

УДК 546:548.736

## СИСТЕМА CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

О. Заремба \*, О. Котик, Р. Гладішевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: oksana.zaremba@lnu.edu.ua*

Взаємодію компонентів у системі CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> досліджено методами рентгенівського фазового та структурного аналізів полікристалічних зразків, синтезованих методом твердофазної реакції. Побудовано ізотермічний переріз діаграм стану системи за температури 1 200 °С. Підтверджено існування сполуки Ca<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>MnO<sub>7</sub> (власний структурний тип, *hR168, R-3, a* = 11,110(2), *c* = 17,307(4) Å). Показано, що на перетині CaMnO<sub>3</sub>–NdMnO<sub>3</sub> утворюється неперервний ряд твердих розчинів Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (*x* = 0–1) зі структурою ромбічного перовскіту GdFeO<sub>3</sub> (*oP20, Pnma*), об'єм елементарної комірки в межах якого лінійно змінюється. На основі сполуки Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> (власний структурний тип, *tI56, I4<sub>1</sub>/acd*) утворюється твердий розчин заміщення з граничним складом Ca<sub>1,6</sub>Nd<sub>0,4</sub>MnO<sub>4</sub>.

*Ключові слова:* система CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, діаграма стану, кристалічна структура, родина перовскіту.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.054>

### 1. Вступ

Сполуки, що містять лужноземельний, рідкісноземельний, перехідний *d*-метал та кисень, активно вивчають з огляду на різноманітність притаманних для них фізичних властивостей та широкий спектр їхнього практичного застосування [1, 2]. У літературі [3] йдеться про утворення багатокомпонентних сполук у всіх системах Ca–*R*–Mn–O (*R* – рідкісноземельний метал) за винятком систем із скандієм та прометієм, тоді як відомостей про діаграми фазових рівноваг цих систем практично немає. Мета нашої статті – побудова діаграми стану системи CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2. Матеріали та методика експерименту

Полікристалічні зразки синтезували методом твердофазної реакції. Вихідними компонентами були дрібнодисперсні порошки кальцій карбонату, неодим(III) оксиду та манган(III) оксиду високої чистоти. Синтез проводили у дві стадії. Спочатку стехіометричні кількості реагентів перетирали та нагрівали в корундових тиглях у муфельній печі впродовж доби за температури 1 000 °С з метою розкладу карбонату. Тоді отримані суміші знову перетирали, пресували у таблетки (маса таблетки становила ~0,5 г) та спікали у трубчастій печі впродовж 8 год за температури 1 200 °С. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи проводили на основі дифракційних даних, отриманих на автоматичному порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння Fe K $\alpha$ ).

Для уточнення кристалічної структури сполук (параметрів елементарної комірки, координат атомів, зайнятості окремих положень атомів, фактора шкали, параметра змішування функцій Гаусса та Лоренца, асиметрії піків, ширини піків на половині висоти, фактора текстури тощо) використовували комп'ютерну програму DBWS [4]. Вихідні моделі для структурних уточнень взято з баз даних Pearson's Crystal Data [3], Pauling File [5] та окремих наукових статей.

Рентген-флуоресцентну спектроскопію проводили з використанням лабораторного аналізатора ElvaX Pro. Для отримання спектра застосовували Rh-рентгенівську трубку; сканування зразка проводили впродовж 120 с за пропускання гелію високої чистоти. Результатом визначення є відносний вміст катіонів.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Проведено рентгенівський фазовий аналіз полікристалічних зразків системи CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та обмежувачих її подвійних систем, результати якого наведено у табл. 1. Під час дослідження зауважено, що вихідна фаза Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (структурний тип (Mn<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, символ Пірсона *cI80*, просторова група *Ia-3*) в процесі синтезу відновлюється до фази Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (власний структурний тип, *tI28*, *I4<sub>1</sub>/amd*).

У системі CaO–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> підтверджено існування сполук Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> (власний структурний тип, *tI56*, *I4<sub>1</sub>/acd*, *a* = 5,196(1), *c* = 24,113(3) Å, фактори розбіжності *R<sub>p</sub>* = 4,32 %, *R<sub>wp</sub>* = 5,85 %; зразок № 4 у табл. 1), CaMnO<sub>3</sub> (структурний тип GdFeO<sub>3</sub>, *oP20*, *Pnma*, *a* = 5,286(1), *b* = 7,467(2), *c* = 5,274(1) Å, *R<sub>p</sub>* = 3,08 %, *R<sub>wp</sub>* = 3,88 %; зразок № 3) та CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (власний структурний тип, *oP28*, *Pbcm*, *a* = 3,159(1), *b* = 9,999(1), *c* = 9,684(2) Å, *R<sub>p</sub>* = 2,98 %, *R<sub>wp</sub>* = 3,72 %; зразок № 2).

В обмежувачій системі Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за умов синтезу виявлено лише одну сполуку – NdMnO<sub>3</sub> зі структурою деформованого перовскіту GdFeO<sub>3</sub> (*oP20*, *Pnma*, *a* = 5,249(2), *b* = 7,567(2), *c* = 5,415(1) Å, *R<sub>p</sub>* = 3,72 %, *R<sub>wp</sub>* = 5,12 %; зразок № 7).

Згідно з літературними відомостями [3] у системі CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сполуки не утворюються, що було підтверджено результатами нашого дослідження.

Таблиця 1

Результати фазового аналізу зразків системи CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та обмежувачих її систем, синтезованих за температури 1 200 °C

Table 1

Phase analysis of samples of the CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and boundary systems, synthesized at 1 200 °C

№ з/п	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	СТ	СП	ПГ	Вміст, мас. %
1	2	3	4	5	6	7
1	CaO–Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (22:78 мол. %)	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>tI28</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	59,4
		CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>oP28</i>	<i>Pbcm</i>	40,6
2	CaO–Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55:45 мол. %)	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>oP28</i>	<i>Pbcm</i>	73,2
		CaMnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	26,8
3	CaO–Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (67:33 мол. %)	CaMnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100,0
4	CaO–Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80:20 мол. %)	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	<i>tI56</i>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	100,0
5	CaO–Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (85:15 мол. %)	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	<i>tI56</i>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	78,4
		CaO	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	21,6

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
6	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (33:67 мол. %)	NdMnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	66,3
		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>tI28</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	33,7
7	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50 мол. %)	NdMnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100,0
8	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (75:25 мол. %)	NdMnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	58,9
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>hP5</i>	<i>P-3m1</i>	41,1
9	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:50 мол. %)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>hP5</i>	<i>P-3m1</i>	80,2
		CaO	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	19,8
10	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5:46:49 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100,0
11	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15:40:45 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100,0
12	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20:35:45 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100,0
13	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (26,1:30,4:43,5 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100,0
14	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40:20:40 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100,0
15	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (46,2:15,4:38,4 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100,0
16	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (51,9:11,1:37,0 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100,0
17	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60:5:35 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100,0
18	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5:35:60 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	76,9
		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>tI28</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	23,1
19	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10:30:60 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	72,3
		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>tI28</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	27,7
20	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20:20:60 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	67,4
		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>tI28</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	32,6
21	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30:10:60 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	58,0
		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>tI28</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	42,0
22	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (45:5:50 мол. %)	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>oP28</i>	<i>Pbcm</i>	70,0
		Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	26,1
		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>tI28</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	3,9
23	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55:5:40 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	55,8
		CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>oP28</i>	<i>Pbcm</i>	44,2
24	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (67:5:28 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	60,9
		Ca <sub>2-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	<i>tI56</i>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	39,1
25	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (65:10:25 мол. %)	Ca <sub>2-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	<i>tI56</i>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	69,2
		Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	30,8
26	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (75,0:4,2:20,8 мол. %)	Ca <sub>2-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	<i>tI56</i>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	100,0
27	CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (69,6:8,7:21,7 мол. %)	Ca <sub>2-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	<i>tI56</i>	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	100,0

Закінчення табл. 1

	2	3	4	5	6	7
28	CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70:15:15 мол. %)	Ca <sub>2-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	tI56	I4 <sub>1</sub> /acd	54,3
		Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	hR168	R-3	35,1
		CaO	NaCl	cF8	Fm-3m	10,6
29	CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60:20:20 мол. %)	Ca <sub>2-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	tI56	I4 <sub>1</sub> /acd	54,1
		Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	hR168	R-3	38,4
		Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	oP20	Pnma	7,5
30	CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:20:30 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	oP20	Pnma	55,1
		Ca <sub>2-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	tI56	I4 <sub>1</sub> /acd	41,1
		Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	hR168	R-3	3,8
31	CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50:25:25 мол. %)	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	hR168	R-3h	37,6
		Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	oP20	Pnma	36,4
		Ca <sub>2-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	tI56	I4 <sub>1</sub> /acd	26,0
32	CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40:30:30 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	oP20	Pnma	68,9
		Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	hR168	R-3	25,6
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hP5	P-3m1	5,5
33	CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40:40:20 мол. %)	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	hR168	R-3	46,5
		Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	oP20	Pnma	30,2
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hP5	P-3m1	23,3
34	CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30:60:10 мол. %)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hP5	P-3m1	64,6
		Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	hR168	R-3	26,0
		Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	oP20	Pnma	9,4
35	CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30:40:30 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	oP20	Pnma	64,9
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hP5	P-3m1	25,6
		Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	hR168	R-3	9,5
36	CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20:60:20 мол. %)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hP5	P-3m1	51,1
		Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	oP20	Pnma	40,2
		Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	hR168	R-3	8,7
37	CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10:60:30 мол. %)	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	oP20	Pnma	53,3
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hP5	P-3m1	46,7

Ізотермічний переріз діаграми стану системи CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (зразки синтезовано при 1 200 °С та охолоджено до кімнатної температури), побудований за результатами дослідження 37 керамічних зразків, зображено на рис. 1. Як бачимо з рисунка, система характеризується 7 однофазними, 11 двофазними та 5 трифазними областями.

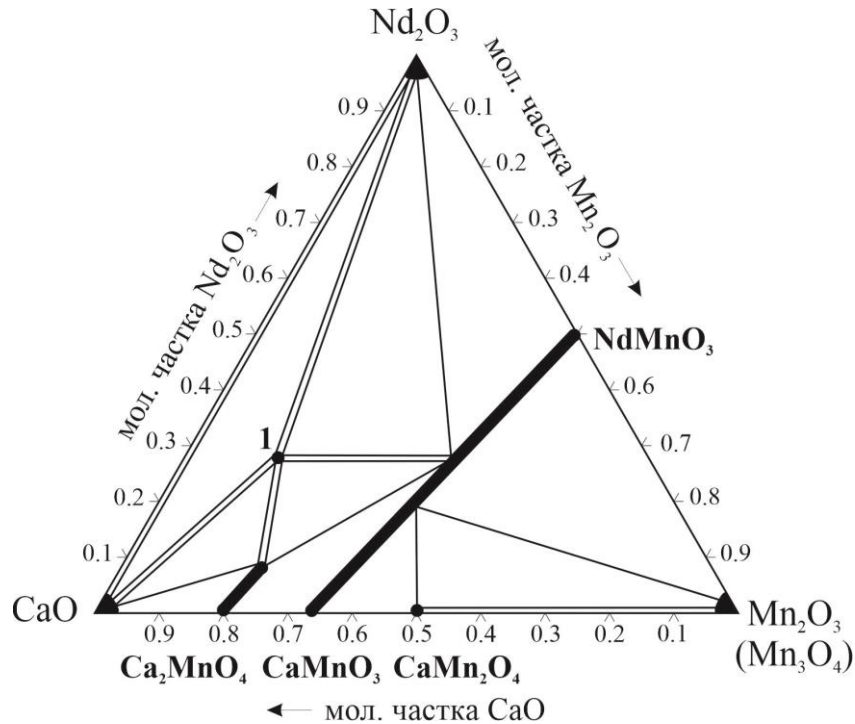


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) за температури 1 200 °C (1 – Ca<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>MnO<sub>7</sub>)

Fig. 1. Isothermal cross-section of the CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) system at 1 200 °C (1 – Ca<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>MnO<sub>7</sub>)

На перетині CaMnO<sub>3</sub>–NdMnO<sub>3</sub> простежується утворення неперервного ряду твердих розчинів Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0-1$ ) зі структурою ромбічного перовскіту GdFeO<sub>3</sub> (*oP20*, *Pnma*). Зміну об'єму елементарної комірки в межах твердого розчину (збільшення об'єму зі збільшенням вмісту неодиму у зразку) наведено на рис. 2.

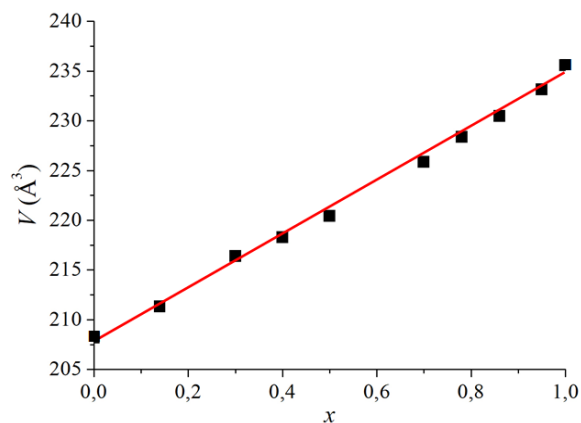


Рис. 2. Об'єм елементарної комірки в межах твердого розчину Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0-1$ )  
Fig. 2. Cell volume for the Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0-1$ ) solid solution

Як приклад, наводимо дифрактограму зразка складу  $\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$ , в якому вміст атомів лужноземельного та рідкісноземельного елементів є однаковим (рис. 3).

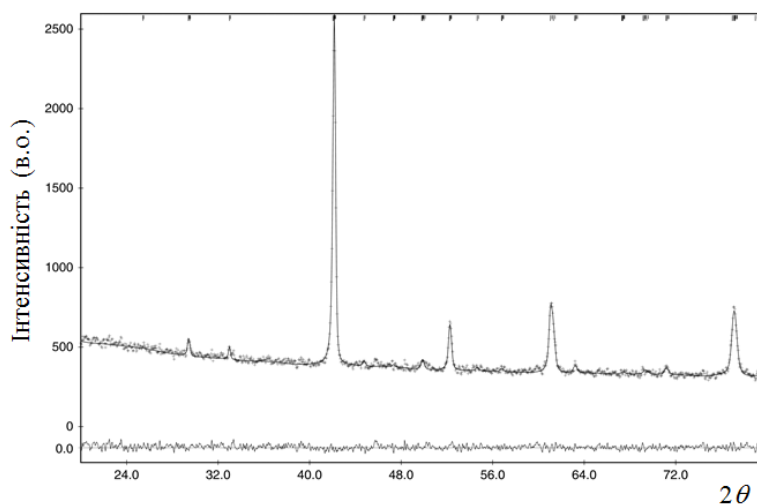


Рис. 3. Рентгенівська порошкова дифрактограма зразка  $\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$ , синтезованого за температури 1 200 °C (проміння Fe  $K\alpha$ )

Fig. 3. X-ray powder diffraction pattern of the  $\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$  sample, synthesized at 1200 °C (Fe  $K\alpha$  radiation)

У табл. 2 зображено визначені параметри кристалічної структури цієї фази з даних рентгенівської порошкової дифракції. Модель для уточнення структури тетрарного перовскіту взято з праці [6].

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури перовскіту  $\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$   
(структурний тип  $\text{GdFeO}_3$ ,  $oP20$ ,  $Pnma$ )

Table 2

Results of the crystal structure refinement of the  $\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$  perovskite  
(structure type  $\text{GdFeO}_3$ ,  $oP20$ ,  $Pnma$ )

Вихідний/ уточнений склад зразка	Параметри комірки, Å	ПСТ, координати атомів		Фактори розбіжності, %
$\text{Ca}_{0,50}\text{Nd}_{0,50}\text{MnO}_3$ / $\text{Ca}_{0,53(1)}\text{Nd}_{0,47(1)}\text{MnO}_3$	$a = 5,393(1)$ $b = 7,591(1)$ $c = 5,384(1)$	Ca/Nd 4(c)	$x = 0,469(1)$ $y = 1/4$ $z = 0,011(2)$	$R_p = 2,88$ $R_{wp} = 3,65$
		O1 4(c)	$x = 0,512$ $y = 1/4$ $z = 0,577$	
		O2 8(d)	$x = 0,208$ $y = 0,031$ $z = 0,281$	

\* Атоми мангану займають ПСТ 4(a) з координатами  $x = 0$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0$ ; координати атомів кисню не уточнювали.

Як бачимо з таблиці, склад перовскітної фази добре узгоджується з даними рентген-флуоресцентної спектроскопії (рис. 4), за результатами якої відносний вміст катіонів становить 23,9 ат. % Ca : 24,8 ат. % Nd : 51,3 ат. % Mn.

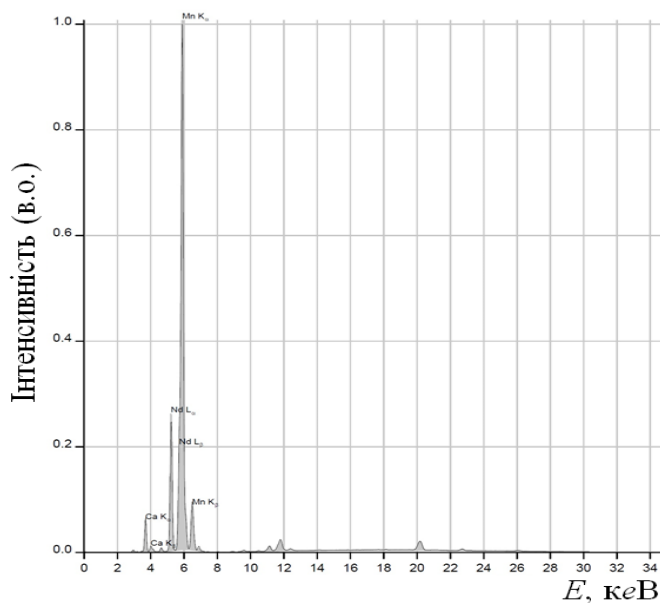


Рис. 4. Рентген-флуоресцентна спектроскопія зразка  $\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$   
Fig. 4. X-ray fluorescence spectroscopy of  $\text{Ca}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_3$  sample

На основі сполуки  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (власний структурний тип,  $tI56$ ,  $I4_1/acd$ ) утворюється твердий розчин заміщення  $\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$  ( $x = 0-0,4$ ), зміну об'єму елементарної комірки в межах якого показано на рис. 5. Уточнені параметри для граничного складу твердого розчину становлять  $a = 5,346(1)$ ,  $c = 23,638(5)$  Å,  $R_p = 4,10$  %,  $R_{wp} = 5,19$  %; зразок № 27 у табл. 1.

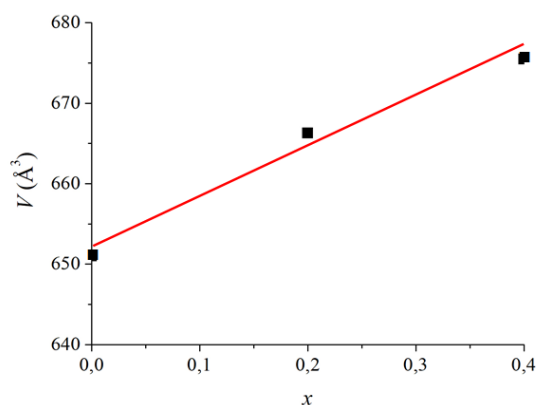


Рис. 5. Об'єм елементарної комірки в межах твердого розчину  $\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$  ( $x = 0-0,4$ )  
Fig. 5. Cell volume for the  $\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$  ( $x = 0-0,4$ ) solid solution

У системі  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  підтверджено існування тетравної сполуки  $\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{MnO}_7$  (власний структурний тип,  $hR168$ ,  $R-3$ ,  $a = 11,110(2)$ ,  $c = 17,307(4)$  Å,  $R_p = 3,37$  %,  $R_{wp} = 4,23$  %; зразок № 33), параметри елементарної комірки якої добре узгоджуються з літературними даними [7]. Ця сполука перебуває у рівновазі з фазами  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$ ,  $\text{CaO}$  та  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Діаграма фазових рівноваг у системі  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  за температури 1 200 °C є спорідненою до системи  $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , ізотермічний переріз діаграми стану якої за температури 900 °C наведено у праці [8]. Відмінністю є відсутність в обмежувачій системі  $\text{CaO-Mn}_2\text{O}_3$  за температури 1 200 °C фази  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  (власний структурний тип,  $hR60$ ,  $R-3h$ ) та розчинності неодиму у фазі  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ .

#### 4. Висновки

Методом твердофазної реакції за температури 1 200 °C синтезовано керамічні зразки, за результатами вивчення яких методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  у повному концентраційному діапазоні. Показано, що в обмежувачій системі  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3$  сполук немає, тоді як у системі  $\text{CaO-Mn}_2\text{O}_3$  існують сполуки  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (власний структурний тип, символ Пірсона  $tI56$ , просторова група  $I4_1/acd$ ),  $\text{CaMnO}_3$  (структурний тип  $\text{GdFeO}_3$ ,  $oP20$ ,  $Pnma$ ) та  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (власний структурний тип,  $oP28$ ,  $Pbcm$ ), а в системі  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  – лише сполука  $\text{NdMnO}_3$  зі структурою деформованого перовскіту  $\text{GdFeO}_3$ . На перетині  $\text{CaMnO}_3\text{-NdMnO}_3$  системи утворюється неперервний ряд твердих розчинів, об'єм елементарної комірки в межах якого лінійно змінюється. Також формується твердий розчин заміщення  $\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$  ( $x = 0\text{-}0,4$ ). За умов експерименту у системі виявлено існування лише однієї тетравної сполуки –  $\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{MnO}_7$  (власний структурний тип,  $hR168$ ,  $R-3$ ), що перебуває у рівновазі з фазами  $\text{CaO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_3$  та  $\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$ .

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: <http://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. 2019/20.
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. Shankar U., Singh A. K. Origin of suppression of charge ordering transition in nanocrystalline  $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (Ln = La, Nd, Pr) ceramics // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119. P. 28620–28630. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08381>
7. Wang Y. X., Bie L. J., Du Y., Lin J. H., Loong C. K., Richardson J. W. Jr., You L. P. Hexagonal perovskite-intergrowth manganates:  $\text{Ln}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  (Ln = La, Nd and Sm) // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. P. 65–72. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00310-4](http://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00310-4)
8. Wang Y. X., Du Y., Qin R. W., Han B., Du J., Lin J. H. Phase equilibrium of the La–Ca–Mn–O system // J. Solid State Chem. 2001. Vol. 156. P. 237–241. DOI: <http://doi.org/10.1006/jssc.2000.8994>

### THE CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM

O. Zaremba\*, O. Kotyk, R. Gladyshevskii

Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str, 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: oksana.zaremba@lnu.edu.ua

The compounds in the systems, which contain alkaline-earth, rare-earth, transitional *d*-metal and oxygen, are actively studied in view of wide range of their physical properties and practical applications.

Ceramic samples were synthesis by solid-state reaction method starting from high-purity  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  powders. At a first stage, reagents were mixed and heated in muffle furnace at 1000 °C during 24 h for decomposition of the carbonate. At a second stage, pressed into pellets mixtures were sintered in tube furnace at 1200 °C for 8 h. X-ray phase and structure analyses (DRON 2.0M diffractometer, Fe  $K_\alpha$  radiation) were chosen as a main methods for the investigation. X-ray fluorescent spectroscopy was carried out using ElvaX Pro analyzer.

The interaction of components in the CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system was studied on the base of examination of 37 samples. The isothermal cross-section at 1200 °C was constructed. It is shown that there are not compounds in the CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> boundary system, whereas  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (own structure type, Pearson symbol *tI56*, space group *I4<sub>1</sub>/acd*),  $\text{CaMnO}_3$  ( $\text{GdFeO}_3$  structure type, *oP20*, *Pnma*),  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (own structure type, *oP28*, *Pbcm*) and  $\text{NdMnO}_3$  ( $\text{GdFeO}_3$  structure type, *oP20*, *Pnma*) compounds exist in the CaO–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> boundary systems, respectively. Besides the formation of a continuous series of solid solutions  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0$ –1) with the structure of orthorhombic perovskite  $\text{GdFeO}_3$  was observed. On the base of the  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  compound (own structure type, *tI56*, *I4<sub>1</sub>/acd*) the substitutional solid solution with  $\text{Ca}_{1.6}\text{Nd}_{0.4}\text{MnO}_4$  boundary composition is formed.

The existence of the  $\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{MnO}_7$  phase (own structure type, *hR168*, *R-3*,  $a = 11.110(2)$ ,  $c = 17.307(4)$  Å, reliability factors  $R_p = 3.37\%$ ,  $R_{wp} = 4.23\%$ ) in the CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system was confirmed. This compound is in equilibrium with CaO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$  phases.

*Keywords:* CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, phase diagram, crystal structure, perovskite family.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2021

Прийнята до друку 10.06.2022