

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123:546.661'711'21

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Eu–Mn–O

© 2022 г. Г. А. Бузанов^а, *, Г. Д. Нипан^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gbuзанov@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.12.2021 г.

После доработки 11.02.2022 г.

Принята к публикации 11.02.2022 г.

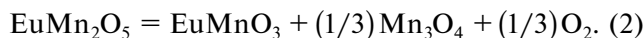
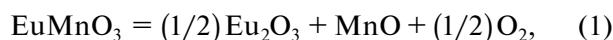
Методами рентгенофазового анализа исследованы фазовые равновесия в системе Eu–Mn–O для образцов, подвергнутых предварительной механохимической активации и синтезированных при давлении кислорода P_{O_2} 10^{-5} – 10^2 кПа, а также в восстановительной атмосфере при парциальном давлении водорода $P_{H_2} \sim 5$ кПа. Построены проекции P_{O_2} – T и x – y фазовой диаграммы P – T – x – y системы Eu–Mn–O, а также изотермы x – y квазитройной системы Eu_2O_3 –MnO–MnO₂.

Ключевые слова: оксиды европия и марганца, манганиты лантаноидов, перовскит, многокомпонентные системы, мультиферроики

DOI: 10.31857/S0044457X22070054

ВВЕДЕНИЕ

При изучении мультиферроиков $EuMnO_3$ [1] и $EuMn_2O_5$ [2] исследователи часто соотносят физические свойства с идеализированными стехиометрическими соединениями, между тем это нестехиометрические кристаллические фазы [3, 4], гомогенные составы которых зависят от температуры и парциального давления кислорода при синтезе и отжиге, а граничные составы определяются фазами, находящимися с $EuMnO_3$ и $EuMn_2O_5$ в равновесии. Сохранение однофазных структур не обеспечивает постоянство химического состава и, как следствие, свойств материалов. Воспроизводимость физических свойств $EuMnO_3$ ($Pbnm$) со структурой перовскита [5] и $EuMn_2O_5$ (pbm) [6] связана с получением материалов заданного химического состава при сохранении однофазной структуры, и первым шагом на этом пути является построение фазовой диаграммы системы Eu–Mn–O. Установлено, что диссоциация $EuMnO_3$ (10^{-8} Па < P_{O_2} < 10^{-4} Па, 1170 К < T < 1400 К) [7] и $EuMn_2O_5$ (10^2 Па < P_{O_2} < 10^5 Па, 1300 К < T < 1500 К) [8] происходит в соответствии с реакциями:



В работах Балакирева В.Ф. с соавт. [3, 9–13] исследованы фазовые равновесия в системе Eu–Mn–O в изобарических условиях ($P_{O_2} = 21$ кПа,

1073 К ≤ T ≤ 1673 К) [3, 7–12] и при изменении парциального давления кислорода [13]. Это позволило в квазибинарном приближении построить P_{O_2} – T – x фазовую диаграмму (10^{-15} Па < P_{O_2} < 10^5 Па, 973 К ≤ T ≤ 1173 К) [13].

В настоящем исследовании при использовании метода механохимической активации и отжига полученных механокомпозигов при варьируемом парциальном давлении кислорода и водорода исследованы фазовые равновесия в системе Eu–Mn–O и с помощью топологического моделирования построены P_{O_2} – T – и x – y –проекция фазовой диаграммы P – T – x – y системы Eu–Mn–O, а также x – y –изотермы квазитройной системы Eu_2O_3 –MnO–MnO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров для получения поликристаллитов системы Eu–Mn–O использовали металлический европий (99.99%), а также оксиды Eu_2O_3 , MnO_2 и Mn_2O_3 высокой чистоты с содержанием основного компонента не ниже 99.98%. Для получения образцов с точно известным заданным составом оксиды просушивали при 473–493 К (для Eu_2O_3 – 1173 К). MnO получали пиролизом $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (573 К, 2 ч) в токе аргона высокой чистоты (не ниже 99.9996% Ar).

Перед синтезом исходную смесь реагентов подвергали механохимической активации в течение 30 мин при частоте 30 Гц в вибрационной мельнице Retsch MM400 (размольные сосуды и шары –

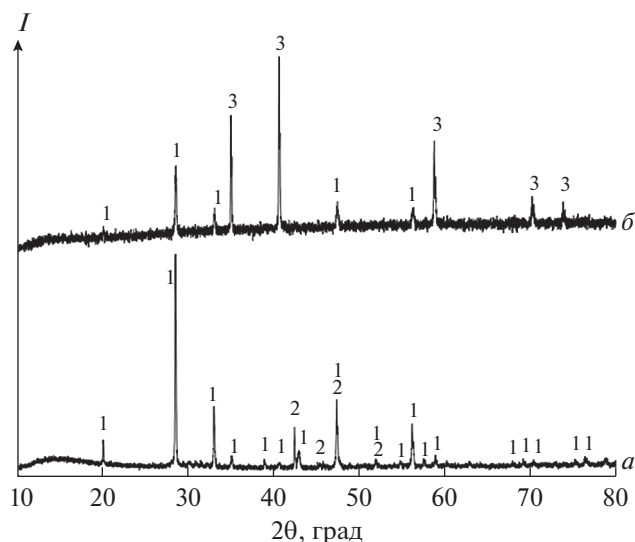


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных в восстановительной атмосфере (ток Ag + 5% H₂): *a* – 2Eu + 3MnO (1023 К), *б* – Eu₂O₃ + 4.5Mn₂O₃ (1123 К). 1 – Eu₂O₃, 2 – Mn, 3 – MnO.

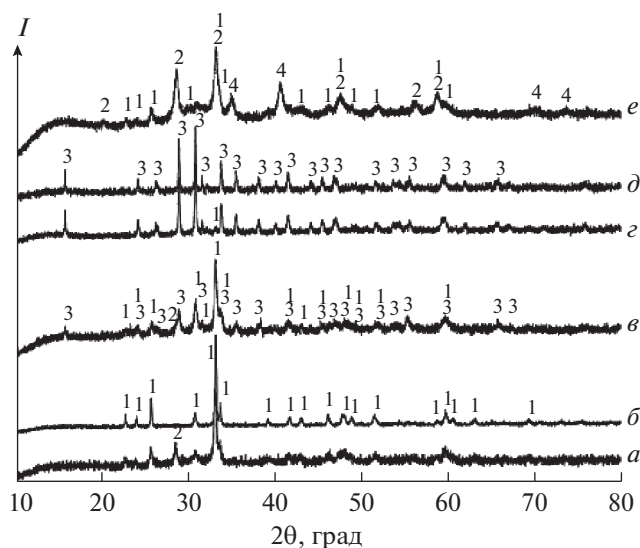


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с соотношением Eu : Mn = 1 : 1 и 1 : 2. Mn₂O₃ + Eu₂O₃: *a* – 1073, *б* – 1273 К; 2Mn₂O₃ + Eu₂O₃: *в* – 1073, *г* – 1173, *д* – 1273 К. *e* – EuMn₂O₅, 923 К. *a–д* – отжиг на воздухе (3 ч), *e* – отжиг в токе Ag + 5% H₂ (150 мл/мин, 2 ч). 1 – EuMnO₃, 2 – Eu₂O₃, 3 – EuMn₂O₅, 4 – MnO.

нержавеющая сталь, $V = 25$ мл, $d_{\text{шаров}} = 2\text{--}6$ мм, соотношение масс шаров и прекурсоров $\sim 20 : 1$). Синтез проводили в токе кислорода ($P_{\text{O}_2} \sim 100$ кПа), на воздухе ($P_{\text{O}_2} \sim 21$ кПа), в токе аргона высокой чистоты ($P_{\text{O}_2} \sim 0.3$ кПа), в вакууме ($P_{\text{O}_2} \sim 10^{-5}$ кПа) и в восстановительной атмосфере 95% Ag + 5% H₂ ($P_{\text{H}_2} \sim 5$ кПа). Для синтеза на воздухе использовали муфельную печь Nabertherm L5/11 (отжиг в алундовых тиглях), в остальных случаях – кварцевую трубку-реактор диаметром 26 мм, помещенную в горизонтальную трубчатую печь Nabertherm RT 30-200/15 (отжиг в алундовых цилиндрических тиглях, $l = 35$ мм, $d_{\text{внут}} = 7$ мм, $d_{\text{внеш}} = 10$ мм). Исследования методом РФА выполнены с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNX-EYE, геометрия на отражение, интервал углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом не более 0.01125°) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния. Для ТГ-ДСК-исследований в разных газовых средах (воздух и аргон высокой чистоты) до температуры 1273 К использовали комплекс SDT Q600 V8.3 Build 101. Скорость нагрева составляла 10 град./мин, скорость газового потока – 100 мл/мин. Операции, для которых требовалась сухая и/или инертная атмосфера, проводили в боксе СПЕКС ГБ22М (O₂ и H₂O – 5 и 10 ppm соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов системы Eu–Mn–O, синтезированных при разных парциальных давлениях кислорода и водорода и различном соотношении компонентов-металлов, представлены на рис. 1–3.

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов, полученных в восстановительной атмосфере. Так, отжиг смеси металлического Eu и MnO (2 : 3, Ag или Ag + H₂, 923–1023 К, 2–6 ч) неизменно приводит к образованию смеси Mn и Eu₂O₃ (рис. 1, кривая *a*). В условиях эксперимента с использованием данных прекурсоров образование EuO или Eu₃O₄ не наблюдали. Отжиг смеси Mn₂O₃ и Eu₂O₃ (Eu : Mn = 1 : 9) в токе аргона с 5% H₂ при 1173 К (2 ч) приводит к образованию фазы манганозита, что не противоречит данным о стабильных фазовых равновесиях системы Mn–O [14], при этом Eu₂O₃ в восстановление не вовлекается (рис. 1, кривая *б*) даже при увеличении температуры до 1323 К (4 ч). При отжиге в среде с большим P_{O_2} на воздухе или в кислороде наблюдается образование тройных соединений EuMnO₃ и EuMn₂O₅. Получение однофазных образцов EuMnO₃ возможно при температуре не ниже 1273 К (4 ч, воздух) из смесей Eu₂O₃ и Mn₂O₃ (или MnO₂) с эквимольным соотношением компонентов-металлов (рис. 2, кривые *a*, *б*). При увеличении содержания марганца в смеси (до Eu : Mn = 1 : 2) и отжиге на воздухе при 1073 К (4 ч) происходит образование фазы EuMn₂O₅, которая сосуществует с Eu₂O₃

и EuMnO_3 ; выше 1073 К (4 ч) наблюдается растворение Eu_2O_3 , а при 1273 К образцы становятся однофазными (рис. 2, кривые δ – d). Отжиг образцов EuMn_2O_5 , полученных вышеуказанным способом, в восстановительной атмосфере (ток $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$) при 773 К (30 мин) не приводит к получению многофазных смесей, однако с повышением температуры отжига до 923 К (1–2 ч) соединение EuMn_2O_5 распадается с образованием Eu_2O_3 , MnO и EuMnO_3 (рис. 2, кривая e). При отжиге в атмосфере кислорода смеси $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 6\text{MnO}_2$ последний присутствует в равновесии до 973 К (2–4 ч, рис. 3, кривые a , b), с ростом температуры происходит постепенное увеличение содержания Mn_2O_3 ; твердый раствор на основе Mn_3O_4 присутствует в узком интервале температур и отчетливо наблюдается при 973 К (рис. 2, кривая e). Образование фазы EuMn_2O_5 начинается с 1073 К, при 1173 К в равновесии с ней присутствует только фаза биксбиита – Mn_2O_3 (рис. 3, кривая e).

На основании экспериментальных и литературных данных построены проекции x – y и P_{O_2} – T диаграммы P – T – x – y системы Eu – Mn – O (рис. 4 и 5), на которых представлены субсолидусные фазовые равновесия с участием трех кристаллических фаз и кислорода. Сплошные линии на проекциях – экспериментальные, а штриховые линии – гипотетические. Из-за низкой температуры плавления Mn_2O_7 (~280 К) моновариантное равновесие EuMn_2O_5 – MnO_2 – Mn_2O_7 – O_2 (рис. 4) на P_{O_2} – T -проекции не рассматривается. Штриховые ноды EuMnO_3 – O и EuMn_2O_5 – O на рис. 5 проведены формально и выделяют треугольники, соответствующие дивариантным равновесиям EuMn_2O_5 – Mn_2O_7 – O_2 , EuMnO_3 – EuMn_2O_5 – O_2 и Eu_2O_3 – EuMnO_3 – O_2 . Предположение о существовании моновариантного равновесия Eu_2O_3 – EuMnO_3 – EuMn_2O_5 – O_2 экспериментально не подтверждается [9], что, однако, противоречит экспериментальным данным настоящей работы (рис. 2, кривая e) и может быть следствием различия в элементном составе образцов, нода Eu_2O_3 – EuMn_2O_5 на x – y -проекции отсутствует. Цифрами на рис. 4 отмечены области моновариантных равновесий, которым на P_{O_2} – T -проекции (рис. 6) последовательно отвечают линии моновариантных равновесий с участием трех кристаллических фаз и пара. Для областей 1–5 общее давление практически совпадает с парциальным давлением кислорода: 1 – EuMn_2O_5 – Mn_2O_3 – MnO_2 – O_2 (моноварианта накладывается на моноварианту Mn_2O_3 – MnO_2 – O_2 бинарной системы Mn – O [15]), 2 – EuMn_2O_5 – Mn_3O_4 – Mn_2O_3 – O_2 (моноварианта Mn_3O_4 – Mn_2O_3 – O_2 для Mn – O [14]), 3 – EuMnO_3 – EuMn_2O_5 – Mn_3O_4 – O_2 (3а [8] и 3б [13] на рис. 5), 4 – EuMnO_3 – MnO – Mn_3O_4 – O_2 (моновари-

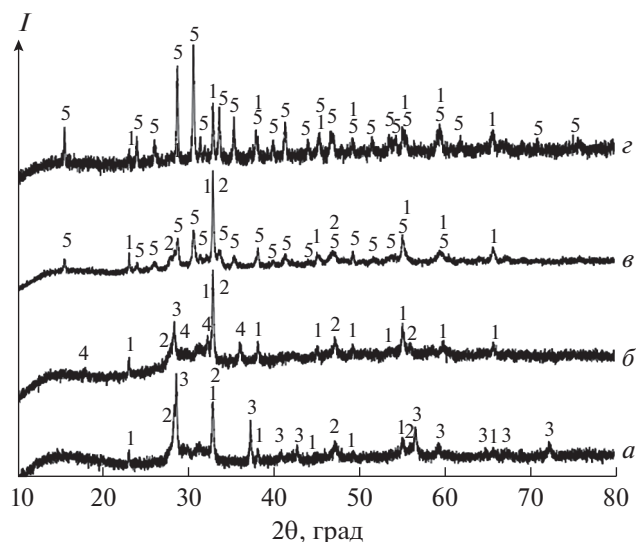
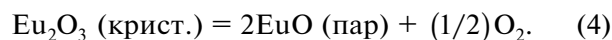
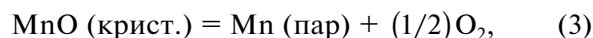


Рис. 3. Дифрактограммы образцов смеси $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 6\text{MnO}_2$, подвергшихся отжигу в токе O_2 . a – 873, b – 973, c – 1073, d – 1173 К. 1 – Mn_2O_3 , 2 – Eu_2O_3 , 3 – MnO , 4 – Mn_3O_4 , 5 – EuMn_2O_5 .

анта MnO – Mn_3O_4 – O_2 для Mn – O [15, 16]) и 5 – Eu_2O_3 – EuMnO_3 – MnO – O_2 (5а [7] и 5б [13] на рис. 5). Марганец и европий преобладают в паре в равновесиях 6–9 (рис. 4), парциальное давление кислорода (рис. 6) оценено из активности в электрохимических ячейках: 6 – Eu_2O_3 – Mn – MnO – O_2 (Mn – MnO – O_2 [17]), 7 – Eu_3O_4 – Eu_2O_3 – Mn – O_2 (Eu_3O_4 – Eu_2O_3 – O_2 [18–21]), 8 – EuO – Eu_3O_4 – Mn – O_2 (EuO – Eu_3O_4 – O_2 [18–21]) и 9 – Eu – EuO – Mn – O_2 (Eu – EuO – O_2 [18]). Кроме того, представлены линии парциального давления кислорода при конгруэнтной сублимации (10 – MnO [14, 22], 11 – Eu_2O_3 [14]), отвечающие условно моновариантным равновесиям в бинарных системах:



Для соотношения P_{O_2} – T -проекции с концентрационной диаграммой Eu_2O_3 – MnO – MnO_2 построены x – y -изотермы (рис. 6) для ключевых температур при парциальных давлениях, не превышающих 100 кПа. При построении x – y -изотерм не учитывали нестехиометрию кристаллических фаз и их полиморфизм [23, 24], а также не рассматривали метастабильные состояния в исследуемой тройной [24, 25] и родственных [26–31] системах.

При $T_1 = 700$ К (рис. 6а) EuMnO_3 участвует в равновесиях с Eu_2O_3 , MnO , Mn_3O_4 и EuMn_2O_5 . В свою очередь, EuMn_2O_5 сосуществует с Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и MnO_2 , но не с Eu_2O_3 [9]. Следовательно, не

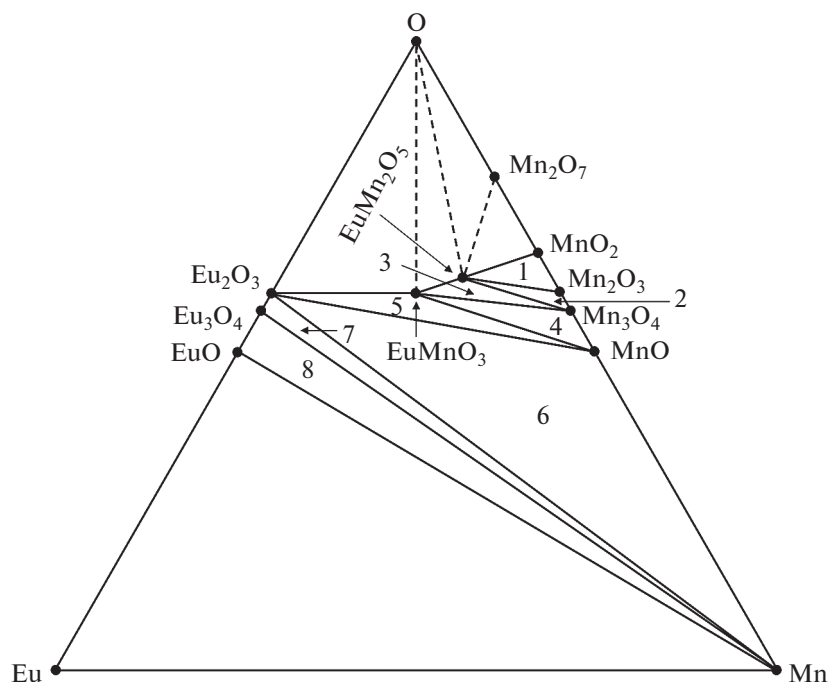


Рис. 4. Субсолидусные равновесия в системе Eu–Mn–O (x–y-проекция P–T–x–y-фазовой диаграммы).

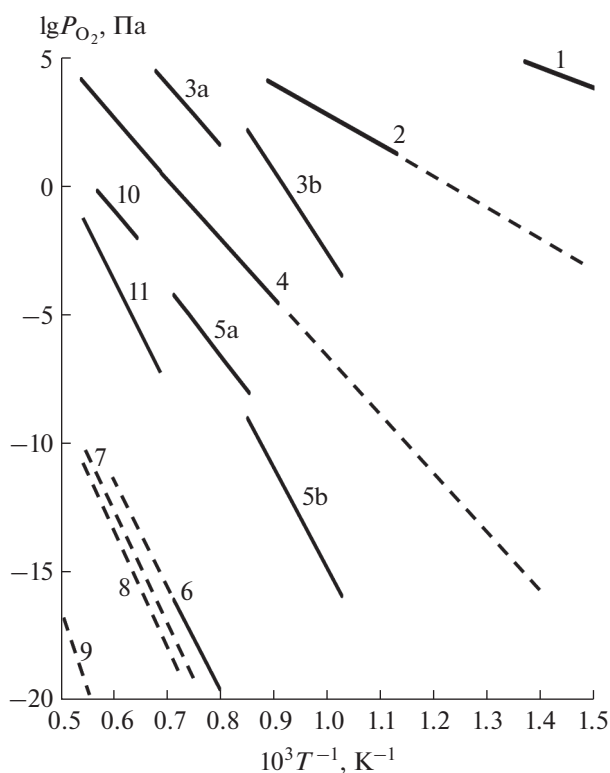


Рис. 5. P_{O_2} – T -проекция P – T – x – y -фазовой диаграммы системы Eu–Mn–O.

образуются равновесия Eu_2O_3 – $EuMnO_3$ – $EuMn_2O_5$ – O_2 и Eu_2O_3 – $EuMn_2O_5$ – MnO_2 – O_2 .

При $T_2 = 1000$ К (рис. 6б) и давлении кислорода < 100 кПа диссоциирует MnO_2 и не реализуется равновесие $EuMn_2O_5$ – Mn_2O_3 – MnO_2 – O_2 , далее при $T_3 = 1250$ К (рис. 6в) диссоциирует Mn_3O_4 и исчезает равновесие $EuMn_2O_5$ – Mn_3O_4 – Mn_2O_3 – O_2 .

Затем при $T_4 = 1500$ К (рис. 6г) перестает существовать кристаллическая фаза $EuMn_2O_5$ и вместе с ней равновесие $EuMnO_3$ – $EuMn_2O_5$ – Mn_3O_4 – O_2 .

В итоге при $T_5 = 2000$ К (рис. 6д) сохраняются оксид MnO и многофазное равновесие Eu_2O_3 – $EuMnO_3$ – MnO – O_2 . Выше 2500 К в равновесии с кислородом существуют только простые оксиды Eu_2O_3 и MnO .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенофазового анализа исследованы фазовые равновесия в системе Eu–Mn–O. Образцы, подвергнутые предварительной механохимической активации, синтезированы при давлении кислорода P_{O_2} 10^{-5} – 10^2 кПа и в восстановительной атмосфере при парциальном давлении водорода $P_{H_2} \sim 5$ кПа. Построены P_{O_2} – T - и x – y -проекции фазовой диаграммы P – T – x – y систе-

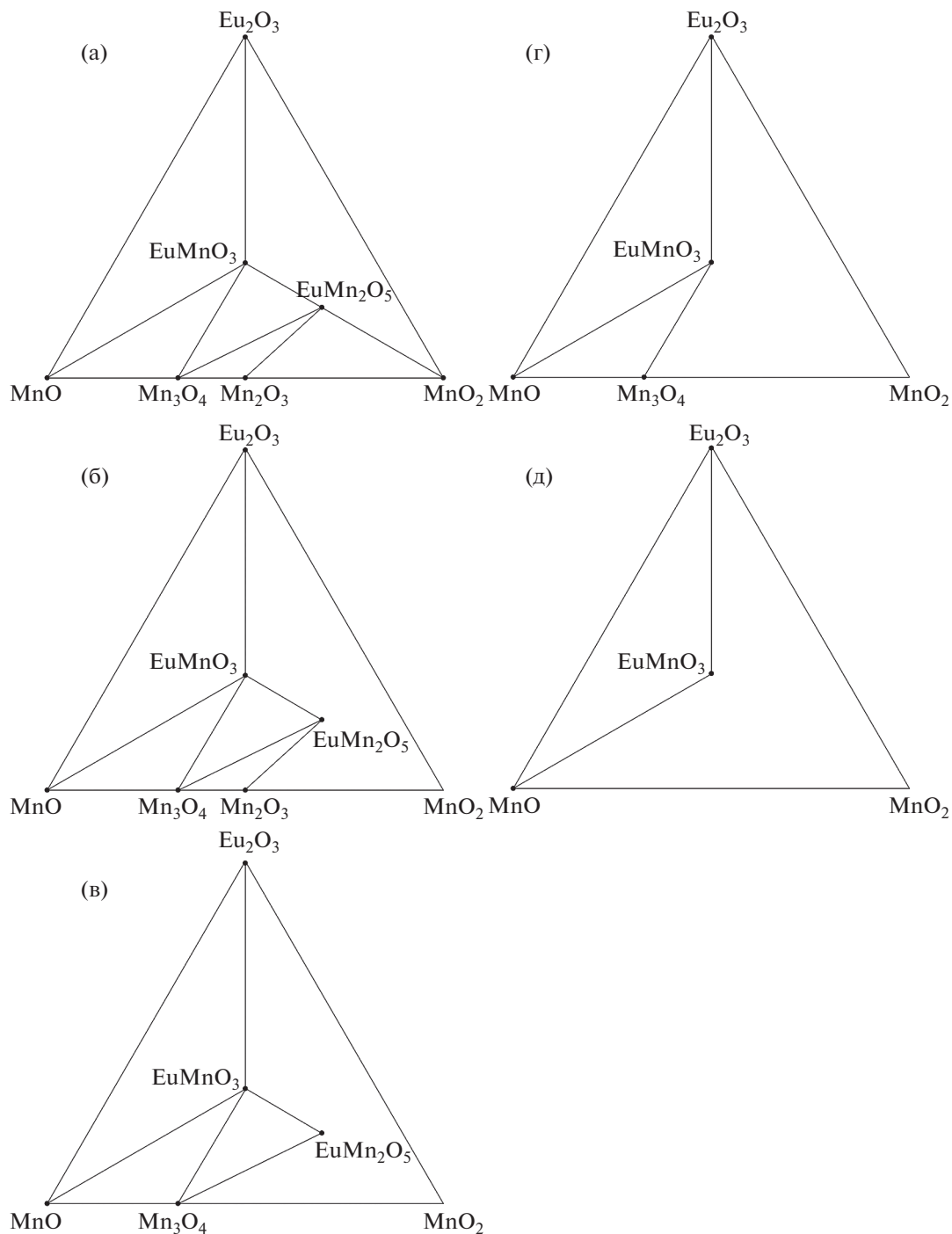


Рис. 6. x - y -Изотермы квазитройной системы Eu_2O_3 - MnO - MnO_2 : $T_1 = 700$ К (а), $T_2 = 1000$ К (б), $T_3 = 1250$ К (в), $T_4 = 1500$ К (г), $T_5 = 2000$ К (д).

мы Eu-Mn-O , а также ключевые изотермы x - y квазитройной системы Eu_2O_3 - MnO - MnO_2 .

проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА при финансовой поддержке

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mochizuki M., Furukawa N. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. Art. 134416. <https://doi.org/0.1103/PhysRevB.80.134416>
2. Vorob'ev S.I., Andrievskii D.S., Barsov S.G. et al. // J. Exp. Theor. Phys. 2016. V. 123. P. 1017. <https://doi.org/10.1134/S1063776116130215>
3. Федорова О.М., Балакирев В.Ф., Голиков Ю.В. // Неорганич. материалы. 2007. Т. 43. № 9. С. 1109.
4. Deng J., Yang A., Farid M.A. et al. // RSC Adv. 2007. V. 7. P. 2019. <https://doi.org/10.1039/c6ra25951k>
5. Wang K.F., Liu Q.M., Luo S.J. et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 24. P. e12. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.132>
6. Golovenchits E.I., Sanina V.A., Zalesskii V.G. // JETP Lett. 2012. V. 95. № 7. P. 386. <https://doi.org/10.1134/s0021364012070053>
7. Atsumi T., Ohgushi T., Kamegashira N. // J. Alloys Compd. 1996. V. 238. № 1–2. P. 35. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02253-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02253-0)
8. Satoh H., Suzuki S., Yamamoto K., Kamegashira N. // J. Alloys Compd. 1996. V. 234. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01881-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01881-6)
9. Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Федорова О.М., Голиков Ю.В. Манганиты редкоземельных и щелочно-земельных элементов. Физико-химический анализ. Екатеринбург: Уро РАН, 2009. 290 с.
10. Balakirev V.F., Golikov Y.V., Titova S.G. // Dokl. Phys. Chem. 2001. V. 381. P. 301. <https://doi.org/10.1023/A:1013241530220>
11. Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф., Титова С.Г., Федорова О.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2294.
12. Balakirev V.F., Golikov Y.V. // Inorg. Mater. 2003. V. 39. P. S1. <https://doi.org/10.1023/A:1024115817536>
13. Yankin A.M., Vedmid' L.B., Fedorova O.M. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 345. <https://doi.org/10.1134/S003602441203034X>
14. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: URSS, 2015. 480 с.
15. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. № 1. P. 21. <https://doi.org/10.1007/s11669-003-0004-6>
16. Jacob K.T., Kumar A., Rajitha G., Waseda Y. // High Temp. Mater. Proc. 2011. V. 30. № 4. P. 459. <https://doi.org/10.1515/htmp.2011.069>
17. Jacob K.T., Kumar A., Waseda Y. // J. Phase Equilib. Diff. 2008. V. 29. № 3. P. 222. <https://doi.org/10.1007/s11669-008-9280-5>
18. Jacob K.T., Rajput A. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. P. 1710–1717. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00728>
19. Сухушина И.С., Васильева И.А., Балабаева Р.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 49.
20. Сухушина И.С., Васильева И.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3218.
21. Sukhushina I., Vasiljeva I., Balabajeva R. // J. Chim. Phys. 1998. V. 95. № 1. P. 159. <https://doi.org/10.1051/jcp:1998114>
22. Левинский Ю.В. p–T–x-Диаграммы состояния двойных металлических систем. Кн. 2. М.: Металлургия, 1990. 400 с.
23. Balabaeva R.F., Vasil'eva I.A., Sukhushina I.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. № 7. P. 1202.
24. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: Уро РАН, 2000. 398 с.
25. Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551. <https://doi.org/10.1134/s0036023617050059>
26. Egorova A.A., Bushkova T.M., Kolesnik I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 146. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020066>
27. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1416. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090138>
28. Zagaynov I.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1212. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080325>
29. Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Novotortsev V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 6. № 88. P. 1306. <https://doi.org/10.1134/s1070363218060415>
30. Tong Z., Peng G., Li P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 948. <https://doi.org/10.1134/S0036023620060273>
31. Gusov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1710. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110085>