та 4 об. %)

Для отримання прозорої кераміки бажано мати нанопорошки з сферичною формою частинок. Тому для подальших досліджень використовували зразки прекурсорів  $\text{LaYO}_3:\text{Yb}$  із корпускулярною структурою та вмістом  $\text{Yb}^{3+}$  4 об. %. Дослідження показало, що отримані результати ідентичні (рис. 3 та табл. 4). Різниця між експериментами полягає в тому, що в першому випадку розчин

додавали у вже нагріте до  $40\text{ }^\circ\text{C}$  середовище, а в другому випадку розчин додавали в середовище, яке поступово нагрівалося до  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , тобто формування осадів залежить від умов синтезу. Так, при однаковому типі петель гістерезису ізотерм сорбції загальні характеристики пористої структури мають різні значення.

**Таблиця 4.** Загальні характеристики пористості синтезованих прекурсорів на основі  $\text{LaYO}_3:\text{Yb}$  при різних температурах середовища, у якому проводили співосадження

№ зразка	T, °C	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	ВЕТ			ВЖ		
			S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>ср. ВЕТ</sub> , нм	D <sub>ч</sub> , нм	V <sub>ме</sub> , см <sup>3</sup> /г	S <sub>ме</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>ср. (ме)</sub> , нм
1	20→40 Нагрівання	0.0564	50.83	3.76	19.64	0.0529	46.70	4.53
2	T = 40	0.0992	56.47	5.12	17.68	0.0983	77.11	5.1
3	T = 60	0.0337	17.50	5.83	52.00	0.0329	17.95	7.3
4	T = 80	0.3432	131.80	9.38	7.57	0.3432	169.98	8.1



**Рис. 3.** Ізотерми сорбції азоту (а) та диференційні розподіли об'ємів (б) та поверхонь мезопор (в) за розмірами на зразках синтезованих прекурсорів на основі  $\text{LaYO}_3:\text{Yb}$  при різних умовах експерименту

Таким чином, однією із умов синтезу прекурсорів є вплив температури на формування осадів і властивостей порошоків прекурсорів. Температуру середовища змінювали від 40 до 80 °C з кроком 20 °C. Отримані результати наведено в табл. 4 та на рис. 4.

Дані адсорбційно-структурного методу показали, що підвищення температури синтезу прекурсорів  $\text{LaYO}_3:\text{Yb}$  з відсотковим вмістом  $\text{Yb}^{3+}$  рівним 4 об. % призводить до формування переважно пошарової пористої структури. Про це свідчить зміна типу петлі гістерезису ізотерми з  $\text{H}_2$  на  $\text{H}_3$ , що характеризує отриманий матеріал як маючий щільні пори чи побудований з плоскопаралельних частинок.

Слід зазначити, що при різних температурах розчину, в якому проводили співосадження, утворюються агрегати із різним типом пористої структури. Так, при 40 °C утворюється щільна структура з

розміром пор 3-5 нм між частинками 17-20 нм, а при 80 °C утворюється агрегатна структура, в якій пори і частинки мають близький розмір, а об'єм пор зростає більш ніж утричі.

Таким чином, розвиток поверхні відбувається при підвищених температурах осадження завдяки двом конкуруючим факторам – малому рівноважному розміру стійкого зародка, високої швидкості реакції і швидкому її завершенню.

Дані електронної мікроскопії прекурсорів на основі  $\text{LaYO}_3:\text{Yb}$  (рис. 5) показали, що співосадження (флокуляція) гідроксидів РЗЕ відбувається у вигляді агрегатів різного розміру, форми і щільності. Окремо взяті агрегати різної щільності складаються з наночастинок, які мають форму близьку до сферичної (рис. 5 а). Кожна частинка має декілька зародків, між якими спостерігається межа.

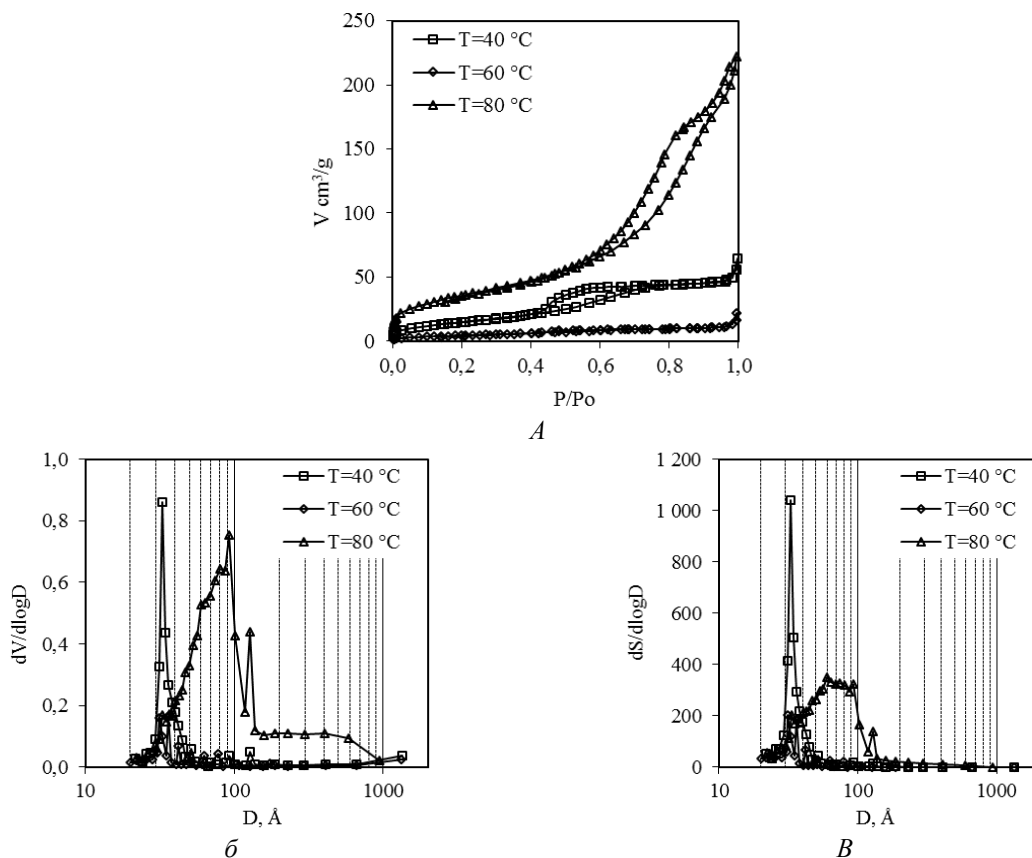


Рис. 4. Ізотерми сорбції азоту (а) та диференційні розподіли об'ємів (б) та поверхонь мезопор (в) за розмірами на зразках в залежності від температури отримання

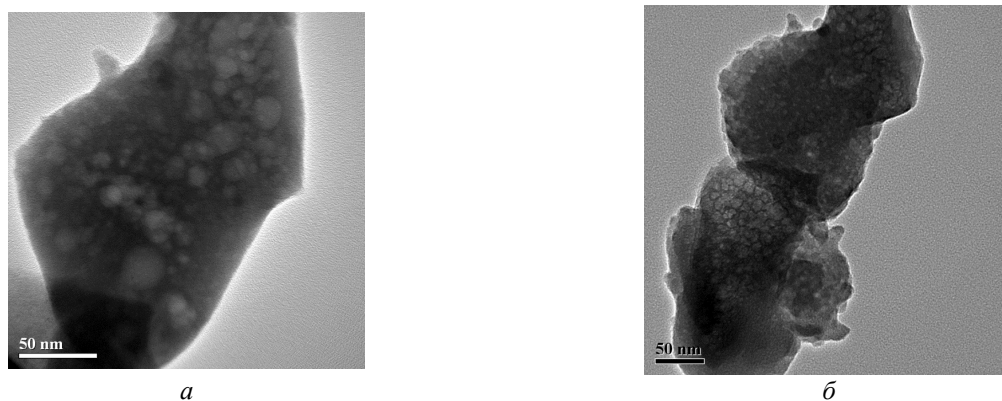


Рис. 5. Зображення агломератів прекурсорів на основі  $\text{LaYO}_3:\text{Yb}$

Більші частинки складаються із декількох зародків, між якими спостерігаються внутрішні межі, тобто формування сферичних частинок проходило в конкуренції між процесами зародження і росту зародків. Інші агломерати мають щільну упаковку частинок з майже однаковими розмірами 15–17 нм. Середній розмір агломератів

500 нм – 1 мкм. Окремо взяті частинки мають огранену, рівноважну форму.

Наявність світлих кіл на дифрактограмі свідчить про те, що досліджувана структура аморфно-кристалічна (рис. 6). Про монокристалічність частинок свідчить рис. 6 а, на якому видно, що рефлекси знаходяться на одній уявній лінії. Розмиті

рефлекси на мікродифракції свідчать про невеличку кількість кристалічних зародків малого розміру (рис. 6 б).

При збільшенні вмісту ітербію до 3 об. %. мікроструктура прекурсора змінюється. Розмір агломератів зменшується. Частинки

мають шарувату структуру, що підтверджується даними адсорбційно-структурного методу дослідження. Розмір частинок складає 25-50 нм, а їхня форма пластинчаста (рис. 7).

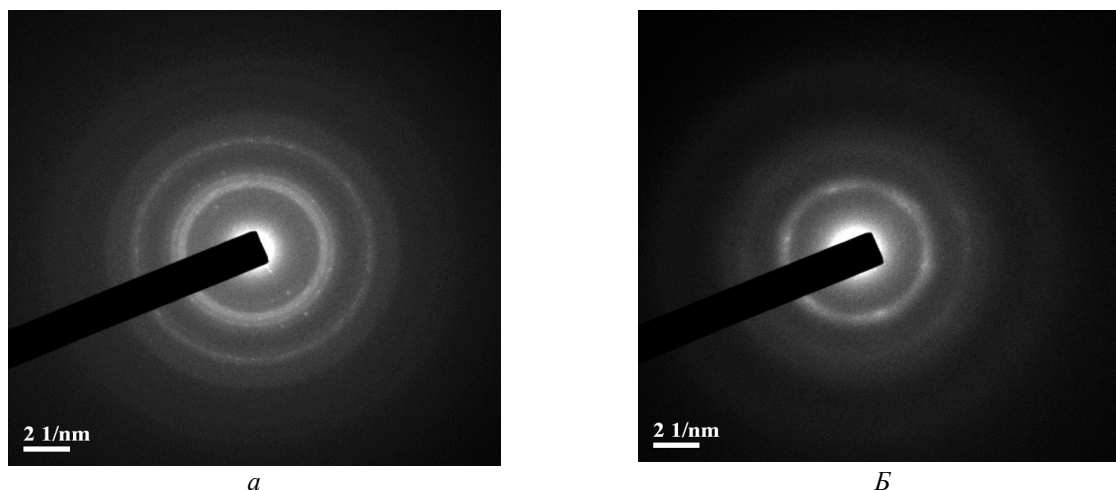


Рис. 6. Дифракція частинок  $\text{LaYO}_3:\text{Yb}$ : (а)  $\text{Yb}^{3+} = 1$  об. %; (б)  $\text{Yb}^{3+} = 3$  об. %

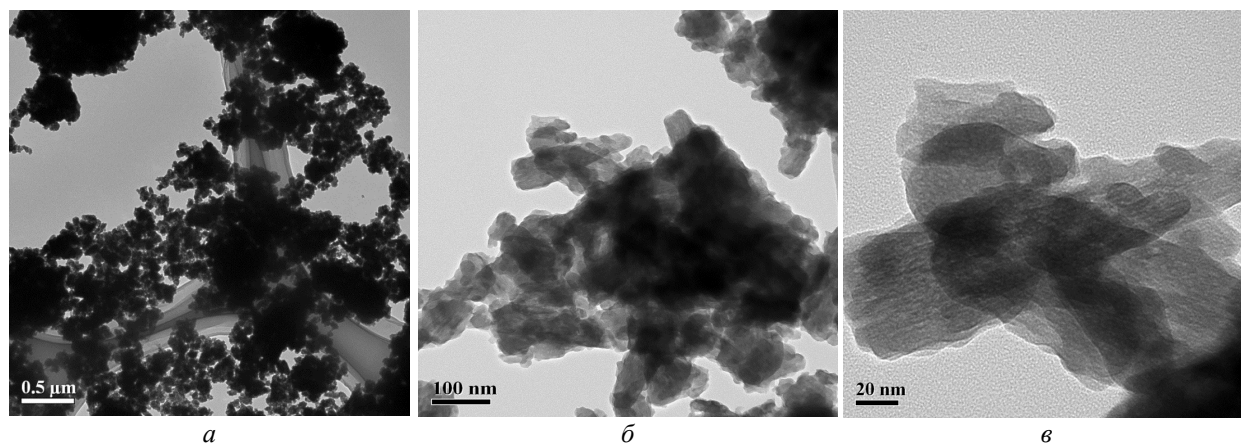


Рис. 7. Мікроструктура прекурсора на основі  $\text{LaYO}_3:\text{Yb}$  ( $\text{Yb}^{3+} = 3$  об. %) при різних збільшеннях

## ВИСНОВКИ

Таким чином, одержані прекуртори  $\text{LaYO}_3:\text{R}$ , де  $\text{R} = \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  з різним вмістом люмінесцентної добавки, які синтезовано для отримання нанопорошків на основі фази типу перовскиту, є однорідними, мезопористими, нанодисперсними, аморфно-кристалічними порошками. В залежності від умов синтезу та природи люмінесцентної добавки ( $\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ) утворюються прекуртори з різною пористою структурою:

корпускулярною чи пошаровою, з питомою поверхнею від 50 до 200  $\text{m}^2/\text{г}$ . При застосуванні як люмінесцентної домішки  $\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  середній діаметр мезопор прекурсорів знаходиться у діапазоні 3.3–3.5 нм. Застосування  $\text{Eu}^{3+}$  призводить до зростання середнього діаметра до 6 нм. Згідно розрахунків середній розмір частинок порошку отриманих прекурсорів складає 17–50 нм.



## Study on the precursors structure formation for obtaining nanopowders with perovskite structure

T.F. Lobunets, O.V. Chudinovych, O.V. Shyrokov, A.V. Ragulya

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine  
3 Krzhizhanovsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine, chudinovych\_olia@ukr.net

For obtaining perovskite-type nanopowders  $LaYO_3:R$ , where  $R = Yb^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}$  nanopowders under different conditions of precursor synthesis and with various luminescent additive content were synthesized and investigated.

The obtained  $LaYO_3:R$ , where  $R = Yb^{3+}, Eu^{3+}, Nd^{3+}$  precursors are homogeneous, mesoporous, nanodispersed, amorphous crystalline powders. Dependent on the synthesis conditions and on the nature of the luminescent additive ( $Yb^{3+}, Eu^{3+}, Nd^{3+}$ ), precursors with different porous structure (corpuscular or layered), and specific surface area from 50 to 200  $m^2/g$  are formed. If luminescent additives  $Yb^{3+}, Nd^{3+}$  are used, the average diameter of the mesopores of the precursors is 3.3–3.5 nm. The use of  $Eu^{3+}$  results in an increase of average diameter up to 6 nm. According to the calculations, the average particle size of the obtained precursor powders is 17–50 nm. The  $LaYO_3:R$  precursors are formed as agglomerates of various sizes, shapes and densities. The average size of the agglomerates is 500 nm – 1  $\mu m$ . The agglomerates have a dense particles packing with almost identical sizes of 15–17 nm.

The maximum specific surface area of the synthesized precursors depends on the amount and type of luminescent additive. The smaller the ionic radius of the luminescent additive, the more it must be added to obtain the maximum specific surface area of the precursor. Thus, when adding  $Yb^{3+}$ , the maximum specific surface area is reached at 4 vol. %, while with  $Nd^{3+}$  it is at 1 vol. %.

Dependent on the amount of  $Yb^{3+}$  luminescent additive, porous structures of different types are formed under the same precursor synthesis conditions: layered (3 vol. %  $Yb^{3+}$ ) and corpuscular (4 vol. %  $Yb^{3+}$ ). The specific surface area of the synthesized precursors with different percentages of  $Yb^{3+}$  is almost the same, but the total pore volume is significantly different. Co-precipitation with different solution temperatures produces powders with different densities. Thus, at the temperature of 40 °C a dense structure with the pore size of 3–5 nm between the particles of 17–20 nm is formed, and at 80 °C a structure is formed in which the pores and particles are close in size and the pore volume increases more than three times. In addition, raising the synthesis temperature of  $LaYO_3:Yb$  precursors with the content of  $Yb^{3+}$  4 vol. % leads to the formation of a predominantly layered structure that characterizes the obtained material as having slit pores or constructed from plane-parallel particles.

**Keywords:** precursors, heterogeneous deposition, specific surface, nanopowders, perovskite, sorption isotherms

## Исследование формирования структуры прекурсоров для получения нанопорошков на основе фазы типа перовскита

Т.Ф. Лобунец, О.В. Чудинович, А.В. Широков, А.В. Рагуля

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины  
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина, chudinovych\_olia@ukr.net

Методом гетерогенного осаждения синтезированы прекурсоры на основе  $LaYO_3:R$ , где  $R = Yb^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}$  для получения нанопорошков фазы типа перовскита. Адсорбционно-структурные исследования показали, что синтезированные прекурсоры являются однородными, мезопористыми, нанодисперсными порошками. В зависимости от природы люминесцентной добавки ( $Yb^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}$ ) и условий синтеза удельная поверхность синтезированных прекурсоров составляет от 50 до 200  $m^2/g$  при среднем диаметре мезопор приоритетного диапазона 3.3–3.5 и 6 нм соответственно. Установлено, что температура синтеза влияет на формирование пористой структуры прекурсоров. При соосаждения с разной температурой раствора образуются порошки с разным типом пористой структуры: корпускулярной или слоистой.

Максимальная удельная поверхность синтезированных прекурсоров зависит от количества и типа люминесцентной добавки. Чем меньше ионный радиус люминесцентной добавки, тем больше ее нужно добавить для получения максимальной удельной поверхности прекурсора. Так, при добавлении  $Yb^{3+}$  максимум удельной поверхности достигается при 4 об. %, в то время как  $lkz Nd^{3+}$  достаточно 1 об. %.

В зависимости от количества люминесцентной добавки  $\text{Yb}^{3+}$  при одинаковых условиях синтеза прекурсоров формируются пористые структуры разного типа: слоистые (3 об. %  $\text{Yb}^{3+}$ ) и корпускулярные (4 об. %  $\text{Yb}^{3+}$ ). При этом удельная поверхность синтезированных прекурсоров с различным процентным содержанием  $\text{Yb}^{3+}$  почти одинакова, но общий объем пор значительно отличается. При соосаждении с разной температурой раствора образуются агломераты различной плотности. Так, при 40 °С образуется плотная структура с размером пор 3–5 нм между частицами 17–20 нм, а при 80 °С образуется агломератная структура, в которой поры и частицы имеют близкий размер, а объем пор растет более чем втрое. Кроме того, повышение температуры синтеза прекурсоров  $\text{LaYbO}_3$  с процентным содержанием  $\text{Yb}^{3+}$ , равным 4 об. %, приводит к формированию преимущественно послойного строения, характеризующий полученный материал как имеющий целевые поры или построен из плоскопараллельных частиц.

**Ключевые слова:** прекурсоры, гетерогенное осаждение, удельная поверхность, нанопорошки, перовскит, изотермы сорбции

## ЛІТЕРАТУРА

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D. W. et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // Prog. Solid State Chem. – 2013. – V. 41, N 1–2. – P. 20–54.
2. Sanghera Jas, Bayya Shyam, Villalobos Guillermo et al. Transparent ceramics for high-energy laser systems // Opt. Mater. – 2011. – V. 33, N 3. – P. 511–518.
3. Boniecki Marek, Librant Zdzislaw, Wajler Anna et al. Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature // Ceram. Int. – 2012. – V. 38, N 6. – P. 4517–4524.
4. Выдрок Г.А. Прозрачная керамика. – Москва: Энергия, 1980. – 96 с.
5. Lu Shenzhou, Yang Qihong, Zhang Bin, Zhang Haojia. Upconversion and infrared luminescences in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$  transparent ceramics // Opt. Mater. – 2011. – V. 33, N 5. – P. 746–749.
6. Chen By Shi, Wu Yiquan. New opportunities for transparent ceramics // Am. Ceram. Soc. Bull. – 2013. – V. 92, N 2. – P. 32–37.
7. Chen Y., Lin X., Lin Y. et al. Spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$  crystal // Solid State Commun. – 2004. – V. 132, N 8. – P. 533–538.
8. Gong X., Xiong F., Lin Y. Crystal growth and spectral properties of  $\text{Pr}^{3+}:\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$  // Mater. Res. Bull. – 2007. – V. 42, N 3. – P. 413–419.
9. Lakshminarasimhan N., Varadaraju V. Luminescent host lattices,  $\text{LaInO}_3$  and  $\text{LaGaO}_3$  reinvestigation of luminescence of metal ions // Mater. Res. Bull. – 2006. – V. 41, N 4. – P. 724–731.
10. Ivanov M., Kalinina E., Kopylov Yu. et al. Highly transparent Yb-doped  $(\text{La}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$  ceramics prepared through colloidal methods of nanoparticles compaction // J. Eur. Ceram. Soc. – 2016. – V. 36, N 16. – P. 4251–4259.
11. Akiyama Jun, Sato Yoichi, Taira Takunori, Jun Akiyama. Laser ceramics with rare-earth-doped anisotropic materials // Opt. Lett. – 2010. – V. 35, N 21. – P. 3598–3600.
12. Taira T. Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics // Optical Materials Express. – 2011. – V. 1, N 5. – P. 1040–1050.
13. Liu Zehua, Shuxing Li, Yihua Huang et al. Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances // Ceram. Int. – 2018. – V. 44, N 16 – P. 20232–20238.
14. Qing Lu, Qihong Yang, Cen Jiang et al. Spectroscopic properties and structure refinement of  $\text{Nd}^{3+}(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$  transparent ceramics // Optical Materials Express. – 2014. – V. 5, N 2. – P. 1035–1040.
15. Kumar G.A., Lu Jianren, Kaminskii Alexander A. et al. Spectroscopic and stimulated emission characteristics of  $\text{Nd}^{3+}$  in transparent  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Ceramics // IEEE J. Quantum Electron. – 2006. – V. 42, N 7. – P. 643–650.
16. Cristina Artini. Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review // J. Eur. Ceram. Soc. – 2017. – V. 37, N 2. – P. 427–440.
17. Чудінович О.В. Фазові рівноваги у системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , де Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb: автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.04 / Ін-т проблем матеріалознавства НАН України. – Київ, 2017. – 215 с.
18. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
19. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases and vapors // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – V. 60. – P. 309.
20. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London, 1982. – 303 p.

REFERENCES

1. Wang S.F., Zhangb J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tana G.E.B., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Prog. Solid State Chem.* 2013. **41**(1–2): 20.
2. Sanghera Jas, Bayya Shyam, Villalobos Guillermo, Kim Woohong, Frantz Jesse, Shaw Brandon, Sadowski Bryan, Baker Colin, Hunt Michael, Aggarwal Ishwar, Kung Fred, Reicher David, Peplinski Stan, Ogloza Al, Langston Peter, Lamar Chuck, Varmette Peter, Dubinskiy Mark, DeSandre Lewis. Transparent ceramics for high-energy laser systems. *Opt. Mater.* 2011. **33**(3): 511.
3. Boniecki Marek, Librant Zdzislaw, Wajler Anna, Wesolowski Wladyslaw. Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature. *Ceram. Int.* 2012. **38**(6): 4517.
4. Vydrik G.A., Solovyova T.V., Kharitonov Ya. *Transparent ceramics*. (Moscow: Energy, 1980). [in Russian].
5. Lu Shenzhou, Yang Qihong, Zhang Bin, Zhang Haojia. Upconversion and infrared luminescences in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Y<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics. *Opt. Mater.* 2011. **33**(5): 746.
6. Chen By Shi, Wu Yiquan. New opportunities for transparent ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2013. **92**(2): 32.
7. Chen Y., Lin X., Lin Y., Luo Z. Spectroscopic properties of Yb<sup>3+</sup> ions in La<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> crystal. *Solid State Commun.* 2004. **132**(8): 533.
8. Gong X., Xiong F., Lin Y. Crystal growth and spectral properties of Pr<sup>3+</sup>:La<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *Mater. Res. Bull.* 2007. **42**(3): 413.
9. Lakshminarasimhan N., Varadaraju V. Luminescent host lattices, LaInO<sub>3</sub> and LaGaO<sub>3</sub> reinvestigation of luminescence of metal ions. *Ibid.* 2006. **41**:724.
10. Ivanov M., Kalinina E., Kopylov Yu., Kravchenko V. Highly transparent Yb-doped (La<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared through colloidal methods of nanoparticles compaction. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. **36**(16): 4251.
11. Akiyama Jun, Sato Yoichi, Taira Takunori, Jun Akiyama. Laser ceramics with rare-earth-doped anisotropic materials. *Opt. Lett.* 2010. **35**(21): 3598.
12. Taira T. Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics. *Optical Materials Express*. 2011. **1**(5): 1040.
13. Liu Zehua, Shuxing Li, Yihua Huang, Lujie Wang, Yirong Yao, Tao Long, Xiumin Yao, Xuejian Liu, Zhengren Huang. Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances. *Ceram. Int.* 2018. **44**(16): 20232.
14. Qing Lu, Qihong Yang, Cen Jiang, Lu S., Yuan Y., Liu Q. Spectroscopic properties and structure refinement of Nd<sup>3+</sup>(Y<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics. *Optical Materials Express*. 2014. **5**(2):1035.
15. Kumar G. A., Lu Jianren, A. Alexander Kaminskii, Ken-Ichi Ueda. Spectroscopic and stimulated emission characteristics of Nd<sup>3+</sup> in transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics. *IEEE J. Quantum Electron.* 2006. **42**(7): 643.
16. Cristina Artini. Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. **37**(2): 427.
17. Chudinovych O.V. PhD (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2017). [in Ukrainian].
18. Karnaukhov A. *Adsorption. Texture of dispersed and porous materials*. (Novosibirsk: Nauka, 1999). [in Russian].
19. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases and vapors. *J. Am. Chem. Soc.* 1938. **60**: 309.
20. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2. (Auflage, Academic Press, London, 1982).

Надійшла 22.01.2020, прийнята 27.08.2020