

В. М. Греб¹, І. В. Луцюк², В. В. Кочубей³, Л. О. Василечко¹

Національний університет "Львівська політехніка",

¹ кафедра напівпровідникової електроніки,² кафедра хімічної технології силікатів,³ кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії

vasyl.m.hreb@lpnu.ua

НОВІ ЗМІШАНІ МАНГАНІТИ-ХРОМІТИ $RMn_{1-x}Cr_xO_3$ ТА МАНГАНІТИ-ГАЛАТИ $RMn_{1-x}Ga_xO_3$

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.074>

Нанокристалічні порошки нових змішаних манганітів-хромітів $RMn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = Pr, Sm, Er$) та манганітів-галатів $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Eu$; $x = 0,25; 0,5$) із ромбічною структурою перовськіту отримано золь-гель цитратним методом. Встановлено параметри кристалічної структури та мікроструктурні параметри матеріалів залежно від умов синтезу. На основі отриманих результатів передбачено утворення неперервних твердих розчинів заміщення $RMn_{1-x}Cr_xO_3$ у системах $RMnO_3$ - $RCrO_3$ та обмежених твердих розчинів у системах $RMnO_3$ - $RGaO_3$.

Ключові слова: манганіти-хроміти; манганіти-галати; перовськіти; золь-гель синтез; кристалічна структура; нанопорошки.

Вступ

Рідкісноземельні манганіти – це клас оксидних матеріалів, що володіють спонтанною електричною чи магнітною поляризацією. Серед манганітів також трапляються мультифероїки [1] – матеріали, які одночасно проявляють феромагнітні та сегнетоелектричні властивості. Як наслідок, вони мають спонтанну намагніченість та спонтанну електричну поляризацію, якими можна керувати, змінюючи прикладене електричне чи магнітне поле, відповідно. Іншою особливістю манганітів є наявність колосального магніторезистивного ефекту, за якого на транспортні властивості електрики та тепла істотно впливає зовнішнє магнітне поле [2].

Манганітам $RMnO_3$ (R – рідкісноземельний елемент, РЗЕ) притаманні два типи кристалічної структури – орторомбічна перовськітна типу $GdFeO_3$ ($R = La-Dy$; o - $RMnO_3$; просторова група $Pbnm$) [3, 4] та нецентросиметрична гексагональна структура ($R = Sc, Y, Ho-Lu$; h - $RMnO_3$; просторова група $P6_3cm$) [5], у якій тривалетні атоми мангану розміщені у середині октаєдрів MnO_6 та тригональних біпірамід MnO_5 , відповідно. Сполуки $DyMnO_3$ та $HoMnO_3$ можна отримати в обох

структурних типах [4, 6]. За звичайних умов хромітам та галатам рідкісноземельних елементів $RCrO_3$ та $RGaO_3$ притаманна ромбічна структура перовськіту типу $GdFeO_3$ [7–10]. За підвищених температур в $LaCrO_3$ та $LaGaO_3$ спостерігається стрибкоподібний фазовий перехід першого роду від ромбічної до ромбоєдричної структури перовськіту, який відбувається за температур 260 °C та 148 °C, відповідно.

Заміщення рідкісноземельних іонів R^{3+} у структурах $RMnO_3$ та/або іоном Mn^{3+} магнітними чи немагнітними елементами істотно впливає на магнітні та транспортні властивості манганітів. Зокрема, часткове заміщення іонів R^{3+} призводить до зміни деформації перовськітної структури та зменшення температури магнітного переходу T_N , що спостерігається для систем $La_{1-x}Gd_xMnO_3$ [11], $Er_{1-x}Y_xMnO_3$ [12] та $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$ [13]. Попередні дослідження впливу заміщення іонів Mn^{3+} магнітними іонами Cr^{3+} та немагнітними Ti^{4+} у структурі $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Cr, Ti$) показали, що заміщення хромом веде до послаблення катіон-аніон-катіон $M-O-M$ обмінної взаємодії. У результаті зі збільшенням вмісту Cr^{3+} спостерігається зниження температури

ри магнітного переходу та переходу метал-напівпровідник, а електричний опір зростає [14]. Заміщення іонів Mn^{3+} немагнітними іонами Ti^{4+} приводить до істотного зменшення рухливості носіїв заряду та збільшення ширини магнітного переходу, в результаті чого збільшується питомий опір та зникає магніторезистивний ефект за $x(Ti^{4+}) = 0,3$ [14]. Отже, варіація складу манганітів дає змогу керувати їхніми магнітними та електротранспортними властивостями.

Мета цієї роботи – вибір оптимальних умов синтезу нових змішаних манганітів-хромітів та манганітів-галатів РЗЕ золь-гель цитратним методом, дослідження фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час синтезу, а також визначення параметрів кристалічної структури та мікроструктурних параметрів нових синтезованих матеріалів.

Матеріали та методи досліджень

Нові змішані манганіти-хроміти та манганіти-галати рідкісноземельних елементів $RMn_{1-x}Cr_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Er$) та $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Eu$) були синтезовані золь-гель цитратним методом. За допомогою цього методу, який поєднує у собі золь-гель та метод самопоширювального високо-температурного синтезу, досягається високий ступінь змішування катіонів у розчині на молекулярному рівні, контрольований перехід розчину в полімерний гель, видалення полімерної матриці із утворенням оксидного прекурсора і збереженням високої гомогенності продукту.

Вихідними реагентами для синтезу складних оксидів номінального складу $RMn_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ($R = Pr, Sm, Er$) та манганітів-галатів $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Eu; x = 0,25; 0,5$) слугували оксиди рідкісноземельних елементів Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , кристалогідрати нітратів мангану ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) та хрому ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), металічний галій (Ga), нітратна кислота HNO_3 та цитратна кислота $C_6H_8O_7$.

Синтез зразків виконано в декілька етапів, які описано нижче:

1) розраховані наважки кристалогідратів нітратів мангану та хрому розчиняли у дистильованій воді, а металічного галію – у нітратній кислоті, із урахуванням їхньої розчинності;

2) оксиди рідкісноземельних елементів розчиняли у концентрованій нітратній кислоті з

отриманням відповідних нітратів; кислоту краплями додавали до оксидів до їх повного розчинення;

3) одержані розчини солей змішували між собою за кімнатної температури;

4) до отриманого раніше розчину суміші нітратів додавали насичений розчин цитратної кислоти за умови мольного співвідношення $n(\text{сума } Me) : n(\text{цк}) = 1 : 2$ з утворенням комплексних сполук металів;

5) одержаний розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хв;

6) готовий перемішаний розчин випаровували за температури $70-80^\circ C$ і сушили за $(100 \pm 5)^\circ C$ до отримання полімерного гелю (відбувалося інтенсивне виділення бурого газу NO_2 із характерним запахом);

7) термічне оброблення полімерних гелів здійснювали у декілька етапів: (а) за температури 300 та $450^\circ C$ з витримкою протягом $0,5$ год з метою видалення органічної складової та (б) за температур від 700 до $1000-1200^\circ C$ з витримкою за максимальної температури протягом $2-4$ год.

Дослідження процесів термічного розкладу вибраних зразків здійснювали на дериватографі Q-1500D системи “Паулік-Паулік-Ердей”, з’єднаного із персональним комп’ютером. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 град/хв у атмосфері повітря. Еталонною речовиною слугував алюмінію оксид. Маса зразків становила 100 мг.

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз синтезованих зразків виконували за дифрактограмами, отриманими на модернізованому дифрактометрі ДРОН-3М із використанням мідного K_α -випромінювання ($\lambda = 1,54185 \text{ \AA}$). Визначення параметрів кристалічної структури, а також оцінювання середніх розмірів кристалітів та мікронапружень здійснювали повнопрофільним методом Рітвельда, який реалізовано в програмному пакеті WinCSD [15].

Результати досліджень та їх обговорення

1. DTA

Із метою вибору оптимальних умов синтезу нанопорошків змішаних манганітів-хромітів та манганітів-галатів РЗЕ здійснено вибіркоковий термічний аналіз зразків ксерогелів номінальних складів $PrMn_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ та $PrMn_{0,5}Ga_{0,5}O_3$. Резуль-

тати їх комплексного термічного аналізу подано у вигляді термограм на рис. 1 (термогравіметрія (TG), диференційна термогравіметрія (DTG) та диференційний термічний аналіз (DTA)).

Поступова втрата маси зразка змішаного манганіту-хроміту $\text{PrMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, яка спостерігається на кривій TG в області температур 20–126 °C (рис. 1, верхня панель), відповідає виділенню летких сполук, частково наявних у зразку. Стрімка втрата маси зразка ($\Delta m = 13,17\%$), яка в температурному інтервалі 126–142 °C супроводжується глибоким екстремумом на кривій DTG, відповідає розкладу кристалогідратів сполук хрому та мангану, які містяться у зразку. На кривій DTA в температурному інтервалі 20–142 °C з'являється чіткий ендотермічний ефект із максимумом за 113 °C. Інтенсивна втрата маси зразка ($\Delta m = 26,98\%$), яка спостерігається на кривій TG в області температур 142–277 °C і супроводжується чітким екстремумом на кривій DTG з максимумом за 236 °C, відповідає розкладу цитратно-нітратних комплексів металів ($\{[\text{Me}(\text{NO}_3)_n]_m \text{ цитратна кислота}\}$) із виділенням газоподібних продуктів розкладу (ймовірно, NO_2 , O_2). Цей процес завершується термоокисною деструкцією органічної складової зразка. На кривій DTA в цьому температурному інтервалі з'являється чіткий ендотермічний ефект із максимумом за температури 170 °C, який за вищих температур переростає в екзоефект, із максимумом за температури 258 °C. За температур 277–410 °C відбувається згорання залишків деструкції органічної складової досліджуваного зразка. Цей процес супроводжується інтенсивною втратою маси зразка ($\Delta m = 26,07\%$), появою стрімкого екзотермічного ефекту на кривій DTA, із максимумом за температури 328 °C, та чітким екстремумом на кривій DTG ($t_{\text{макс}} = 304$ °C). Втрата маси зразка $\text{PrMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ($\Delta m = 1,36\%$), яка спостерігається на кривій TG у температурному інтервалі 410–709 °C, відповідає згоранню карбонізованого залишку зразка. Про це свідчить поява в цьому температурному інтервалі екзотермічного ефекту на кривій DTA. Рентгенофазовий аналіз порошкового зразка $\text{PrMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ після проведеного DTA показав утворення бажаної перовськітної фази. Слідів вихідних компонентів або інших новоутворених фаз не виявлено.

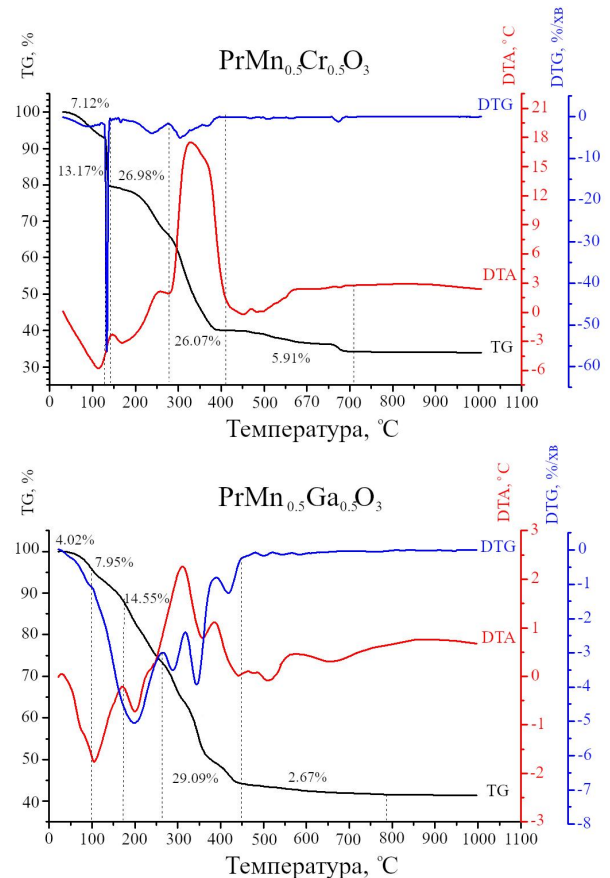


Рис. 1. Дериواتограми ксерогелю шихти для синтезу зразків номінальних складів $\text{PrMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та $\text{PrMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$.

Термограма зразка змішаного манганіту-галату $\text{PrMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ (рис. 1, нижня панель) має інший характер. Поступова втрата маси ($\Delta m = 4.02\%$), яка спостерігається на термогравіметричній кривій (TG) в області температур 20–99 °C, відповідає виділенню летких сполук, частково наявних у зразку. Стрімкіша втрата маси зразка ($\Delta m = 7,95\%$) у температурному інтервалі 99–174 °C відповідає розкладу кристалогідратів сполук мангану, які містяться у зразку. На кривій DTA в температурному інтервалі 20–174 °C з'являється чіткий ендотермічний ефект, із максимумом за температури 104 °C. Інтенсивна втрата маси зразка ($\Delta m = 14,55\%$), яка спостерігається на кривій TG в області температур 174–263 °C і супроводжується чітким екстремумом на кривій DTG, із максимумом за температури 198 °C, відповідає розкладу цитратно-нітратних комплексів металів ($\{[\text{Me}(\text{NO}_3)_n]_m \text{ цитратна кислота}\}$) із виділенням газоподібних продуктів розкладу. Цей процес завершується термоокисною деструкцією

органічної складової зразка. На кривій DTA в цьому температурному інтервалі з'являється чіткий ендотермічний ефект, із максимумом за температури 199 °С. За температур, вищих ніж 228 °С, процес завершується відхиленням кривої DTA в область екзотермічних ефектів. За температур 263–447 °С згоряють залишки деструкції органічної складової зразка. Цей процес супроводжується інтенсивною втратою маси ($\Delta m = 29,09\%$), появою двох стрімких екзотермічних ефектів на кривій DTA та трьох екстремумів на кривій DTG. Максимум першого екзоефекту проявляється на кривій DTA за температури 310 °С, максимум наступного ефекту – за температури 385 °С. У температурному інтервалі 447–788 °С згоряє карбонізований залишок зразка. Цей процес супроводжується поступовою втратою маси зразка ($\Delta m = 2,67\%$) та появою екзотермічного ефекту на кривій DTA із максимумом за температури 570 °С. Рентгенофазовий аналіз зразка після термічного аналізу виявив утворення перовськітної фази змішаного манганіти-галату празеодиму. Крім того, на дифрактограмі виявлено рефлекси “паразитної” фази PrMn_2O_5 та оксиду празеодиму Pr_6O_{11} .

2. Фазовий склад та кристалічна структура

Як показали результати рентгенофазового аналізу (РФА), уже після нетривалого випалювання зразків $\text{PrMn}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$ та $\text{PrMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ за 800 °С утворюються однофазні матеріали зі структурою перовськіту (рис. 2, а). Подальші послідовні випалювання порошків за 900, 1000 та 1200 °С не вплинули на їхній фазовий склад та структуру, спостерігалось лише незначне звуження дифракційних піків унаслідок покращення ступеня кристалічності матеріалу.

Утворення манганітів-хромітів самарію та європію проходить дещо важче. Після двогодинного випалювання за 800 °С зразок номінального складу $\text{SmMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, крім основної перовськітної фази, мав помітний вміст “паразитних” фаз (рис. 2, б). Підвищення температури випалювання до 900 °С та 1000 °С істотно не покращило фазового складу, і лише подальше чотиригодинне випалювання $\text{SmMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ за 1200 °С привело до утворення однофазного продукту. У випадку $\text{ErMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ сліди домішко-

вих фаз все ще спостерігались після термічного оброблення матеріалу за 1200 °С.

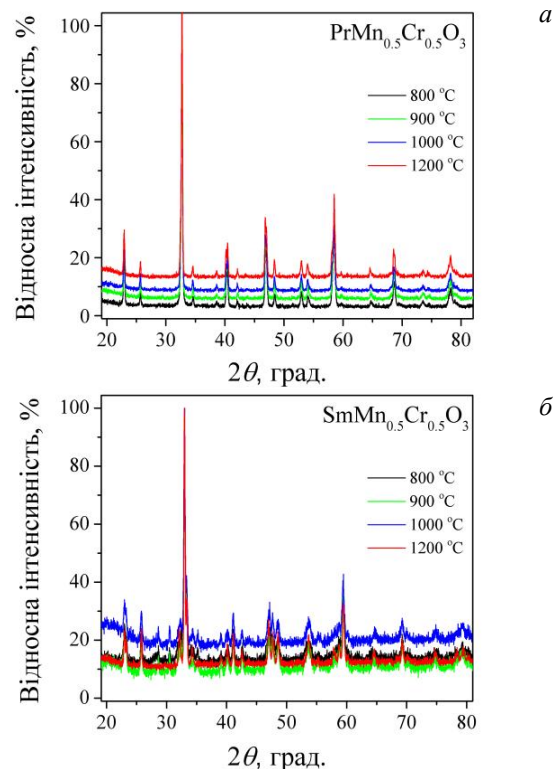


Рис. 2. Експериментальні рентгенограми зразків номінальних складів $\text{PrMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та $\text{SmMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, послідовно випалених за температур 800, 900, 1000 та 1200 °С

Порівняно із вищезгаданими системами манганітів-хромітів РЗЕ, синтез змішаних манганітів-галатів $R\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ відбувається значно важче. За температур 800, 900 та 1000 °С на повітрі утворюються багатофазні суміші, у яких, крім основної перовськітної фази, є також фази зі структурою гранату $R_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) та оксидів РЗЕ – Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 та Er_2O_3 (рис. 3). Істотне покращення фазового складу відбувається лише після випалювання зразків за 1200 °С, але і в цьому випадку повністю однофазних зразків отримати не вдалося. Додаткове термічне оброблення за 1400 і 1500 °С на повітрі та випалювання у проточній атмосфері аргону за 1200 °С не приводить до істотного поліпшення – на дифрактограмах зразків номінальних складів $\text{PrMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{SmMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ та $\text{EuMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ залишаються додаткові піки домішкових фаз. Отримати однофазний зразок складу $\text{PrMn}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ вдалось тільки

після серії послідовних випалювань на повітрі за 800, 900, 1000, 1200 та 1400 °С протягом 2–6 год із додатковим випалюванням в атмосфері аргону за 1200 °С протягом 4 год (рис. 3, а).

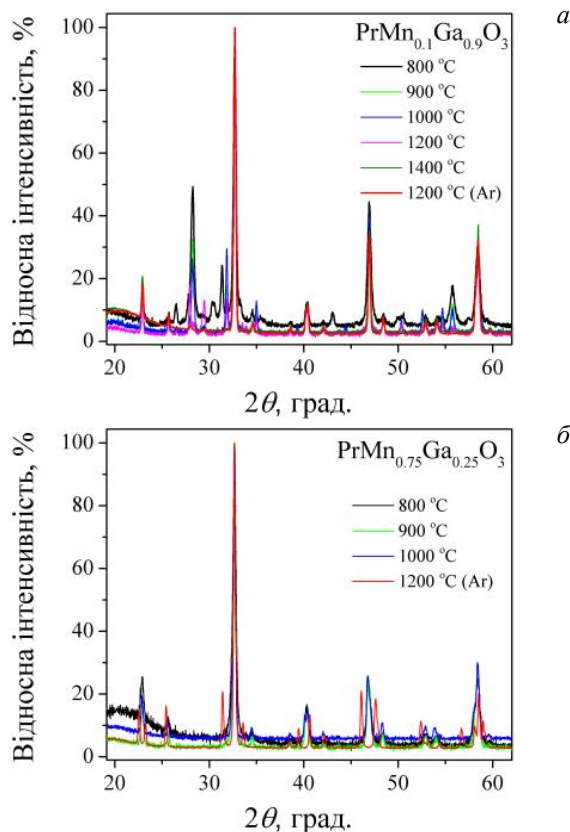


Рис. 3. Експериментальні рентгенограми зразків номінальних складів $\text{PrMn}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ та $\text{PrMn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_3$

Змінивши співвідношення мангану до галію в октаедричних позиціях, вдалось отримати серію однофазних зразків номінальних складів $\text{PrMn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{SmMn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_3$ та $\text{EuMn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_3$ золь-гель методом із послідовним відпалюванням одержаних золь за 800, 900, 1000 °С на повітрі протягом 2–4 год та за 1200 °С в атмосфері аргону протягом 4 год (рис. 3, б).

Параметри кристалічної структури та мікроструктурні параметри синтезованих манганів-хромітів та манганів-галатів РЗЕ визначено із експериментальних дифрактограм повнопрофільним методом Рітвельда. Графічні результати такого уточнення для $\text{SmMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та $\text{SmMn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$ показано на рис. 4, а отримані параметри елементарних комірок, координати атомів та їх ізотропні параметри зміщення

для ромбічних перовськітів $\text{RMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ та $\text{RMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ (просторова група $Pbnm$) подано в таблиці.

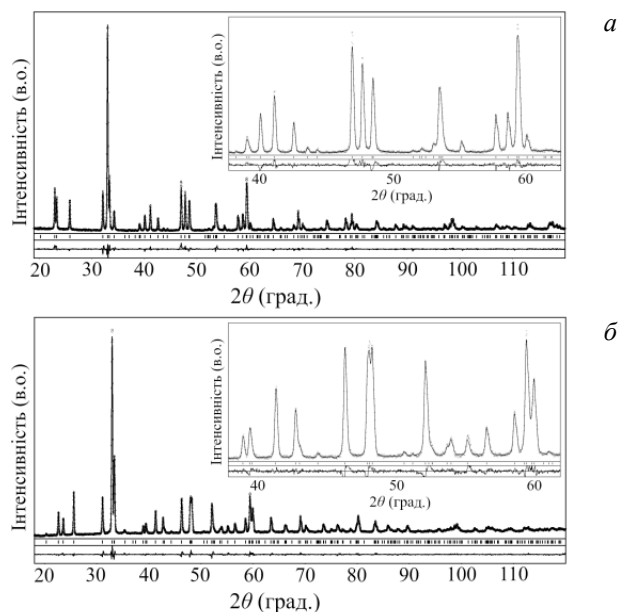


Рис. 4. Графічні результати уточнення структур $\text{SmMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та $\text{SmMn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$ повнопрофільним методом Рітвельда

Отримані значення параметрів елементарних комірок нових синтезованих манганів-хромітів $\text{RMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Er}$) та манганів-галатів $\text{RMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) добре узгоджуються із літературними даними для “чистих” сполук RMnO_3 , RCrO_3 та RGaO_3 (рис. 5), що свідчить про можливість утворення неперервних твердих розчинів (ТР) заміщення зі структурою перовськіту в обох досліджуваних системах. Однак у системах RMnO_3 - RGaO_3 за таких умов синтезу і за високого вмісту галію спостерігається виділення “паразитної” фази зі структурою гранату, що, очевидно, пояснюється термодинамічною нестабільністю ортогалатів RGaO_3 із $R = \text{Sm}-\text{Lu}$ [10].

Об’єм елементарних комірок усіх твердих розчинів $\text{RMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ та $\text{RMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ систематично зменшується зі збільшенням вмісту Cr або Ga, причому здебільшого спостерігається негативне або позитивне відхилення від правила Вегарда (рис. 5), що вказує на можливе ближнє впорядкування або розшарування у відповідних ТР. Особливістю усіх твердих розчинів є явище перетину параметрів перовськітної комірки a_p , c_p та b_p (lattice cross-over) за певних співвідношень концентрацій Mn/Cr та Mn/Ga із відповідним

утворенням псевдотетрагональних та псевдокубичних структур (рис. 5).

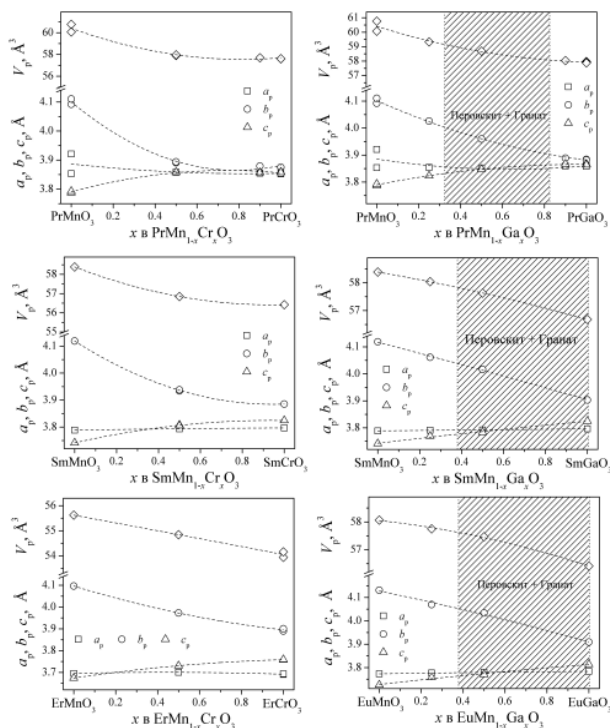


Рис. 5. Концентраційні залежності параметрів та об'єму елементарної комірки твердих розчинів $RMn_{1-x}Cr_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Eu$) та $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Er$)

Аналіз мікроструктурних параметрів синтезованих порошків $RMn_{1-x}Cr_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Er$), отриманих повнопрофільним методом із аналізу кутового розширення дифракційних максимумів, показав, що, залежно від складу ТР, середній розмір кристалітів $\langle D_{ave} \rangle$ у межах 20–60 нм за температури випалювання 800 °С і зростає до 40–100 нм із підвищенням температури випалювання до 1200 °С (рис. 6, а). Інша ситуація спостерігається для зразків із галієм, у яких середні розміри кристалітів варіюють у межах 40–300 нм зі зростанням температури випалювання. Розміри кристалітів однофазних зразків $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Eu$) після остаточного випалювання в атмосфері аргону містяться в межах 90–120 нм залежно від складу досліджуваних манганітів-галатів (рис. 6, а). Середні значення мікронапружень $\langle \epsilon \rangle$ для манганіт-хромітів, пов'язані із дисперсією міжплощинних віддалей, зменшуються від ~0,1–0,4 % за 800 °С до ~0,05–0,2 % за 1200 °С (рис. 6, а). Така сама тенденція до зменшення мікронапружень спостерігається для $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Eu$), які зменшуються від ~0,17–0,4 % за 800 °С до ~0,035–0,062 % за 1200 °С після випалювання в динамічній атмосфері аргону.

Таблиця

Параметри елементарних комірок, координати та ізотропні параметри зміщення атомів у ромбічних структурах $RMn_{1-x}Cr_xO_3$ та $RMn_{1-x}Ga_xO_3$

		$RMn_{1-x}Cr_xO_3$				$RMn_{1-x}Ga_xO_3$			
R		Pr		Sm	Er	Pr		Sm	Eu
1		2		3	4	5		6	7
Атом, ПСТ	Парам.	$x = 0,9$	$x = 0,5$	$x = 0,5$	$x = 0,5$	$x = 0,9$	$x = 0,25$	$x = 0,25$	$x = 0,25$
	$a, \text{\AA}$	5,4513(3)	5,4560(3)	5,3643(2)	5,2343(2)	5,4571(2)	5,4502(2)	5,3621(2)	5,3410(2)
	$b, \text{\AA}$	5,4870(3)	5,5026(3)	5,5706(2)	5,6195(2)	5,5004(3)	5,6955(2)	5,7456(3)	5,7557(2)
	$c, \text{\AA}$	7,7138(4)	7,7153(4)	7,6094(3)	7,4625(3)	7,7341(3)	7,6451(3)	7,5364(3)	7,5120(3)
$R, 4c$	x	-0,0074(3)	-0,0066(4)	-0,0115(3)	-0,0179(2)	-0,0072(2)	-0,0100(2)	-0,0143(3)	-0,0144(3)
	y	0,0360(1)	0,0374(2)	0,0568(2)	0,0740(2)	0,0371(1)	0,0543(2)	0,0681(2)	0,0719(2)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	0,90(2)	0,96(2)	1,09(2)	1,63(2)	1,22(2)	0,83(2)	1,21(2)	1,32(2)
Mn/Cr, $4b$	x	0	0	0	0	0	0	0	0
	y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	z	0	0	0	0	0	0	0	0
	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	0,70(3)	0,57(4)	0,71(5)	0,45(5)	1,16(2)	0,45(4)	0,82(4)	1,19(4)
O1, $4c$	x	0,076(3)	0,073(3)	0,091(2)	0,099(2)	0,080(2)	0,087(2)	0,0925(14)	0,0973(13)
	y	0,4847(14)	0,486(2)	0,474(2)	0,4653(15)	0,4912(12)	0,4788(14)	0,4744(13)	0,4769(12)
	z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	1,2(3)	1,5(4)	0,9(3)	1,5(2)	1,6(3)	1,9(3)	1,2(2)	1,0(2)

1		2		3	4	5		6	7
O2, 8d	x	-0,295(2)	-0,284(2)	-0,3017(15)	-0,3049(12)	-0,2906(13)	-0,2853(12)	-0,2902(12)	-0,2938(11)
	y	0,2915(15)	0,289(2)	0,2991(15)	0,3078(13)	0,2889(12)	0,3013(11)	0,3122(11)	0,3190(10)
	z	0,0351(11)	0,0373(12)	0,0475(10)	0,0590(8)	0,0389(10)	0,0441(8)	0,0527(7)	0,0527(7)
	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	0,8(2)	1,1(2)	1,0(2)	1,7(2)	0,90(15)	0,74(15)	0,67(14)	1,02(15)
R_I		0,023	0,022	0,037	0,023	0,023	0,029	0,033	0,024
R_P		0,068	0,085	0,121	0,091	0,063	0,092	0,100	0,107

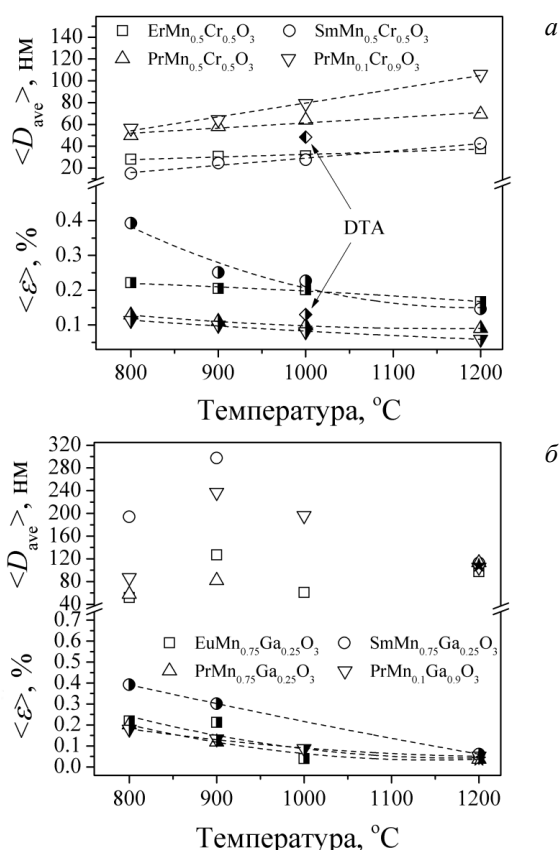


Рис. 6. Залежність середніх розмірів кристалітів порошків $TP\ RMn_{1-x}Cr_xO_3$ і $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ та мікронапружень від температури термічного оброблення порошків

Висновки

За допомогою золь-гель цитратного методу одержано серію мікро- та нанокристалічних порошків нових змішаних манганітів-хромітів $RMn_{1-x}Cr_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Er$) та манганітів-галатів $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Eu$). Визначено параметри кристалічної структури та мікроструктурні параметри нових синтезованих матеріалів та встановлено вплив заміщення катіонів Mn^{3+} в октаедричних позиціях магнітними та немагнітними катіонами Cr^{3+} та Ga^{3+} на параметри кристалічної структури твердих розчинів. Особливістю

усіх твердих розчинів $RMn_{1-x}Cr_xO_3$ та $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ із ромбічною структурою є перетин параметрів перовськітної комірки a_p , c_p та b_p за певних співвідношень концентрації катіонів Mn^{3+}/Cr^{3+} та Mn^{3+}/Ga^{3+} в октаедричних позиціях структури перовськіту.

References

- Schmid, H. (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162(1), 317–338.
- Salamon, M. B., Jaime M. (2001). The physics of manganites: Structure and transport. *Reviews of Modern Physics*, 73(3), 583–628.
- Yakel, H. L. (1955). On the structures of some compounds of the perovskite type. *Acta Crystallographica*, 8, 394–398.
- Alonso, J. A., Martinez-Lope, M. J., Casais, M. T., Fernandez-Diaz, M. T. (2000). Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in $RMnO_3$ perovskites ($R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y$): A Neutron Diffraction Study. *Inorganic Chemistry*, 39(5), 917–923.
- Yakel, H. L., Koehler W. C. (1963). On the crystal structure of the manganese (III) trioxides of the heavy lanthanides and yttrium. *Acta Crystallographica*, 16, 957–962.
- Carp, O., Patron, L., Ianculescu, A., Pasuk, J., Olar, R. (2003). New synthesis routes for obtaining dysprosium manganese perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 351, 314–318.
- Geller, S., Raccach, P. M. (1970). Phase Transitions in Perovskitelike Compounds of the Rare Earths. *Physical Review B*, 2(4), 1167–1172.
- Sardar, K., Lees, M. R., Kashtiban R. J., Sloan J., Walton R. I. (2011). Direct hydrothermal synthesis and physical properties of rare-earth and yttrium orthochromite perovskites. *Chemistry of Materials*, 23, 48–56.
- Prado-Gonjal, J., Schmidt R., Romero J. J., Ávila D., Amador U., Moran E. (2013). Microwave-assisted synthesis, microstructure, and physical properties of rare-earth chromites. *Inorganic Chemistry*, 52, 313–320.
- Vasylechko, L., Senyshyn, A., Bismayer, U. Perovskite-Type Aluminates and Gallates, in Handbook

on the Physics and Chemistry of Rare Earths, K. A. Gschneidner, Jr., J. C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky, eds., North-Holland: Netherlands, 39 (2009), 148–153.

11. Hemberger, J., Lobina, S., Krug von Nidda, H.-A., Tristan, N., Ivanov, V. Yu., Mukhin, A. A., Balbashov, A. M., and Loidl, A. (2004). Complex interplay of 3d and 4f magnetism in $La_{1-x}Gd_xMnO_3$. *Physical Review B*, 70, 024414.

12. Sekhar, M. Ch., Lee, S., Choi, G., Lee, Ch., and Park, J.-G. (2005). Doping effects of hexagonal manganites $Er_{1-x}Y_xMnO_3$ with triangular spin structure. *Physical Review B*, 72, 014402.

13. Hemberger, J., Schrettle, F., Pimenov, A., Lunkenheimer, P., Ivanov, V. Yu., Mukhin, A. A., Balbashov, A. M. and A. Loidl. (2007). Multiferroic phases of $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$. *Physical Review B*, 75, 035118.

14. Kallel, N., Fröhlich, K., Oumezzine, M., Ghedira, M., Vincent, H., and Pignard, S. (2004). Magnetism and giant magnetoresistance in $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Cr, Ti$) systems. *Physica Status Solidi*, 1(7), 1649–1654.

15. Akselrud, L., Grin, Yu. (2014). WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *Journal of Applied Crystallography*, 47, 803–805.

V. M. Hreb¹, I. V. Lutsyuk², V. V. Kochubei³, L. O. Vasylechko¹

Lviv Polytechnic National University,

¹ Department of Semiconductor Electronics,

² Department of Chemical Technology of Silicate Materials,

³ Department of Physical, Analytical and General Chemistry

NEW MIXED MANGANITES-CHROMITES $RMn_{1-x}Cr_xO_3$ AND MANGANITES-GALLATES $RMn_{1-x}Ga_xO_3$

Nanocrystalline powders of new mixed manganites-chromites $RMn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ ($R = Pr, Sm, Er$) and manganites-gallates $RMn_{1-x}Ga_xO_3$ ($R = Pr, Sm, Eu$; $x = 0.25, 0.5$) with orthorhombic perovskite structure were obtained by sol-gel citrate route. Crystal structure parameters and microstructural parameters of the materials were established depending on the synthesis conditions. Based on the results obtained formation of continuous solid solutions $RMn_{1-x}Cr_xO_3$ in the $RMnO_3$ - $RCrO_3$ systems and limited solid solutions in the $RMnO_3$ - $RGaO_3$ systems were predicted.

Key words: manganites-chromites; manganites-gallates; perovskites; sol-gel synthesis; crystal structure; nanopowders.