

Interaction of the components in $\text{SrO-R}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$ systems where R is a rare-earth metal of the yttrium subgroup

Oksana ZAREMBA^{1*}, Kateryna NAHIRNA¹, Roman GLADYSEHVSII¹

¹ Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine

* Corresponding author. Tel.: +380-32-2394506; e-mail: oksanazaremba@gmail.com

Received March 19, 2017; accepted June 27, 2017; available on-line April 1, 2018

The interaction of the components in the systems $\text{SrO-R}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$, where R = rare-earth metal of the yttrium subgroup, was investigated based on the results of X-ray diffraction on polycrystalline samples synthesized by solid-state reaction in air. In the system $\text{SrO-Tb}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$, for samples synthesized at 1000°C, the formation of the compound $(\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{MnO}_3$ with perovskite-type structure (structure type CaTiO_3 , space group $Pm-3m$, $a = 0.3822(1)$ nm, $R_B = 0.155$ for $x = 0.75$) was established. In the system $\text{SrO-Dy}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$, at the temperature of synthesis 1100°C, the existence of the following two compounds was confirmed: $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{MnO}_4$ (structure type K_2NiF_4 , space group $I4/mmm$, $a = 0.3816(1)$, $c = 1.2356(5)$ nm, $R_B = 0.168$ for $x = 0.25$), and $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$ (structure type CaTiO_3 , space group $Pm-3m$, $a = 0.3823(1)$ nm, $R_B = 0.142$ for $x = 0.5$). The interaction of the components in the systems $\text{SrO-R}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$, where $R = \text{Er}$, Yb , or Lu , for the temperature of synthesis 1000°C, is characterized by the absence of multinary phases and the equilibria are formed between phases in the corresponding boundary systems.

Oxides / X-ray phase analysis / Phase equilibria / Crystal structure

Взаємодія компонентів у системах $\text{SrO-R}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи

Оксана ЗАРЕМБА^{1*}, Катерина НАГІРНА¹, Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ¹

¹ Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мefодія 6, 79005 Львів, Україна

* Контактна особа. Тел.: +380-32-2394506; e-mail: oksanazaremba@gmail.com

Взаємодію компонентів у системах $\text{SrO-R}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи, вивчено за результатами рентгенівського фазового та структурного аналізів полікристалічних зразків, синтезованих методом твердофазної реакції на повітрі. У системі $\text{SrO-Tb}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$ за температури синтезу 1000°C виявлено існування сполуки $(\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{MnO}_3$ зі структурою типу перовскіту (структурний тип CaTiO_3 , просторова група $Pm-3m$, $a = 0,3822(1)$ нм, $R_B = 0,155$ для $x = 0,75$). У системі $\text{SrO-Dy}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$ за температури синтезу 1100°C підтверджено існування двох сполук: $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{MnO}_4$ (структурний тип K_2NiF_4 , просторова група $I4/mmm$, $a = 0,3816(1)$, $c = 1,2356(5)$ нм, $R_B = 0,168$ для $x = 0,25$), та $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$ (структурний тип CaTiO_3 , просторова група $Pm-3m$, $a = 0,3823(1)$ нм, $R_B = 0,142$ для $x = 0,5$). Взаємодія компонентів у системах $\text{SrO-R}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$, де $R = \text{Er}$, Yb або Lu , за температури синтезу 1000°C характеризується відсутністю сполук; у рівновазі є фази з відповідних обмежуючих систем.

Оксиди / Рентгенівський фазовий аналіз / Фазові рівноваги / Кристалічна структура

Вступ

Сполуки в системах AO–R₂O₃–MnO_x (A – лужноземельний метал, R – рідкісноземельний метал) володіють низкою цікавих електричних та магнітних властивостей і можуть бути використані, зокрема, як об'єкти для розробки матеріалів з колосальним магнетоопором для сенсорів та пристроїв пам'яті [1-4]. Багатокомпонентні сполуки утворюються у всіх системах, що містять лужноземельний метал (Ca, Sr, Ba), рідкісноземельний метал (лантаніди та Y), Манган та Оксиген, за виключенням систем із Pm, Tm- та Yb-вмісних систем у випадку зі Стронцієм та Tm-, Yb-, Lu-вмісних систем у випадку з Барієм [5].

Метою нашої роботи було систематичне вивчення взаємодії компонентів у системах SrO–R₂O₃–MnO_x, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи, для окремих з яких є відомості про утворення сполук, однак діаграм стану не побудовано.

Методика дослідження

Полікристалічні зразки виготовлено методом твердофазної реакції з відповідних кількостей дрібнодисперсних порошоків SrCO₃, Y₂O₃, Tb₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, YbO, Lu₂O₃ та MnO (чистотою не менше 99,5 мас.%) у дві стадії. Спочатку суміші компонентів, які перетирали в агатовій ступці впродовж 5 хв після додавання кожного наступного компонента, нагрівали в корундових тиглях при температурі 1000°C (1100°C) на повітрі впродовж 24 год з метою повного розкладу карбонату. Ступінь термолізу карбонату, який контролювали шляхом зважування шихти до та після нагрівання, становив більше 99 мас.%. Отримані суміші охолоджували до кімнатної температури, знову перетирали, пресували у таблетки та спікали при температурі 1000°C (1100°C) на повітрі впродовж доби. Зміна забарвлення таблеток після спікання в порівнянні з сумішшою вихідних речовин, а також твердість і крихкість зразків після спікання, свідчили про проходження твердофазних реакцій.

Рентгенівський фазовий та структурний аналізи проведено на основі масивів порошоків дифракційних даних, отриманих на дифрактометрі ДРОН-2.0 М (проміння Fe K α). Зйомка здійснювалась за схемою Бреґга-Брентано, режим зйомки – 1°/хв, крок сканування – 0,05°, діапазон кутів – 20-80° 2 θ . Як еталони для порівняння застосовували порошкограми вихідних речовин, а також дифрактограми багатокомпонентних сполук, використовуючи відомості з баз даних Pearson's Crystal Data [5] та Pauling File [6]. Уточнення параметрів структури та профілю

(параметрів елементарної комірки, координат атомів, зайнятості правильних систем точок, фактора шкали, нульового значення 2 θ , параметрів профілю піків, параметра змішування функцій Лоренца та Гауса, параметра асиметрії піків, параметра текстури) проводили методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [7]. Для оцінки достовірності вибраної моделі використовували фактор достовірності (розбіжності) R_B.

Результати та обговорення

Система SrO–Tb₂O₃–MnO_x

Вивчення взаємодії компонентів у системі SrO–Tb₂O₃–MnO_x розпочато з аналізу кристалічних структур сполук, що існують у відповідних обмежуючих системах за температури синтезу 1000°C.

За результатами рентгенофазового (Таблиця 1) та рентгеноструктурного аналізів полікристалічних зразків у системі SrO–Tb₂O₃ підтверджено існування лише однієї сполуки, SrTbO₃ (структурний тип GdFeO₃, просторова група *Pnma*, фактор достовірності (розбіжності) R_B = 0,071), параметри елементарної комірки якої (a = 0,5950(1), b = 0,8347(1), c = 0,5873(1) нм) добре узгоджуються з літературними відомостями [5]. У зразку № 5, найбагатшому на хімічно активний оксид SrO, за результатами фазового аналізу спостерігали утворення фаз Sr(OH)₂(H₂O) та SrCO₃. Відому в літературі сполуку SrTb₂O₄ зі структурою типу CaV₂O₄ за умов дослідження раціонально не спостерігали, оскільки згідно з роботою [8] вона існує при температурі вище 2000°C.

У системі Tb₂O₃–MnO_x підтверджено існування двох сполук (див. Таблицю 1): TbMnO₃ (GdFeO₃, *Pnma*, a = 0,5826(1), b = 0,7407(1), c = 0,5297(1) нм, R_B = 0,060) та TbMn₂O₅ (DyMn₂O₅, *Pbam*, a = 0,7319(1), b = 0,8506(1), c = 0,5668(1) нм, R_B = 0,071). Зауважено, що вихідний оксид Tb₂O₃ в процесі синтезу окиснюється до Tb₇O₁₂, тоді як MnO – до α -Mn₃O₄. Сполуку Tb₂Mn₂O₇ зі структурою типу Ca₂Nb₂O₇ за умов дослідження не спостерігали, оскільки згідно з даними праці [9] її синтезували при високому тиску (5 ГПа) та вищій температурі (1450°C).

В Таблиці 1 представлено також результати фазового аналізу полікристалічних зразків системи SrO–MnO_x. Підтверджено існування трьох сполук: Sr₇Mn₄O₁₅ (Cs₇Ni₄F₁₅, *P2₁/c*, a = 0,6810(1), b = 0,9623(2), c = 1,0384(2) нм, β = 91,83(1)°, R_B = 0,135), SrMnO₃ (BaMnO₃, *P6₃/mmc*, a = 0,5447(1), c = 0,9072(2) нм, R_B = 0,145) та Sr_{1,33}Mn₄O₈ (власний тип, *Pnma*, a = 0,9142(2), b = 0,2826(1), c = 1,2097(3) нм, R_B = 0,248). Остання фаза за даними роботи [10] має

Таблиця 1 Результати рентгенівського фазового аналізу полікристалічних зразків у системах SrO–Tb₂O₃, Tb₂O₃–MnO_x та SrO–MnO_x за температури синтезу 1000°C.

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	Структурний тип	Просторова група	Вміст фази, мас.%
1	SrO – Tb ₂ O ₃ 1:2 (33:67 мол.%)	SrTbO ₃	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	53,5
		Tb ₇ O ₁₂	Pr ₇ O ₁₂	<i>R-3</i>	46,5
2	SrO – Tb ₂ O ₃ 1:1 (50:50 мол.%)	SrTbO ₃	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	71,6
		Tb ₇ O ₁₂	Pr ₇ O ₁₂	<i>R-3</i>	28,4
3	SrO – Tb ₂ O ₃ 3:2 (60:40 мол.%)	SrTbO ₃	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	91,1
		Tb ₇ O ₁₂	Pr ₇ O ₁₂	<i>R-3</i>	8,9
4	SrO – Tb ₂ O ₃ 2:1 (67:33 мол.%)	SrTbO ₃	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	100
5	SrO – Tb ₂ O ₃ 4:1 (80:20 мол.%)	SrTbO ₃	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	79,4
		Sr(OH) ₂ (H ₂ O)	Sr(OH) ₂ (H ₂ O)	<i>Pmc2₁</i>	13,1
		SrCO ₃	CaCO ₃	<i>Pnma</i>	7,5
6	Tb ₂ O ₃ – MnO 2:1 (67:33 мол.%)	Tb ₇ O ₁₂	Pr ₇ O ₁₂	<i>R-3</i>	52,8
		TbMnO ₃	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	47,2
7	Tb ₂ O ₃ – MnO 1:2 (33:67 мол.%)	TbMnO ₃	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	95,7
		Tb ₇ O ₁₂	Pr ₇ O ₁₂	<i>R-3</i>	4,3
8	Tb ₂ O ₃ – MnO 1:3 (25:75 мол.%)	TbMn ₂ O ₅	DyMn ₂ O ₅	<i>Pbam</i>	51,7
		TbMnO ₃	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	48,3
9	Tb ₂ O ₃ – MnO 1:4 (20:80 мол.%)	TbMn ₂ O ₅	DyMn ₂ O ₅	<i>Pbam</i>	92,2
		TbMnO ₃	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	7,8
10	Tb ₂ O ₃ – MnO 1:9 (10:90 мол.%)	TbMn ₂ O ₅	DyMn ₂ O ₅	<i>Pbam</i>	61,6
		Mn ₃ O ₄	α-Mn ₃ O ₄	<i>I4₁/amd</i>	38,4
11	SrO – MnO 1:7 (12,5:87,5 мол.%)	Mn ₃ O ₄	α-Mn ₃ O ₄	<i>I4₁/amd</i>	55,0
		Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈	Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈	<i>Pnma</i>	45,0
12	SrO – MnO 1:2 (33:67 мол.%)	SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	54,2
		Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈	Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈	<i>Pnma</i>	45,8
13	SrO – MnO 1:1 (50:50 мол.%)	SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	100
14	SrO – MnO 3:2 (60:40 мол.%)	Sr ₇ Mn ₄ O ₁₅	Cs ₇ Ni ₄ F ₁₅	<i>P2₁/c</i>	77,1
		SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	22,9
15	SrO – MnO 2:1 (67:33 мол.%)	Sr ₇ Mn ₄ O ₁₅	Cs ₇ Ni ₄ F ₁₅	<i>P2₁/c</i>	95,2
		SrO	NaCl	<i>Fm-3m</i>	4,8

неспіввимірну модульовану структуру. Слід відмітити, що відому в літературі сполуку Sr₄Mn₃O₁₀ зі структурою типу Cs₄Mg₃F₁₀ [11,12] за умов дослідження не спостерігали.

Фазові рівноваги у системі SrO–Tb₂O₃–MnO_x, побудовані за результатами дослідження багатоконпонентних полікристалічних зразків, синтезованих за температури 1000°C (Таблиця 2), представлено на Рис. 1. У системі виявлено утворення сполуки (Sr_{1-x}Tb_x)MnO₃ (CaTiO₃, *Pm-3m*, $a = 0,3822(1)$ нм, $R_B = 0,155$ для $x = 0,75$). Вона знаходиться в рівновазі з фазами SrMnO₃, Tb₇O₁₂, TbMnO₃, TbMn₂O₅ та Sr_{1,33}Mn₄O₈. Зауважимо, що фазу (Sr_{1-x}Tb_x)MnO₃ спостерігали у п'яти трифазних зразках, в яких параметри її елементарної комірки та зайнятість положень атомів Sr та Tb дещо відрізняються, що свідчить про наявність області гомогенності, точне встановлення меж якої потребує більш ретельного дослідження.

Система SrO–Dy₂O₃–MnO_x

Характер взаємодії компонентів у системі SrO–Dy₂O₃–MnO_x та відповідних обмежуючих системах встановлено за результатами рентгенівського фазового та структурного аналізів полікристалічних зразків, синтезованих за температури 1100°C.

Як видно з Таблиці 3, у системі SrO–Dy₂O₃ підтверджено утворення єдиної сполуки SrDy₂O₄ (CaV₂O₄, *Pnma*, $a = 1,0093(2)$, $b = 0,3430(1)$, $c = 1,1947(2)$ нм, $R_B = 0,127$), тоді як у системі Dy₂O₃–MnO_x – двох сполук, DyMnO₃ (GdFeO₃, *Pnma*, $a = 0,5826(1)$, $b = 0,7393(1)$, $c = 0,5280(1)$ нм, $R_B = 0,088$) та DyMn₂O₅ (власний тип, *Pbam*, $a = 0,7292(2)$, $b = 0,8500(2)$, $c = 0,5676(2)$ нм, $R_B = 0,183$). У літературі є відомості про сполуку DyMn₂O₇ [13], яку за умов дослідження не спостерігали. Взаємодія компонентів у системі SrO–MnO_x за температури 1100°C є ідентичною до описаної вище за температури 1000°C.

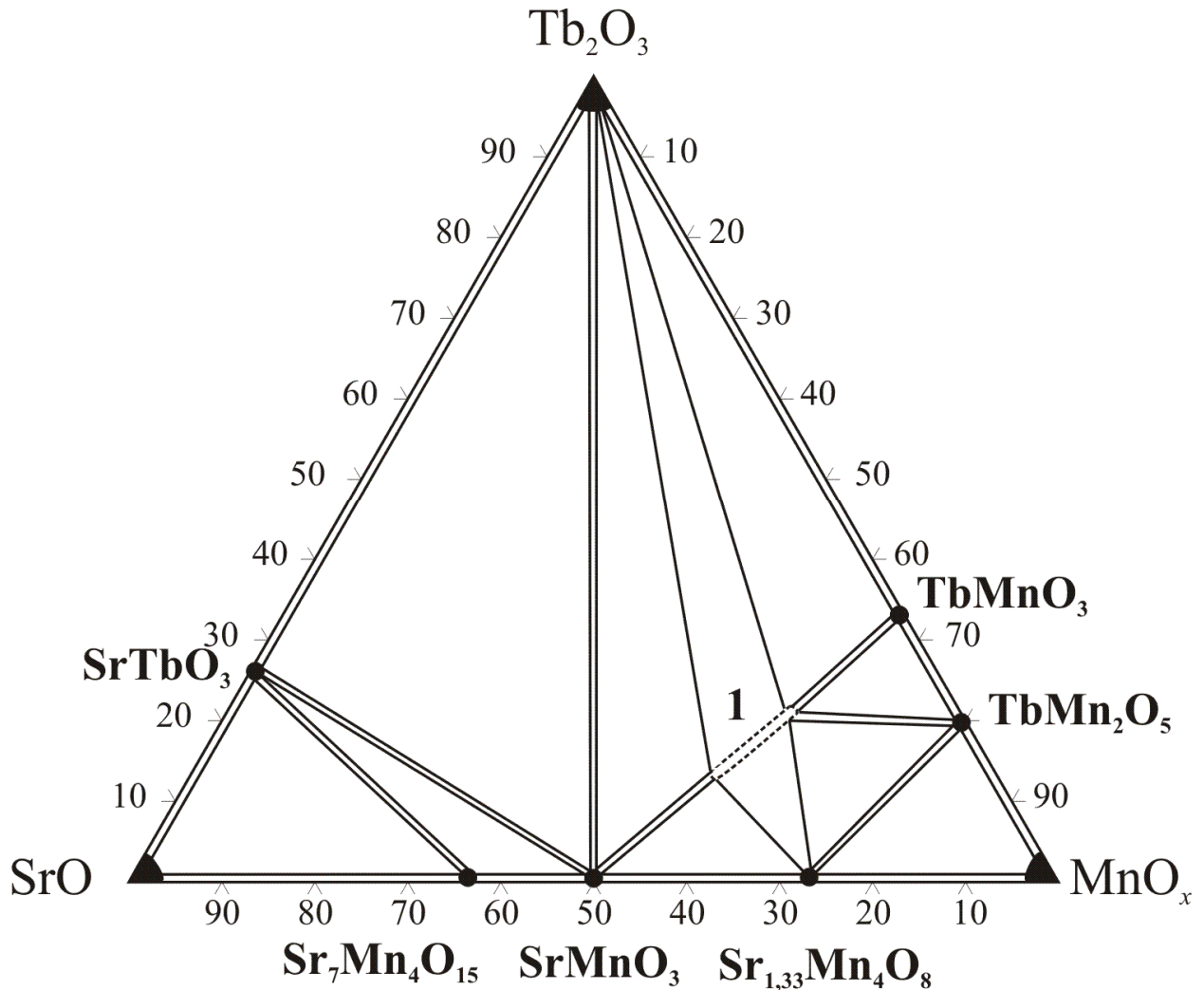


Рис. 1 Схема фазових рівноваг у системі $\text{SrO}-\text{Tb}_2\text{O}_3-\text{MnO}_x$ за температури синтезу 1000°C (1 – сполука $(\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{MnO}_3$).

Результати рентгенофазового аналізу полікристалічних зразків системи $\text{SrO}-\text{Dy}_2\text{O}_3-\text{MnO}_x$, синтезованих за температури 1100°C , представлено в Таблиці 4 та на Рис. 2. Підтверджено існування сполуки $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{MnO}_4$ (K_2NiF_4 , $I4/mmm$, $a = 0,3816(1)$, $c = 1,2356(5)$ нм, $R_B = 0,168$ для $x = 0,25$) та встановлено, що вона знаходиться у рівновазі з фазами SrDy_2O_4 , Dy_2O_3 , SrMnO_3 та $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$. Також підтверджено існування сполуки $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$ (CaTiO_3 , $Pm-3m$, $a = 0,3823(1)$ нм, $R_B = 0,142$ для $x = 0,5$), що є в рівновазі з фазами Dy_2O_3 , DyMnO_3 , DyMn_2O_5 , $\text{Sr}_{1,33}\text{Mn}_4\text{O}_8$ та SrMnO_3 . Уточнені координати атомів у структурі сполуки $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{MnO}_4$ представлено в Таблиці 5, тоді як у структурі сполуки $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$ усі атоми знаходяться у положеннях з фіксованими координатами. Очевидно, що обидві сполуки $((\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{MnO}_4$ та $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$) мають області гомогенності, однак точне встановлення їхніх меж потребує додаткового дослідження.

Проведено аналіз кристалічних структур сполук на перетині $\text{SrMnO}_3-\text{DyMnO}_3$. Вони мають однаковий стехіометричний склад $1:1:3$, $(A/R)\text{MnO}_3$, однак різні кристалічні структури – SrMnO_3 (гексагональна сингонія, структурний тип BaMnO_3 , Рис. 3(а)), $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$ (кубічна сингонія, CaTiO_3 , Рис. 3(б)) та DyMnO_3 (ромбічна сингонія, GdFeO_3 , Рис. 3(в)).

Кубічна структура типу CaTiO_3 належить до родини перовскітів, що є складними оксидами із загальною формулою AMX_3 . В “ідеальній” (недеформованій) структурі катіони A (A^{2+} , A^+), зазвичай, більші за розміром, ніж катіони M (M^{4+} , M^{2+}), і приблизно співпадають за розмірами з аніонами X (X^{2-} , X^-). Структура перовскіту характеризується, так званим, фактором толерантності [14]: $\tau = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_M + r_X)$, де r – іонний радіус. Для кубічного перовскіту $\tau \sim 1$ (знаходиться в діапазоні $0,88 \leq \tau \leq 1,11$).

Таблиця 2 Результати рентгенівського фазового аналізу полікристалічних зразків у системі SrO–Tb₂O₃–MnO_x за температури синтезу 1000°C.

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	Структурний тип	Просторова група	Вміст фази, мас.%
1	SrO – Tb ₂ O ₃ – MnO (40:50:10 мол.%)	TbSrO ₃ Tb ₇ O ₁₂ SrMnO ₃	GdFeO ₃ Pr ₇ O ₁₂ BaMnO ₃	<i>Pnma</i> <i>R-3</i> <i>P6₃/mmc</i>	63,3 32,2 4,5
2	SrO – Tb ₂ O ₃ – MnO (80:10:10 мол.%)	TbSrO ₃ Sr ₇ Mn ₄ O ₁₅ SrO Sr(OH) ₂ (H ₂ O)	GdFeO ₃ Cs ₇ Ni ₄ F ₁₅ NaCl Sr(OH) ₂ (H ₂ O)	<i>Pnma</i> <i>P2₁/c</i> <i>Fm-3m</i> <i>Pmc2₁</i>	64,6 22,3 7,7 5,4
3	SrO – Tb ₂ O ₃ – MnO (45:20:35 мол.%)	SrMnO ₃ TbSrO ₃ Tb ₇ O ₁₂	BaMnO ₃ GdFeO ₃ Pr ₇ O ₁₂	<i>P6₃/mmc</i> <i>Pnma</i> <i>R-3</i>	41,4 39,6 19,0
4	SrO – Tb ₂ O ₃ – MnO (55:9:36 мол.%)	TbSrO ₃ Sr ₇ Mn ₄ O ₁₅ SrMnO ₃	GdFeO ₃ Cs ₇ Ni ₄ F ₁₅ BaMnO ₃	<i>Pnma</i> <i>P2₁/c</i> <i>P6₃/mmc</i>	38,7 37,0 24,3
5	SrO – Tb ₂ O ₃ – MnO (10:50:40 мол.%)	Tb ₇ O ₁₂ TbMnO ₃ (Sr _{1-x} Tb _x)MnO ₃	Pr ₇ O ₁₂ GdFeO ₃ CaTiO ₃	<i>R-3</i> <i>Pnma</i> <i>Pm-3m</i>	63,9 24,8 11,3
6	SrO – Tb ₂ O ₃ – MnO (28,6:14,3:57,1 мол.%)	SrMnO ₃ (Sr _{1-x} Tb _x)MnO ₃ Tb ₇ O ₁₂	BaMnO ₃ CaTiO ₃ Pr ₇ O ₁₂	<i>P6₃/mmc</i> <i>Pm-3m</i> <i>R-3</i>	48,2 45,1 6,7
7	SrO – Tb ₂ O ₃ – MnO (32:5:63 мол.%)	SrMnO ₃ Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈ (Sr _{1-x} Tb _x)MnO ₃	BaMnO ₃ Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈ CaTiO ₃	<i>P6₃/mmc</i> <i>Pnma</i> <i>Pm-3m</i>	62,1 19,3 18,6
8	SrO – Tb ₂ O ₃ – MnO (5:25:70 мол.%)	TbMnO ₃ TbMn ₂ O ₅ (Sr _{1-x} Tb _x)MnO ₃	GdFeO ₃ DyMn ₂ O ₅ CaTiO ₃	<i>Pnma</i> <i>Pbam</i> <i>Pm-3m</i>	59,5 34,6 5,9
9	SrO – Tb ₂ O ₃ – MnO (20:10:70 мол.%)	(Sr _{1-x} Tb _x)MnO ₃ TbMn ₂ O ₅ Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈	CaTiO ₃ DyMn ₂ O ₅ Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈	<i>Pm-3m</i> <i>Pbam</i> <i>Pnma</i>	46,6 28,3 25,1

Таблиця 3 Результати рентгенівського фазового аналізу полікристалічних зразків у системах SrO–Dy₂O₃ та Dy₂O₃–MnO_x за температури синтезу 1100°C.

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	Структурний тип	Просторова група	Вміст фази, мас.%
1	SrO – Dy ₂ O ₃ 2:1 (67:33 мол.%)	SrDy ₂ O ₄ Sr(OH) ₂ (H ₂ O)	CaV ₂ O ₄ Sr(OH) ₂ (H ₂ O)	<i>Pnma</i> <i>Pmc2₁</i>	89,3 10,7
2	SrO – Dy ₂ O ₃ 1:1 (50:50 мол.%)	SrDy ₂ O ₄ Dy ₂ O ₃	CaV ₂ O ₄ Mn ₂ O ₃	<i>Pnma</i> <i>Ia-3</i>	98,0 2,0
3	SrO – Dy ₂ O ₃ 1:2 (33:67 мол.%)	SrDy ₂ O ₄ Dy ₂ O ₃	CaV ₂ O ₄ Mn ₂ O ₃	<i>Pnma</i> <i>Ia-3</i>	63,6 36,4
4	Dy ₂ O ₃ – MnO 2:1 (67:33 мол.%)	Dy ₂ O ₃ DyMnO ₃	Mn ₂ O ₃ GdFeO ₃	<i>Ia-3</i> <i>Pnma</i>	54,7 45,3
5	Dy ₂ O ₃ – MnO 1:1 (50:50 мол.%)	DyMnO ₃ Dy ₂ O ₃	GdFeO ₃ Mn ₂ O ₃	<i>Pnma</i> <i>Ia-3</i>	62,8 37,2
6	Dy ₂ O ₃ – MnO 1:2 (33:67 мол.%)	DyMnO ₃	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	100
7	Dy ₂ O ₃ – MnO 1:3 (25:75 мол.%)	DyMnO ₃ DyMn ₂ O ₅	GdFeO ₃ DyMn ₂ O ₅	<i>Pnma</i> <i>Pbam</i>	52,7 47,3
8	Dy ₂ O ₃ – MnO 1:7 (12,5:87,5 мол.%)	DyMn ₂ O ₅ Mn ₃ O ₄	DyMn ₂ O ₅ α-Mn ₃ O ₄	<i>Pbam</i> <i>I4₁/amd</i>	66,3 33,7

Таблиця 4 Результати рентгенівського фазового аналізу полікристалічних зразків у системі $\text{SrO}-\text{Dy}_2\text{O}_3-\text{MnO}_x$ за температури синтезу 1100°C .

№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	Структурний тип	Просторова група	Вміст фази, мас. %
1	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (20:70:10 мол.%)	Dy_2O_3 SrDy_2O_4 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{MnO}_4$	Mn_2O_3 CaV_2O_4 K_2NiF_4	$Ia-3$ $Pnma$ $I4/mmm$	67,8 24,1 8,1
2	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (40:50:10 мол.%)	SrDy_2O_4 Dy_2O_3 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{MnO}_4$	CaV_2O_4 Mn_2O_3 K_2NiF_4	$Pnma$ $Ia-3$ $I4/mmm$	60,1 32,0 7,9
3	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (50:30:20 мол.%)	SrDy_2O_4 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{MnO}_4$ Dy_2O_3	CaV_2O_4 K_2NiF_4 Mn_2O_3	$Pnma$ $I4/mmm$ $Ia-3$	65,6 19,8 14,6
4	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (57:15:28 мол.%)	$(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{MnO}_4$ SrDy_2O_4 Dy_2O_3	K_2NiF_4 CaV_2O_4 Mn_2O_3	$I4/mmm$ $Pnma$ $Ia-3$	49,3 37,1 13,6
5	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (70:20:10 мол.%)	SrDy_2O_4 $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ SrCO_3	CaV_2O_4 $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Cs}_7\text{Ni}_4\text{F}_{15}$ CaCO_3	$Pnma$ $Pmc2_1$ $P2_1/c$ $Pnma$	57,9 22,7 16,3 3,1
6	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (10:10:80 мол.%)	DyMn_2O_5 $\text{Sr}_{1,33}\text{Mn}_4\text{O}_8$ Mn_3O_4	DyMn_2O_5 $\text{Sr}_{1,33}\text{Mn}_4\text{O}_8$ $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$	$Pbam$ $Pnma$ $I4_1/amd$	74,1 17,5 8,4
7*	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (20:20:60 мол.%)	$(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$	CaTiO_3	$Pm-3m$	100,0
8	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (30:10:60 мол.%)	$(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$ SrMnO_3	CaTiO_3 BaMnO_3	$Pm-3m$ $P6_3/mmc$	59,0 41,0
9*	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (28,6:14,3:57,1 мол.%)	SrMnO_3 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$	BaMnO_3 CaTiO_3	$P6_3/mmc$ $Pm-3m$	52,9 47,1
10*	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (30:20:50 мол.%)	SrMnO_3 Dy_2O_3 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$	BaMnO_3 Mn_2O_3 CaTiO_3	$P6_3/mmc$ $Ia-3$ $Pm-3m$	46,2 27,1 26,7
11	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (5:25:70 мол.%)	DyMnO_3 DyMn_2O_5 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$	GdFeO_3 DyMn_2O_5 CaTiO_3	$Pnma$ $Pbam$ $Pm-3m$	50,3 43,7 6,0
12	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (10:50:40 мол.%)	Dy_2O_3 DyMnO_3 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$	Mn_2O_3 GdFeO_3 CaTiO_3	$Ia-3$ $Pnma$ $Pm-3m$	69,6 22,8 7,6
13	$\text{SrO} - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ (20:10:70 мол.%)	$(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$ $\text{Sr}_{1,33}\text{Mn}_4\text{O}_8$	CaTiO_3 $\text{Sr}_{1,33}\text{Mn}_4\text{O}_8$	$Pm-3m$ $Pnma$	72,9 27,1

* Зразок містить додатковий пік невеликої інтенсивності при $2\theta \approx 32,8^\circ$.

У випадку сполуки $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$ положення атомів Са зайняте статистичною сумішшю великих за розміром атомів (Sr та Dy), тоді як положення атомів Ті зайняте меншими за розмірами атомами (Mn). Координаційний многогранник для атомів статистичної суміші – кубооктаедр (12-вершинник з атомів O), а для атомів Mn – октаедр (6-вершинник з атомів O). Отож, структуру цієї сполуки можна уявити як каркас із октаедрів, з'єднаних між собою вершинами, в пустотах якого знаходяться атоми великого розміру (див. Рис. 3(б)).

Структура типу перовскіту має багато похідних, що утворюються в результаті деформації “ідеальної” кубічної структури і характеризуються нижчою симетрією. Однією із найпоширеніших є ромбічна деформація, яка виникає за рахунок невідповідності розмірів катіона A розмірам кубооктаедричної порожнини ($\tau < 0,88$, розмір іона в положенні A є надто малим). Як наслідок, відбувається пониження симетрії від кубічної (просторова група $Pm-3m$) до ромбічної ($Pnma$), а координаційне число атомів великого розміру зменшується від 12 (кубооктаедр) до 8 (тетрагональна антипризма).

Деформація структури відбувається через обертання (коливання) октаєдрів MX₆ відносно один одного, хоча самі октаєдри, зазвичай, залишаються недеформованими. Сполука DyMnO₃ має кристалічну структуру, так званого, “ромбічного перовскіту” GdFeO₃ (див. Рис. 3(в)).

Якщо $\tau > 1,11$ (розмір іона в положенні A є надто великим), то виникає гексагональна деформація. Координаційними многогранниками

атомів A є кубооктаєдр та антикубооктаєдр, тоді як для атомів M, як і в двох описаних вище структурах, – октаєдр. Октаєдри з’єднуються як за рахунок спільних вершин, так і за рахунок окремих спільних граней і формують ланцюги вздовж кристалографічного напрямку [001] (див. Рис. 3(а)). Сполука SrMnO₃ має кристалічну структуру типу BaMnO₃, який ще називають “гексагональним перовскітом”.

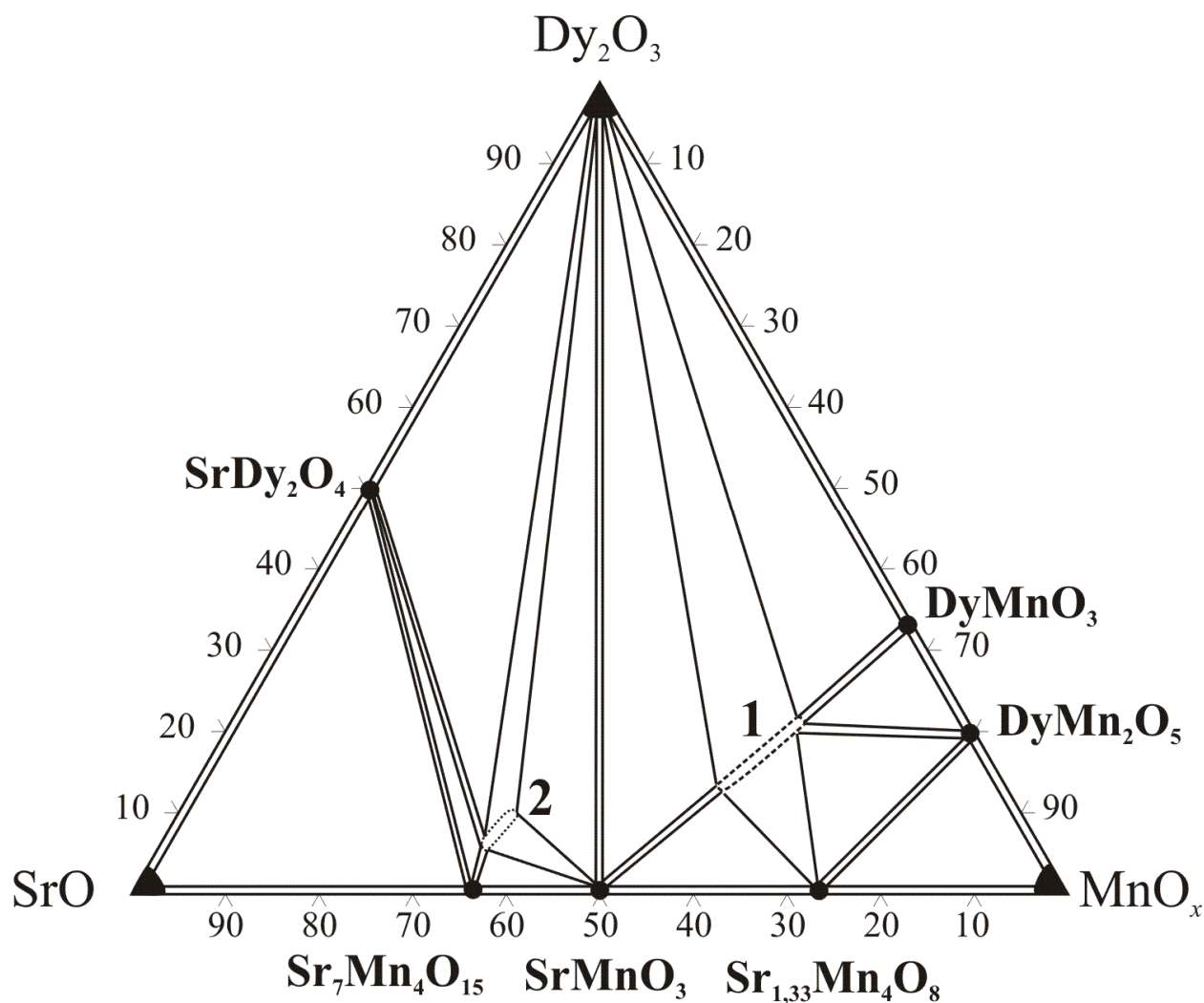


Рис. 2 Схема фазових рівноваг у системі SrO–Dy₂O₃–MnO_x за температури синтезу 1100°C (1 – сполука (Sr_{1-x}Dy_x)MnO₃, 2 – сполука (Sr_{1-x}Dy_x)₂MnO₄).

Таблиця 5 Координати атомів у структурі сполуки (Sr_{1-x}Dy_x)₂MnO₄ (структурний тип K₂NiF₄, просторова група I4/mmm, a = 0,3816(1), c = 1,2356(5) нм, B_{заг.} = 0,7 10⁻² нм² для x = 0,25).

Атом	Правильна система точок	Координати атомів		
		x	y	z
O1	4e	0	0	0,1592
Sr _{0,75} Dy _{0,25}	4e	0	0	0,355(2)
O2	4c	0	½	0
Mn	2a	0	0	0

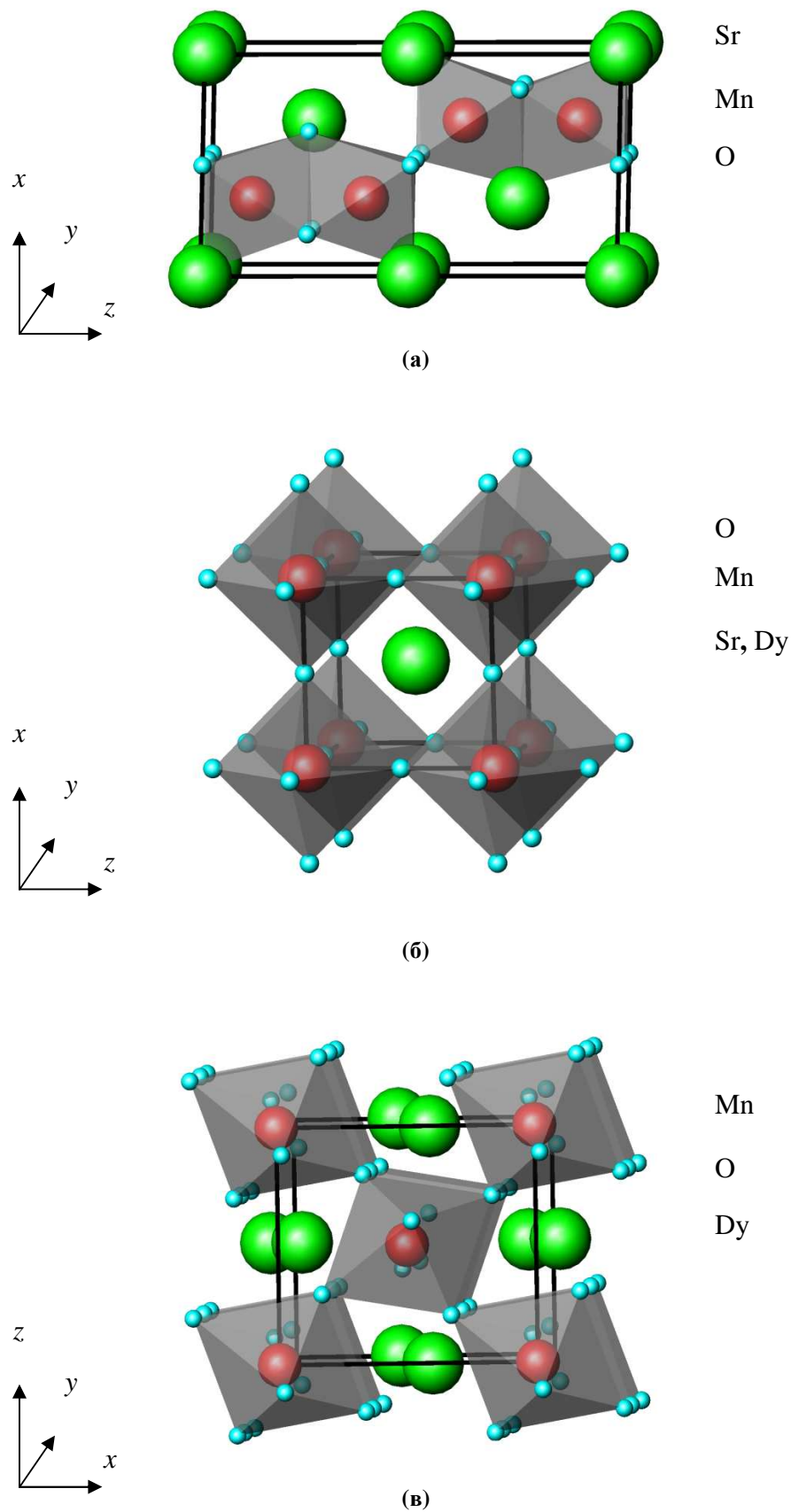


Рис. 3 Кристалічні структури сполук SrMnO_3 (гексагональна сингонія, структурний тип BaMnO_3) (а), $(\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{MnO}_3$ (кубічна сингонія, структурний тип CaTiO_3) (б) та DyMnO_3 (ромбічна сингонія, структурний тип GdFeO_3) (в).

Отож, на перетині SrMnO₃–DyMnO₃ потрійної системи SrO–Dy₂O₃–MnO_x для сполук AMX₃ відбувається закономірний перехід перовскітної структури гексагональна-кубічна-ромбічна при заміщенні більших за розміром атомів Sr меншими за розміром атомами Dy. Аналогічна картина характерна і для перетину SrMnO₃–TbMnO₃ потрійної системи SrO–Tb₂O₃–MnO_x.

Ми також дослідили зразок № 4 (SrO – Dy₂O₃ – MnO (57:15:28 мол.%)), синтезований за температури 1000°C. Він є трифазним та містить у рівновазі фази Sr₇Mn₄O₁₅, SrDy₂O₄ та Dy₂O₃ у співвідношенні 48,3, 40,4 та 11,3 мас.%. Слід зауважити, що на відміну від зразка ідентичного складу, синтезованого за температури 1100°C, сполука (Sr_{1-x}Dy_x)₂MnO₄ зі структурою типу K₂NiF₄ при 1000°C відсутня. Отож, можна припустити, що вона утворюється в діапазоні температур 1000-1100°C.

Відому в літературі сполуку SrDyMn₂O_{5,5} зі структурою типу Ba₂CaWO₆ при умовах дослідження закономірно не спостерігали, оскільки згідно з роботою [15] вона існує при температурі вище 1500°C.

Системи SrO–Er₂O₃–MnO_x, SrO–YbO–MnO_x та SrO–Lu₂O₃–MnO_x

Фазові рівноваги у системах SrO–Er₂O₃–MnO_x, SrO–YbO–MnO_x та SrO–Lu₂O₃–MnO_x побудовано за результатами дослідження полікристалічних зразків, синтезованих за температури 1000°C (Рис. 4). Результати фазового аналізу досліджених зразків представлено в Таблиці 6. Зауважено, що вихідний оксид YbO в процесі синтезу окиснюється до Yb₂O₃. Показано, що за умов дослідження сполуки у згаданих вище системах не існують. Усі досліджені зразки виявилися багатофазними і містять в рівновазі фази з відповідних обмежуючих систем. Моделі для уточнення зразків з Er, Yb та Lu взято з бази даних [5].

Зразки вихідних складів (Sr_{1-x}R_x)₂MnO₄ та (Sr_{1-x}R_x)MnO₃ з Ho та Tm виявилися нерівноважними та містили більше трьох фаз.

Сполуки RMnO₃, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи

Цікавим виявилось порівняння кристалічних структур сполук RMnO₃, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи. Як видно з Таблиці 7,

для сполук з Tb та Dy за умов дослідження стабільними є низькотемпературні модифікації зі структурою типу GdFeO₃. Для Tb це єдина відома модифікація, тоді як для Dy в літературі повідомляється про існування також високотемпературної модифікації зі структурою типу LuMnO₃ (гексагональна сингонія, просторова група *P6₃cm*). У випадку Ho спостерігали одночасно дві поліморфні модифікації, що свідчить про те, що температура фазового переходу від ромбічної до гексагональної фази є близькою до 1000°C. Для важчих рідкісноземельних металів стабільними є модифікації зі структурою типу LuMnO₃, хоча згідно з літературними відомостями за інших умов для них є можливим утворення фаз із структурою типу GdFeO₃ [5]. Параметри елементарних комірок сполук закономірно зменшуються зі зменшенням атомного радіуса рідкісноземельного елемента.

Висновки

Порівняння взаємодії компонентів у системах SrO–R₂O₃–MnO_x, де R = Tb, Dy, Er, Yb та Lu, синтезованих методом твердофазної реакції за температури 1000°C, вказує на те, що у випадку рідкісноземельних металів, які є на початку ітрієвої підгрупи (Tb та Dy), утворюються сполуки зі структурою типу CaTiO₃, тоді як для рідкісноземельних металів, які завершують ітрієву підгрупу (Er, Yb та Lu), сполуки за даної температури не утворюються. Імовірно, причиною цього є розмірний фактор.

За результатами фазового аналізу зразків системи SrO–Dy₂O₃–MnO_x зауважено, що сполуку (Sr_{1-x}Dy_x)₂MnO₄ зі структурою типу K₂NiF₄ спостерігали лише у зразках, синтезованих за температури 1100°C, тоді як за 1000°C ця фаза була відсутньою. Таким чином приходимо до висновку, що вона утворюється в діапазоні температур 1000-1100°C. Також є очевидно, що температури утворення сполук зі структурою типу CaTiO₃ у досліджених системах є нижчими, ніж сполук зі структурою типу K₂NiF₄, і зростають при збільшенні порядкового номера рідкісноземельного елемента.

Подяка

Робота виконана в рамках грантів Міністерства освіти і науки України № 0116U008069 та № 0117U001234.

Таблиця 6 Результати рентгенівського фазового аналізу полікристалічних зразків у системах SrO–Er₂O₃–MnO_x, SrO–YbO–MnO_x та SrO–Lu₂O₃–MnO_x за температури синтезу 1000°C.

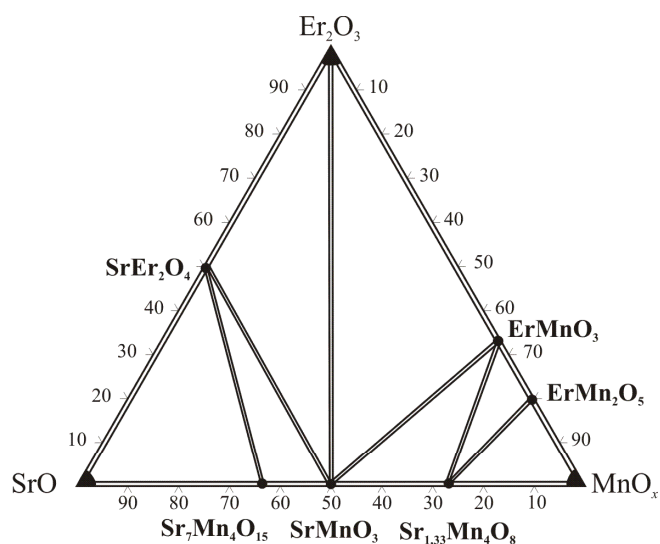
№	Вихідний склад зразка	Фазовий склад зразка	Структурний тип	Просторова група	Вміст фази, мас.%
1	SrO – Er ₂ O ₃ – MnO (28,6:14,3:57,1 мол.%)	SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	55,2
		ErMnO ₃	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	35,7
		Er ₂ O ₃	(Mn _{0,5} Fe _{0,5})O ₃	<i>Ia-3</i>	9,1
2	SrO – Er ₂ O ₃ – MnO (40:40:20 мол.%)	Er ₂ O ₃	(Mn _{0,5} Fe _{0,5})O ₃	<i>Ia-3</i>	46,5
		SrEr ₂ O ₄	CaV ₂ O ₄	<i>Pnma</i>	40,8
		SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	12,7
3*	SrO – Er ₂ O ₃ – MnO (55:15:30 мол.%)	SrEr ₂ O ₄	CaV ₂ O ₄	<i>Pnma</i>	45,0
		Sr ₇ Mn ₄ O ₁₅	Cs ₇ Ni ₄ F ₁₅	<i>P2₁/c</i>	31,9
		SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	16,9
4	SrO – Er ₂ O ₃ – MnO (65:20:15 мол.%)	SrEr ₂ O ₄	CaV ₂ O ₄	<i>Pnma</i>	62,4
		Sr ₇ Mn ₄ O ₁₅	Cs ₇ Ni ₄ F ₁₅	<i>P2₁/c</i>	28,2
		Sr(OH) ₂ (H ₂ O)	Sr(OH) ₂ (H ₂ O)	<i>Pmc2₁</i>	9,4
5	SrO – Er ₂ O ₃ – MnO (30:30:40 мол.%)	Er ₂ O ₃	(Mn _{0,5} Fe _{0,5})O ₃	<i>Ia-3</i>	55,2
		SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	37,1
		ErMnO ₃	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	7,7
6	SrO – Er ₂ O ₃ – MnO (10:40:50 мол.%)	ErMnO ₃	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	48,8
		Er ₂ O ₃	(Mn _{0,5} Fe _{0,5})O ₃	<i>Ia-3</i>	36,1
		SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	15,1
7	SrO – Er ₂ O ₃ – MnO (10:5:85 мол.%)	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄	<i>I4₁/amd</i>	43,6
		ErMn ₂ O ₅	DyMn ₂ O ₅	<i>Pbam</i>	34,0
		Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈	Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈	<i>Pnma</i>	22,4
8**	SrO – YbO – MnO (50:16,7:33,3 мол.%)	Sr ₇ Mn ₄ O ₁₅	Cs ₇ Ni ₄ F ₁₅	<i>P2₁/c</i>	37,2
		SrYb ₂ O ₄	CaV ₂ O ₄	<i>Pnma</i>	35,6
		SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	24,0
9	SrO – YbO – MnO (25:25:50 мол.%)	SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	44,9
		YbMnO ₃	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	38,8
		Yb ₂ O ₃	(Mn _{0,5} Fe _{0,5})O ₃	<i>Ia-3</i>	16,3
10	SrO – Lu ₂ O ₃ – MnO (55:9:36 мол.%)	SrLu ₂ O ₄	CaV ₂ O ₄	<i>Pnma</i>	44,0
		Sr ₇ Mn ₄ O ₁₅	Cs ₇ Ni ₄ F ₁₅	<i>P2₁/c</i>	42,3
		SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	13,7
11	SrO–Lu ₂ O ₃ –MnO (28,6:14,3:57,1 мол.%)	LuMnO ₃	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	48,7
		SrMnO ₃	BaMnO ₃	<i>P6₃/mmc</i>	42,5
		Lu ₂ O ₃	(Mn _{0,5} Fe _{0,5})O ₃	<i>Ia-3</i>	8,8
12	SrO – Lu ₂ O ₃ – MnO (10:15:75 мол.%)	LuMnO ₃	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	75,0
		Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈	Sr _{1,33} Mn ₄ O ₈	<i>Pnma</i>	20,9
		LuMn ₂ O ₅	DyMn ₂ O ₅	<i>Pbam</i>	4,1

* Зразок додатково містить 6,2 мас.% Er₂O₃.

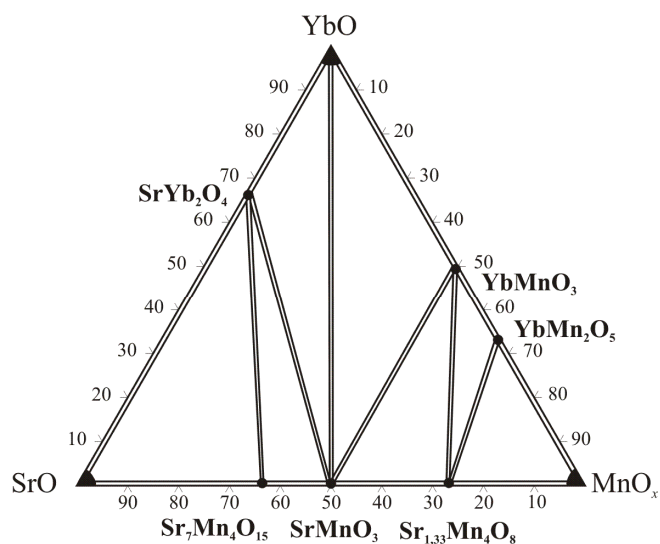
** Зразок додатково містить 3,2 мас.% Yb₂O₃.

Таблиця 7 Кристалічна структура сполук RMnO₃, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи.

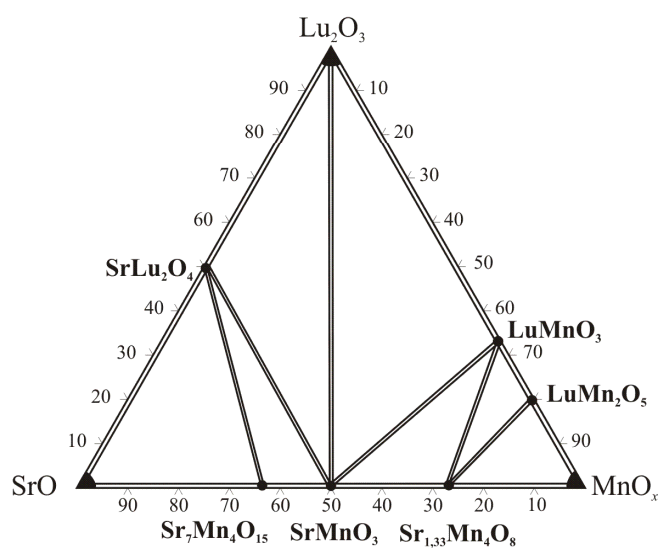
R	Структурний тип	Просторова група	Параметри елементарної комірки, нм		
			a	b	c
Tb	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	0,5826(1)	0,7407(1)	0,5297(1)
Dy	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	0,5826(1)	0,7393(1)	0,5280(1)
Ho	GdFeO ₃	<i>Pnma</i>	0,5810(2)	0,7372(2)	0,5254(1)
Ho	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	0,6153(1)	–	1,1345(2)
Er	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	0,6121(1)	–	1,1338(2)
Tm	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	0,6088(1)	–	1,1337(3)
Yb	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	0,6070(1)	–	1,1338(2)
Lu	LuMnO ₃	<i>P6₃cm</i>	0,6042(1)	–	1,1332(1)



(a)



(б)



(в)

Рис. 4 Схеми фазових рівноваг у системах SrO–Er₂O₃–MnO_x (а), SrO–YbO–MnO_x (б) та SrO–Lu₂O₃–MnO_x (в) за температури синтезу 1000°C.

Літературні посилання

- [1] L. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield, *Phys. Rev. B.* 54(22) (1996) R15622- R15626.
- [2] A.P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 8171-8199.
- [3] P. Granger, V. Parvulescu, S. Kaliaguine, W. Prellier, *Perovskites and related mixed oxides: concepts and applications*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1998, 356 p.
- [4] C.N.R. Rao, B. Raveau, *Colossal magnetoresistance, charge ordering and related properties of manganese oxides*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2016, 1056 p.
- [5] P. Villars, K. Cenzual (Eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2014/15*, ASM International, Materials Park, OH, 2014.
- [6] P. Villars, K. Cenzual, J.L.C. Daams, F. Hulliger, T.B. Massalski, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince (Eds.) *Pauling File Binaries Edition*, ASM International, Materials Park, OH, 2002.
- [7] D.B. Wiles, A. Sakthivel, R.A. Young, *Program DBWS3.2 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1998.
- [8] E. Paletta, H.K. Müller Buschbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 1425-1432.
- [9] I.O. Troyanchuk, *Inorg. Mater.* 26 (1990) 376-377.
- [10] L.J. Gillie, J. Hadermann, O. Pérez, C. Martin, M. Hervieu, E. Suard, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3383-3391.
- [11] N. Floros, M. Hervieu, G. Van Tendeloo, C. Michel, A. Maignan, B. Raveau, *Solid State Sci.* 2 (2000) 1-9.
- [12] A.N. Grundy, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, *J. Phase Equilib. Diffus.* 25 (2004) 311-319.
- [13] I.O. Troyanchuk, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 26 (1990) 444-445.
- [14] R. Sondena, S. Stolen, P. Ravindran, T. Grande, N.L. Allan, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 184105-10.
- [15] E.S. Mustafin, A.T. Oralova, B.K. Kasenov, *Inorg. Mater.* 31 (1995) 914-915.