

УДК 546:548.736

## СИСТЕМА $\text{CaO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ : ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ СПОЛУК

О. Заремба\*, І. Дідух, Р. Гладішевський

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

Методами рентгенівського фазового та структурного аналізів полікристалічних зразків, синтезованих методом твердофазної реакції (1 000 °С, 24 год + 1 200 °С, 8 год), досліджено взаємодію компонентів у системі  $\text{CaO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Виявлено нову сполуку  $\text{Ca}_2\text{Pr}_2\text{MnO}_7$  зі структурою типу  $\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{MnO}_7$ : символ Пірсона  $hR168$ , просторова група  $R\bar{3}$ ,  $a = 11,1421(4)$ ,  $c = 17,2374(7)$  Å ( $R_p = 0,0415$ ,  $R_{wp} = 0,0655$ ,  $R_B = 0,100$ ). На перетині  $\text{CaMnO}_3\text{-PrMnO}_3$  досліджуваної системи утворюється неперервний ряд твердих розчинів  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0\text{--}1$ ) зі структурою деформованого (ромбічного) перовскіту  $\text{GdFeO}_3$ ,  $oP20$ ,  $Pnma$ ,  $V = 208,17(11)\text{--}232,82(14)$  Å<sup>3</sup>, в межах якого об'єм елементарної комірки змінюється лінійно. В системі також формується твердий розчин заміщення  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$  ( $x = 0\text{--}0,5$ ) на основі сполуки  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  зі структурою власного типу,  $tI56$ ,  $I4_1/acd$ .

*Ключові слова:* система  $\text{CaO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , твердофазний синтез, діаграма фазових рівноваг, твердий розчин, кристалічна структура, перовскіти.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.023>

### 1. Вступ

Перовскітами називають клас речовин, що мають загальну хімічну формулу  $ABX_3$ . Кубічна структура типу  $\text{CaTiO}_3$  (ідеальний або кубічний перовскіт) характеризується великою толерантністю і є однією із найпоширеніших серед неорганічних сполук. Вона має багато похідних, які утворюються внаслідок деформацій, серед яких є структурний тип  $\text{GdFeO}_3$  (деформований або ромбічний перовскіт). Сьогодні перовскіти і багатокомпонентні системи, в яких вони утворюються, є актуальними об'єктами неорганічної хімії та матеріалознавства. Особливий інтерес привертають манганіти  $\text{AMnO}_3$ , де  $A$  – лужно- та/або рідкісноземельний метал, які кристалізуються зі структурами ідеального перовскіту чи його похідних, оскільки мають широкий спектр властивостей, у тім числі колосальний магнетоопір, та велике практичне застосування [1–4].

Мета цієї праці – синтез і дослідження полікристалічних зразків системи  $\text{CaO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , що дало змогу побудувати діаграму фазових рівноваг та визначити кристалічні структури сполук.

### 2. Вихідні речовини та методика експерименту

Для виготовлення полікристалічних керамічних зразків системи  $\text{CaO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  застосовували метод твердофазної реакції у кілька етапів.

Реагентами були стехіометричні кількості дрібнодисперсних порошків кальцій карбонату, празеодим(III) оксиду та манган(III) оксиду високої чистоти. На першому етапі реагенти зважували, змішували та розтирали в агатовій ступці впродовж 5 хв після додавання кожного наступного компонента, нагрівали в корундових тиглях за температури 1 000 °С упродовж 24 год на повітрі у муфельній печі СНОЛ-1,6 з автоматичним регулюванням температури з точністю  $\pm 1^\circ\text{C}$  для повного розкладу карбонату. На другому етапі отримані суміші знову розтирали, пресували у таблетки (маса таблетки становила  $\sim 0,5$  г) та спікали за температури 1 200 °С на повітрі у трубчастій печі СНОЛ-0,3/1250 впродовж 8 год.

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи проводили на основі дифракційних даних, отриманих на автоматичних порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe K $\alpha$ ) та Rigaku SmartLab (проміння Cu K $\alpha$ ). Для уточнення кристалічної структури сполуки (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 [5]. Для уточнення кристалографічних параметрів вихідні моделі брали з баз даних Pearson's Crystal Data [6], Pauling File [7] та статей у наукових журналах.

Для визначення якісного і кількісного складу окремих зразків використали методи скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС).

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

З метою дослідження взаємодії компонентів системи CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проведено синтез і рентгенівський фазовий аналіз полікристалічних зразків цієї та обмежувачих систем (табл. 1). Як бачимо з таблиці, під час експерименту Pr<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*) окиснюється до Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (власний структурний тип, *hR57*, *R-3*), тоді як Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ((Mn<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *cI80*, *Ia-3*) перетворюється на Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (власний тип, *tI28*, *I4<sub>1</sub>/amd*).

Згідно з літературними відомостями [6] у системі CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сполуки не утворюються, що підтверджено результатами нашого дослідження.

В обмежувачій системі Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за умов експерименту виявлено лише одну сполуку – PrMnO<sub>3</sub>, що має структуру ромбічного перовскіту GdFeO<sub>3</sub> (*oP20*, *Pnma*).

Щодо обмежувачої системи CaO–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то для неї відомо про існування за ідентичних умов синтезу трьох сполук: Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> (власний структурний тип, *tI56*, *I4<sub>1</sub>/acd*), CaMnO<sub>3</sub> (GdFeO<sub>3</sub>, *oP20*, *Pnma*) та CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (власний тип, *oP28*, *Pbcm*), що було нами показано раніше [8].

Діаграму фазових рівноваг системи CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, побудовану за результатами дослідження полікристалічних зразків, зображено на рис. 1. Як бачимо з рисунка, за умов експерименту у системі формується 7 одно-, 11 дво- та 5 трифазних областей.

На перетині CaMnO<sub>3</sub>–PrMnO<sub>3</sub> системи CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> існує неперервний ряд твердих розчинів Ca<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> зі структурою ромбічного перовскіту GdFeO<sub>3</sub> (*oP20*, *Pnma*). У структурі цієї фази атоми кальцію та празеодиму утворюють статистичну суміш та займають положення атомів Gd, тоді як положення атомів Fe зайняті атомами Mn.

Таблиця 1

Фазовий аналіз зразків системи CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 1

Phase analysis of samples of the CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system

№	Вихідний склад зразка, мол. %	Фазовий склад зразка	Структурний тип	Символ Пірсона	Прост. група	Вміст, мас. %
1	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50:50	Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	83,3
		CaO	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	16,7
2	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 70:30	PrMnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	59,9
		Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	40,1
3	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30:70	PrMnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	66,6
		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>	33,4
4	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20:20:60	Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	68,9
		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>	31,1
5	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 35:5:60	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>oP28</i>	<i>Pbcm</i>	48,3
		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>	27,2
		Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	24,5
6	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50:5:45	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>oP28</i>	<i>Pbcm</i>	70,8
		Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	29,2
7	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 62:3,5:34,5	Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100
8	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 51,9:11,1:37,0	Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100
9	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40: 20: 40	Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100
10	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 26,1:30,4:43,5	Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100
11	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9,5:42,8:47,6	Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	100
12	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10:60:30	Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	61,8
		Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	38,2

Закінчення табл. 1

№	Вихідний склад зразка, мол. %	Фазовий склад зразка	Структурний тип	Символ Пірсона	Прост. група	Вміст, мас. %
13	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * 25:50:25	Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	54,1
		Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	38,5
		Ca <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	<i>hR168</i>	<i>R-3</i>	7,4
14	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40:30:30	Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	65,7
		Ca <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	<i>hR168</i>	<i>R-3</i>	28,3
		Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	6,0
15	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50:30:20	Ca <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	<i>hR168</i>	<i>R-3</i>	68,0
		Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	28,7
		Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	3,3
16	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50:45:5	Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	Pr <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	<i>hR57</i>	<i>R-3</i>	59,5
		CaO	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	29,8
		Ca <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	<i>hR168</i>	<i>R-3</i>	10,7
17	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 75:4,2:20,8	Ca <sub>2-x</sub> Pr <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
18	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 69,6:8,7:21,7	Ca <sub>2-x</sub> Pr <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
19	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 63,7:13,6:22,7	Ca <sub>2-x</sub> Pr <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>	76,0
		Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	14,2
		Ca <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	<i>hR168</i>	<i>R-3</i>	9,8
20	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60:10:30	Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	73,6
		Ca <sub>2-x</sub> Pr <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>	26,4
21	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 70:5:25	Ca <sub>2-x</sub> Pr <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>	57,4
		Ca <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>	42,6
22	CaO–Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 70:15:15	Ca <sub>2</sub> Pr <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> MnO <sub>7</sub>	<i>hR168</i>	<i>R-3</i>	39,6
		Ca <sub>2-x</sub> Pr <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>	49,9
		CaO	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	10,5

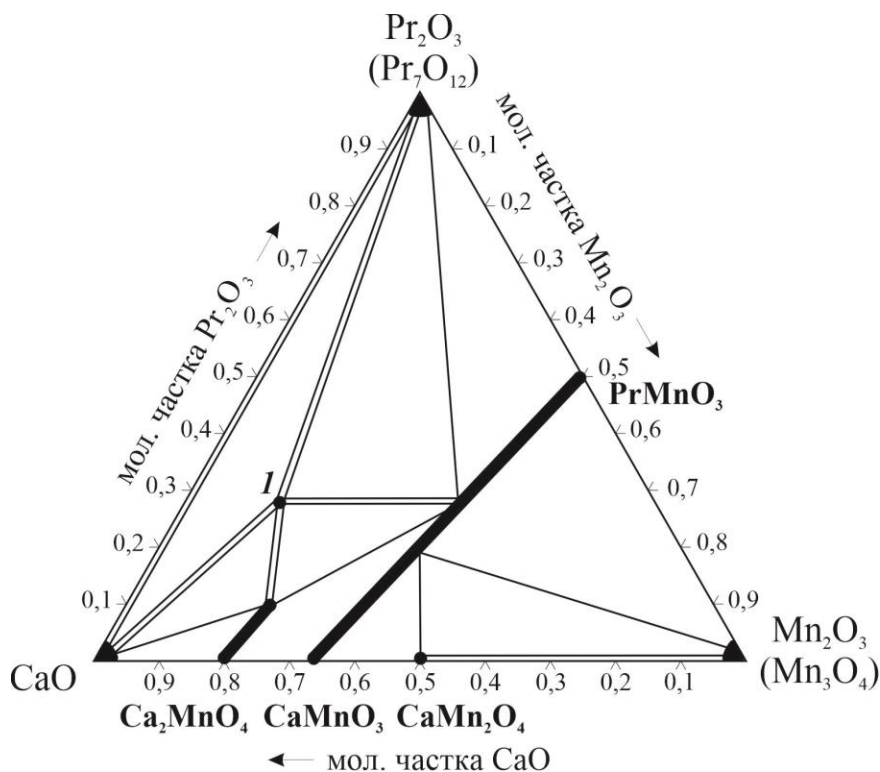


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг системи CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: I – Ca<sub>2</sub>Pr<sub>2</sub>MnO<sub>7</sub> (зразки, синтезовані методом твердофазної реакції 1 000 °C, 24 год + 1 200 °C, 8 год)  
 Fig. 1. Phase diagram of the CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: I – Ca<sub>2</sub>Pr<sub>2</sub>MnO<sub>7</sub>  
 (the samples were synthesized by solid-state reaction: 1 000 °C, 24 h + 1 200 °C, 8 h)

Зміну об'єму елементарної комірки в межах твердого розчину наведено на рис. 2, а дифрактограми досліджених зразків – на рис. 3. В межах твердого розчину відбувається поступова заміна іонів Ca<sup>2+</sup> на йони близького розміру Pr<sup>3+</sup>. Одночасно така заміна супроводжується зміною ступеня окиснення мангану від +4 до +3. Mn<sup>3+</sup> характеризується значно більшим радіусом ( $r(\text{Mn}^{3+}) / r(\text{Mn}^{4+}) = 0,75 \text{ \AA} / 0,67 \text{ \AA} = 1,12$ ;  $(r(\text{Pr}^{3+}) / r(\text{Ca}^{2+}) = 1,266 \text{ \AA} / 1,26 \text{ \AA} = 1,00$  [9]), що й приводить до зростання об'єму елементарної комірки в межах твердого розчину зі збільшенням вмісту празеодиму:  $V = 208,17(11) \text{ \AA}^3$  для CaMnO<sub>3</sub> і  $V = 232,82(14) \text{ \AA}^3$  для PrMnO<sub>3</sub>;  $V(\text{PrMnO}_3) / V(\text{CaMnO}_3) = 1,12$ .

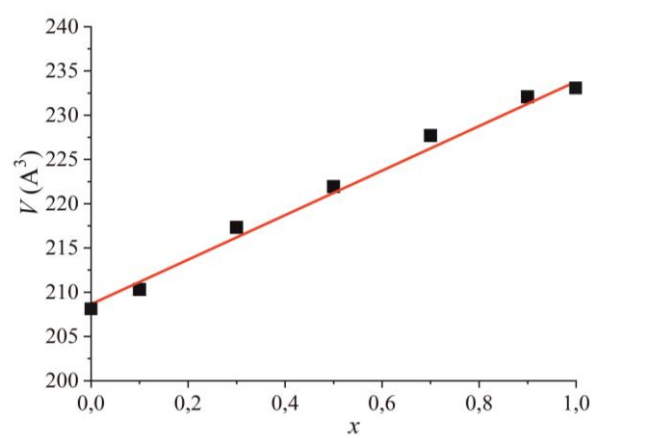


Рис. 2. Зміна об'єму елементарної комірки в межах твердого розчину  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0-1$ ), структурний тип  $\text{GdFeO}_3$  (*oP20, Pnma*)  
Fig. 2. Cell volume change of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0-1$ ) solid solution, structure type  $\text{GdFeO}_3$  (*oP20, Pnma*)

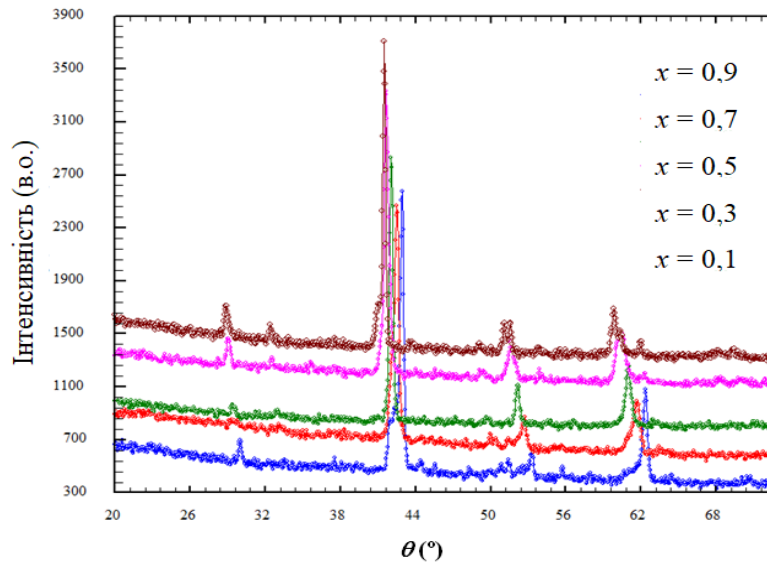


Рис. 3. Дифрактограми зразків  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  (проміння  $\text{Fe K}\alpha$ )  
Fig. 3. Diffraction patterns of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  samples ( $\text{Fe K}\alpha$  radiation)

Для зразка  $\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MnO}_3$ , вихідний вміст у якому атомів лужно- та рідкісноземельного елементів є однаковим, проведено дослідження методами СЕМ та ЕДРС. Фотографії поверхні зразка та елементний розподіл зображено на рис. 4 та 5, відповідно.

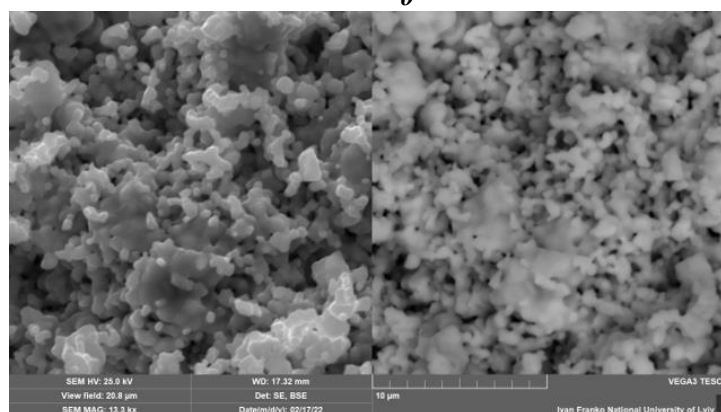
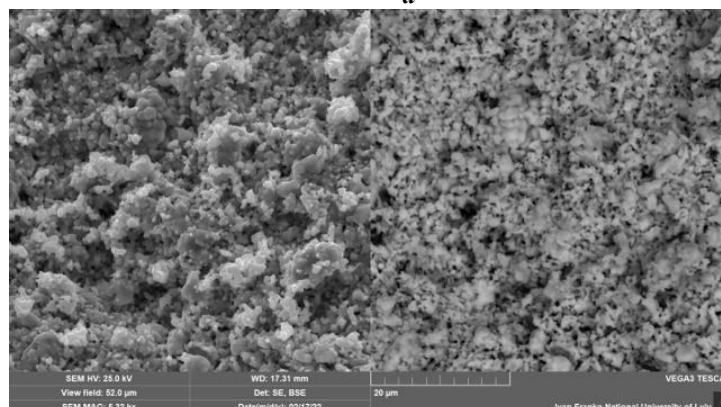
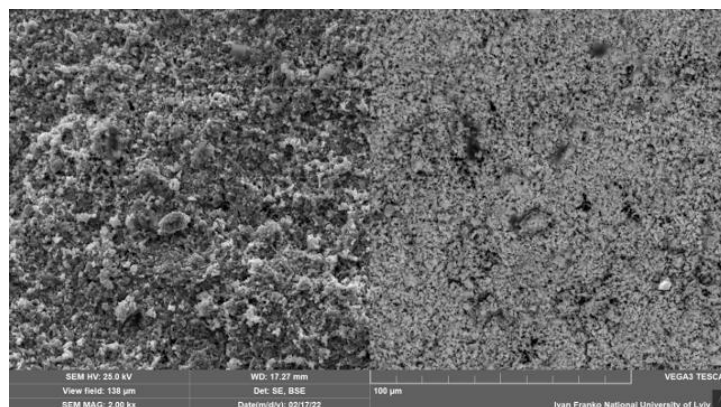


Рис. 4. СЕМ-зображення (ліворуч – SE-детектор; праворуч – BSE-детектор) поверхні зразка  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  за збільшення: *a* – 2000×; *б* – 5330×; *в* – 13300×

Fig. 4. SEM images (left – SE-detector; right – BSE-detector) of the surface of the  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  sample: *a* – 2000×; *b* – 5330×; *c* – 13300×

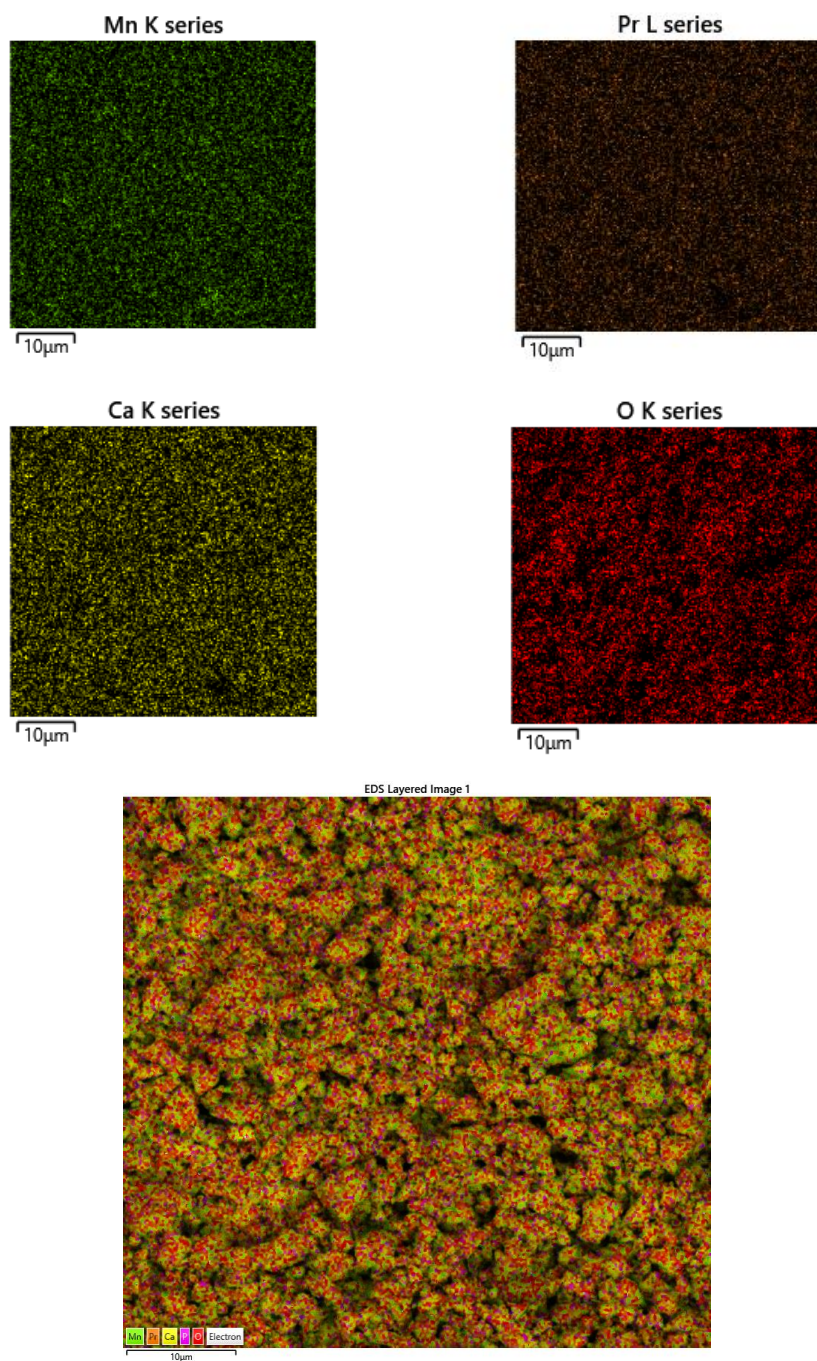


Рис. 5. Розподіл елементів у зразку  $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MnO}_3$   
Рис. 5. Elemental mapping of the  $\text{Ca}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MnO}_3$  sample



Як бачимо із табл. 2, визначений методом ЕДРС склад зразка узгоджується із вихідним.

Таблиця 2

Результати ЕДРС для зразка  $\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MnO}_3$

Table 2

Results of EDX analysis for the  $\text{Ca}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MnO}_3$  sample

Елемент	Теоретичний вміст, ат. %	Експериментальний вміст, ат. %
О	60	63,2
Ca	10	9,4
Mn	20	18,8
Pr	10	8,6

На основі сполуки  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (власний структурний тип, *t156, I4<sub>1</sub>/acd*) утворюється твердий розчин заміщення  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$  ( $x=0-0,5$ ), зміну об'єму елементарної комірки в межах якого показано на рис. 6. Як і у випадку твердого розчину  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ , наявне зростання об'єму елементарної комірки в межах твердого розчину зі збільшенням вмісту празеодиму.

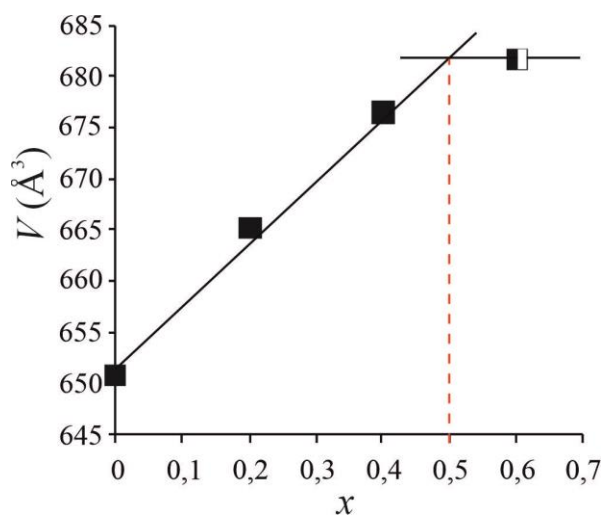


Рис. 6. Зміна об'єму елементарної комірки в межах твердого розчину  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$  ( $x=0-0,5$ ), структурний тип  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (*t156, I4<sub>1</sub>/acd*)  
 Fig. 6. Cell volume change of the  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$  ( $x=0-0,5$ ) solid solution, structure type  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  (*t156, I4<sub>1</sub>/acd*)

У системі  $\text{CaO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  виявлено утворення нової тетравної сполуки  $\text{Ca}_2\text{Pr}_2\text{MnO}_7$ : структурний тип  $\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{MnO}_7$ ,  $hR168$ ,  $R-3$ ,  $a = 11,1421(4)$ ,  $c = 17,2374(7)$  Å ( $R_p = 0,0415$ ,  $R_{wp} = 0,0655$ ,  $R_B = 0,100$ ). Ця сполука перебуває у рівновазі з фазами  $\text{CaO}$ ,  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  та  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$ . Визначені координати атомів у структурі сполуки  $\text{Ca}_2\text{Pr}_2\text{MnO}_7$  наведено у табл. 3. Модель для уточнення кристалографічних параметрів взято з праці [10].

Таблиця 3

Кристалографічні параметри сполуки  $\text{Ca}_2\text{Pr}_2\text{MnO}_7$ : структурний тип  $\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{MnO}_7$ , символ Пірсона  $hR168$ , просторова група  $R-3$ ,  $a = 11,1421(4)$ ,  $c = 17,2374(7)$  Å ( $R_p = 0,0415$ ,  $R_{wp} = 0,0655$ ,  $R_B = 0,100$ )

Table 3

Crystallographic parameters of the  $\text{Ca}_2\text{Pr}_2\text{MnO}_7$  compound: structure type  $\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{MnO}_7$ , Pearson symbol  $hR168$ , space group  $R-3$ ,  $a = 11.1421(4)$ ,  $c = 17.2374(7)$  Å ( $R_p = 0.0415$ ,  $R_{wp} = 0.0655$ ,  $R_B = 0.100$ )

Атом	ПС Т	Координати атомів			Зайнятість положення
		x	y	z	
O1	18f	0,0360	0,1530	0,0579	1
O2	18f	0,0550	0,3850	0,2658	1
O3	18f	0,0650	0,0190	0,5000	0,167
O4	18f	0,0830	0,1830	0,2816	1
O5	18f	0,0990	0,4350	0,0745	1
Ca1/Pr1	18f	0,1928(13)	0,3680(9)	0,1663(4)	0,88(1)/0,12(1)
O6	18f	0,2540	0,1360	0,1670	0,5
Ca2/Pr2	18f	0,3377(7)	0,1663(10)	0,0438(3)	0,11(1)/0,89(1)
Mn1	9e	1/2	0	0	1
Ca3/Pr3	6c	0	0	0,1836(8)	0,73(2)/0,27(2)
Ca1/Pr1	6c	0	0	0,3784(7)	0,07(2)/0,93(2)
Mn2	3a	0	0	0	1

Атоми мангану (правильні системи точок  $9e$  та  $3a$ ) в цій структурі мають фіксовані координати. Координати атомів кисню не уточнювали. Решту правильних систем точок займають статистичні суміші атомів кальцію та празеодиму. Координаційними поліедрами для атомів мангану є октаедри  $[\text{O}_6]$  (рис. 7), аналогічно як і в структурах фаз  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  та  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$ .

Характер взаємодії компонентів у системі  $\text{CaO-Pr}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  є близькоспорідненим до систем  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  та  $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , діаграми фазових рівноваг яких опубліковано у працях [8] та [11], відповідно.

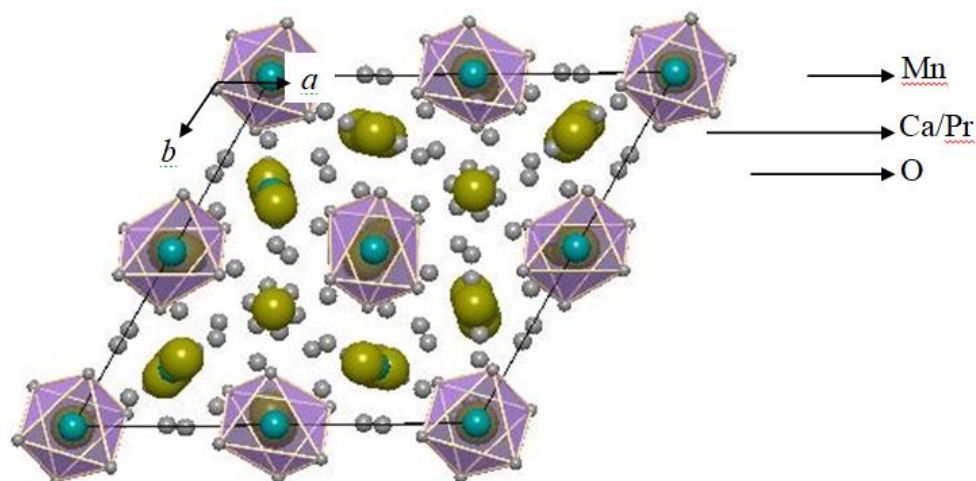


Рис. 7. Кристалічна структура сполуки  $\text{Ca}_2\text{Pr}_2\text{MnO}_7$ , структурний тип  $\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{MnO}_7$  ( $hR168, R-3$ ); показано октаедри  $[\text{O}_6]$  навколо атомів Mn

Fig. 7. Crystal structure of the  $\text{Ca}_2\text{Pr}_2\text{MnO}_7$  compound, structure type  $\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{MnO}_7$  ( $hR168, R-3$ ); the octahedra  $[\text{O}_6]$  around the Mn atoms are shown

## 5. Висновки

Діаграму фазових рівноваг системи  $\text{CaO}-\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$  побудовано за результатами дослідження 22 полікристалічних зразків, синтезованих методом твердофазної реакції (1 000 °C, 24 год + 1 200 °C, 8 год). Вона характеризується 7-ма однофазними, 11-ма двофазними та 5-ма трифазними областями. За умов експерименту в обмежувчій системі  $\text{CaO}-\text{Pr}_2\text{O}_3$  сполук немає, тоді як у системі  $\text{CaO}-\text{Mn}_2\text{O}_3$  існують сполуки  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{CaMnO}_3$  та  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , а в системі  $\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$  – лише фаза  $\text{PrMnO}_3$ . На перетині  $\text{CaMnO}_3-\text{PrMnO}_3$  системи  $\text{CaO}-\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$  формується неперервний ряд твердих розчинів  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  з ромбічною структурою перовскіту  $\text{GdFeO}_3$ . Також реалізується обмежений твердий розчин заміщення  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$  ( $x = 0-0,5$ ) з тетрагональною структурою типу  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . У системі знайдено нову манганітну багатокомпонентну фазу  $\text{Ca}_2\text{Pr}_2\text{MnO}_7$  (структурний тип  $\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{MnO}_7$ , символ Пірсона  $hR168$ , просторова група  $R-3$ ), що перебуває у рівновазі з фазами  $\text{CaO}$ ,  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  та  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$ .

1. Tilley R. J. D. Perovskites Structure-Property Relationships // John Wiley & Sons, Ltd. UK, 2016. 328 p.
2. 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>
3. Thomas S. Perovskite Photovoltaics. Basic to Advanced Concepts and Implementation // Academic Press, Elsevier. UK, 2018. 501 p.

4. *Wenk H.-R., Bulakh A.* Minerals: Their Constitution and Origin // Cambridge University Press. UK, 2004. 646 p.
5. *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.
6. *Villars P., Cenzual K.* (Eds.) Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds // ASM International: Materials Park, OH, USA, Release 2022/23.
7. *Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C., Hulliger F., Okamoto H.* et al. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System // Crystal Impact (Distributor). Germany, 2001.
8. *Zaremba O., Kotyk O., Gladyshevskii R.* The CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. Iss. 63. P. 54–62.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.054> (in Ukrainian)
9. Gladyshevskiy R. E., Pukas S. Ya. Applied crystal chemistry. Practicum Study guide. // Lviv: LNU named after Ivan Franko, 2022. 126 p. (in Ukrainian)
10. *Wang Y. X., Bie L. J., Du Y., Lin J. H., Loong C. K.* et al. Hexagonal perovskite-intergrowth manganates: Ln<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>MnO<sub>7</sub> (Ln = La, Nd and Sm) // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. P. 65–72. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00310-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00310-4)
11. *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: <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8994>

## CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM: PHASE EQUILIBRIA AND CRYSTAL STRUCTURES OF THE COMPOUNDS

O. Zaremba\*, I. Didukh, R. Gladyshevskii

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

Perovskites and multicomponent systems in which these are formed play an important role in inorganic chemistry and materials science. Manganites AMnO<sub>3</sub>, where A is an alkaline-earth and/or a rare-earth metal, which crystallize with ideal perovskite structures, or any of the numerous derivatives, are of particular interest, as they exhibit a wide range of interesting properties and have already a broad area of practical applications.

The aim of this work was to investigate the CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, construct the diagram of the phase equilibria and determine the crystal structures of identified compounds.

High-purity CaCO<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders were mixed and heated at 1000 °C for 24 h. The mixtures were pressed into pellets and sintered at 1200 °C for 8 h. X-ray diffraction data for phase and structure analysis was collected on a DRON 2.0M (Fe K $\alpha$ -radiation) or a Rigaku SmartLab (Cu K $\alpha$ -radiation) diffractometer. SEM and EDX analyses were carried out using Tescan Vega 3 LMU equipment.

The phase diagram of the CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system was constructed based on the results of the examination of 22 polycrystalline samples synthesized by the solid-state reaction method described above. It contains 7 single-phase, 11 two-phase, and 5 three-phase regions. There are no compounds in the CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> boundary system, whereas the compounds Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, CaMnO<sub>3</sub>, CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and PrMnO<sub>3</sub> were identified in the CaO–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> boundary systems. The formation of a continuous solid solution Ca<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0-1$ ) with the structure of the orthorhombic perovskite GdFeO<sub>3</sub> was observed. A solid solution of substitution type with limiting composition Ca<sub>1.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>MnO<sub>4</sub> is formed based on the compound Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> (own structure type). The existence of the phase Ca<sub>2</sub>Pr<sub>2</sub>MnO<sub>7</sub> (structure type Ca<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>MnO<sub>7</sub>, Pearson symbol *hR168*, space group *R-3*,  $a = 11.1421(4)$ ,  $c = 17.2374(7)$  Å,  $R_p = 0.0415$ ,  $R_{wp} = 0.0655$ ,  $R_B = 0.100$ ) in the CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system was revealed. This compound is in equilibrium with CaO, Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Ca<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, and Ca<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>4</sub>.

*Keywords:* CaO–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, solid-state synthesis, phase diagram, solid solution, crystal structure, perovskites.

Надійшла до редколегії 30.10.2023

Прийнята до друку 09.09.2024