

**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ЗМІШАНИХ ФЕРИТІВ  
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

© Павловська О. Б., Василечко Л. О., 2016

У роботі досліджено фазовий склад та кристалічну структуру нових змішаних феритів рідкісноземельних елементів  $\text{Pr}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$  (R = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho), отриманих методом твердофазного синтезу. Встановлено, що всі синтезовані зразки мають ромбічну структуру перовськіту типу  $\text{GdFeO}_3$ . Структурні параметри змішаних феритів РЗЕ, отримані повнопрофільним методом Рітвельда, добре узгоджуються з даними для “чистих” сполук  $\text{PrFeO}_3$  та  $\text{RFeO}_3$ , що вказує на можливість утворення безперервних твердих розчинів  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  у системах  $\text{PrFeO}_3 - \text{RFeO}_3$  (R = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho).

**Ключові слова:** ферити РЗЕ, перовськіт, порошкова дифракція, кристалічна структура, тверді розчини.

O. Pavlovska, L. Vasylechko,  
Lviv Polytechnic National University**CRYSTAL STRUCRURE OF THE MIXED RARE EARTH FERRITES**

© Pavlovska O., Vasulechko L., 2016

The work deals with the study of the phase composition and crystal structure of new mixed ferrites  $\text{Pr}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$  (R = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho) obtained by solid state reactions technique. It was established that all samples synthesized adopt orthorhombic perovskite structure isotypic with  $\text{GdFeO}_3$ . Unit cell dimensions and atomic coordinates of the mixed rare earth ferrites derived by full profile Rietveld refinement technique agree well with the data of the “pure”  $\text{PrFeO}_3$  and  $\text{RFeO}_3$  compounds, thus proving formation of continuous solid solutions  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  in the  $\text{PrFeO}_3 - \text{RFeO}_3$  systems (R = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho).

**Key words:** rare-earth ferrites, perovskite, powder diffraction, crustal structure, solid solutions.

**Вступ**

Інтерес до феритів рідкоземельних елементів (РЗЕ) стимулюється їхніми унікальними властивостями, такими як висока електропровідність, специфічні магнітні властивості, серед яких спін-переорієнтаційні явища та атиферромагнітні переходи, а також значна електрохімічна і каталітична активність [1, 2]. Ці сполуки володіють ромбічною перовськітною структурою типу  $\text{GdFeO}_3$ . Сполуки  $\text{RFeO}_3$  можна отримати різними способами, зокрема методом твердофазного синтезу, гідротермальним синтезом, золь-гель методом та методом осадження [3]. Матеріали на основі феритів РЗЕ використовуються як електроди в твердооксидних паливних елементах, каталізатори, газові сенсори та спінові клапани. Також вони можуть використовуватися в магнітооптичних матеріалах та напівпровідниковій кераміці [4–6]. Відомо, що в твердому розчині  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  спостерігається явище перетину параметрів елементарних комірок (lattice crossover) та утворення розмірно-тетрагональних (псевдотетрагональних) структур. Як результат, у цій системі спостерігаються дві області із різним співвідношенням параметрів елементарної комірки до і після перетину параметрів елементарної комірки [7].

Метою роботи є синтез та дослідження твердих розчинів  $\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{FeO}_3$  для встановлення впливу катіонного заміщення на параметри кристалічних структур.

### Експериментальна частина

Для отримання змішаних феритів з номінальним складом  $\text{Pr}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) використано метод твердофазного синтезу. Вихідні оксиди  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  взято в стехіометричних співвідношеннях та ретельно перетерто в агатовій ступці, після чого помелено в кульовому млині планетарного типу в етанолі протягом 5 годин. Усереднені суміші оксидів висушено та спресовано в таблетки для кращої взаємодії реагентів. Відпал зразків  $\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{FeO}_3$  здійснено в печі на повітрі за температури 1473 К протягом 20 год, для зразків  $\text{Pr}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{FeO}_3$  та  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{FeO}_3$  відпал за температури 1773 К тривав 30 год. Після відпалу зразки були повільно охолоджені до кімнатної температури упродовж 20 год.

Для дослідження фазового складу та кристалічної структури нових твердих розчинів використано дифрактометр Гінє G670, обладнаний *Huber imaging plate* детектором ( $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  випромінювання,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Рентгенофазовий аналіз проведено за допомогою методу порівняння отриманих експериментальних дифракційних даних з еталонними даними. Для структурного аналізу експериментальних даних використано пакет програм WinCSD [8], в якому реалізовано метод Рітвельда, що дає можливість отримати дані про структуру кристалічних матеріалів, а саме про розміри елементарної комірки, координати атомів та параметри зміщення атомів.

### Результати досліджень

Згідно з результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу всі синтезовані зразки мають ромбічну структуру перовськіту типу  $\text{GdFeO}_3$ . Жодних паразитних фаз не виявлено.

Використовуючи експериментальні порошкові рентгенівські дифрактограми, повнопрофільним методом Рітвельда визначено параметри кристалічної структури всіх синтезованих зразків  $\text{Pr}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ). Уточнення структурних параметрів, здійснене в просторовій групі  $Pbnm$ , привело до хорошого узгодження між експериментальними та теоретичними дифрактограмами. Графічні результати такого уточнення наведено на прикладі сполук  $\text{Pr}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{FeO}_3$  та  $\text{Pr}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{FeO}_3$  (рис. 1), подано експериментальні та розраховані дифрактограми (точки та суцільні лінії, відповідно), а також різниці криві (внизу рисунків). Короткі вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів у відповідних структурах.

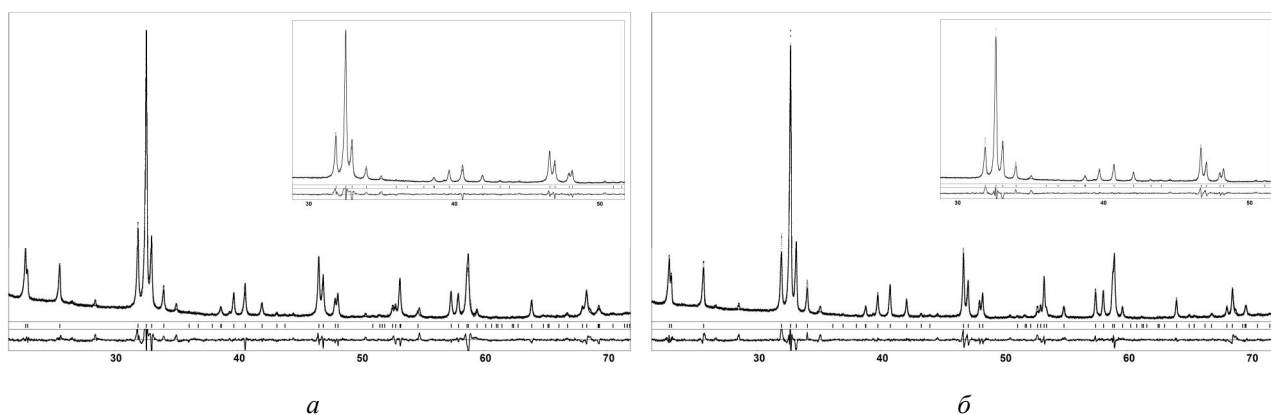


Рис. 1. Графічні результати уточнення кристалічної структури зразків  $\text{Pr}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{FeO}_3$  (а) та  $\text{Pr}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{FeO}_3$  (б) повнопрофільним методом Рітвельда

Отримані параметри елементарної комірки, координати та параметри зміщення атомів у структурах  $\text{Pr}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Nd, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ) подано в таблиці.

**Параметри елементарних комірок, координати та параметри зміщення атомів у структурах  $\text{Pr}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Nd, Gd, Tb, Dy, Ho}$ )**

		$R = \text{Nd}$	$R = \text{Gd}$	$R = \text{Tb}$	$R = \text{Dy}$	$R = \text{Ho}$
Атоми, позиція	$a, \text{Å}$	5,46713(6)	5,41500(8)	5,4075(1)	5,39626(7)	5,38213(5)
	$c, \text{Å}$	5,58123(6)	5,59694(8)	5,5927(1)	5,59327(7)	5,59377(5)
	$b, \text{Å}$	7,77407(8)	7,7279(1)	7,7180(2)	7,70950(10)	7,69972(6)
	$V, \text{Å}^3$	237,213(7)	234,21(1)	233,41(2)	232,694(9)	231,811(6)
Pr ( $R$ ), $4c$	$x$	-0,0073(3)	-0,0072(4)	-0,0083(5)	-0,0098(3)	-0,0137(2)
	$y$	0,0469(1)	0,0515(2)	0,0529(2)	0,0560(2)	0,0578(1)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0,47(2)	0,67(3)	0,61(3)	0,48(3)	0,56(2)
Fe, $4b$	$x$	0	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0,87(4)	1,58(6)	1,58(6)	0,69(5)	0,41(4)
O1, $4c$	$x$	0,0912(15)	0,080(2)	0,097(2)	0,075(2)	0,0684(13)
	$y$	0,4720(13)	0,480(2)	0,481(2)	0,4749(14)	0,4508(11)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1,5(2)	1,4(3)	1,0(3)	0,6(3)	1,7(2)
O2, $8d$	$x$	-0,3014(11)	-0,2867(15)	-0,3127(14)	-0,2935(13)	-0,3227(9)
	$y$	0,2774(12)	0,3433(12)	0,3108(14)	0,2966(13)	0,2951(10)
	$z$	0,0508(8)	0,0493(10)	0,0470(11)	0,0593(8)	0,0569(7)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1,2(2)	1,0(4)	0,4(2)	1,3(2)	2,13(15)

На рис. 2, а зображена кристалічна структура твердого розчину  $\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{FeO}_3$ , побудована на основі даних, наведених у таблиці.

За результатами уточнення структур методом Рітвельда побудовано концентраційні залежності параметрів та об'ємів елементарних комірок синтезованих змішаних феритів  $\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{FeO}_3$  та  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{FeO}_3$ . Для порівняння наведено також літературні дані для сполук  $\text{PrFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{TbFeO}_3$ ,  $\text{DyFeO}_3$  та  $\text{HoFeO}_3$ . Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовськітної, відповідно до співвідношень:  $a_p = a_o / \sqrt{2}$ ,  $b_p = b_o / \sqrt{2}$ ,  $c_p = c_o / 2$ ,  $V_p = V_o / 4$ .

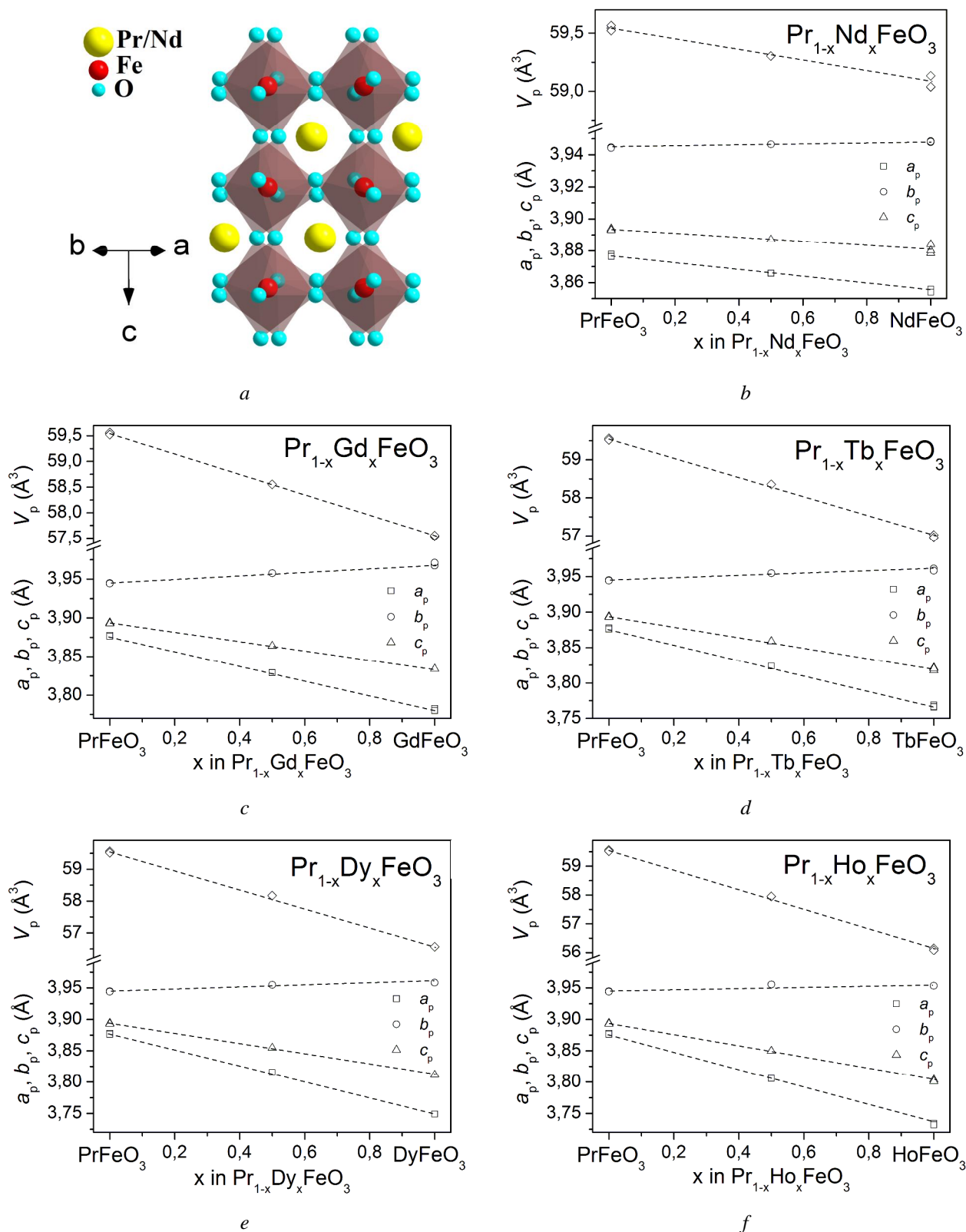


Рис. 2. Ромбічна структура твердого розчину  $\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{FeO}_3$  (a). Концентраційні залежності параметрів та об'ємів елементарних комірок у системах  $\text{PrFeO}_3\text{--NdFeO}_3$  (b),  $\text{PrFeO}_3\text{--GdFeO}_3$  (c),  $\text{PrFeO}_3\text{--TbFeO}_3$  (d),  $\text{PrFeO}_3\text{--DyFeO}_3$  (e),  $\text{PrFeO}_3\text{--HoFeO}_3$  (f)

З графіків концентраційних залежностей видно, що отримані дані для зразків  $\text{Pr}_{0,5}\text{R}_{0,5}\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Nd, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ) добре узгоджуються із літературними даними для “чистих” сполук, що свідчить про можливість утворення неперервних твердих розчинів заміщення. Зауважимо, що в

жодному досліджуваному твердому розчині  $\text{Pr}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Nd, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ) не передбачається явища перетину елементарних комірок, яке спостерігається у системі  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ . Об'єми елементарних комірок змінюються згідно з правилом Vegarda: зменшуються лінійно зі зменшенням радіуса катіона РЗЕ.

### Висновки

Методом рентгенівської порошкової дифракції досліджено фазовий склад та кристалічну структуру сполук  $\text{Pr}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Nd, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ), отриманих методом твердофазного синтезу на повітрі. Використовуючи рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз, показано, що усіх синтезованих зразках ромбічна перовскітна структура типу  $\text{GdFeO}_3$ . Використовуючи повнопрофільний метод Рітвельда, встановлені параметри та об'єми елементарних комірок, а також координати атомів у всіх структурах. На основі отриманих результатів побудовано концентраційні залежності параметрів елементарних комірок фаз  $\text{Pr}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Nd, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ) порівняно із параметрами “чистих” сполук  $\text{RFeO}_3$ . Показано, що отримані експериментальні дані для змішаних феритів  $\text{Pr}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{FeO}_3$  добре узгоджуються зі структурними даними для крайніх членів систем  $\text{PrFeO}_3 - \text{RFeO}_3$  ( $R = \text{Nd, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ), з чого можна передбачити можливість утворення неперервних твердих розчинів заміщення.

### Подяка

Робота виконана за сприяння Міністерства освіти і науки України (Проект “RZE”) та гранту ICDD.

1. Pinto H., Shaked H. Long wavelength neutron diffraction study of the magnetic structures of  $\text{PrFeO}_3$  and  $\text{NdFeO}_3$ , *Solid State Comm.* 1972. N 10. P. 663–665. 2. Slawinski W., Przenioslo R., Sosnowska I., Suard E. Spin reorientation and structural changes in  $\text{NdFeO}_3$ , *J Phys Condens Matter*, 2005. N 17. P. 4605–4614. 3. Shivakumara C. Low temperature synthesis and characterization of rare earth orthoferrites  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr and Nd}$ ) from molten  $\text{NaOH}$  flux, *Solid State Comm.* 2006. N 139. P. 165–169. 4. Sun C., Hui R., Roller J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, *J Solid State Electrochem.* 2010. N 4. P. 1125–1144. 5. Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S.,  $\text{AFeO}_3$  ( $A = \text{La, Nd, Sm}$ ) and  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties // *Appl Catal B: Environmental*. 2001. N 29. P. 239–250. 6. Ding J., Lü X., Shu H., Xie J., Zhang H. Microwave-assisted synthesis of perovskite  $\text{ReFeO}_3$  ( $\text{Re}: \text{La, Sm, Eu, Gd}$ ) photocatalyst // *Mater Sci Eng B.* 2010. N 171. P. 31–34. 7. Павловська О. Б., Василечко Л. О. Кристалічна структура твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Pr, Nd}$ ) // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. 2016. N 818. P. 250–255. 8. Akselrud L., Grin Yu., Win CSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. N 47. P. 803–805.

### References

1. Pinto H., Shaked H. Long wavelength neutron diffraction study of the magnetic structures of  $\text{PrFeO}_3$  and  $\text{NdFeO}_3$ , *Solid State Comm.* 1972 – 10, P. 663 – 665. 2. W. Slawinski, R. Przenioslo, I. Sosnowska, E. Suard, Spin reorientation and structural changes in  $\text{NdFeO}_3$ , *J Phys Condens Matter*, 2005 – 17, P. 4605–4614. 3. C. Shivakumara, Low temperature synthesis and characterization of rare earth orthoferrites  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr and Nd}$ ) from molten  $\text{NaOH}$  flux, *Solid State Comm.* 2006 – 139, P. 165–169. 4. C. Sun, R. Hui, J. Roller, Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, *J Solid State Electrochem.* 2010 – 4, P. 1125–1144. 5. P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi,  $\text{AFeO}_3$  ( $A = \text{La, Nd, Sm}$ ) and  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties, *Appl Catal B: Environmental*, 2001 – 29, P. 239–250. 6. J. Ding, X. Lü, H. Shu, J. Xie, H. Zhang, Microwave-assisted synthesis of perovskite  $\text{ReFeO}_3$  ( $\text{Re}: \text{La, Sm, Eu, Gd}$ ) photocatalyst, *Mater Sci Eng B.* 2010 – 171, P. 31–34. 7. O. Pavlovska, L. Vasulechko, Crystal structure of solid solutions  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Pr, Nd}$ ), *Visnyk Lviv Polytechnic Natl University*, 2016 – 818, P. 250–255. 8. L. Akselrud, Yu. Grin, WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4), *J. Appl. Cryst.* 2014. – 47, P. 803–805.