

УДК 546:548.736

**ФАЗИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ У СИСТЕМАХ $A-R-Fe-O$,
ДЕ A – ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИЙ; R – РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИЙ МЕТАЛ**

В. В. Грицан, О. І. Заремба*, Р. Є. Гладішевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: oksanazaremba@gmail.com*

Полікристалічні зразки вихідного складу $A_{0,5}R_{0,5}FeO_3$, де A – лужноземельний; R – рідкісноземельний метал, синтезовано методом твердофазної реакції за температури 1 000 °С. За результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу виявлено, що у системах $Ca-R-Fe-O$ утворюються чотирикомпонентні фази $R_{1-x}Ca_xFeO_3$ зі структурою ромбічного перовскіту $GdFeO_3$. Також ми показали, що на перетинах $SrFeO_3-RFeO_3$ систем $Sr-R-Fe-O$ в рівновазі є тверді розчини заміщення на основі перовскітних фаз з відповідних обмежувачих систем зі структурами типів $CaTiO_3$ та $GdFeO_3$, відповідно. Утворення чотирикомпонентних перовскітних фаз у системах $Ba-R-Fe-O$ за умов дослідження не простежували.

Ключові слова: лужноземельний метал, рідкісноземельний метал, фазовий аналіз, кристалічна структура, перовскіти.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.099>

1. Вступ

Сполуки ABO_3 належать до родини перовскітів, що становлять важливий клас функціональних матеріалів. Багато з них уже застосовують як каталізатори, електроди, сенсори тощо [1, 2]. Однак ґрунтовне дослідження таких, на перший погляд, простих сполук залишається актуальним, зважаючи на величезну толерантність структурного типу $CaTiO_3$ та його похідних, а також широкий спектр притаманних для них фізичних властивостей.

Згідно з літературними відомостями [3] для більшості систем $A-R-Fe-O$, де A – лужноземельний; R – рідкісноземельний метал (РЗМ), притаманне утворення чотирикомпонентних сполук (табл. 1). Зауважено, що в багатьох з цих систем утворюються фази загального складу $(A,R)FeO_3$, що належать до родини перовскітів і викликають особливий інтерес. Однак ці фази відрізняються умовами існування, кристалічними структурами та співвідношенням A/R .

Мета нашої статті – систематичне вивчення взаємодії компонентів на перетинах $AFeO_3-RFeO_3$ систем $A-R-Fe-O$, де A – лужноземельний; R – рідкісноземельний метал, з метою пошуку чотирикомпонентних перовскітних фаз.

Таблиця 1

Відомості про утворення (+) чотирикомпонентних сполук
у системах $A-R-Fe-O$, де A – лужноземельний; R – рідкісноземельний метал

Table 1

Formation (+) of four-component compounds in $A-R-Fe-O$ systems,
where A – alkaline-earth; R – rare-earth metal

A/R	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ca	—	+	+	—	+	—	+	—	+	—	—	—	—	—
Sr	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Ba	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

*Сірим кольором зазначено системи, в яких утворюються фази складу $(A,R)FeO_3$.

2. Матеріали та методика експерименту

Полікристалічні зразки вихідного складу $A_{0,5}R_{0,5}FeO_3$ виготовлено методом твердофазної реакції з дрібнодисперсних порошків карбонатів лужноземельних металів, оксидів РЗМ та ферум(III) оксиду високої чистоти у дві стадії. На першій стадії реагенти зважували, перемішували та перетирали впродовж 5 хв після додавання кожного наступного компонента з метою більшої гомогенізації, нагрівали в корундових тиглях за температури 1 000 °C впродовж доби у муфельній печі СНОЛ-1,6 з автоматичним регулюванням температури з точністю $\pm 1^\circ C$ для повного розкладу карбонату. На другій стадії отримані суміші знову перетирали, пресували у формі таблеток (маса таблетки становила $\sim 0,5$ г) та спікали за температури 1 000 °C на повітрі впродовж доби. Про проходження твердофазної реакції свідчила зміна забарвлення таблеток після термічної обробки (порівняно з сумішшю вихідних речовин), а також твердість і крихкість зразків після спікання.

Основним методом ідентифікації фаз у зразках був рентгенівський фазовий аналіз, а для уточнення кристалічної структури виявлених фаз використовували рентгенівський структурний аналіз на основі масивів даних, отриманих на автоматичному порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння $Fe K\alpha$) з наступним уточненням за допомогою комп'ютерної програми DBWS [4]. Вихідні моделі для структурних уточнень взято з баз даних Pearson's Crystal Data [3], Pauling File [5] та окремих наукових статей. У процесі вивчення кристалічних структур індивідуальних фаз визначали та уточнювали параметри елементарних комірок і координати атомів, фактори шкали, параметр змішування функцій Гаусса та Лоренца, асиметрію піків, ширину піків на половині висоти, фактори текстури, зайнятість окремих положень атомів тощо.

Для оцінки достовірності вибраної моделі використовували фактор достовірності (розбіжності) $R_B = \sum |I_{спост.} - I_{розн.}| / \sum I_{спост.}$, де $I_{спост.}$ – спостережувана інтенсивність піка; $I_{розн.}$ – розрахована інтенсивність піка.

Скануючу електронну мікроскопію (SEM) проводили у ЦККНО “Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук” Львівського національного університету імені Івана Франка на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU.

3. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенофазового аналізу полікристалічних зразків складу $Ca_{0,5}R_{0,5}FeO_3$, синтезованих за температури 1 000 °C, з'ясовано, що вони містять як домінуючу фазу $R_{1-x}Ca_xFeO_3$ ($x \sim 0,15$) зі структурою ромбічного перовскіту $GdFeO_3$ [6] (символ Пірсона $oP20$, просторова група $Pnma$) (табл. 2).

Таблиця 2

Результати фазового аналізу полікристалічних зразків складу $\text{Ca}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$, синтезованих за температури 1 000 °С

Table 2

Phase analysis of the $\text{Ca}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$ polycrystalline samples synthesized at 1000 °С

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	СТ	СП	ПГ	Вміст, мас. %
1	$\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,15}\text{Pr}_{0,85}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	78,0
		CaFeO_3	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	17,9
		Pr_7O_{12}	Pr_7O_{12}	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	4,1
2	$\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,11}\text{Nd}_{0,89}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	76,7
		CaFeO_3	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	23,3
3	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,12}\text{Sm}_{0,88}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	87,4
		CaFeO_3	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	12,6
4	$\text{Ca}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	61,6
		CaFe_2O_4	CaV_2O_4	<i>oP28</i>	<i>Pnma</i>	38,4
5	$\text{Ca}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,15}\text{Gd}_{0,85}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	83,7
		CaFeO_3	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	12,4
		Gd_2O_3	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	3,9
6	$\text{Ca}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,15}\text{Tb}_{0,85}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	52,6
		CaFe_2O_4	CaV_2O_4	<i>oP28</i>	<i>Pnma</i>	31,1
		Tb_7O_{12}	Pr_7O_{12}	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	16,3
7	$\text{Ca}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,11}\text{Dy}_{0,89}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	56,4
		CaFe_2O_4	CaV_2O_4	<i>oP28</i>	<i>Pnma</i>	28,8
		Dy_2O_3	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	14,8
8	$\text{Ca}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,12}\text{Ho}_{0,88}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	65,2
		CaFe_2O_4	CaV_2O_4	<i>oP28</i>	<i>Pnma</i>	20,4
		Ho_2O_3	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	14,4
9	$\text{Ca}_{0,5}\text{Er}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,09}\text{Er}_{0,91}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	49,0
		CaFe_2O_4	CaV_2O_4	<i>oP28</i>	<i>Pnma</i>	35,6
		Er_2O_3	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	15,4
10	$\text{Ca}_{0,5}\text{Tm}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,09}\text{Tm}_{0,91}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	42,5
		CaFe_2O_4	CaV_2O_4	<i>oP28</i>	<i>Pnma</i>	37,7
		Tm_2O_3	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	19,8
11	$\text{Ca}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,12}\text{Yb}_{0,88}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	55,0
		CaFe_2O_4	CaV_2O_4	<i>oP28</i>	<i>Pnma</i>	30,9
		Yb_2O_3	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	14,1
12	$\text{Ca}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{FeO}_3$	$\text{Ca}_{0,15}\text{Lu}_{0,85}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	42,6
		CaFe_2O_4	CaV_2O_4	<i>oP28</i>	<i>Pnma</i>	35,3
		Lu_2O_3	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	22,1

У табл. 3 наведено уточнені параметри елементарної комірки чотирикомпонентних перовскітних фаз $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$. Моделі для структурних уточнень взято з [3]. Як бачимо з рис. 1, об'єм елементарної комірки перовскітних фаз закономірно зменшується за збільшення порядкового номера РЗМ.

За результатами вивчення зразків складу $\text{Sr}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$ (табл. 4) виявлено, що вони містять фази $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ (СТ CaTiO_3 , СП *cP5*, ПГ *Pm-3m* [7]) та $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (СТ GdFeO_3 , СП *oP20*, ПГ *Pnma*), а також, за винятком зразка із Sm, незначну кількість оксиду РЗМ. Параметри елементарної комірки фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ практично не змінюються,

тоді як об'єм елементарної комірки фаз $R_{1-x}Sr_xFeO_3$ закономірно зменшується зі збільшенням порядкового номера рідкісноземельного металу (табл. 5, рис. 2). Моделі для структурних уточнень взято з [3].

Додатково синтезовано зразки вихідних складів $Sr_{0,7}Ho_{0,3}FeO_3$ та $Sr_{0,3}Ho_{0,7}FeO_3$, результати вивчення яких наведено у табл. 6.

Таблиця 3

Параметри елементарної комірки фаз $R_{1-x}Ca_xFeO_3$ (СТ GdFeO₃, СП oP20, ПГ Pnma)

Table 3

Unit-cell parameters of the $R_{1-x}Ca_xFeO_3$ phases (ST GdFeO₃, PS oP20, SG Pnma)

№	Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	R_B
1	Ca _{0,15} Pt _{0,85} FeO ₃	5,540(2)	7,756(3)	5,468(1)	0,109
2	Ca _{0,11} Nd _{0,89} FeO ₃	5,570(2)	7,750(2)	5,446(1)	0,090
3	Ca _{0,12} Sm _{0,88} FeO ₃	5,583(1)	7,703(1)	5,400(1)	0,109
4	Ca _{0,10} Eu _{0,90} FeO ₃	5,593(1)	7,682(1)	5,377(1)	0,101
5	Ca _{0,15} Gd _{0,85} FeO ₃	5,583(1)	7,647(1)	5,348(1)	0,108
6	Ca _{0,15} Tb _{0,85} FeO ₃	5,579(1)	7,628(1)	5,318(1)	0,110
7	Ca _{0,11} Dy _{0,89} FeO ₃	5,586(1)	7,616(1)	5,309(1)	0,077
8	Ca _{0,12} Ho _{0,88} FeO ₃	5,585(1)	7,602(1)	5,289(1)	0,061
9	Ca _{0,09} Er _{0,91} FeO ₃	5,582(1)	7,596(1)	5,272(1)	0,068
10	Ca _{0,09} Tm _{0,91} FeO ₃	5,573(1)	7,584(1)	5,259(1)	0,093
11	Ca _{0,12} Yb _{0,88} FeO ₃	5,569(1)	7,571(1)	5,243(1)	0,092
12	Ca _{0,15} Lu _{0,85} FeO ₃	5,554(1)	7,549(1)	5,217(1)	0,063

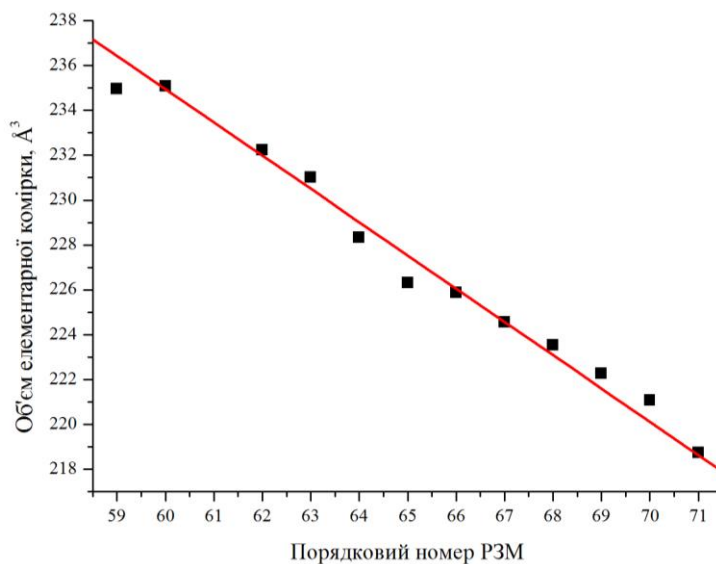


Рис. 1. Зміна об'єму елементарної комірки чотирикомпонентних фаз $R_{1-x}Ca_xFeO_3$ (СТ GdFeO₃) за збільшення порядкового номера рідкісноземельного металу

Fig. 1. Cell volume of four-component $R_{1-x}Ca_xFeO_3$ phases (ST GdFeO₃) vs. atomic number of the rare-earth metal

Таблиця 4

Результати фазового аналізу полікристалічних зразків складу $Sr_{0,5}R_{0,5}FeO_3$, синтезованих за температури 1 000 °С

Table 4

Phase analysis of the $Sr_{0,5}R_{0,5}FeO_3$ polycrystalline samples synthesized at 1 000 °С

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	СТ	СП	ПГ	Вміст, мас. %
1	$Sr_{0,5}Pr_{0,5}FeO_3$	$Sr_{0,86}Pr_{0,14}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	51,1
		$Pr_{0,73}Sr_{0,27}FeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	44,0
		Pr_7O_{12}	Pr_7O_{12}	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	4,9
2	$Sr_{0,5}Nd_{0,5}FeO_3$	$Sr_{1-x}Nd_xFeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	~60
		$Nd_{1-x}Sr_xFeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	~40
3	$Sr_{0,5}Sm_{0,5}FeO_3$	$Sr_{0,65}Sm_{0,35}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	58,3
		$Sm_{1-x}Sr_xFeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	41,7
4	$Sr_{0,5}Eu_{0,5}FeO_3$	$Eu_{0,85}Sr_{0,15}FeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	52,1
		$Sr_{0,69}Eu_{0,31}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	44,6
		Eu_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	3,3
5	$Sr_{0,5}Gd_{0,5}FeO_3$	$Sr_{0,89}Gd_{0,11}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	57,2
		$Gd_{0,87}Sr_{0,13}FeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	26,4
		Gd_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	16,4
6	$Sr_{0,5}Tb_{0,5}FeO_3$	$Sr_{0,84}Tb_{0,16}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	56,3
		$Tb_{1-x}Sr_xFeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	41,4
		Tb_7O_{12}	Pr_7O_{12}	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	2,3
7	$Sr_{0,5}Dy_{0,5}FeO_3$	$Sr_{0,81}Dy_{0,19}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	52,2
		$Dy_{1-x}Sr_xFeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	45,4
		Dy_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	2,4
8	$Sr_{0,5}Ho_{0,5}FeO_3$	$Sr_{0,83}Ho_{0,17}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	49,7
		$Ho_{0,95}Sr_{0,05}FeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	46,8
		Ho_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	3,5
9	$Sr_{0,5}Er_{0,5}FeO_3$	$Er_{0,90}Sr_{0,10}FeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	49,0
		$Sr_{0,90}Er_{0,10}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	41,1
		Er_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	9,9
10	$Sr_{0,5}Tm_{0,5}FeO_3$	$Sr_{0,79}Tm_{0,21}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	51,9
		$Tm_{0,89}Sr_{0,11}FeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	33,4
		Tm_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	14,7
11	$Sr_{0,5}Yb_{0,5}FeO_3$	$Sr_{0,79}Yb_{0,21}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	54,4
		$Yb_{0,97}Sr_{0,03}FeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	28,3
		Yb_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	17,3
12	$Sr_{0,5}Lu_{0,5}FeO_3$	$Sr_{0,83}Lu_{0,17}FeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	54,0
		$Lu_{0,92}Sr_{0,08}FeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	23,0
		Lu_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	23,0

Як бачимо з табл. 4 і 6, за збільшення вмісту рідкісноземельного металу у зразках на перетині $SrFeO_3$ – $HoFeO_3$ системи Sr – Ho – Fe – O вміст фази зі структурою кубічного (ідеального) перовскіту закономірно зменшується, тоді як вміст фази зі структурою ромбічного (деформованого) перовскіту зростає. Отже, на прикладі системи Sr – Ho – Fe – O показано, що на перетинах $SrFeO_3$ – $RFeO_3$ тетрарних фаз складу $A_{0,5}R_{0,5}FeO_3$ не утворюється, а в рівновазі є тверді розчини заміщення на основі перовскітних фаз з відповідних обмежувачих систем.

Таблиця 5

Параметри елементарної комірки фаз $R_{1-x}Sr_xFeO_3$ (СТ GdFeO₃, СП *oP20*, ПГ *Pnma*) та $Sr_{1-x}R_xFeO_3$ (СТ CaTiO₃, СП *cP5*, ПГ *Pm-3m*)

Table 5

Unit-cell parameters of the $R_{1-x}Sr_xFeO_3$ (ST GdFeO₃, SP *oP20*, SG *Pnma*) and $Sr_{1-x}R_xFeO_3$ phases (ST CaTiO₃, PS *cP5*, SG *Pm-3m*)

№	Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	R_B
1	Pr _{0,73} Sr _{0,27} FeO ₃	5,535(1)	7,771(2)	5,490(2)	0,151
2	Nd _{1-x} Sr _x FeO ₃		недостатньо якісний зразок		
3	Sm _{1-x} Sr _x FeO ₃	5,567(1)	7,705(2)	5,410(1)	0,088
4	Eu _{0,85} Sr _{0,15} FeO ₃	5,580(1)	7,688(1)	5,383(1)	0,135
5	Gd _{0,87} Sr _{0,13} FeO ₃	5,577(1)	7,676(2)	5,363(1)	0,125
6	Tb _{1-x} Sr _x FeO ₃	5,582(1)	7,641(1)	5,327(1)	0,093
7	Dy _{1-x} Sr _x FeO ₃	5,582(1)	7,622(1)	5,304(1)	0,111
8	Ho _{0,95} Sr _{0,05} FeO ₃	5,581(1)	7,610(1)	5,282(1)	0,130
9	Er _{0,90} Sr _{0,10} FeO ₃	5,576(1)	7,603(1)	5,268(1)	0,158
10	Tm _{0,89} Sr _{0,11} FeO ₃	5,562(1)	7,585(1)	5,248(1)	0,087
11	Yb _{0,97} Sr _{0,03} FeO ₃	5,553(1)	7,572(1)	5,233(1)	0,126
12	Lu _{0,92} Sr _{0,08} FeO ₃	5,544(1)	7,560(1)	5,221(1)	0,094
13	Sr _{0,86} Pr _{0,14} FeO ₃	3,867(1)	–	–	0,085
14	Sr _{1-x} Nd _x FeO ₃		недостатньо якісний зразок		
15	Sr _{0,65} Sm _{0,35} FeO ₃	3,864(1)	–	–	0,023
16	Sr _{0,69} Eu _{0,31} FeO ₃	3,866(1)	–	–	0,035
17	Sr _{0,89} Gd _{0,11} FeO ₃	3,867(1)	–	–	0,041
18	Sr _{0,84} Tb _{0,16} FeO ₃	3,869(1)	–	–	0,018
19	Sr _{0,81} Dy _{0,19} FeO ₃	3,869(1)	–	–	0,031
20	Sr _{0,83} Ho _{0,17} FeO ₃	3,870(1)	–	–	0,023
21	Sr _{0,90} Er _{0,10} FeO ₃	3,873(1)	–	–	0,038
22	Sr _{0,79} Tm _{0,21} FeO ₃	3,866(1)	–	–	0,031
23	Sr _{0,79} Yb _{0,21} FeO ₃	3,864(1)	–	–	0,025
24	Sr _{0,83} Lu _{0,17} FeO ₃	3,864(1)	–	–	0,020

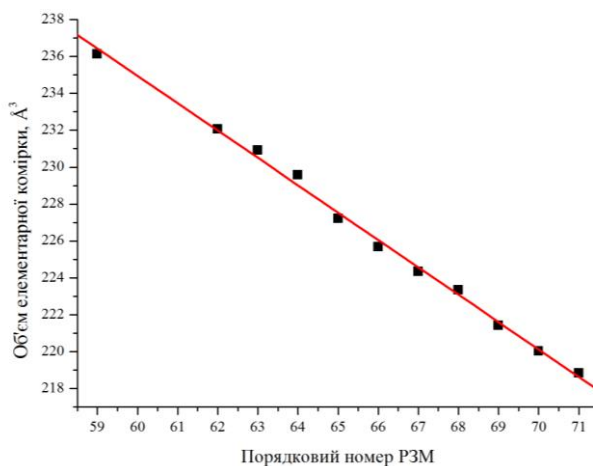


Рис. 2. Зміна об'єму елементарної комірки чотириккомпонентних фаз $R_{1-x}Sr_xFeO_3$ (СТ GdFeO₃) за збільшення порядкового номера рідкісноземельного металу

Fig. 2. Cell volume of four-component $R_{1-x}Sr_xFeO_3$ phases (ST GdFeO₃) vs. atomic number of the rare-earth metal

Таблиця 6

Результати фазового аналізу полікристалічних зразків $\text{Sr}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{FeO}_3$ та $\text{Sr}_{0,3}\text{Ho}_{0,7}\text{FeO}_3$, синтезованих за температури 1 000 °С

Table 6

Phase analysis of the $\text{Sr}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{FeO}_3$ and $\text{Sr}_{0,3}\text{Ho}_{0,7}\text{FeO}_3$ polycrystalline samples synthesized at 1 000 °С

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	СТ	СП	ПГ	Вміст, мас. %
1	$\text{Sr}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{FeO}_3$	$\text{Sr}_{0,84}\text{Ho}_{0,16}\text{FeO}_3$	CaTiO_3	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	77,7
		$\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	8,2
		Ho_2O_3	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	14,1
2	$\text{Sr}_{0,3}\text{Ho}_{0,7}\text{FeO}_3$	$\text{Sr}_{0,75}\text{Ho}_{0,25}\text{FeO}_3$	CaTiO_3	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	28,5
		$\text{Ho}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{FeO}_3$	GdFeO_3	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	56,2
		Ho_2O_3	$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	15,3

Як приклад, наводимо дифрактограму зразка $\text{Sr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{FeO}_3$ (рис. 3).

Поверхню зразка вихідного складу $\text{Sr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{FeO}_3$ досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Фотографії поверхні зразка за різного збільшення зображено на рис. 4. Як бачимо з рисунка, досліджений зразок доволі дрібнодисперсний. Розміри кристалітів становлять близько 200 нм.

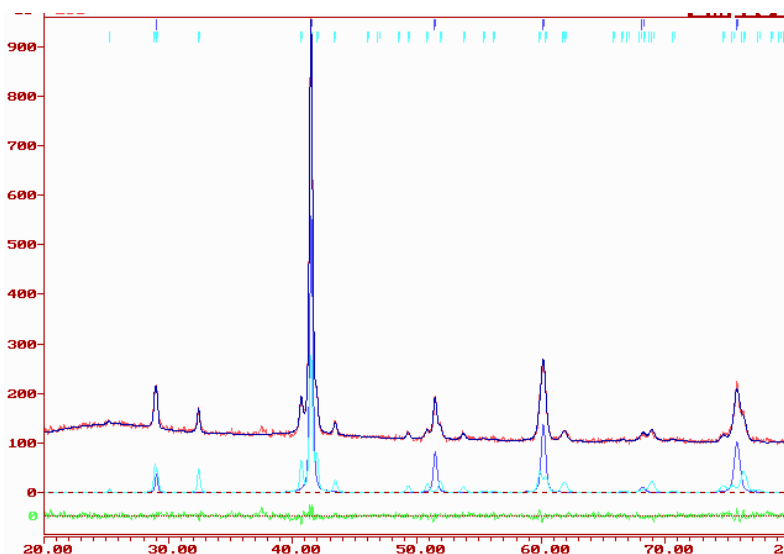


Рис. 3. Дифрактограма зразка $\text{Sr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{FeO}_3$, синтезованого за температури 1 000 °С
 Fig. 3. X-ray powder diffraction pattern of the $\text{Sr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{FeO}_3$ sample synthesized at 1 000 °С

Результати вивчення полікристалічних зразків складу $\text{Ba}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$, синтезованих за температури 1 000 °С, наведено в табл. 7. За умов дослідження у системах Ba-R-Fe-O чотирикомпонентні перовскітні фази не утворюються. Крім того, зразки $\text{Ba}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{FeO}_3$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{FeO}_3$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{FeO}_3$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Er}_{0,5}\text{FeO}_3$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Tm}_{0,5}\text{FeO}_3$ та $\text{Ba}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{FeO}_3$ за умов дослідження виявилися нерівноважними.

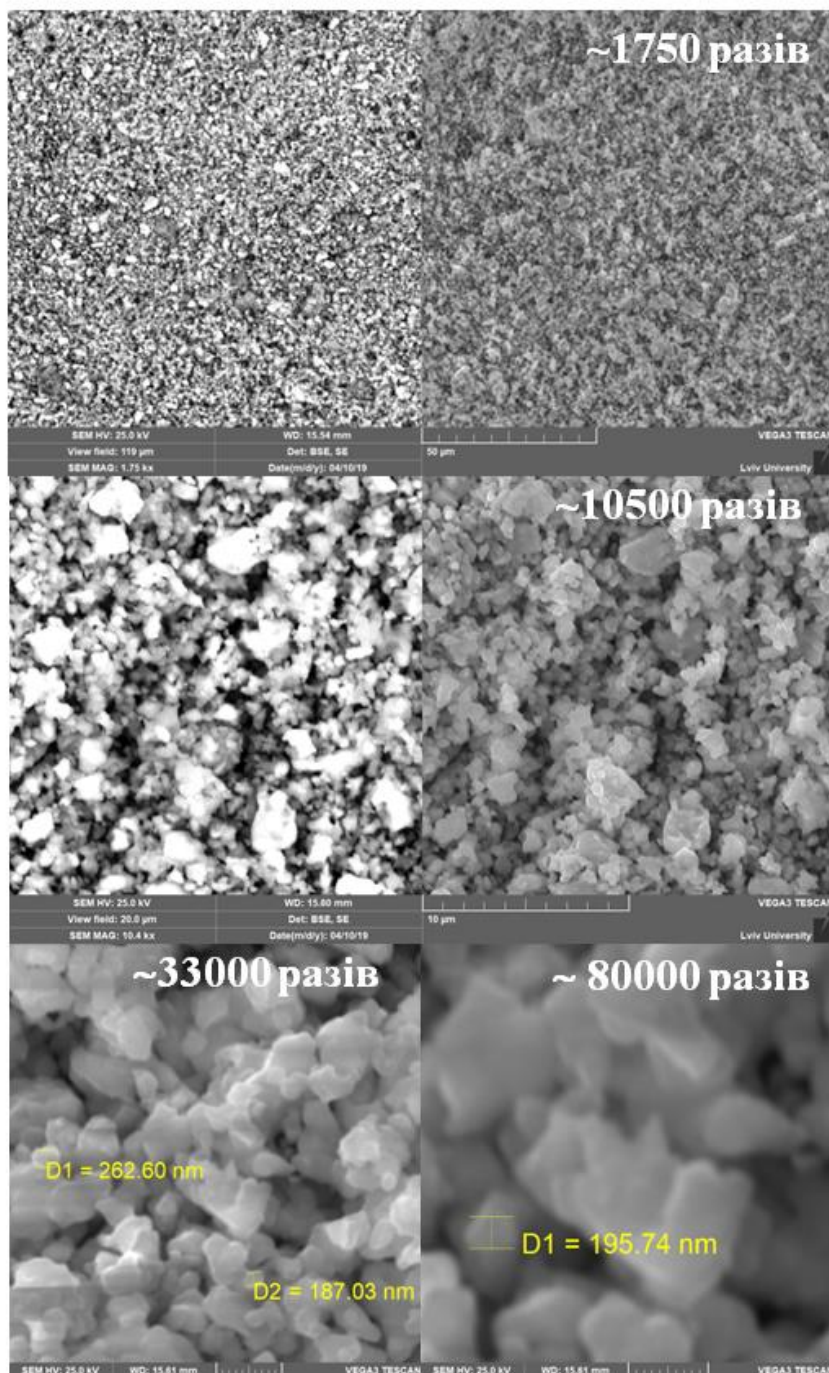


Рис. 4. Фотографії поверхні зразка $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_3$ (SEM)
Fig. 4. Photos of a $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_3$ sample surface (SEM)

Таблиця 7

Результати фазового аналізу полікристалічних зразків складу $Ba_{0,5}R_{0,5}FeO_3$, синтезованих за температури 1 000 °C

Table 7

Phase analysis of the $Ba_{0,5}R_{0,5}FeO_3$ polycrystalline samples synthesized at 1 000 °C

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	СТ	СП	ПГ	Вміст, мас. %
1	$Ba_{0,5}Pr_{0,5}FeO_3$	$PrFeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	48,8
		$BaFeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	34,0
		Pr_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	17,2
2	$Ba_{0,5}Nd_{0,5}FeO_3$	$NdFeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	53,6
		$BaFeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	30,2
		Nd_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	16,2
3	$Ba_{0,5}Sm_{0,5}FeO_3$	$SmFeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	40,5
		$BaFeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	41,9
		Sm_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	17,6
4	$Ba_{0,5}Eu_{0,5}FeO_3$	$EuFeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	45,0
		$BaFeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	38,0
		Eu_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	17,0
5	$Ba_{0,5}Gd_{0,5}FeO_3$	$GdFeO_3$	$GdFeO_3$	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	42,5
		$BaFeO_3$	$CaTiO_3$	<i>cP5</i>	<i>Pm-3m</i>	36,5
		Gd_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	21,0
6	$Ba_{0,5}Lu_{0,5}FeO_3$	$BaFe_2O_4$	$BaFe_2O_4$	<i>oS56</i>	<i>Cmc2₁</i>	62,0
		Lu_2O_3	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$	<i>cI80</i>	<i>Ia-3</i>	38,0

4. Висновки

Методом твердофазної реакції за температури 1 000 °C синтезовано полікристалічні зразки складу $A_{0,5}R_{0,5}FeO_3$, де *A* – лужноземельний, *R* – рідкісноземельний метал, та проведено їхній рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи на основі масивів дифракційних даних, отриманих на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння Fe *K* α). Отже, виявлено, що у системах *Ca–R–Fe–O* утворюються чотириккомпонентні фази $R_{1-x}Ca_xFeO_3$ (*x* ~ 0,15) зі структурою ромбічного перовскіту $GdFeO_3$. Крім того, показано, що на перетинах $SrFeO_3–RFeO_3$ систем *Sr–R–Fe–O* в рівновазі є тверді розчини заміщення на основі перовскітних фаз з відповідних обмежуючих систем зі структурами типів $CaTiO_3$ та $GdFeO_3$, відповідно. Об'єм елементарної комірки чотириккомпонентних фаз зі структурою ромбічного перовскіту $GdFeO_3$ закономірно зменшується за збільшення порядкового номера РЗМ. Дослідження поверхні зразка складу $Sr_{0,5}Sm_{0,5}FeO_3$ методом скануючої електронної мікроскопії виявило, що розміри кристалітів становлять близько 200 нм. Під час вивчення зразків у системах *Ba–R–Fe–O* за умов дослідження утворення чотириккомпонентних перовскітних фаз не простежували.

1. Wagner P., Wackers G., Cardinaletti I., Manca J., Vanacken J. From colossal magnetoresistance to solar cells: An overview on 66 years of research into perovskites // Phys. Status Solidi A. 2017. Vol. 9. P. 1700394.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201700394>
2. Tilley R. J. D. Perovskites Structure-Property Relationships // John Wiley & Sons, Ltd, UK, 2016. 328 p.

3. Villars P., Cenzual K. (Eds.) Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds // ASM International: Materials Park, OH, USA, Release 2017/18.
4. Wiles D. B., Sakthivel A., Young R. A. Program DBWS3.2 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1998.
5. Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C., Hulliger F., Okamoto H., Osaki K., Prince A., Iwata S. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System // Crystal Impact (Distributor), Germany, 2001.
6. Ross N. L., Zhao J., Angel R. J. High-pressure structural behavior of GdAlO_3 and GdFeO_3 perovskites // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. P. 3768–3775.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.002>
7. Yashima M., Ali R. Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO_3 // Solid State Ionics. 2009. Vol. 180. P. 120–126.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.019>

**PEROVSKITE PHASES IN THE A–R–Fe–O SYSTEMS,
WHERE A – ALKALINE-EARTH; R – RARE-EARTH METAL**

V. V. Hrytsan, O. I. Zaremba*, R. E. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, UA-79005 Lviv, Ukraine
e-mail: oksanazaremba@gmail.com*

ABO_3 phases belonging to the well-known perovskite family constitute an important class of functional materials. Many of them are already used as catalysts, electrodes, sensors, etc. However, a systematic study of perovskite phases remains topical, taking into account the huge tolerance of the CaTiO_3 structure type and its derivatives, as well as the wide range of their physical properties.

Ceramic samples of nominal composition $\text{A}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{FeO}_3$, where A – alkaline-earth and R – rare-earth metal, were prepared by solid-state reaction using high-purity CaCO_3 , SrCO_3 or BaCO_3 carbonates, rare-earth metal oxides and Fe_2O_3 . Firstly, the reagents were mixed manually and heated in corundum crucibles for decomposition of the carbonates. After cooling to room temperature, the final mixtures were ground to achieve homogeneity, pressed into pellets and sintered again. Each stage was carried out at 1 000 °C in air for 24 h. X-ray phase and structure analyses were carried out on powder diffraction data (DRON 2.0M diffractometer, $\text{Fe K}\alpha$ radiation). Sample surfaces were studied using a Tescan Vega 3 LMU scanning electron microscope.

As a result of the X-ray phase and structure analyses the presence of four-component phases $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x \sim 0.15$) with GdFeO_3 -type perovskite structures (Pearson symbol $oP20$, space group $Pnma$) was discovered in the Ca–R–Fe–O systems.

We also showed that $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ (structure type CaTiO_3 , Pearson symbol $cP5$, space group $Pm-3m$) and $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ phases (structure type GdFeO_3 , Pearson symbol $oP20$, space group $Pnma$) are formed on the SrFeO_3 – RFeO_3 cross-sections of the Sr–R–Fe–O systems. The unit-cell volume of the $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ phases with structure type GdFeO_3 decreases monotonically with increasing atomic number of the rare-earth metal. Scanning electron microscopy of the $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_3$ sample revealed that the size of the crystallites was close to 200 nm. Formation of four-component perovskites in the Ba–R–Fe–O systems was not observed at the conditions of our investigation.

Keywords: alkali-earth metal, rare-earth metal, phase analysis, crystal structure, perovskites.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2020
Прийнята до друку 18.05.2021