

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ( $r = \text{Pr}, \text{Nd}$ )

© Павловська О. Б., Василечко Л. О., 2015

Методом рентгенівської та синхротронної порошкової дифракції досліджено кристалічну структуру змішаних феритів  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ), отриманих твердофазним синтезом. Встановлено, що всі синтезовані зразки є однофазними із ромбічною структурою перовськіту. Отримані структурні параметри добре узгоджуються із літературними даними для крайніх членів систем, що свідчить про утворення неперервних твердих розчинів заміщення. В обидвох твердих розчинах спостерігається явище перетину параметрів елементарних комірок.

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

O. B. Pavlovska, L. O. Vasylechko  
Lviv Polytechnic National University

## CRYSTAL STRUCTURE OF SOLID SOLUTIONS $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ( $r = \text{Pr}, \text{Nd}$ )

© Pavlovska O. B., Vasulechko L. O., 2015

Complex oxides with perovskite structure  $\text{RFeO}_3$ , where  $R$  are rare earth metals, represent an important class of functional materials.  $\text{RFeO}_3$  compounds are used in thermoelectric devices, solid oxide fuel cells, as membranes for partial oxidation of methane and oxygen cleaning, as catalysts for CO oxidation and decomposition of  $\text{NO}_x$ , and as sensory materials. Complementary, the interest in the rare earth ferrites is stimulated by their interesting fundamental physical properties, such as spin-reorientation phenomena and the para- to antiferromagnetic transitions occurred at elevated temperatures.

Samples with nominal compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.2, 0.7$ ) and  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.8$ ) were obtained by solid state reactions technique. Precursor oxides  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were ball-milled in ethanol for 5 h, dried, pressed into pellets and annealed in air at 1473 K for 20 h. As-obtained product was repeatedly re-grinded and annealed in air at 1473 K for 20 h, after that slowly cooled to RT for 20 h. Phase and structural behaviour of new mixed  $\text{LaFeO}_3$ -based ferrites was investigated by using both laboratory and synchrotron X-ray powder diffraction techniques. The latest one was applied for the samples adopting pseudo-tetragonal perovskite structure. Corresponding high-resolution X-ray synchrotron powder diffraction experiments were performed at *ID22* beamline of the European Synchrotron Radiation Facilities (Grenoble, France) during beamtime allocated to the ESRF Experiment *MA-2320*.

Based on the experimental powder diffraction data, the unit cell dimensions, positional and displacement parameters of atoms in the  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  structures were derived by full profile Rietveld refinement technique.

According to the results obtained, all samples synthesized adopt orthorhombically distorted perovskite structure isotypic with  $\text{GdFeO}_3$ . Structural parameters of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  samples agree well with the data of "pure" La, Pr and Nd ferrites, thus proving formation of continuous solid solutions in the  $\text{LaFeO}_3$ - $\text{PrFeO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$ - $\text{NdFeO}_3$  systems. The unit cells dimensions of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  decreases almost linearly

with decreasing *R*-cation radii according to the Vegard's rule. Peculiarity of both solid solutions is the lattice parameters crossover occurred at certain compositions and formation of dimensionally tetragonal (pseudo-tetragonal) structures. Despite of the observed phenomenon of the lattice crossover, the symmetry of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  structure remain orthorhombic in whole concentration range.

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

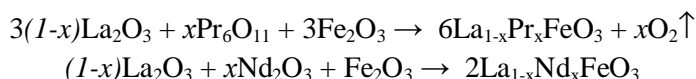
### Вступ

Змішані ферити зі структурою перовськіту  $R\text{FeO}_3$ , де *R* – рідкісноземельні елементи, представляють важливий клас функціональних матеріалів. Ці сполуки викликають підвищений інтерес завдяки їхнім унікальним фізичним та хімічним властивостям. Зокрема, для сполук  $R\text{FeO}_3$  характерна наявність двох магнітних підсистем іонів  $R^{3+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ , а також явища спінової переорієнтації та параантиферромагнітні фазові переходи [1]. Ортоферити лантану та інших рідкісноземельних елементів широко практично використовують у термоелектричних приладах, твердотільних оксидних і прямих борогідридних паливних елементах [2, 3], як газові сепаратори, матеріали для сенсорів, магнітооптичні матеріали, спінові клапани [4]. Тверді розчини  $R\text{FeO}_3$  також використовуються як мембрани для парціального окиснення метану й очищення кисню, як каталізатори окиснення CO і розкладу  $\text{NO}_x$ , сенсорні матеріали та в інших технологічних застосуваннях [5]. Зокрема, сполуки на основі  $\text{LaFeO}_3$  є перспективними матеріалами функціональної електроніки завдяки своїм цікавим характеристикам. Змішані ферити типу  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  можна отримати за допомогою різних методів, таких як співосадження, золь-гель, гідротермальний та твердофазний синтез. Відомо, що нанорозмірний порошок  $\text{LaFeO}_3$ , отриманий методом синтезу з використанням мікрохвиль, проявляє хороші фотокаталітичні властивості [6]. Для  $\text{LaFeO}_3$  характерна висока стійкість за високих та низьких температур порівняно із іншими перовськітними матеріалами із такою самою або меншою пористістю. Завдяки цим властивостям ферит лантану є перспективним матеріалом для використання у високотемпературних пристроях [7]. Залежно від умов синтезу  $\text{LaFeO}_3$  може змінювати свої магнітні властивості. Наприклад, для нанопорошків фериту лантану, синтезованого методом згоряння нітрат-цитратного гелю, відпал за високої температури веде до поступового росту кристалічних зерен та суттєвого зменшення розвпорядкування поверхневого шару, що призводить до збільшення магнітокристалічної анізотропії і, як наслідок, зниження намагнічуваності матеріалу [8].

Оскільки в літературі немає повних даних про кристалічну структуру змішаних феритів РЗЕ на основі  $\text{LaFeO}_3$ , метою цієї роботи є синтез та дослідження кристалічної структури твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  (*R* = Pr, Nd).

### Експериментальна частина

Зразки  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  (*x* = 0.2, 0.7) та  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  (*x* = 0.1, 0.8) отримано методом твердофазного синтезу. Як вихідні речовини використовували дрібнодисперсні порошки оксидів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  та  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Синтез зразків можна зобразити такою схематичною реакцією:



Стехіометричні суміші оксидів (табл. 1) були перетерті в агатовій ступці, просіяні через 40 мкм капронову сітку, після чого помелені в кульовому млині планетарного типу в середовищі етанолу протягом 5 год. Після висушування суміші були спресовані в таблетки для кращої взаємодії компонентів. Синтез проводився на повітрі за температури 1473 К протягом 20 год. Після вибіркового рентгенофазового аналізу отримані зразки були повторно помелені й відпалені за тих самих умов, після чого повільно охолоджені до кімнатної температури протягом 20 год.

Розрахунок мас вихідних реагентів для зразків номінальних складів  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ )

Зразок	Молярна маса зразка, г/моль	Маса зразка, г	Маса $\text{La}_2\text{O}_3$ , г	Маса $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), г	Маса $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , г
$\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{FeO}_3$	243,157	1,3	0,6968	0,1820	0,4269
$\text{La}_{0,3}\text{Pr}_{0,7}\text{FeO}_3$	244,156	1,3	0,2602	0,6345	0,4252
$\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$	243,290	1,3	0,7834	0,0899	0,4267
$\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{FeO}_3$	247,021	1,3	0,1715	0,7083	0,4202

Фазовий склад та кристалічну структуру нових змішаних ортоферитів досліджено за кімнатної температури методом порошкової рентгенівської дифракції з використанням дифрактометра Гіньє G670, обладнаного *Huber imaging plate* детектором (Cu  $K_{\alpha 1}$  випромінювання,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). За одержаними дифракційними даними проводився рентгенофазовий аналіз методом порівняння експериментальних дифрактограм з еталонними даними картотеки *PDF-2*, а також уточненням відповідних структур повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою комплексу програм *WinCSD* [9]. Останній метод використовували також для прецизійного уточнення параметрів елементарних комірок, координат та параметрів заміщення атомів відповідних структур. Структурні параметри зразків, яким притаманна псевдотетрагональна структура, додатково досліджено за допомогою високороздільної порошкової дифракції синхротронного випромінювання ( $\lambda = 0,35434 \text{ \AA}$ ) на променевій лінії ID22 Європейського центру синхротронної радіації ESRF (Гренобль, Франція).

## Результати досліджень

За результатами рентгенівського фазового та структурного аналізу встановлено, що всі синтезовані зразки  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  є однофазними із ромбічною структурою перовськіту. Додаткових кристалічних фаз не виявлено.

Уточнення кристалічних структур повнопрофільним методом Рітвельда в просторовій групі *Pbnm* привело до доброго узгодження між розрахованими та експериментальними дифрактограмами. Як приклад, на рис. 1 представлені графічні результати уточнення кристалічних структур синтезованих зразків  $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{FeO}_3$  та  $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ , за даними порошкової дифракції синхротронного випромінювання високої роздільної здатності. Наведено експериментальні та розраховані дифрактограми (точки та суцільні лінії, відповідно), а також різницеві криві (внизу на рисунках). Короткі вертикальні лінії під дифрактограмами вказують на положення дифракційних максимумів у відповідних структурах.

Отримані параметри елементарної комірки, координати та параметри зміщення атомів подано в табл. 2.

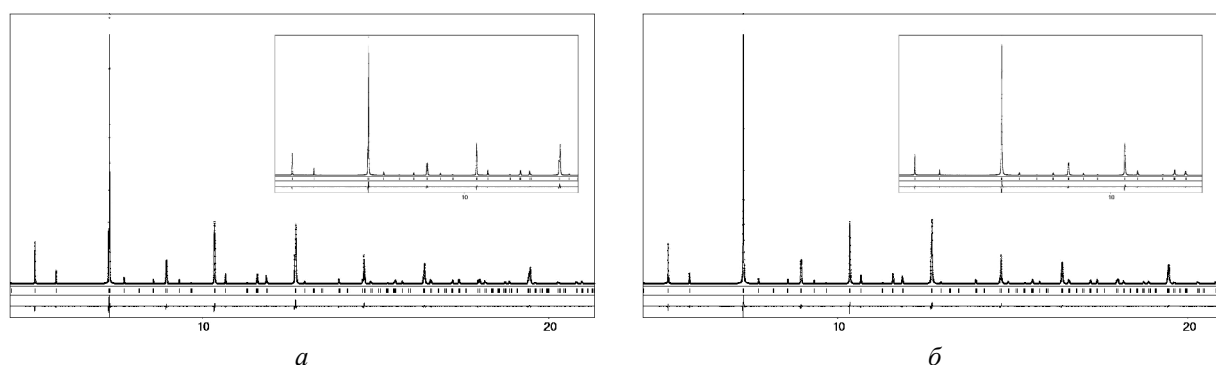


Рис. 1. Графічні результати уточнення кристалічної структури зразків  $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{FeO}_3$  (а) та  $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$  (б) повнопрофільним методом Рітвельда

Параметри елементарних комірок, координати та параметри зміщення атомів  
у структурах  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

Атоми, позиція		$x(\text{Pr}) = 0.2^*$	$x(\text{Pr}) = 0.7^{**}$	$x(\text{Nd}) = 0.1^*$	$x(\text{Nd}) = 0.8^{**}$
		$a, \text{Å}$	5.5420(1)	5.5017(4)	5.5485(2)
$c, \text{Å}$	5.5661(1)	5.5699(3)	5.5642(2)	5.5801(5)	
$b, \text{Å}$	7.8439(2)	7.8062(6)	7.8487(3)	7.7810(6)	
$V, \text{Å}^3$	241.96(2)	239.21(5)	242.31(3)	237.53(6)	
La, (Pr, Nd), $4c$	$x$	-0.0066(2)	-0.0078(3)	-0.0060(2)	-0.0083(4)
	$y$	0.03267(7)	0.0408(1)	0.03143(6)	0.0469(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.955(9)	0.44(2)	0.384(7)	0.49(2)
Fe, $4b$	$x$	0	0	0	0
	$y$	1/2	1/2	1/2	1/2
	$z$	0	0	0	0
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.42(2)	0.97(4)	0.27(1)	0.99(5)
O1, $4c$	$x$	0.0727(10)	0.056(2)	0.0805(10)	0.055(3)
	$y$	0.4830(8)	0.4851(13)	0.4845(7)	0.466(2)
	$z$	1/4	1/4	1/4	1/4
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0.71(14)	1.4(3)	1.52(15)	1.8(3)
O2, $8d$	$x$	-0.2823(8)	-0.3036(13)	-0.2823(7)	-0.3119(15)
	$y$	0.2845(8)	0.2764(14)	0.2835(7)	0.274(2)
	$z$	0.0409(5)	0.0493(9)	0.0406(5)	0.0490(11)
	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1.19(10)	0.6(2)	0.57(9)	0.7(2)

\* Дані синхротронної порошкової дифракції високого розділення.

\*\* Дані порошкової рентгенівської дифракції.

Використовуючи отримані значення структурних параметрів, наведені в табл. 2, побудували зображення кристалічної структури розчинів твердих розчинів  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  (рис. 2).

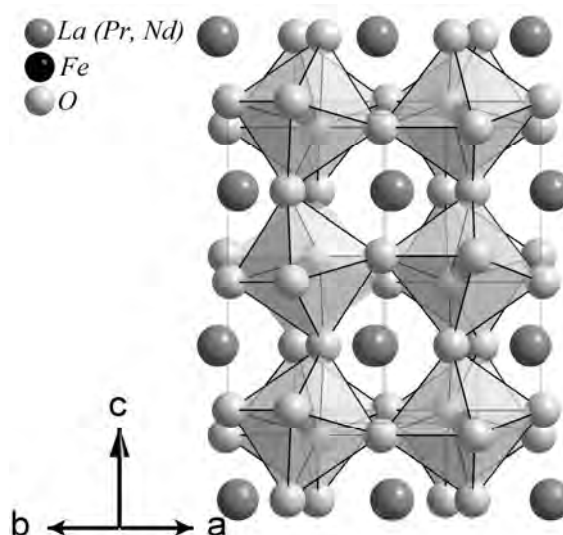


Рис. 2. Ромбічна структура твердих розчинів  
 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) на прикладі  
структури  $\text{La}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{FeO}_3$

За результатами уточнення параметрів кристалічної структури  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  побудовано концентраційні залежності параметрів та об'ємів елементарних комірок порівняно із "чистими" феритами лантану, празеодиму та неодиму [10, 11] (рис. 3). З графіка видно, що

отримані дані для  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  добре узгоджуються із крайніми членами систем  $\text{LaFeO}_3\text{--PrFeO}_3$  та  $\text{LaFeO}_3\text{--NdFeO}_3$ , що свідчить про утворення неперервних твердих розчинів заміщення. Об'єми елементарних комірок сполук  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  зменшуються лінійно із зменшенням радіуса катіона РЗЕ згідно з правилом Вегарда. Проаналізувавши ці залежності, можна побачити, що в обидвох твердих розчинах із ромбічною структурою спостерігається явище перетину параметрів елементарних комірок (*lattice crossover*) та утворення розмірно-тетрагональних (псевдотетрагональних) структур за певних концентрацій Pr та Nd. Як результат, в цих системах спостерігаються дві області із різним співвідношенням параметрів елементарної комірки, а саме  $b_p > a_p > c_p$  та  $b_p > c_p > a_p$  до і після перетину параметрів елементарної комірки, відповідно. Зауважимо, що спостережуване явище перетину приведених параметрів ромбічної елементарної комірки в системах  $\text{LaFeO}_3\text{--PrFeO}_3$  та  $\text{LaFeO}_3\text{--NdFeO}_3$  за певних концентрацій празеодиму та неодиму аж ніяк не свідчить про підвищення симетрії структури до тетрагональної. Незважаючи на те, що за деяких складів твердого розчину форма елементарної комірки стає дуже близькою до тетрагональної, симетрія структури при цьому залишається ромбічною.

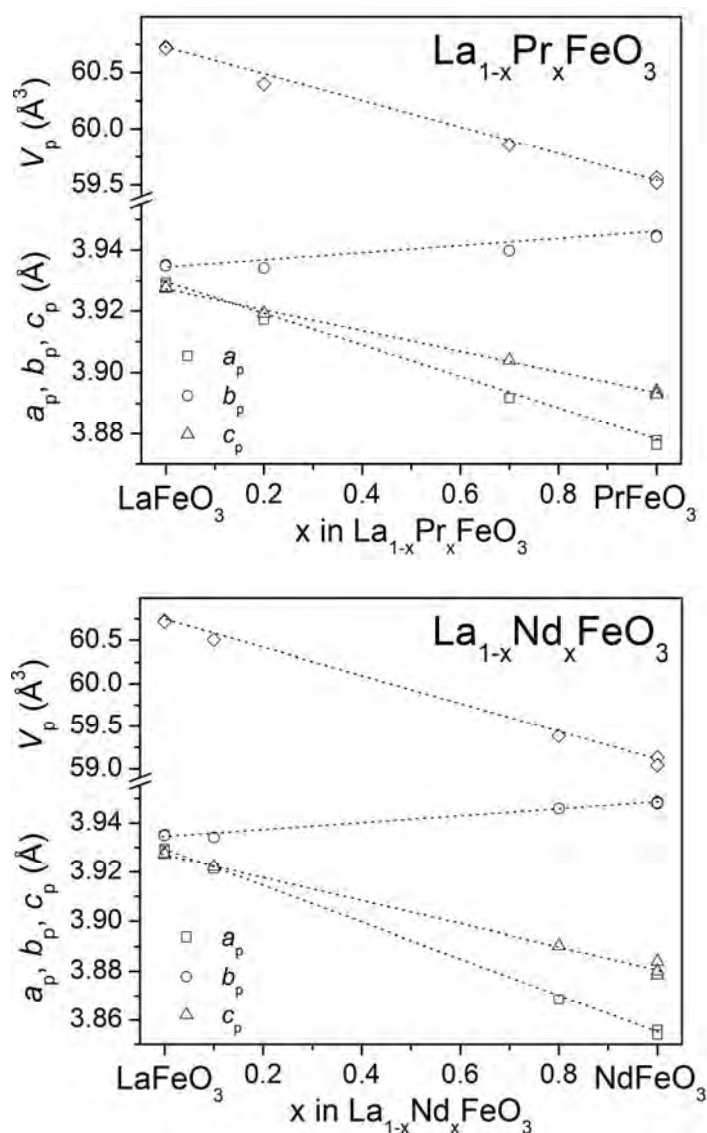


Рис. 3. Концентраційні залежності параметрів та об'ємів елементарних комірок у системах  $\text{LaFeO}_3\text{--PrFeO}_3$  та  $\text{LaFeO}_3\text{--NdFeO}_3$ . Параметри ромбічної елементарної комірки приведені до перовськітної відповідно до співвідношень:  $a_p = a_o/\sqrt{2}$ ,  $b_p = b_o/\sqrt{2}$ ,  $c_p = c_o/2$ ,  $V_p = V_o/4$ .

## Висновки

Методом рентгенівської та синхротронної порошкової дифракції досліджено фазовий склад та кристалічну структуру ортоферитів, що утворюються у системах  $\text{LaFeO}_3\text{-RFeO}_3$  ( $R = \text{Pr, Nd}$ ) у разі заміщення лантану празеодимом та неодимом. Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу показано, що синтезованим зразкам притаманна ромбічна структура перовськіту у всьому концентраційному діапазоні. Встановлені параметри та об'єми елементарних комірок, а також координати атомів у структурах  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Pr, Nd}$ ) за різних значень концентрації РЗЕ. На основі отриманих результатів побудовано концентраційні залежності параметрів елементарних комірок фаз  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  порівняно із параметрами “чистих” сполук  $\text{LaFeO}_3$  та  $\text{RFeO}_3$ . Показано, що в обидвох системах утворюються розмірно-тетрагональні структури за певних концентрацій празеодиму та неодиму.

## Подяка

Ця робота виконана за сприяння Міністерства освіти і науки України (Проект “КМОН”) та гранту ICDD 01-06. Синхротронні дифракційні вимірювання проводились у межах проекту *ESRF MA-2320*.

1. Shujuan Yuan, Yabin Wang, Mingjie Shao, Fenfen Chang, Baojuan ang, Yosikazu Isikawa, Shixun Cao. *Magnetic properties of  $\text{NdFeO}_3$  single crystal in the spin reorientation region* // *J. Appl. Phys* – 2011 – 109. – P. 07E141. 2. Mawdsley J. R., Krause T. R. *Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen* // *Applied Catalys.* – 2008 – 334. – P. 311–320. 3. Skinner S. J. *Recent advances in perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes* // *Int. J. Inorg. Mater.* – 2001 – 3. – P. 113–121. 4. Hua Xu, Xianluo Hu, Lizhi Zhang. *Generalized Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Rare-Earth Orthoferrites  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ )* // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – 7. – P. 2061–2065. 5. Fergus J.W. *Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors* // *Sens. Actuators* – 2007 – 123. – P. 1169–1179. 6. Jianlin Ding, Xiaomeng Lu, Huoming Shu, Jimin Xie, Hui Zhang. *Microwave-assisted synthesis of perovskite  $\text{ReFeO}_3$  ( $\text{Re: La, Sm, Eu, Gd}$ ) photocatalyst* // *Mater. Sci. Eng., B* – 2010 – 171, P. 31–34. 7. Fossdal A., Einarsrud M.-A., Grande T. *Mechanical properties of  $\text{LaFeO}_3$  ceramics* // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2005 – 25, P. 927–933. 8. Shen Hui, XU Jiayue, WU Anhua. *Preparation and characterization of perovskite  $\text{REFeO}_3$  nanocrystalline powders* // *J. Rare Earths* – 2010 – 3, P. 416–419. 9. L. Akselrud and Yu. Grin. *WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4)* // *J. Appl. Cryst.* – 2014 – 47. – P. 803–805. 10. Marezio M., Remeika J.P., Dernier P.D. *The Crystal Chemistry of the Rare Earth Orthoferrites* // *Acta Cryst.* – 1970 – B 26. – P. 2008–2022. 11. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. *Cards NN 37-1493, 74-2203, 82-1958, 88-641, 25-1149, 74-1473, 82-2421, 47-65.*