

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.08.069>

УДК 546:548.736

**О.І. Заремба, Н.О. Філіпенко,
А.М. Горинь, Р.Є. Гладішевський**

Львівський національний університет ім. Івана Франка

E-mail: oksanazaremba@gmail.com

Фази зі структурою перовскіту в системах $A-R-Mn-O$, де A – лужноземельний, R – рідкісноземельний метал

Представлено членом-кореспондентом НАН України Р.Є. Гладішевським

Взаємодію компонентів у системах $A-R-Mn-O$ вивчено методами рентгенівського фазового та структурного аналізу полікристалічних зразків, синтезованих методом твердофазної реакції при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. У системах $Ba-R-Mn-O$, де $R = Pr, Nd$ або Sm , підтверджено існування сполук $Ba_{0,5}Pr_{0,5}MnO_3$, $Ba_{0,5}Nd_{0,5}MnO_3$ та $Ba_{0,5}Sm_{0,5}MnO_3$ з кубічною структурою типу $CaTiO_3$, тоді як для $R = Ce, Eu, Gd$ та РЗМ ітрієвої підгрупи за умов синтезу тетрарні перовскіти не утворюються. У системах $\{Sr,Ca\}-Gd-Mn-O$ підтверджено існування сполук із ромбічною структурою типу $GdFeO_3$: $Sr_{0,35}Gd_{0,65}MnO_3$ та $Ca_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $SrO-Gd_2O_3-Mn_2O_3$ та $CaO-Gd_2O_3-Mn_2O_3$ при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Для сполуки $Sr_{0,35}Gd_{0,65}MnO_3$ вивчено залежність магнітної сприйнятливості від температури. Такий тип залежності описується законом Кюри–Вайса і є характерним для парамагнетиків. Експериментальне значення ефективного магнітного моменту $10,98\text{ }\mu_B$.

Ключові слова: перовскіти, манганати, метод твердофазної реакції, фазові рівноваги, кристалічна структура, магнітні властивості.

Складні оксиди, які належать до родини перовскіту $CaTiO_3$, характеризуються широким спектром різноманітних властивостей. Деякі з них знайшли своє застосування як каталізатори, електродні матеріали, сонячні елементи, надпровідники тощо. Особливий інтерес викликає дослідження манганатів лужноземельних та рідкісноземельних металів, які мають унікальні електричні та магнітні властивості і є перспективними для розробки магнеторезистивних матеріалів для сенсорів та “пристроїв пам’яті” [1]. Тому важливим завданням прикладної неорганічної хімії є пошук нових і модифікація відомих сполук цих систем, встановлення умов їхнього синтезу, кристалічних структур і властивостей.

Метою дослідження було систематичне вивчення перовскітних фаз у системах $A-R-Mn-O$, де A – лужноземельний метал, R – рідкісноземельний метал (РЗМ).

Полікристалічні зразки виготовляли методом твердофазної реакції з дрібнодисперсних порошків ASO_3 , R_2O_3 та Mn_2O_3 (чистота не менше 99,5 % (мас.)) у дві стадії. На першій

© О.І. Заремба, Н.О. Філіпенко, А.М. Горинь, Р.Є. Гладішевський, 2019

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2019. № 8: 69–77

стадії вихідні реагенти перетирали після додавання кожного наступного компонента, нагрівали в корундових тиглях при 1000 °С протягом доби у муфельній печі СНОЛ-1,6 з метою повного розкладу карбонату. На другій стадії отримані суміші знову перетирали, пресували у формі таблеток (~0,5 г) та спікали при 1000 °С на повітрі протягом 24 год. Зразки вихідних складів $\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{MnO}_3$, $\text{Sr}_{0,35}\text{Gd}_{0,65}\text{MnO}_3$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{MnO}_3$ та $\text{Ba}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{MnO}_3$ додатково перетирали, пресували та відпалювали на повітрі при 1200 °С протягом 8 год.

Основними методами ідентифікації фаз у зразках та визначення їхньої кристалічної структури були рентгенівський фазовий та структурний аналізи. Проводили їх за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі ДРОН-2,0М (проміння Fe K α). Для уточнення кристалічної структури сполук використовували програму DBWS-9807 [2]. У процесі вивчення кристалічних структур індивідуальних фаз визначали параметри елементарних комірок і координати атомів, зайнятість окремих положень атомів, фактор шкали, параметр змішування функцій Гаусса та Лоренца, асиметрію піків, ширину піків на половині висоти, фактор текстури тощо. Вихідні моделі для уточнень структури були взяті з бази даних Pearson's Crystal Data [3] та окремих наукових статей.

Питому магнітну сприйнятливість (χ , см³/г) вимірювали методом Фарадея, суть якого полягає у визначенні сили, з якою зразок певної маси втягується (або виштовхується) з неоднорідного магнітного поля [4]. Досліджували зразок вихідного складу $\text{Sr}_{0,35}\text{Gd}_{0,65}\text{MnO}_3$ масою 2,10 мг. Вимірювання залежності питомої магнітної сприйнятливості від температури проводили в полі 8,25 кЕ (0,825 Тл). Зразок охолоджували за допомогою рідкого азоту до температури 113,85 К. Для визначення залежності магнітної сприйнятливості від температури вище кімнатної зразок нагрівали електричною пічкою до температури 417,33 К. Магнітну сприйнятливості розраховували за формулою $\chi = -F/mC$, де F – сила, що діє на досліджуваний зразок у магнітному полі, m – маса зразка, C – константа приладу.

Початковим етапом наших досліджень був вибір реагентів та умов синтезу. Метод твердофазної реакції, який є традиційним для отримання полікристалічних керамічних зразків, вибрано з огляду на його простоту, експресність, добру відтворюваність результатів. Підбір умов синтезу зразків у системах А–R–Mn–O здійснено на прикладі систем з гадолінієм. Беручи до уваги хімічну активність оксидів лужноземельних елементів, як вихідні реагенти використовували їхні карбонати. Оксиди РЗЕ за кімнатної температури є стабільними. Оскільки в літературі є відомості про отримання перовскітних фаз у досліджуваних системах виходячи з різних оксидів мангану, нами протестовано як вихідні реагенти Mn_2O_3 та MnO . Синтез проводили при температурі 1000 °С, яка є достатньою для розкладу карбонатів та проходження твердофазної реакції. У табл. 1 наведено результати фазового аналізу полікристалічних зразків вихідного складу $\text{A}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{MnO}_3$.

Згідно з даними табл. 1, у системах Ca–Gd–Mn–O та Sr–Gd–Mn–O підтверджено утворення тетрарного перовскіту із ромбічною структурою типу GdFeO_3 , тоді як у системі Ba–Gd–Mn–O тетрарна фаза за умов синтезу не утворюється (зразки № 5 та № 6 виявилися трифазними, не містять чотирикомпонентного перовскіту, а лише тернарні фази з відповідних обмежуючих систем). Зразки, синтезовані із використанням MnO (№№ 2, 4, 6), мають фазовий склад, ідентичний зразкам, синтезованим із використанням Mn_2O_3 (№№ 1, 3, 5), однак характеризуються більшим вмістом додаткової вихідної фази Gd_2O_3 , що стало причиною використання саме Mn_2O_3 як вихідного реагента для подальших синтезів.

Оскільки в літературі відсутні відомості про утворення багатокомпонентних сполук у системах $Ba-R-Mn-O$ з найважчими РЗМ (див., наприклад, [3]), в першу чергу нами досліджено полікристалічні зразки $Ba_{0,5}R_{0,5}MnO_3$, де R – РЗМ ітрієвої підгрупи. За результатами встановлено, що синтезовані зразки є трифазними і містять у рівновазі фазу $BaMnO_3$, вміст якої близький до 50 % (мас.), відповідну фазу $RMnO_3$ та незначну кількість R_2O_3 . В табл. 2 наведено фазовий склад зразків, синтезованих при 1000 °С.

Отож, у потрійній системі $Ba-Mn-O$ підтверджено утворення перовскіту $BaMnO_3$ із гексагональною структурою (структурний тип $BaMnO_3$, символ Пірсона $hP20$, просторова група $P6_3/mmc$, $a = 0,5694(1)$, $c = 0,9620(3)$ нм, $R_p = 0,048$, $R_{wp} = 0,061$). У системах $R-Mn-O$, де R – РЗМ ітрієвої підгрупи, також підтверджено утворення фаз зі стехіометрією 1 : 1 : 3. Сполуки $TbMnO_3$ та $DyMnO_3$ кристалізуються із ромбічною структурою типу $GdFeO_3$ ($oP20$, $Pnma$, $a = 0,5823(3)$, $b = 0,7429(3)$, $c = 0,5298(2)$ нм, $R_p = 0,050$, $R_{wp} = 0,062$ та $a = 0,5821(2)$, $b = 0,7384(2)$, $c = 0,5274(2)$ нм, $R_p = 0,049$, $R_{wp} = 0,062$ відповідно), тоді як сполуки $HoMnO_3$, $ErMnO_3$, $TmMnO_3$, $YbMnO_3$ та $LuMnO_3$ – із гексагональною структурою типу $LuMnO_3$ ($hP30$, $P6_3cm$, $a = 0,6152(2)$, $c = 1,1366(7)$ нм, $R_p = 0,057$, $R_{wp} = 0,072$, $a = 0,6125(1)$, $c = 1,1347(3)$ нм, $R_p = 0,045$, $R_{wp} = 0,058$, $a = 0,6091(2)$, $c = 1,1338(3)$ нм, $R_p = 0,048$, $R_{wp} = 0,061$, $a = 0,6067(1)$, $c = 1,1331(3)$ нм, $R_p = 0,050$, $R_{wp} = 0,062$ та $a = 0,6039(1)$, $c = 1,1336(3)$ нм, $R_p = 0,047$, $R_{wp} = 0,061$ відповідно). Параметри елементарної комірки фаз $RMnO_3$ закономірно зменшуються зі збільшенням порядкового номера РЗМ, як і параметри елементарної комірки R_2O_3 (рис. 1).

Таблиця 1. Результати фазового аналізу зразків $A_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$, синтезованих при 1000 °С

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Вміст, % (мас.)
1 ¹	$Ca_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$	$Ca_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$ Gd_2O_3	$GdFeO_3$	$oP20$	$Pnma$	97,2
			$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	2,8
2 ²	$Ca_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$	$Ca_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$ Gd_2O_3	$GdFeO_3$	$oP20$	$Pnma$	80,2
			$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	19,8
3 ¹	$Sr_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$	$Sr_{0,35}Gd_{0,65}MnO_3$ $SrMnO_3$ Gd_2O_3	$GdFeO_3$	$oP20$	$Pnma$	63,8
			$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	32,2
			$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	4,0
4 ²	$Sr_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$	$Sr_{0,35}Gd_{0,65}MnO_3$ $SrMnO_3$ Gd_2O_3	$GdFeO_3$	$oP20$	$Pnma$	64,5
			$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	22,4
			$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	13,1
5 ¹	$Ba_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$ $GdMnO_3$ Gd_2O_3	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	56,3
			$GdFeO_3$	$Pnma$	$Pnma$	36,7
			$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	7,0
6 ²	$Ba_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$ $GdMnO_3$ Gd_2O_3	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	40,9
			$GdFeO_3$	$Pnma$	$Pnma$	39,3
			$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	19,8

¹ Зразки синтезовано з використанням Mn_2O_3 .

² Зразки синтезовано з використанням MnO .

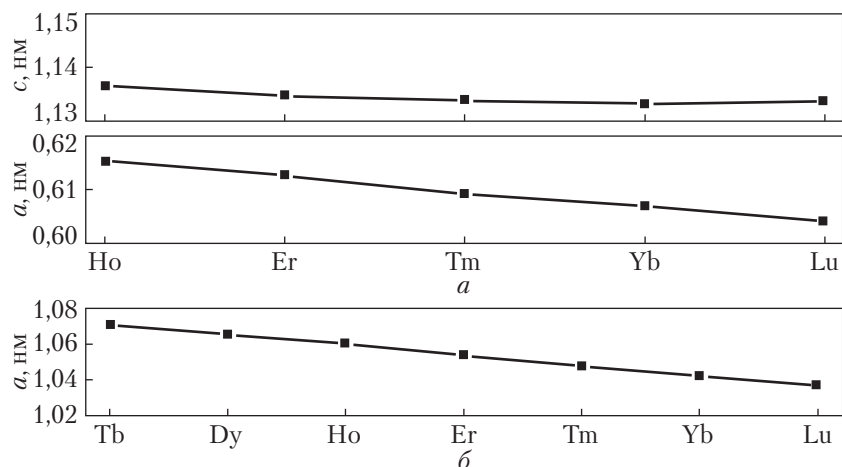


Рис. 1. Зміна параметрів елементарної комірки фаз $RMnO_3$ (а) та R_2O_3 (б) зі збільшенням порядкового номера РЗМ

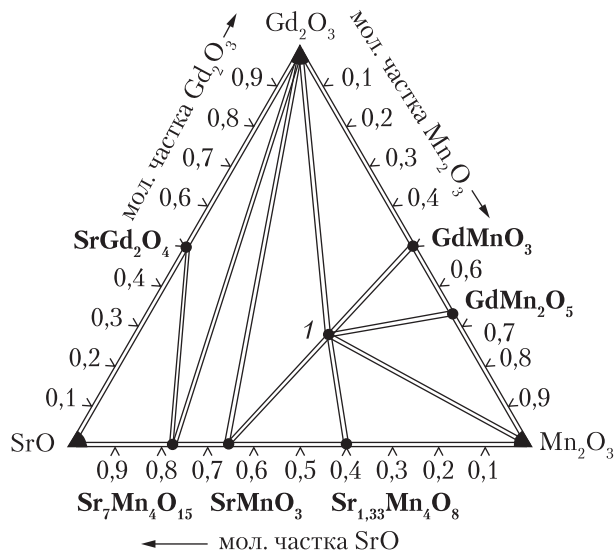
Таблиця 2. Результати фазового аналізу зразків $Ba_{0,5}R_{0,5}MnO_3$, де $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ та Lu , синтезованих при 1000 або 1200 °С

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Вміст, % (мас.)
1 ¹	$Ba_{0,5}Tb_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	52,4
		$TbMnO_3$	$GdFeO_3$	$oP20$	$Pnma$	39,4
		Tb_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	8,2
2 ¹	$Ba_{0,5}Dy_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	54,2
		$DyMnO_3$	$GdFeO_3$	$oP20$	$Pnma$	34,8
		Dy_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	11,0
3 ¹	$Ba_{0,5}Ho_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	58,3
		$HoMnO_3$	$LuMnO_3$	$hP30$	$P6_3cm$	32,6
		Ho_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	9,1
4 ¹	$Ba_{0,5}Er_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	53,2
		$ErMnO_3$	$LuMnO_3$	$hP30$	$P6_3cm$	36,3
		Er_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	10,5
5 ¹	$Ba_{0,5}Tm_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	51,9
		$TmMnO_3$	$LuMnO_3$	$hP30$	$P6_3cm$	41,8
		Tm_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	6,3
6 ¹	$Ba_{0,5}Yb_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	49,7
		$YbMnO_3$	$LuMnO_3$	$hP30$	$P6_3cm$	46,8
		Yb_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	3,5
7 ¹	$Ba_{0,5}Lu_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	45,6
		$LuMnO_3$	$LuMnO_3$	$hP30$	$P6_3cm$	49,1
		Lu_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	$cI80$	$Ia-3$	5,3
8 ²	$Ba_{0,5}Tb_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	50,9
		$TbMnO_3$	$GdFeO_3$	$oP20$	$Pnma$	49,1
9 ²	$Ba_{0,5}Lu_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	38,4
		$LuMnO_3$	$LuMnO_3$	$hP30$	$P6_3cm$	61,6

¹ Зразки синтезовано при 1000 °С.

² Зразки синтезовано при 1200 °С.

Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $SrO-Gd_2O_3-Mn_2O_3$ при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (1 – перовскіт $Sr_{0,35}Gd_{0,65}MnO_3$)



Зразки $Ba_{0,5}Tb_{0,5}MnO_3$ та $Ba_{0,5}Lu_{0,5}MnO_3$ додатково відпалили при $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Результати фазового аналізу (табл. 2) показали, що термічна обробка при вищій температурі сприяє врівноваженню зразків, однак утворення тетравної фази не відбувається.

У науковій літературі стосовно систем $Ba-R-Mn-O$, де R – РЗМ церієвої підгрупи є відомості про утворення сполук (крім системи з Pm), причому фази зі стехіометрією $1 : 1 : 3$ утворюються в усіх системах, за винятком системи з Ce (див. [3]).

Нами досліджено зразки складу $Ba_{0,5}R_{0,5}MnO_3$, де R – РЗМ церієвої підгрупи, з метою підтвердження їхнього утворення за умов нашого дослідження (табл. 3). Як видно, у зразку $Ba_{0,5}Ce_{0,5}MnO_3$ тетравної перовскіту не виявили. Дифракційні картини зразків систем з Pr , Nd та Sm мають подібний характер. Підтверджено утворення тетрачних перовскітів з кубічною структурою типу $CaTiO_3$ ($cP5$, $Pm-3m$) [5, 6], але отримати однофазні зразки не вдалося. Параметри елементарної комірки цих фаз: $a = 0,3893(1)$ нм, $R_p = 0,035$, $R_{wp} = 0,046$, $a = 0,3889(1)$ нм, $R_p = 0,033$, $R_{wp} = 0,042$, $a = 0,3868(1)$ нм, $R_p = 0,049$, $R_{wp} = 0,068$ відповідно. У роботі [7] повідомлялося про існування фази $Ba_{0,5}Eu_{0,5}MnO_3$ із кубічною структурою. Однак за умов нашого синтезу зразок такого ж вихідного складу виявився трифазним і не містив тетрачних сполук.

Той факт, що у системі $Sr-Gd-Mn-O$ було підтверджено утворення тетрачного перовскіту із ромбічною структурою типу $GdFeO_3$, спонукав нас до більш детального вивчення

Таблиця 3. Результати фазового аналізу зразків $Ba_{0,5}R_{0,5}MnO_3$, де $R = Ce, Pr, Nd, Sm$ та Eu , синтезованих при $1000\text{ }^\circ\text{C}$

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Вміст, % (мас.)
1	$Ba_{0,5}Ce_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP40$	$P6_3/mmc$	57,5
		$Ce_{0,7}Mn_{0,3}O_2$	CaF_2	$cF12$	$Fm-3m$	42,5
2	$Ba_{0,5}Pr_{0,5}MnO_3$	$Ba_{0,5}Pr_{0,5}MnO_3$	$CaTiO_3$	$cP5$	$Pm-3m$	52,6
		$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	47,4
3	$Ba_{0,5}Nd_{0,5}MnO_3$	$Ba_{0,5}Nd_{0,5}MnO_3$	$CaTiO_3$	$cP5$	$Pm-3m$	62,7
		$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	37,3
4	$Ba_{0,5}Sm_{0,5}MnO_3$	$Ba_{0,5}Sm_{0,5}MnO_3$	$CaTiO_3$	$cP5$	$Pm-3m$	40,2
		$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	59,8
5	$Ba_{0,5}Eu_{0,5}MnO_3$	$BaMnO_3$	$BaMnO_3$	$hP20$	$P6_3/mmc$	49,8
		$EuMnO_3$	$GdFeO_3$	$oP20$	$Pnma$	25,9
		$EuMn_2O_5$	$DyMn_2O_5$	$oP32$	$Pbam$	24,3

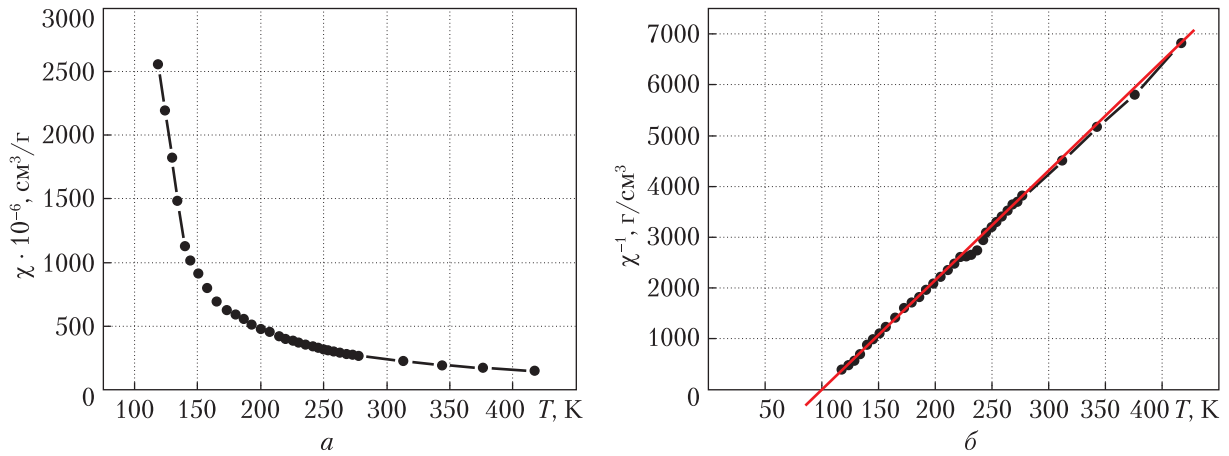


Рис. 3. Залежність магнітної сприйнятливості (а) та оберненої магнітної сприйнятливості (б) фази $\text{Sr}_{0,35}\text{Gd}_{0,65}\text{MnO}_3$ від температури

взаємодії компонентів у цій системі. Синтезовано низку полікристалічних зразків, результати дослідження яких наведено на рис. 2 (див. також дані дослідження взаємодії компонентів у системах $\text{Sr}-\text{R}-\text{Mn}-\text{O}$ [8]).

Проведено уточнення кристалічної структури тетрарного перовскіту (табл. 4). Модель структури для уточнення взято з роботи [9]. Склад статистичної суміші фіксували з урахуванням того, що зразок вихідного складу $\text{Sr}_{0,35}\text{Gd}_{0,65}\text{MnO}_3$ був однофазним.

Вивчено залежність магнітної сприйнятливості фази $\text{Sr}_{0,35}\text{Gd}_{0,65}\text{MnO}_3$ від температури (рис. 3). Такий тип залежності описується законом Кюрі–Вайса і є характерним для парамагнетиків. Отримані результати узгоджуються з даними роботи [10], в якій описано парамагнітні властивості фази $\text{Sr}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{MnO}_3$. На рис. 3 зображено також графік залежності χ^{-1} від T , що описується прямою, перетин якої з віссю температури визначає парамагнітну темпе-

Таблиця 4. Результати уточнення кристалічних структур фаз

$\text{Sr}_{0,35}\text{Gd}_{0,65}\text{MnO}_3$ (GdFeO_3 , $oP20$, $Pnma$, $a = 0,5454(1)$, $b = 0,7641(1)$, $c = 0,5412(1)$ нм, $B_{\text{ov}} = 0,007$ нм², $R_p = 0,026$, $R_{\text{wp}} = 0,033$) та $\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{MnO}_3$ (СТ GdFeO_3 , $oP20$, $Pnma$, $a = 0,5434(1)$, $b = 0,7501(1)$, $c = 0,5339(1)$ нм, $B_{\text{ov}} = 0,007$ нм², $R_p = 0,025$, $R_{\text{wp}} = 0,034$)

Атом	Правильна система точок	Координати атомів		
		x	y	z
$\text{Sr}_{0,35}\text{Gd}_{0,65}\text{MnO}_3$				
O1	8d	0,226	0,032	0,275
0,35Sr + 0,65Gd	4c	0,464(1)	1/4	0,005(2)
O2	4c	0,506	1/4	0,565
Mn	4a	0	0	0
$\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{MnO}_3$				
O1	8d	0,1988	0,0528	0,3044
0,5Ca + 0,5Gd	4c	0,452(1)	1/4	0,009(1)
O2	4c	0,5323	1/4	0,5996
Mn	4a	0	0	0

ратуру Кюрі θ_p . Для фази $Sr_{0,35}Gd_{0,65}MnO_3$ $\theta_p = 101,64$ К. Магнітний момент розраховали при мінімальній, кімнатній (286,35 К) та максимальній температурі вимірювань. Отримані значення усереднили. Експериментальне значення ефективного магнітного моменту (10,98 μ_B) відрізняється від теоретичного магнітного моменту на Gd^{3+} (7,94 μ_B). Імовірно, певний внесок у магнітний момент дає також атом мангану.

Утворення тетрарного перовскіту із ромбічною структурою типу $GdFeO_3$ було також підтверджено в системі $Ca-Gd-Mn-O$. На рис. 4 наведено результати вивчення взаємодії компонентів у цій системі. Табл. 4 містить результати уточнення кристалічної структури тетрарного перовскіту. Як і в попередньому випадку, склад статистичної суміші фіксували з урахуванням того, що зразок вихідного складу $Ca_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$ був однофазним. Модель структури взято з роботи [11].

Загалом характер взаємодії компонентів у системах $SrO-Gd_2O_3-Mn_2O_3$ та $CaO-Gd_2O_3-Mn_2O_3$ подібний. При 1000 °C у системі $SrO-Gd_2O_3-Mn_2O_3$ маємо 9 трифазних, 18 двофазних та 10 однофазних областей, тоді як у системі $CaO-Gd_2O_3-Mn_2O_3$ – 8 трифазних, 16 двофазних та 9 однофазних областей. Незначна відмінність зумовлена наявністю фази $SrGd_2O_4$ в обмежувчій системі $SrO-Gd_2O_3$, тоді як відповідної фази в спорідненій системі $CaO-Gd_2O_3$ не існує. У кожній з обмежувчих систем $SrO-Mn_2O_3$ та $CaO-Mn_2O_3$ за умов дослідження виявлено по три сполуки, кристалічні структури яких відрізняються. У кожній системі утворюється лише один тетрарний перовскіт з ромбічною структурою типу $GdFeO_3$, який є у рівновазі з фазами обмежувчих систем. Тетрарні фази мають точковий склад і на перетинах $Sr(Ca)MnO_3-GdMnO_3$ не утворюються неперервні або обмежені тверді розчини, а знаходяться по три фази зі стехіометрією 1 : 1 : 3.

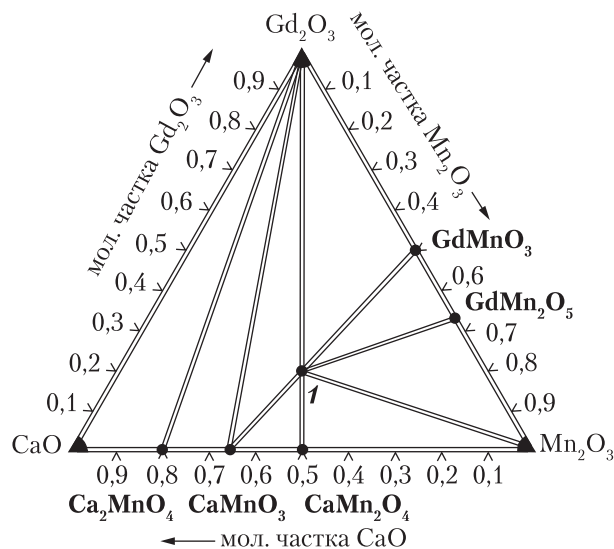


Рис. 4. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $CaO-Gd_2O_3-Mn_2O_3$ при 1000 °C (1 – перовскіт $Ca_{0,5}Gd_{0,5}MnO_3$)

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Wagner P. From colossal magnetoresistance to solar cells: an overview on 66 years of research into perovskites. *Phys. Status Solidi A*. 2017. **214**, № 9. 1700394. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700394>
2. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBWS3.2 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns: computer program. Atlanta (GA), USA: School of Physics. Georgia Institute of Technology, 1988. 11 p.
3. Villars P., Cenzual K. (Eds.). Pearson's crystal data. Crystal structure database for inorganic compounds. Database. ASM International, Materials Park (Ohio). 2015/2016.
4. Гореленко Ю.К., Гладішевський Р.Є., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із спецкурсів "Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів" і "Сучасні неорганічні матеріали". Львів: ВЦ ЛНУ ім. Івана Франка, 2008. 30 с.

5. Autret C., Martin C., Hervieu M., Maignan A., Raveau B., André G., Bourée Vigneron F., Jirak Z. $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$: size and mismatch effects on structural and magnetic transitions. *Chem. Mater.* 2003. **15**. P. 1886–1896. <https://doi.org/10.1021/cm020474s>
6. Troyanchuk I.O., Khalyavin D.D., Trukhanov S.V., Szymczak H. Magnetic phase diagrams of the manganites $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$). *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. **11**. P. 8707–8717. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/44/309>
7. Nair S., Nigam A.K. Critical exponents and the correlation length in the manganite spin glass $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.* 2007. **75**. 214415, 6 p. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.214415>
8. Заремба О., Нагірна К., Гладисhevський Р. Взаємодія компонентів у системах $\text{SrO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{MnO}$, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи. *Chem. Met. Alloys.* 2017. **10**. P. 18–29.
9. Woodward P.M., Vogt T., Cox D.E., Arulraj A., Rao C.N.R., Karen P., Cheetham A.K. Influence of cation size on the structural features of $\text{Ln}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{MnO}_3$ perovskites at room temperature. *Chem. Mater.* 1998. **10**. P. 3652–3665. <https://doi.org/10.1021/cm980397u>
10. Yoshii K., Hiramitsu Y., Okajima Y., Yoneda Y., Nishihata Y., Mizuki J., Nakamura A., Shimojo Y., Ishii Y., Morii Y., Ikeda N. Magnetic and dielectric study of $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}$ and Dy). *Mater. Res. Bull.* 2010. **45**. P. 1574–1580. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.07.024>
11. Taguchi H., Nagao M., Shimada M. Metal-insulator transition in the system $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_{2.98}$. *J. Solid State Chem.* 1989. **82**. P. 8–13. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90215-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90215-6)

Надійшло до редакції 18.04.2019

REFERENCES

1. Wagner, P. (2017). From colossal magnetoresistance to solar cells: an overview on 66 years of research into perovskites. *Phys. Status Solidi A*, 214, No. 9, 1700394. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700394>
2. Wiles, D. B., Sakthivel, A. & Young, R. A. (1988). Program DBWS3.2 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns: computer program. Atlanta (GA), USA: School of Physics. Georgia Institute of Technology.
3. Villars, P. & Cenzual, K. (Eds.). (2015/2016). Pearson's crystal data. Crystal structure database for inorganic compounds. Database. ASM International, Materials Park (Ohio).
4. Gorelenko, Yu. K., Gladyshevskii, R. E., Stadnyk, Yu. V., Romaka, L. P. & Horyn', A. M. (2008). Methodical instructions for laboratory works on special courses "Electrical and magnetic properties of inorganic materials" and "Modern inorganic materials". Lviv: Publishing Center of Ivan Franko National University of Lviv (in Ukrainian).
5. Autret, C., Martin, C., Hervieu, M., Maignan, A., Raveau, B., André, G., Bourée Vigneron, F. & Jirak, Z. (2003). $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$: size and mismatch effects on structural and magnetic transitions. *Chem. Mater.*, 15, pp. 1886-1896. <https://doi.org/10.1021/cm020474s>
6. Troyanchuk, I. O., Khalyavin, D. D., Trukhanov, S. V. & Szymczak, H. (1999). Magnetic phase diagrams of the manganites $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$). *J. Phys.: Condens. Matter.*, 11, pp. 8707-8717. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/44/309>
7. Nair, S. & Nigam, A.K. (2007). Critical exponents and the correlation length in the manganite spin glass $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.*, 75, 214415, 6 pp. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.214415>
8. Zarembo, O., Nahirna, K. & Gladyshevskii, R. (2017). Interaction of the components in $\text{SrO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{MnO}$ systems, where R is a heavy rare-earth metal. *Chem. Met. Alloys.*, 10, pp. 18-29 (in Ukrainian).
9. Woodward, P. M., Vogt, T., Cox, D. E., Arulraj, A., Rao, C. N. R., Karen, P. & Cheetham, A. K. (1998). Influence of cation size on the structural features of $\text{Ln}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{MnO}_3$ perovskites at room temperature. *Chem. Mater.*, 10, pp. 3652-3665. <https://doi.org/10.1021/cm980397u>
10. Yoshii, K., Hiramitsu, Y., Okajima, Y., Yoneda, Y., Nishihata, Y., Mizuki, J., Nakamura, A., Shimojo, Y., Ishii, Y., Morii, Y. & Ikeda, N. (2010). Magnetic and dielectric study of $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}$ and Dy). *Mater. Res. Bull.*, 45, pp. 1574-1580. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.07.024>
11. Taguchi, H., Nagao, M. & Shimada, M. (1989). Metal-insulator transition in the system $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_{2.98}$. *J. Solid State Chem.*, 82, pp. 8-13. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90215-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90215-6)

Received 18.04.2019

О.И. Заремба, Н.А. Филипенко, А.М. Горынь, Р.Е. Гладышевский

Львовский национальный университет им. Ивана Франко

E-mail: oksanazaremba@gmail.com

**СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА В СИСТЕМАХ A–R–Mn–O,
ГДЕ A – ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЙ, R – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ**

Взаимодействие компонентов в системах A–R–Mn–O изучено методами рентгеновского фазового и структурного анализа поликристаллических образцов, синтезированных методом твердофазной реакции при 1000 °C. В системах Ba–R–Mn–O, где R = Pr, Nd или Sm, подтверждено существование соединений $Ba_{0.5}Pr_{0.5}MnO_3$, $Ba_{0.5}Nd_{0.5}MnO_3$ и $Ba_{0.5}Sm_{0.5}MnO_3$ с кубической структурой типа $CaTiO_3$, тогда как для R = Ce, Eu, Gd и РЗМ иттриевой подгруппы в условиях синтеза тетраэры перовскиты не образуются. В системах {Sr,Ca}–Gd–Mn–O подтверждено существование соединений с ромбической структурой типа $GdFeO_3$: $Sr_{0.35}Gd_{0.65}MnO_3$ и $Ca_{0.5}Gd_{0.5}MnO_3$. Построены изотермические сечения диаграмм состояния систем $SrO–Gd_2O_3–Mn_2O_3$ и $CaO–Gd_2O_3–Mn_2O_3$ при 1000 °C. Для соединения $Sr_{0.35}Gd_{0.65}MnO_3$ изучена зависимость магнитной восприимчивости от температуры. Такой тип зависимости описывается законом Кюри–Вейсса и характерный для парамагнетиков. Экспериментальное значение эффективного магнитного момента 10,98 μ_B .

Ключевые слова: перовскиты, манганаты, метод твердофазной реакций, фазовые равновесия, кристаллическая структура, магнитные свойства.

O.I. Zaremba, N.O. Filipenko, A.M. Horin, R.E. Gladyshevskii

Ivan Franko National University of Lviv

E-mail: oksanazaremba@gmail.com

**PHASES WITH PEROVSKITE STRUCTURE IN THE A–R–Mn–O SYSTEMS,
WHERE A – ALKALI-EARTH METAL, R – RARE-EARTH METAL**

The interaction of the components in the A–R–Mn–O systems is studied by X-ray diffraction on polycrystalline samples synthesized by solid-state reaction at 1000 °C. In the Ba–R–Mn–O systems, where R = Pr, Nd, or Sm, the existence of the $Ba_{0.5}Pr_{0.5}MnO_3$, $Ba_{0.5}Nd_{0.5}MnO_3$, and $Ba_{0.5}Sm_{0.5}MnO_3$ compounds with cubic $CaTiO_3$ -type structure is confirmed, whereas, for R = Ce, Eu, Gd, and the heavy rare-earth metals, quaternary perovskites were not formed under the conditions of our synthesis. The existence of $Sr_{0.35}Gd_{0.65}MnO_3$ and $Ca_{0.5}Gd_{0.5}MnO_3$ with orthorhombic $GdFeO_3$ -type structure is confirmed in the {Sr,Ca}–Gd–Mn–O systems. The isothermal cross-sections of the $SrO–Gd_2O_3–Mn_2O_3$ and $CaO–Gd_2O_3–Mn_2O_3$ systems at 1000 °C are constructed. The temperature dependence of the magnetic susceptibility, χ vs. T , is studied for $Sr_{0.35}Gd_{0.65}MnO_3$. Such type of dependence is described by the Curie–Weiss law and is typical of paramagnets. The experimental value of the effective magnetic moment is equal 10.98 μ_B .

Keywords: perovskites, manganates, solid-state reaction, phase equilibria, crystal structure, magnetic properties.