

УДК 536.4+549.5

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ МАНГАНИТОВ $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

© 2020 г. Л. Б. Ведмидь^{1,2,*}, О. М. Федорова¹, член-корреспондент РАН В. Ф. Балакирев¹

Поступило 29.04.2020 г.

После доработки 25.06.2020 г.

Принято к публикации 28.07.2020 г.

В данной работе впервые предложены условия синтеза поликристаллических слоистых манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) орторомбической структуры (пространственная группа $Fmmm$), имеющих определенную кислородную нестехиометрию: температура, парциальное давление кислорода в газовой атмосфере, продолжительность нагрева. Методами высокотемпературной рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные границы фазового перехода: из орторомбической структуры (пространственная группа $Fmmm$) в тетрагональную (пространственная группа $I4/mmm$). Температура структурного перехода увеличивается с ростом атомного номера входящего в манганит редкоземельного металла.

Ключевые слова: слоистые манганиты, рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S2686953520040123

Перовскиты редкоземельных элементов (РЗМ) $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{РЗМ}$), имеющие слоистую структуру Руддлесдена–Поппера (РП) и относящиеся к гомологической фазе $\text{AO}(\text{ABO}_3)_2$, впервые были синтезированы Deshizeaux Cheruy и Joubert [1]. Соединения, относящиеся к этому структурному типу, представляют значительный интерес благодаря ряду уникальных свойств, одним из которых является эффект колоссального магнитосопротивления [2, 3]. При температурах выше комнатной они проявляют свойства парамагнетиков [4]. Это дает возможность применения их в различных областях электроники. Свойства этих оксидов могут быть обусловлены соотношением поливалентных ионов марганца [5]. Варьировать содержание кислорода в образцах можно изменением давления кислорода при изотермическом отжиге материалов или изменением температуры заключительного отжига, при фиксированном давлении кислорода в газовой среде. Поэтому основными параметрами, оказывающими влияние на структуру и стабильность сложных оксидов, являются температура, газовая атмосфера синтеза и его продолжительность. Последова-

тельность термических трансформаций перовскитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ при изменении условий синтеза изучали Kamegashira с соавторами [6–12].

Синтез однофазных оксидов достаточно сложен, так как при нагреве в них наблюдается ряд фазовых структурных превращений, которые зависят от парциального давления кислорода во время нагрева, скорости охлаждения образцов и других факторов. Изменение в кристаллической структуре может оказывать влияние на функциональные свойства манганитов. Поэтому актуально стоит задача разработки условий синтеза манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ и исследование их устойчивости при изменении внешних параметров. Ранее синтез, традиционно, проводили из исходных компонентов Ln_2O_3 , BaCO_3 и Mn_2O_3 , смешанных в соответствующем молярном соотношении [1, 6–12]. Смесь прессовали в таблетки и спекали в температурном диапазоне 800–1200°C в течение 24 ч в атмосфере очищенного аргона с одновременным удалением продукта реакции CO_2 . На следующем этапе таблетки спекали в изотермических условиях при температуре 1350°C в течение 48 ч в атмосфере аргона, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. В результате были получены монокристаллы и поликристаллические образцы $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$), имеющие различную структуру от орторомбической до тетрагональной. Одним из недостатков этого способа синтеза является достаточно высокая температура спекания при

¹ Институт металлургии Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*E-mail: elarisa100@mail.ru

значительной общей продолжительности процесса. Вторым – образование побочного продукта реакции – газа CO_2 – и необходимость его отведения. Третьим – отсутствие возможности контроля величины парциального давления кислорода при спекании. Целью работы на первом этапе являлось преодоление этих недостатков, т.е. оптимизация условий синтеза гомогенных манганитов РЗМ $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), а также определение их структурных термических переходов. На сегодняшний день достаточно хорошо изучены свойства (структурные, магнитные) слоистых Sr-содержащих манганитов $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) [2–4, 13], но сведения о физических свойствах Ва-содержащих фаз РП, необходимые для их практического применения, малочисленны. Поэтому в дальнейшем запланировано изучение физических свойств $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) с целью практического применения.

В настоящей работе для синтеза Ва-содержащих фаз РП $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) впервые использован способ термической обработки соответствующих оксидов в газовой среде с фиксированным пониженным содержанием кислорода и предварительной коррекцией атомного соотношения катионов металлов в исходной смеси. Впервые установлены условия получения орторомбических слоистых манганитов $\text{Pr}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Nd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ с определенной кислородной нестехиометрией и определены границы их термической стабильности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез соединений $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) проведен по керамической технологии из оксидов Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} (Merck Aldrich, 99.9%), Mn_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.9%) и BaO_2 квалификации “ос. ч.”. Для удаления адсорбированной влаги исходные компоненты предварительно прокаливали при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 8 ч, затем их необходимое количество тщательно перемешивали, прессовали при давлении 150 МПа в таблетки и подвергали двухстадийной термической обработке, с последующим охлаждением внутри печи со скоростью 5 град./мин в установке, описанной в [14]. В качестве газовой среды использовали смесь аргона и кислорода с автоматическим поддержанием на протяжении всего опыта значения парциального давления кислорода $P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ атм. Продолжительность первой стадии термической обработки составила 24 ч при $T = 900^\circ\text{C}$, второй – 48 ч при $T = 1300^\circ\text{C}$. Фазовый состав исходных образцов и продуктов их диссоциации исследовали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в диапазоне углов 20° – 70° по 2θ с шагом 0.03° и выдержкой в точке 2 с. Точ-

ность рентгенографического определения содержания фаз составляет 2%. Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены с помощью приставки HA-1001 (Shimadzu, Япония) при нагреве в интервале температур 20 – 350°C для $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Скорость нагрева 10 град./мин, выдержка при каждой температуре 10 мин. Съемка проводилась в диапазоне углов 20° – 70° по 2θ с шагом 0.02° и выдержкой в точке 1.5 сек. Параметры ячейки определяли с помощью программы “Рентгеноструктурный табличный процессор” (RTP) [15], в качестве модели орторомбической структуры использовали данные [10]. Изучение термических свойств образцов выполнено на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия). Эксперимент проведен в режиме линейного нагрева от комнатной температуры до 500°C со скоростью 5 град./мин, в атмосфере аргона. В качестве контейнера использовали тигли из Al_2O_3 с крышками, погрешность измерения температуры составляет не более $\pm 1.5^\circ\text{C}$. Абсолютное содержание кислорода в образцах определяли в вакуумной циркуляционной установке [16]. Для этого их предварительно взвешивали, затем нагревали до 800°C и выдерживали при этой температуре в течение 70 ч в атмосфере с парциальным давлением

кислорода $P_{\text{O}_2} = 10^{-25}$ атм. Это обеспечило их восстановление до стабильных оксидов. Полнота восстановления подтверждена с помощью рентгенофазового анализа (РФА) закаленных продуктов этого процесса. Для расчетов принято, что потеря массы после восстановления вызвана только удаленным кислородом, продукты восстановления являются стехиометрическими.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первой стадии синтеза при $T = 900^\circ\text{C}$ происходит образование центров основной (целевой) фазы $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ и промежуточных соединений $\text{Ln}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ и Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) (рис. 1а). Увеличение продолжительности термообработки не приводит к получению гомогенного продукта синтеза или увеличению центров образования целевой фазы и поэтому нецелесообразно; проведение синтеза при $T < 900^\circ\text{C}$ ведет к уменьшению количества синтезируемого манганита. Вторая стадия синтеза осуществлялась при температуре 1300°C в течение 48 ч, при этом происходило окончательное формирование целевой фазы. При стехиометрическом соотношении компонентов основным продуктом синтеза, по данным РФА, являлась целевая фаза, наряду с которой идентифицировалась примесная фаза оксида РЗМ Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). На рис. 1б это представлено на примере оксида $\text{Nd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$.

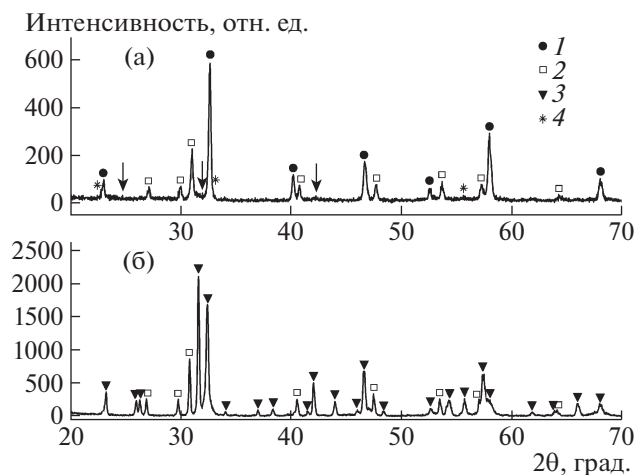
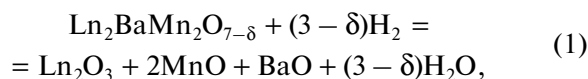


Рис. 1. Дифрактограммы образца $\text{Nd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$, после (а) первой ($T = 900^\circ\text{C}$) и (б) второй ($T = 1300^\circ\text{C}$) стадий синтеза. Обозначения фаз: 1 – $\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, 2 – Nd_2O_3 , 3 – $\text{Nd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$, 4 – Mn_2O_3 . Стрелками обозначены центры зарождения целевой фазы.

Для получения гомогенного продукта было необходимо изменить содержание того компонента, который присутствовал дополнительно к основной фазе. Поэтому соотношение исходных компонентов скорректировали, чтобы выполнялось условие атомного соотношения катионов $\text{Nd} : \text{Ba} : \text{Mn} = 1.9 : 1.0 : 2.0$. Полученные двухстадийным отжигом по описанным условиям поликристаллические манганиты $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), являются гомогенными. Они имеют орторомбическую структуру и принадлежат к пространственной группе (пр. гр.) $Fm\bar{m}m$ (рис. 2).

Кислородная нестехиометрия манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) определена статическим методом [16] путем восстановления водородом до стабильных оксидов по схеме:



где $\delta = -0.03(1)$ для обоих образцов. Понижение давления кислорода в газовой атмосфере до $P_{\text{O}_2} = 10^{-5.2}$ атм не приводит к изменению кислородной нестехиометрии, параметры и объем ячейки при этом меняются незначительно, (табл. 1). Это свидетельствует о стабильности оксидов в условиях данного эксперимента. Но существенное изменение одного из параметров синтеза, например, температуры или парциального давления кислорода в газовой атмосфере, может привести к деградации образцов. Таким образом, нами установлены условия синтеза гомогенных манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{6.97}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), имеющих орторомбическую структуру (пр.гр. $Fm\bar{m}m$).

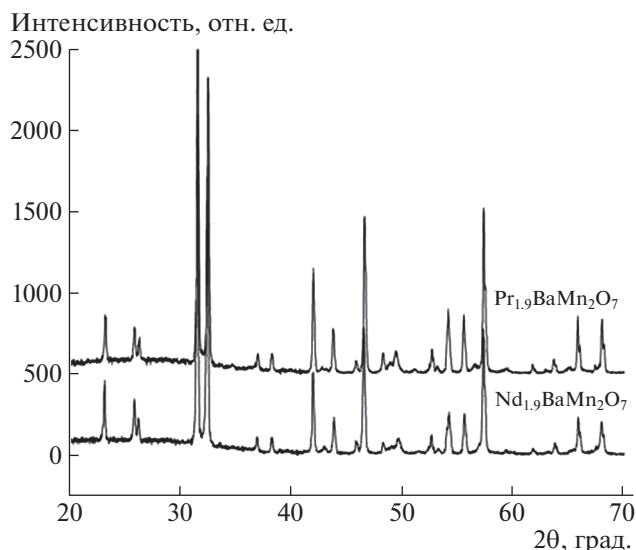


Рис. 2. Дифрактограммы гомогенных оксидов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), полученных при температуре 1300°C .

Температурные трансформации в манганитах $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) исследованы методами высокотемпературной рентгенографии (ВРФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

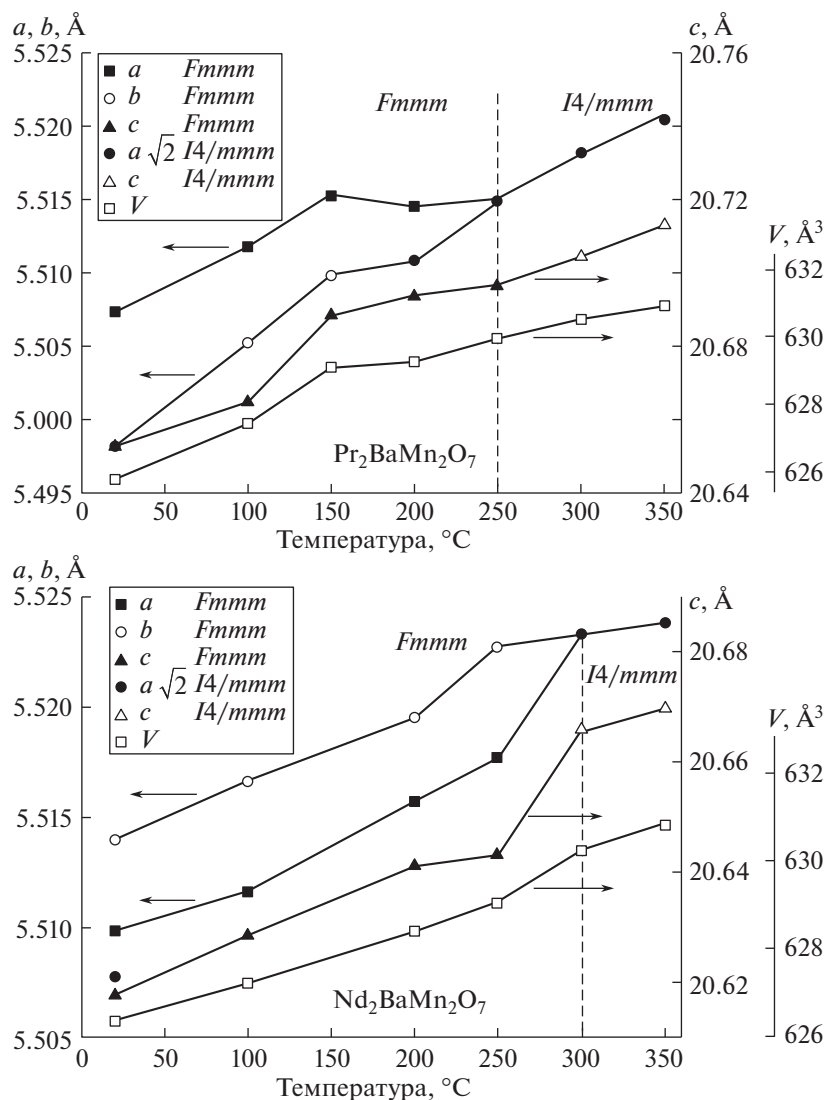
В образцах $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) обнаружен переход из орторомбической структуры в тетрагональную $Fm\bar{m}m \rightarrow I4/m\bar{m}m$ (рис. 3), температуры перехода указаны штриховой линией по данным высокотемпературного рентгенофазового анализа. На кривых ДСК этот переход проявляется эндотермическими эффектами в диапазоне температур $250\text{--}330^\circ\text{C}$ (рис. 4), сопровождающимися незначительной убылью массы (кривые изменения массы), свидетельствующими о потере кислорода образцами. Соответственно, кислородная нестехиометрия увеличивается, индекс при кислороде становится равен 6.93. При этом для выполнения условия электронейтральности в манганитах часть ионов Mn^{3+} переходит в Mn^{2+} . Ионный радиус последних больше, чем у Mn^{3+} , поэтому наблюдается некоторое увеличение объемов элементарных ячеек образцов (рис. 3). Причем скорость роста объема ячеек для обоих образцов до границы структурного перехода выше, чем после перехода (рис. 3). Это является косвенным подтверждением изменения поливалентного соотношения $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ во время перехода, связанного с изменением содержания кислорода в образцах. Вероятно, причиной структурного перехода $Fm\bar{m}m \rightarrow I4/m\bar{m}m$ является понижение содержания кислорода в манганитах под воздействием температуры, приводящее к упорядочению в слоях катионов. Аналогичный эффект

Таблица 1. Кристаллографические данные гомогенных манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

Соединение	Пространственная группа	Параметры ячейки	
		$P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ атм	$P_{\text{O}_2} = 10^{-5.2}$ атм
$\text{Pr}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{6.97}$	<i>Fmmm</i>	$a = 5.4957(1)$ $b = 5.5055(2)$ $c = 20.66(1)$ $V = 625.05(1)$	$a = 5.4982(1)$ $b = 5.5074(2)$ $c = 20.65(1)$ $V = 625.4(1)$
$\text{Nd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{6.97}$	<i>Fmmm</i>	$a = 5.5098(2)$ $b = 5.5139(2)$ $c = 20.62(1)$ $V = 626.37(1)$	$a = 5.5043(1)$ $b = 5.5137(2)$ $c = 20.59(1)$ $V = 624.8(1)$

характерен для родственных кислород-дефицитных манганитов [17, 18]. Следует отметить, что при уменьшении ионного радиуса редкоземель-

ного металла температура перехода несколько увеличивается. Это подтверждается данными [8]. Также различия в ионных радиусах бария и ред-

**Рис. 3.** Температурные зависимости объемов и параметров элементарных ячеек образцов $\text{Pr}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Nd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$.

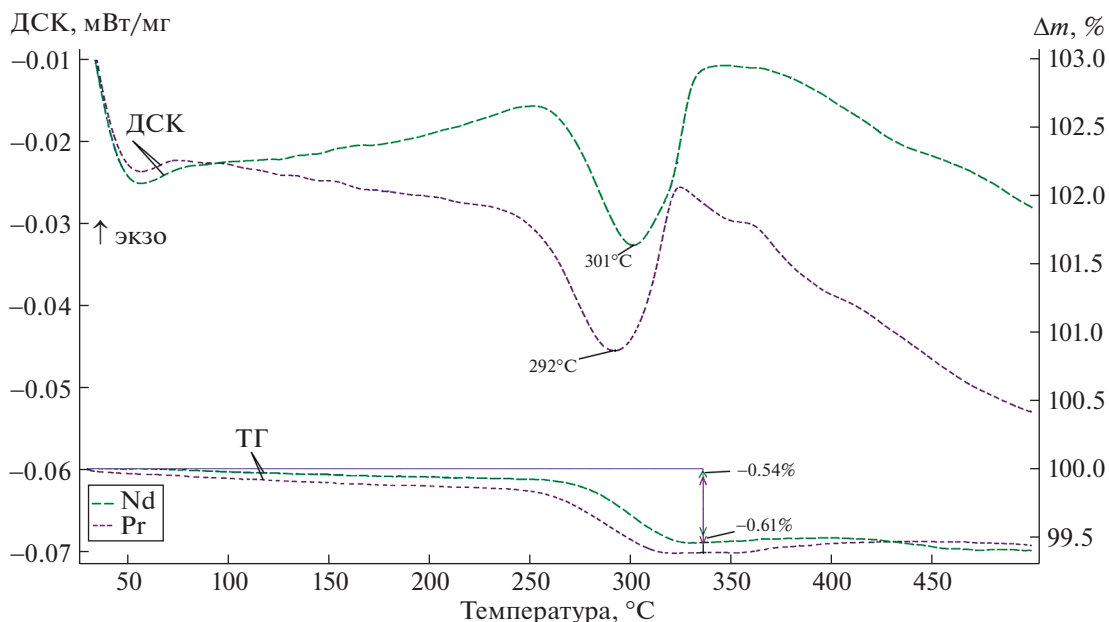


Рис. 4. Кривые изменения массы (Δm) и теплового потока (ДСК) при нагреве манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) в атмосфере аргона со скоростью 5 град./мин.

коземельных металлов могут влиять на структурные искажения и стабильность манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Определенная нами методами ВРФА и ДСК температура перехода для образца $\text{Nd}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ несколько выше, чем в [8] и может зависеть от кислородной нестехиометрии образца и скорости нагрева при исследовании. Увеличение температуры фазового перехода в структуре слоистых манганитов в ряду $\text{Pr} \rightarrow \text{Nd}$ может быть связано с изменением длин связей $\text{Mn}-\text{O}$, обусловленным эффектом лантаноидного сжатия [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование процесса образования манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) обеспечивает понимание этапов образования промежуточных и целевых фаз синтеза. В работе впервые определены условия формирования манганитов $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) орторомбической структуры (пр.гр. $Fm\bar{m}m$), имеющих определенную кислородную нестехиометрию. Методами ДСК и ВРФА установлены температурные границы фазовых переходов $Fm\bar{m}m \rightarrow I4/m\bar{m}m$ орторомбических слоистых манганитов Pr и Nd . Установлено, что температура перехода из орторомбической в тетрагональную фазу увеличивается с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.М. Димитрова за помощь в проведении эксперимента.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН на оборудовании ЦКП "Урал-М".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deshizeaux Cheruy M.N. and Joubert J. C.* Donnees cristallographiques sur une nouvelle serie de manganites mixtes de terre rare et d'alcalino-terreux // *J. Solid State Chem.* 1981. V. 40. P. 14–19.
2. *Battle P.D., Blundell S.J., Green M.A., Hayes W., Honold M., Klehe A.K., Laskey N.S., Millburn J.E., Murphy L., Rosseinsky M.J., Samarin N.A., Singleton J., Sluchanko N.E., Sullivan S.P., Vente J.F.* Colossal magnetoresistance in $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.0, 0.1$) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. L427–L434.
3. *Uporov S.A., Mitrofanov V.Ya., Fedorova O.M., Yankin A.M.* Influence of thermal processing on magnetotransport characteristics of $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ // *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 67. P. 201–206.
4. *Shimono A., Hayashi K., Kamegashira N.* Measurements of magnetic susceptibilities of $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ phases ($\text{Ln} = \text{Rare earth elements}$) // *Mater. Chem. Phys.* 1991. V. 28. P. 175–190.
5. *Missyul A.B., Zvereva I.A., Palstra T.T.M.* The formation of the complex manganites $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) // *Mat. Res. Bull.* 2012. V. 47. №. 12. P. 4156–160.

6. *Kamegashira N., Nakano H., Chan G., Meng J.* Phase behavior of rare earth manganites // *J. Rare Earths*. 2004. V. 22. № 5. P. 582–585.
7. *Kamegasira N., Meng J., Fujita K., Satoh H., Shishido T., Nakajima K.* Study on the phase behavior on $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ through heat treatment of a single crystal // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 408–412. P. 603–607.
8. *Nakano H., Satoh H., Kamegashira N., Ishizawa N.* Phase behavior of layered manganites $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (Ln = rare earth) // *Phys. Status Solidi C*. 2006. V. 3. № 8. P. 2812–2815.
9. *Meng J., Satoh H., Kamegashira N.* Crystal structure refinement of tetragonal $\text{BaTb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 244. P. 75–78.
10. *Ueno S., Kamegashira N.* Crystal and X-ray diffraction data for orthorhombic $\text{BaNd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ phase // *Powder Diffr.* 1997. V.12. P. 103–105.
11. *Nakano H., Kamegashira N.* Novel phase transition in $\text{BaPr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // *J. Rare Earths*. 2006. V. 24. № 1(S). P. 1–3.
12. *Meng J., Satoh H., Ishida M., Kamegashira N.* Phase transition of $\text{BaNd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // *J. of Alloys and Compounds*. 2006. V. 408–412. P. 1182–1186.
13. *Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Упоров С.А.* Влияние кислородной нестехиометрии на фазовое расслоение, структуру и магнитные свойства сложного оксида $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ // *Перспективные материалы*. 2020. № 2. С. 14–21.
14. *Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Козин В.М., Федорова О.М.* Динамический метод исследования гетерогенных равновесий // *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 8. С. 1273–1276.
15. Программа RTP (Рентгеноструктурный табличный процессор, версия 3,3 а, г. Copyright: freeware / К.И.Чеботарев [и др.]. Москва. 2002. 2014.<http://slavic.me/rtp/index.htm>
16. *Yankin A.M., Balakirev V.F., Vedmid' L.B., Fedorova O.M.* A static method for studying heterogeneous equilibria // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 77. № 11. P. 1899–1902.
17. *Trukhanov S.V., Troyanchuk I.O., Hervieu M., Szymczak H., Bärner K.* Magnetic and electrical properties of $\text{LBaMn}_2\text{O}_{6-\gamma}$ (L = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) manganites // *Phys. Rev. B* 66. 2002. 184424–10.
18. *Trukhanov S.V., Khomchenko V.A., Karpinsky D.V., Silibin M.V., Trukhanov A.V., Lobanovsky L.S., Szymczak H., Botez C.E., Troyanchuk I.O.* A-site ordered state in manganites with perovskite-like structure based on optimally doped compounds $\text{Ln}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ (Ln = Pr, Nd) // *J. Rare Earths*. 2019. V. 37. P. 1242–1249.

SYNTHESIS CONDITIONS AND STRUCTURE OF LAYERED MANGANITES $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Ln = Pr, Nd)

L. B. Vedmid'^{a,b,#}, O. M. Fedorova^a, and Corresponding Member of the RAS V. F. Balakirev^a

^a *Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Science, Yekaterinburg, Russian Federation*

^b *Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation*

[#] *E-mail: elarisa100@mail.ru*

In this paper, we propose for the first time conditions for the synthesis of polycrystalline layered manganites $\text{Ln}_2\text{BaMn}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Ln = Pr, Nd) of an orthorhombic structure (*Fmmm*) with a specific oxygen non-stoichiometry: temperature, partial pressure of oxygen in a gas atmosphere, heating time. The temperature boundaries of the phase transition from an orthorhombic structure (*Fmmm*) to a tetragonal structure (*I4/mmm*) were determined using high-temperature X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The temperature of the structural transition increases with the growth of the atomic number of the rare earth metal that we use.

Keywords: layered manganites, X-ray diffraction analysis, Differential scanning calorimetry, crystal structure