

05,06

## Кристаллическая структура, элементный состав и электронное строение манганита $\text{Pr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\sigma}$ по данным рентгеновской дифракции и рентгеноэлектронной спектроскопии

© К.А. Гуглев<sup>1</sup>, А.Т. Козаков<sup>2</sup>, А.Г. Кочур<sup>1</sup>, А.В. Никольский<sup>2</sup>, А.Г. Рудская<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ростовский государственный университет путей сообщения,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: googlev@rambler.ru

Поступила в Редакцию 10 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2024 г.

Принята к публикации 20 февраля 2024 г.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено отношение долей трехвалентного и четырехвалентного марганца  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  в керамическом манганите  $\text{Pr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\sigma}$ . Профили рентгеновских фотоэлектронных  $\text{Pr}4d$ - и  $\text{Mn}2p$ -спектров рассчитаны в приближении изолированного иона с учетом мультиплетного расщепления в конечном состоянии фотоионизации. Получено хорошее согласие с экспериментом.

**Ключевые слова:** манганит, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, валентное состояние, мультиплетное расщепление, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57793.24

### 1. Введение

Манганиты со структурой перовскита  $R\text{MnO}_3$ , где  $R$  — редкоземельные элементы, такие как La, Pr и Nd, активно исследуются в настоящее время, благодаря ожидаемым перспективам в использовании их электрических и магнитных свойств при создании различных устройств твердотельной электроники [1,2]. Первоначальный интерес к этим соединениям обуславливался открытием в них колоссального эффекта магнитосопротивления [3,4]. В дальнейшем в них был обнаружен ряд интересных магнитных и электрических эффектов, в частности, наличие положительного и отрицательного температурного коэффициента сопротивления [5], переходы металл–диэлектрик [6], переходы ферромагнетик–парамагнетик [7] и зарядовое упорядочение [8]. Эти свойства делают манганиты перспективными для их применения в магнитных датчиках [9], суперконденсаторах [10] и инфракрасных болометрах [11,12].

Интересные для прикладных исследований свойства манганитов  $R\text{MnO}_3$  можно модифицировать, заменяя частично элементы в позиции  $A$  перовскитной структуры на другие элементы [13], в нашем случае атомы Pr на атомы Bi. Такие соединения можно представить общей формулой  $\text{Pr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ . Меняя параметр  $x$  от 0 до 1, можно получать вещества от  $\text{PrMnO}_3$  до  $\text{BiMnO}_3$  с различным магнитным упорядочением спиновых магнитных моментов ионов  $\text{Mn}^{3+}$  от антиферромагнитного в случае  $\text{PrMnO}_3$  [14] до ферромагнитного упорядочения в  $\text{BiMnO}_3$  [15]. В более общем случае соединений

с общей формулой  $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$  (где  $A$  — редкоземельный ион La, Pr, Nb) частичное замещение редкоземельного элемента двухвалентным ионом ( $B = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) приводит к появлению смешанного валентного состояния катионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  в этих системах, что, согласно существующим теориям [16–18], является важным фактором, определяющим соотношение ферромагнитного и антиферромагнитного моментов в широком диапазоне значений  $x$ , вклады в когерентные отражения, электрическое сопротивление и значения температур Кюри, Нееля. Физическая причина появления ионов  $\text{Mn}^{4+}$  объяснялась для этих соединений необходимостью обеспечения электронейтральности образцов. В ряде работ, в частности [19,20], детально обсуждается кристаллическая структура и магнитные свойства манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ , которые становятся понятны только при учете наличия ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , хотя в таких соединениях для соблюдения электронейтральности формально нет необходимости предполагать наличие ионов четырехвалентного марганца (поскольку оба иона,  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , трехвалентны). Необходимость в уверенном определении в смешанных манганитах соотношения долей  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  потребовала разработки специальных методик при использовании методов рентгеновской [21] и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [22–24]. В работе [23] для керамических образцов  $\text{La}_{1-\alpha}\text{Bi}_\beta\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm\gamma}$ , и в работе [24] для монокристаллов состава  $\text{La}_{1-x-y}\text{Bi}_x\text{A}_y\text{Mn}_\alpha\text{O}_{3\pm\beta}$  ( $A = \text{Ba}, \text{Pb}$ ) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были определены доли трехвалентного и четы-

рехвалентного марганца, что значительно прояснило ситуацию с появлением четырехвалентного марганца в формально нейтральных образцах.

В настоящей работе метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии применен для определения отношения  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  в соединениях  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$ . Для этой цели нами получены рентгеновские фотоэлектронные спектры  $Bi4f$ ,  $Mn2p$ ,  $Pr4d$ ,  $O1s$  и  $C1s$  внутренних уровней.  $Pr4d$ - и  $Mn2p$ -спектры рассчитаны в приближении изолированного иона с учетом мультиплетного расщепления в конечном состоянии фотоионизации. По полученным экспериментальным и теоретическим данным исследовано зарядовое состояние ионов в манганите  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$ . Количественно определены доли ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ .

## 2. Эксперимент

### 2.1. Подготовка образцов

Приготовление образца  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  с заложенным содержанием 30 молярных % оксида висмута проводилось методом двухступенчатого твердофазного синтеза из стехиометрической смеси простых оксидов  $Pr_2O_3$  (о.с.ч.),  $Bi_2O_3$  (ч.) и  $MnO_2$  (о.с.ч.). Оксид четырехвалентного марганца  $MnO_2$  использовался для создания дополнительной окислительной атмосферы во время синтеза, так как при температуре  $T = 530–540^\circ C$  он переходит в трехвалентный оксид марганца  $Mn_2O_3$  с выделением кислорода.

Для гомогенизации шихты исходные оксиды перетирались в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в течение 1 h. Затем шихта просушивалась при температуре  $T = 400^\circ C$  до полного высыхания. Из высушенной шихты прессовались таблетки диаметром 10 mm и высотой 1.5 mm под давлением 4.9 МПа для синтеза в воздушной атмосфере при температуре  $T_1 = 900^\circ C$  в течение 2 h в муфельной печи. Процесс структурообразования контролировался с помощью рентгенофазового анализа. Далее образцы повторно перетирались в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в течение 1 h, шихта просушивалась при  $T = 400^\circ C$  до полного высыхания. Затем прессовались таблетки диаметром 10 и высотой 1.5 mm под давлением 6.9 МПа для спекания в воздушной атмосфере при температуре  $T_2 = 1100^\circ C$  в течение 3 h. Скорость нагрева образцов до температуры синтеза и температуры спекания составляла 10 grad/min. После синтеза и спекания образцы охлаждались вместе с печью до комнатной температуры. Контроль температуры осуществлялся с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3 с точностью  $\pm 0.5^\circ C$ .

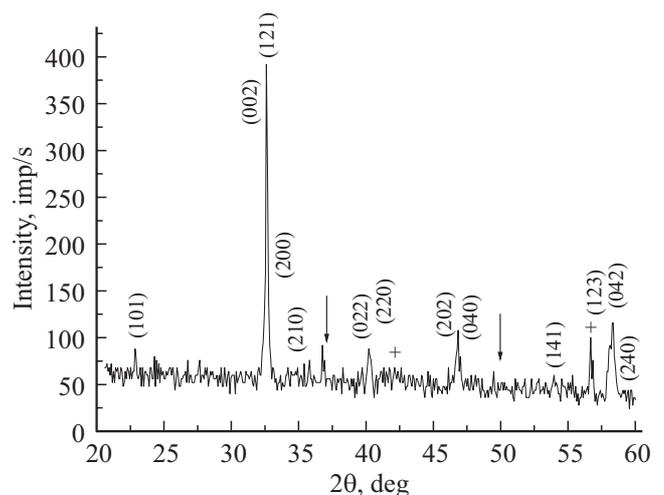
### 2.2. Данные рентгеновской дифракции

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился по схеме Брэгга–Брентано на дифрактометре ДРОН-3М ( $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с компьютерной записью рентгendifракционных профилей в интервале

$20 \leq 2\theta \leq 60^\circ$  при пошаговом сканировании детектора (шаг  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ , время набора импульсов 1 s). Выбор данного интервала углов  $2\theta$  обусловлен тем, что в нем присутствуют наиболее интенсивные дифракционные максимумы. Расширение интервала в сторону углов  $2\theta \geq 60^\circ$  и  $2\theta \leq 20^\circ$  приводит к возможности учета при уточнении слабых максимумов более высоких порядков отражений не только фазы  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$ , но и возможных примесных фаз. При этом наблюдается сильное перекрытие этих максимумов, что конечно, не улучшает результаты уточнения структурных параметров. Полученные дифрактограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием компьютерной программы Powder Cell [25], находящейся в свободном доступе, и международных кристаллографических баз данных PDWin 3.0 и Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Фрагмент дифрактограммы керамического образца  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  при комнатной температуре представлен на рис. 1. Видно, что помимо брэгговских максимумов, характерных для структуры типа перовскита, на рентгенограмме присутствуют пики примесных фаз, соответствующие малому количеству (до 5%) оксидов  $Mn_2O_3$  и  $Pr_2O_3$ . Примесные фазы появились после повторного отжига при  $T_2 = 1100^\circ C$ , по-видимому, в результате частичного распада твердого раствора при высокой температуре.

Анализ расщепления основных рефлексов структуры перовскита, включающих  $(110)_C$  ( $2\theta = 32.2–32.4^\circ$ ),  $(111)_C$  ( $2\theta = 40.1–40.4^\circ$ ) и  $(200)_C$  ( $2\theta = 46.8–47.0^\circ$ ) для медного излучения с длиной волны  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$  показал, что керамический образец  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  характеризуется орторомбической  $Pnma$  фазой с параметрами и объемом ячейки при комнатной температуре, равными



**Рис. 1.** Фрагмент дифрактограммы керамического образца  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  при комнатной температуре. Индексы Миллера приведены для орторомбической  $Pnma$ -структуры. Символами (↓) и (+) обозначены наиболее интенсивные рентгendifракционные отражения примесных фаз  $Mn_2O_3$  и  $Pr_2O_3$  соответственно.

**Таблица 1.** Структурные параметры  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  при комнатной температуре

Параметр	$Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$
$a_0, b_0, c_0, \text{Å}$	5.472, 7.718, 5.495
$V, \text{Å}^3$	232.08
Pr/Bi: $x; y; z$	0.455, 0.25, 0.513
$B(\text{Pr/Bi}), \text{Å}^2$	1.0
Mn: $x; y; z$	0, 0, 0.5
$B(\text{Mn}), \text{Å}^2$	0.1
O1: $x; y; z$	0.095, 0.25, 0.440
$B(\text{O1}), \text{Å}^2$	1.4
O2: $x; y; z$	0.208, 0.063, 0.778
$B(\text{O2}), \text{Å}^2$	0.5
$R_p, \%$	7.61
$a_p = c_p, b_p, \text{Å}$	3.878, 3.859
$\beta_p, ^\circ$	90.25
$V_p, \text{Å}^3$	58.02

$a_0 = 5.472, b_0 = 7.718, c_0 = 5.495 \text{ Å}$  и  $V = 232.08 \text{ Å}^3$  (число формульных единиц  $Z = 4$ ); при этом выполняется соотношение параметров  $b_0/\sqrt{2} < a_0 < c_0$ . Соответствующая приведенная перовскитовая подъячейка, приходящаяся на одну формульную единицу  $ABMnO_3$ , характеризуется моноклинным искажением с параметрами ячейки  $a_p = c_p = 3.878, b_p = 3.859 \text{ Å}, \beta_p = 90.259^\circ$  и  $V_p = 58.02 \text{ Å}^3$ . Параметры и объем моноклинной перовскитовой подъячейки рассчитаны по формулам

$$a_p = c_p = \frac{\sqrt{a_0^2 + c_0^2}}{2}; \quad b_p = \frac{b_0}{2};$$

$$\beta_p = 2 \arccos \frac{a_0}{2a_p}; \quad V_p = \frac{a_0 b_0 c_0}{4}. \quad (1)$$

В табл. 1 приведены структурные параметры  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$ : параметры элементарных ячеек ( $a_0; b_0, c_0$ ), позиционные ( $x, y, z$ ) и изотропные параметры фактора Дебая–Валлера ( $B$ ), профильный фактор недостоверности структур ( $R_p$ ), а также параметры, соответствующие параметрам ( $a_p, b_p, c_p, \beta_p$ ) моноклинных перовскитовых подъячеек. Точности определения параметров составляли: для структурных параметров орторомбической ячейки  $\Delta a_0 = \Delta c_0 = \pm 0.003 \text{ Å}, \Delta b_0 = \pm 0.004 \text{ Å}$ ; для объемов ячеек  $\Delta V = \pm 0.02 \text{ Å}^3$ ; для параметров факторов Дебая–Валлера  $\Delta B = \pm 0.2 \text{ Å}^2$ ; для координат атомов  $\Delta(x/a; y/b; z/c) = \pm 0.001$ , координаты атомов приведены в долях ячейки; для параметров перовскитовых подъячеек  $\Delta a_p = \Delta b_p = \Delta c_p = \pm 0.002 \text{ Å}, \Delta \beta_p = 0.02^\circ, \Delta V_p = \pm 0.02 \text{ Å}^3$ .

В пространственной группе  $Pnma$  (№ 62) для атомов типа  $A$   $x$  и  $z$  являются свободными (уточняемыми) параметрами:  $A$  (Pr/Bi) —  $4c(x; 1/4; z)$ . Атомы Mn находятся в фиксированных положениях: Mn —  $4b(0; 0; 1/2)$ , атомы кислорода O1 и O2 занимают позиции  $4c(x; 1/4; z)$  и  $8d(x; y; z)$  соответственно.

### 2.3. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировались с поверхности трех образцов: образца  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  с неизвестным соотношением  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , порошка  $Mn_2O_3$  марки о.с.ч. — с трехвалентным марганцем и керамического образца  $SrMn^{+4}O_3$ , содержащего четырехвалентный марганец. Два последних образца исследовались с целью получить экспериментальные профили  $Mn2p$ -спектров соединений, содержащих только ионы  $Mn^{3+}$  или только ионы  $Mn^{4+}$ .

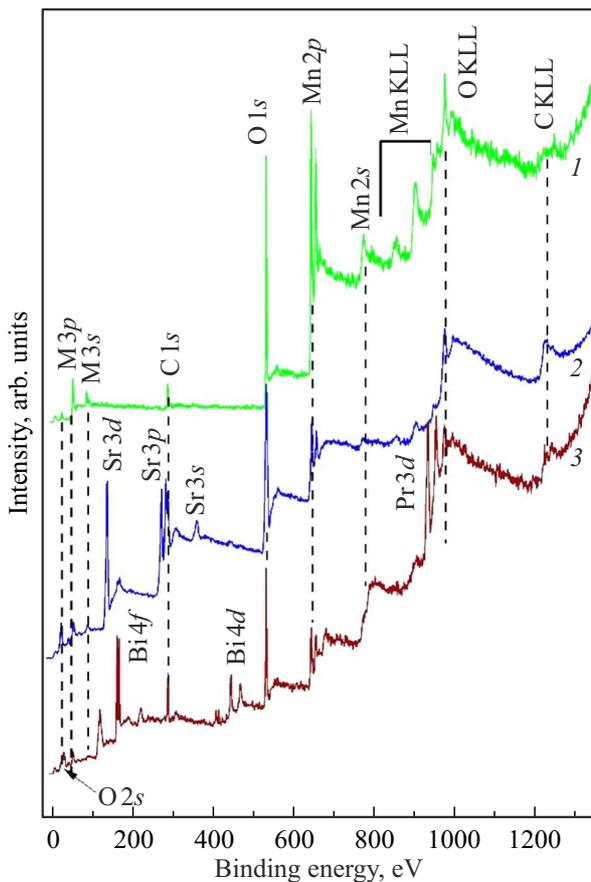
Подготовка поверхности исследуемых керамических образцов для рентгеноэлектронных исследований проводилась механическим соскабливанием алмазным скребком при давлении  $10^{-6} \text{ Pa}$  в камере подготовки анализатора. Спектры  $Mn2p$ -,  $Pr4d$ -,  $Bi4f$ -,  $O1s$ - и  $C1s$ -внутренних уровней были получены с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения  $AlK\alpha$  с энергией  $1486.6 \text{ eV}$  с помощью системы анализа поверхности с рентгеновским микрозондом ESCALAB 250. Размер рентгеновского пятна на образце составлял  $500 \mu\text{m}$ . Спектры были получены с шагом  $0.1 \text{ eV}$ . Положительная зарядка образца во время спектральных измерений устранялась дополнительным облучением поверхности образца потоком медленных электронов. Калибровка шкал энергий связи спектров РФЭС проводилась по линии  $C1s$  углерода, энергия связи которой составляла  $285 \text{ eV}$ .

На рис. 2 приведены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры: 1 — с порошка  $Mn_2O_3$  марки о.с.ч.; 2 — с керамического образца  $SrMnO_3$ ; 3 — керамики  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$ . Рассмотрение обзорных спектров показывает, что исследованные образцы содержат только те элементы, которые содержатся в химической формуле образца, т.е. в  $Mn_2O_3$  только марганец и кислород, в  $SrMnO_3$  в обзорном спектре появляются дополнительно линии стронция, а в образце  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  — линии празеодима и висмута. На поверхности всех образцов находится тонкая пленка углерода, который является поверхностным загрязнением. Судя по хорошей контрастности линий марганца, висмута и празеодима эта пленка является достаточно тонкой.

Элементный состав образцов был определен по интенсивностям соответствующих  $Mn2p$ -,  $Bi4f$ -,  $Pr4d$ - и  $O1s$ -рентгеновских фотоэлектронных линий с использованием программного обеспечения системы ESCALAB 250. Концентрации элементов были рассчитаны с использованием стандартного подхода [26,27], в рамках которого концентрации элементов определяются с помощью соотношения

$$C_i(\text{at}\%) = \frac{I_i/(I_i^\infty T(E_i))}{\sum_j I_j/(I_j^\infty T(E_j))} \times 100\%. \quad (2)$$

Здесь  $I_i$  — интегральные интенсивности аналитических линий РФЭС, а  $I_i^\infty$  — эмпирически полученные коэффициенты атомной чувствительности для РФЭС [28],



**Рис. 2.** Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры с образцов: 1 —  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; 2 —  $\text{SrMnO}_3$ ; 3 —  $\text{Pr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ .

$T \sim E_{\text{kin}}^{-1/2}$  — аппаратный коэффициент, который учитывает зависимость коэффициента пропускания анализатора энергии от кинетической энергии электрона [27,28]. Фон был отсечен по методу Ширли [26].

На рис. 3, *a, b, d, e*, приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры, полученные с образца  $\text{Pr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ; на рис. 3, *c* —  $\text{Mn}2p$ -спектр иона  $\text{Mn}^{3+}$  в образце  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , на рис. 3, *f* —  $\text{Mn}2p$ -спектр иона  $\text{Mn}^{4+}$  в образце  $\text{SrMn}^{4+}\text{O}_3$ .

$\text{Mn}2p$ -спектры всех исследованных соединений, представленные на рис. 3, имеют два основных пика,  $\text{Mn}2p_{3/2}$  и  $\text{Mn}2p_{1/2}$ , разделенных энергетическим промежутком  $\sim 11.7$  eV за счет спин-орбитального расщепления  $2p$ -уровня.  $\text{Mn}2p_{3/2}$ -пики рентгеновских фотоэлектронных спектров на рис. 3, *e, c* и *f* имеют заметно отличающиеся друг от друга профили, особенно в верхней части. Полные ширины на половине высоты (ПШПВ)  $\text{Mn}2p_{3/2}$ -пики у них также разные и составляют в случае образца  $\text{Pr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  4.2 eV, для  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  — 3.1 eV и для  $\text{SrMn}^{4+}\text{O}_3$  — 2.5 eV. Поэтому можно предположить, что  $\text{Mn}2p_{3/2}$ -пик образца  $\text{Pr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  отражает смешанное валентное состояние  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  ионов марганца [23,24,29]. Ниже в разд. 3 будут определены отношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  по известным профилям  $\text{M}2p$ -спектров ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в соответствии с методикой [23,30].

На рис. 3, *b* приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры уровней  $\text{O}1s$  после вычитания фона. Видно, что спектр  $\text{O}1s$ -кислорода имеет три энергетические компоненты, А — 529.1 eV, В — 530.5 eV и С — 532.5 eV. Компоненту А с энергией связи 529.1 eV мы относим к кислороду, входящему в кристаллическую решетку исследуемого соединения. Компоненты В и С с энергиями связи 530.9 и 532.5 eV относятся к адсорбированному кислороду или ОН-группам, соответственно.

Спектр  $\text{Bi}4f$ -уровня на рис. 3, *d* представляет собой дублет, состоящий из двух пиков  $\text{Bi}4f_{7/2}$  и  $\text{Bi}4f_{5/2}$ , разделенных энергетическим интервалом в 5.3 eV за счет спин-орбитального расщепления  $4f$ -уровня. Более интенсивная линия  $\text{Bi}4f_{7/2}$  имеет энергию связи 158.5 eV, а менее интенсивный пик  $\text{Bi}4f_{5/2}$  имеет энергию связи 163.8 eV. Такие значения энергии связи характерны для связи висмута с кислородом в кристаллической решетке и соответствуют иону  $\text{Bi}$  в трехвалентном состоянии [27].  $\text{Pr}4d$ -спектр представляет собой одиночный пик с энергией связи 115.3 eV, профиль которого определяется двумя мультиплетами, соответствующими основному и спутному состоянию иона  $\text{Pr}^{+3}$  [29].

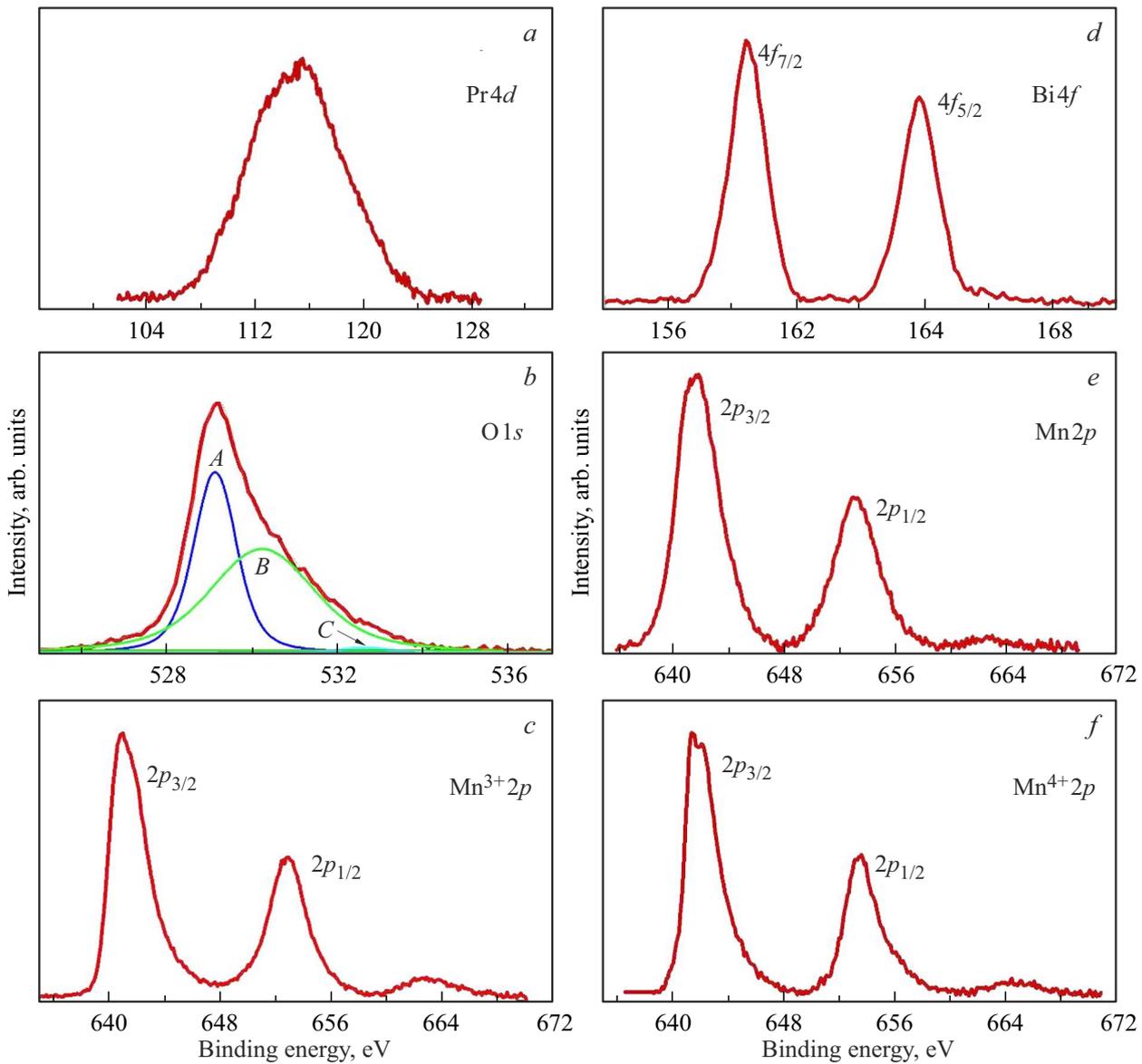
Элементный состав, определенный методом (2) соответствует формуле  $\text{Pr}_{0.2}\text{Bi}_{0.541}\text{Mn}_{0.335}\text{O}_{3.923}$ , что свидетельствует об избытке кислорода на скрайбированной поверхности образца. На рис. 3 — избыточный кислород представлен компонентами В и С. В разд. 3 при обсуждении экспериментальных результатов элементный состав образца будет определен более точно с использованием известного отношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  согласно методике [31,32], исключающей вклад поверхностного кислорода.

## 3. Теория

### 3.1. $\text{Mn}2p$ -спектры

Метод расчета  $\text{Mn}2p$ -спектров подробно описан в работах [23,30]. В расчетах использовано приближение изолированного иона. Мультиплетные структуры в ионных конфигурациях конечных состояний фотоионизации  $2p^5 3d^4$  (ион  $\text{Mn}^{3+}$ ) и  $2p^5 3d^3$  (ион  $\text{Mn}^{4+}$ ) и соответствующие сечения ионизации рассчитаны в приближении промежуточной связи. Радиальные части атомных орбиталей рассчитаны в соответствующих ионных конфигурациях в приближении Паули–Фока. Интегралы электростатического взаимодействия и константы спин-орбитального взаимодействия масштабированы с целью наилучшего согласия рассчитанных спектров ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  с экспериментальными спектрами соединений  $\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_3$  и  $\text{SrMn}^{4+}\text{O}_3$ .

Особенностью  $\text{Mn}2p$ -спектров является их температурная чувствительность, связанная с тем, что термы начальных состояний фотоионизации  $2p^6 3d^4$  ( $^5D_J$ ) и  $2p^6 3d^4$  ( $^4F_J$ ) расщеплены спин-орбитальным взаимодействием электронов в  $3d$ -подоболочке. При этом энергетические расстояния между низшими  $J$ -компонентами



**Рис. 3.** *a, b, d, e* —  $Pr4d$ -,  $Bi4f$ -,  $O1s$ -,  $Mn2p$  — рентгеновские фотоэлектронные спектры образца  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  соответственно; *c* —  $Mn2p$ -спектр иона  $Mn^{3+}$  в образце  $Mn_2O_3$ ; *f* —  $Mn2p$ -спектр иона  $Mn^{4+}$  в образце  $SrMn^{4+}O_3$ .

этих термов малы, и они могут быть заселены тепловыми возбуждениями даже при комнатной температуре. Исходя из этого, спектры рассчитаны как суперпозиции спектров

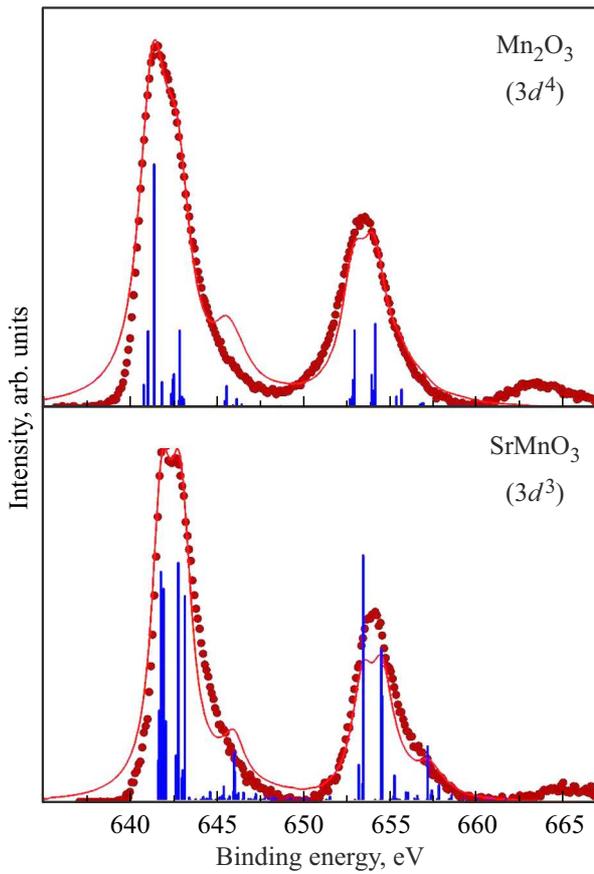
$$2p^6 3d^n (2S+1L_J) \rightarrow 2p^5 3d^n + e^- \quad (3)$$

с весами, равными больцмановским заселенностям  $J$ -компонент термов начальных состояний. Подробно температурная зависимость электронных спектров  $3d$ -металлов обсуждена в работах [33,34].

На рис. 4 приведены в экспериментальные  $Mn2p$ -спектры  $Mn_2^{3+}O_3$  и  $SrMn^{4+}O_3$  и теоретические  $Mn2p$ -спектры ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Вертикальные столбики пропорциональны рассчитанному сечению фотоионизации в состоянии мультиплетов  $2p^5 3d^4$  ( $Mn^{3+}$ ) и

$2p^5 3d^3$  ( $Mn^{4+}$ ). Для расчета профилей спектров каждая компонента заменена псевдо-Фойгтовским ( $0.5L+0.5G$ ) профилем с площадью, равной сечению фотоионизации и полной шириной на полувысоте 1.5 eV.

Из сопоставления на рис. 4 экспериментальных и теоретических  $Mn2p$ -спектров видно их хорошее согласие, что говорит об адекватности использованных теоретических подходов. Из рис. 4 также следует, что профили  $Mn2p$ -спектров ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  являются ассиметричными так же, как и профиль  $Mn2p$ -спектра соединения  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  на рис. 3, *e*. Поэтому представляется методически правильным для определения долей  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  ионов в соединении подгонять профиль  $Mn2p$ -спектров манганитов, одновременно содержащих ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , не симметричными кривыми



**Рис. 4.** Теоретические спектры ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  (вертикальные столбики и сплошная линия) и экспериментальные спектры соединений  $Mn_2O_3$  и  $SrMnO_3$ .

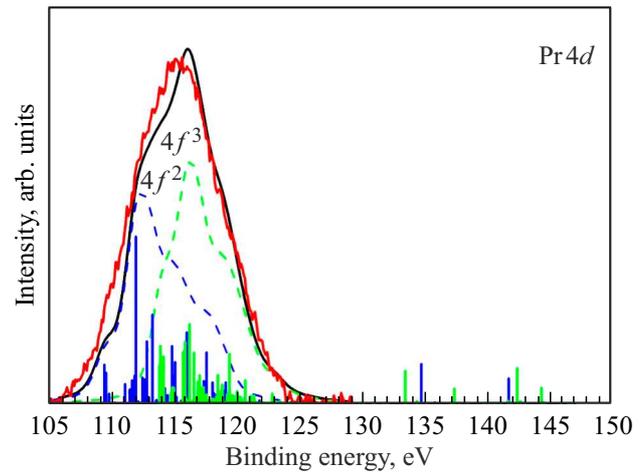
(функции Лоренца, Гаусса или Войгта) [5,12], а реальными спектрами ионов, либо рассчитанными [23,24,29], либо экспериментальными [31]. В настоящей работе мы будем использовать для подгонки профили экспериментальных  $Mn2p$ -спектров ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в составе соединений  $Mn_2O_3$  и  $SrMnO_3$ .

### 3.2. $Pr4d$ -спектры

Особенностью  $Pr4d$ -спектров является проявление в них сателлитов переноса заряда. Наряду с „основными“ компонентами спектров ионов  $Pr^{3+}$ , отражающими состояния  $4d^94f^2$ , в спектрах проявляются сателлитные линии, отражающие состояния с переносом заряда с лиганда (L) на металл  $4d^94f^3L^{-1}$ . В предположении о том, что внутримультисплетные взаимодействия преобладают над межмультисплетными,  $Pr4d$ -спектры рассчитывались как суперпозиции спектров [29,35]:

$$Spct(Pr4d) = \alpha Spct(4d^{10}4f^2 \rightarrow 4d^94f^2 + e^-) + \beta Spct(4d^{10}4f^2 \rightarrow 4d^94f^3 + e^-). \quad (4)$$

Коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  подобраны подгонкой (4) к экспериментальным спектрам. Согласно приближению (4),



**Рис. 5.**  $Pr4d$ -рентгеновские фотоэлектронные спектры образца  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$ .

спектр  $Pr4d$  представляет собой наложение спектров с конечными состояниями  $Pr4d^94f^2$  и  $Pr4d^94f^3$ , причем состояния переноса заряда  $4d^94f^3$  являются видимыми из-за примеси состояний  $4d^94f^2$ . Более детально расчеты  $Pr4d$ -спектров описаны в работе [29].

На рис. 5 представлен рассчитанный по описанной выше методике  $Pr4d$  фотоэлектронный спектр, который мы используем для интерпретации валентного состояния празеодима.

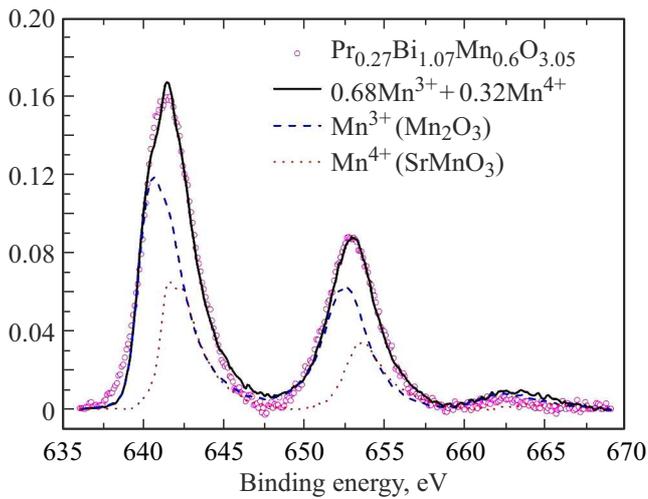
Сплошной линией на рис. 5 показан результат подгонки суперпозиции спектров (4) к экспериментальному спектру. Штриховые линии представляют вклады конфигураций  $d^94f^2$  и  $d^94f^3$ . Можно видеть, что расчет в рамках использованного подхода достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Он также находится в хорошем соответствии с теорией [35]. Таким образом, можно сделать вывод, что празеодим находится в состоянии  $Pr^{3+}$ .

## 4. Обсуждение результатов

Возможность определения относительных долей ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  на практике обусловлена тем, что в связи с разным локальным зарядом на ионах марганца и разным характером мультиплетного расщепления  $Mn2p$ -спектры ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  значительно отличаются по энергетическому положению и по профилю основного  $Mn3d_{3/2}$ -пика.

Экспериментальный спектр  $Mn2p$ -уровня для соединения  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  представлен на рис. 3, e. На рис. 6 видно, что его профиль можно воспроизвести как суперпозицию экспериментальных спектров  $Mn_2O_3$  ( $Mn^{3+}$ ) и  $SrMnO_3$  ( $Mn^{4+}$ ) соответственно.

Выполненное на рис. 6 разложение экспериментального  $Mn2p$ -спектра показывает, что ионы марганца в соединении  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  находятся в трех- и четы-



**Рис. 6.** Экспериментальный  $Mn2p$ -спектр образца  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  и суперпозиция экспериментальных  $2p$ -спектров ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в составе соединений  $Mn_2O_3$  и  $SrMnO_3$  (сплошные линии). Штриховая и пунктирная линии показывают вклады компонентов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ .

рехвалентном состоянии, причем доля ионов  $Mn^{4+}$  составляет 0.32, а  $Mn^{3+}$  0.68 соответственно. Знание долей ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в соединении  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  позволяет более точно определить элементный состав, исключая поверхностный кислород.

Учитывая наличие нескольких компонент в интенсивности аналитической линии  $O1s$  на рис. 3, *b*, для определения атомных концентраций была использована следующая процедура. Для образца выполняется серия определений концентраций элементов с фиксированными входными интенсивностями линий  $Mn2p$ ,  $Bi4f$ ,  $Pr4d$  и различными интенсивностями компоненты линии  $O1s$ , относящейся к кислороду, встроенному в кристаллическую структуру образца.

Последнее с учетом найденных концентраций марганца позволило рассчитать отдельно концентрации  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ -ионов и их долю в общем катионном заряде образца. Знание атомных концентраций и зарядов ионов позволило определить баланс зарядов  $\Delta_{el}$ , т.е. сумму зарядов всех катионов ( $Pr^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ ) и анионов ( $O^{2-}$ ) в формульной единице образца. На рис. 7, *a*, *b* показаны зависимости концентраций элементов от параметра нестехиометрии по кислороду  $\sigma$  для образца  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$ . Панель *c* показывает зависимость баланса заряда  $\Delta_{el}$  от  $\sigma$ .

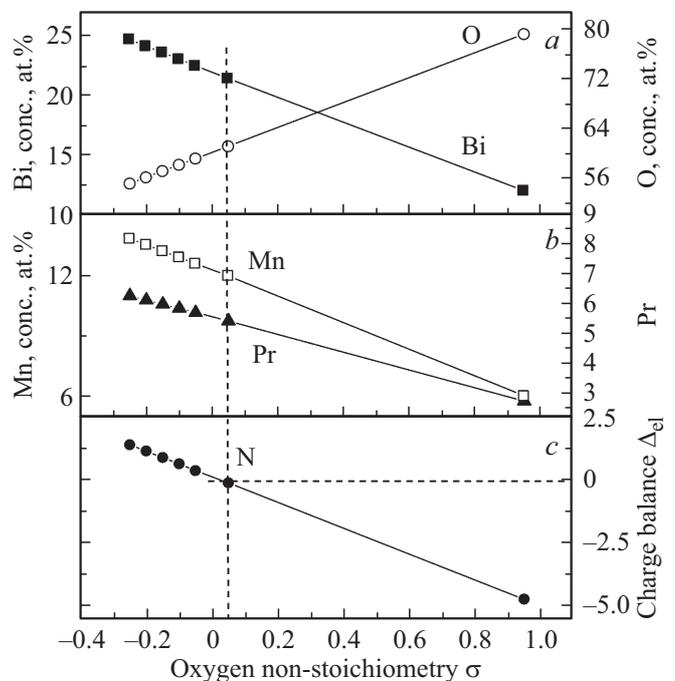
Согласно методике, предложенной в работах [31,32], элементный состав образца определяется при  $\Delta_{el} = 0$ . Требование электронейтральности образца удовлетворяется, если на рис. 7, *c* выбрать значение  $\sigma$ , которое соответствует точке *N* на прямой, характеризующей зависимость  $\Delta_{el}$  от  $\sigma$ . Вертикальная прямая линия, проходящая через точку *N*, пересекается с концентрационными зависимостями для  $Mn$ ,  $Bi$  и  $Pr$  (панели *a* и *b*

**Таблица 2.** Концентрации элементов (в атомных процентах) и формульный состав образца  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_{3+\sigma}$ , полученный из условия электронейтральности образца

Образец	$Pr_{1-x}Bi_xMnO_{3+\sigma}$			
	Pr	Bi	Mn	O
Концентрация, at%	5.42	21.47	12.02	61.08
Формульный состав	$Pr_{0.27}Bi_{1.07}Mn_{0.6}O_{3.05}$			

рис. 7); эти точки пересечения дают искомые концентрации элементов. Концентрация ионов, рассчитанная таким образом для исследуемого в настоящей работе образца, приведена в табл. 2.

Разновалентные ионы марганца наблюдались ранее при изовалентном замещении в манганитах  $La_{1-\alpha}Bi_{\beta}Mn_{1+\delta}O_{3\pm\gamma}$  с молярным содержанием висмута  $\beta < 0.5$  [23,34]. Одним из механизмов появления ионов  $Mn^{4+}$  может быть наличие в материале кислородных вакансий. В случае соединения  $Pr_{0.27}Bi_{1.07}Mn_{0.6}O_{3.05}$  этот механизм следует исключить, так как кислородные вакансии отсутствуют. Можно предположить, что наличие ионов  $Mn^{4+}$  в образце  $Pr_{0.27}Bi_{1.07}Mn_{0.6}O_{3.05}$  может быть обусловлено искажениями кристаллической решетки за счет разных ионных радиусов  $r(Pr^{3+}) = 1.11 \text{ \AA}$  и  $r(Bi^{3+}) = 1.15 \text{ \AA}$  [36–38].



**Рис. 7.** Концентрации элементов, рассчитанные для образца  $Pr_{1-x}Bi_xMnO_3$  при различных значениях параметра нестехиометрии по кислороду (панели *a* и *b*). Сумма зарядов всех ионов в формульной единице  $\Delta_{el}$  (панель *c*). Концентрации элементов в образце определены при  $\Delta_{el} = 0$ . Для данного образца параметр нестехиометрии по кислороду  $\sigma = 0.05$ .

## 5. Заключение

Синтезировано соединение  $\text{Pr}_{0.27}\text{V}_{1.07}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3.05}$ . Методом рентгеновской дифракции определены параметры элементарной ячейки. Рентгенодифракционные измерения показали, что содержание основной фазы в образце достигает 95%. Применение описанной в настоящей работе методики определения элементного состава, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показывает наличие в образце  $\text{Pr}_{0.27}\text{V}_{1.07}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3.05}$  избытка по кислороду, равного  $\sigma = +0.05$ . Выполненный анализ профиля  $\text{Mn}2p$ -спектра показал наличие в образце трех- и четырехвалентных ионов марганца. Доли ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  составляют 0.68 и 0.32.

## Благодарности

А.Т. Козаков и А.В. Никольский благодарны Министерству науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г., грант № FENW-2023-0014) за финансовую поддержку.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] N.E. Massa, L. Campo, D.D.S. Meneses, M.J. Martínez-lope, J.A. Alonso. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 235603 (2013).
- [2] Q. Renwen, L. Zhe, F. Jun. *Phys. B: Condens. Matter* **406**, 1312 (2011).
- [3] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen. *Science* **264**, 413 (1994).
- [4] H. Wang, H. Zhang, K. Su, S. Huang, W. Tan, D. Huo. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31**, 14421 (2020).
- [5] J. Han, X. Yu, Sh. Jin, X. Guan, X. Gu, Y. Yan, K. Wu, L. Zhao, J. Jiang, J. Peng, H. Liu, X. Liu. *Ceram. Int.* **49**, 4386 (2023).
- [6] T. Sun, F. Ji, Y. Liu, G. Dong, S. Zhang, Q. Chen, X. Liu. *J. Eur. Ceram. Soc.* **39**, 352 (2019).
- [7] N. Assoudi, I. Walha, E. Dhahri, S. Alleg, E.K. Hlil. *Solid State Commun.* **277**, 13 (2018).
- [8] J.Y. Fan, Y.F. Xie, Y.E. Yang, C.X. Kan, L.S. Ling, W. Tong, C.X. Wang, C.L. Ma, W.F. Sun, Y. Zhu, H. Yang. *Ceram. Int.* **45**, 9179 (2019).
- [9] S.A. Yang, Q.M. Chen, Y.R. Yang, Y. Gao, R.D. Xu, H. Zhang, J. Ma. *J. Alloys Compd.* **882**, 160719 (2021).
- [10] H.Y. Mo, H.S. Nan, X.Q. Lang, S.J. Liu, L. Qiao, X.Y. Hu, H.W. Tian. *Ceram. Int.* **44**, 9733 (2018).
- [11] X.L. Guan, K.L. Chu, H.J. Li, X.R. Pu, X.H. Yu, S.Z. Jin, Y. Zhu, S.H. Sun, J.B. Peng, X. Liu. *J. Alloys Compd.* **876**, 160173 (2021).
- [12] X. Pu, H. Li, G. Dong, K. Chu, S. Zhang, Y. Liu, X. Yu, X. Liu. *Ceram. Int.* **46**, 4984 (2020).
- [13] E. Hernández, V. Sagredo, G.E. Delgado. *Rev. Mex. Fis.* **61**, 166 (2015).
- [14] B. Dabrowskia, S. Kolesnika, A. Baszczukb, O. Chmaissem, T. Maxwella, J. Mais. *J. Solid State Chem.* **178**, 629 (2005).
- [15] A. Moreira dos Santos, A.K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba. *Phys. Rev. B* **66**, 064425 (2002).
- [16] E.O. Wollan, W.C. Koehler. *Phys. Rev.* **100**, 2, 545 (1955).
- [17] J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **100**, 2, 564 (1955).
- [18] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [19] I.O. Troyanchuk, O.S. Mantyskaja, H. Szymczak, M.Yu. Shvedun. *Low Temp. Phys.* **28**, 7, 569 (2002).
- [20] В.А. Хомченко, И.О. Троянчук, О.С. Мантышкая. *ЖЭТФ* **130**, 1 (7), 64 (2006).
- [21] V.R. Galakhov, M.C. Falub, K. Kuepper, M. Neumann. *J. Struct. Chem.* **49**, Supplement S54 (2008).
- [22] V.R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N.A. Ovechkina, E.Z. Kurmaev, N.I. Lobachevskaya, Ya.M. Mukovskii, J. Mitchell, D.L. Ederer. *Phys. Rev. B* **65**, 113102 (2002).
- [23] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenko. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **185**, 175 (2012).
- [24] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, V.G. Smotrakov. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **186**, 14 (2013).
- [25] W. Kraus, G. Nolze. *J. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
- [26] *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* / Eds D. Briggs, M.P. Seah. John Wiley & Sons, Chichester (1983). 533 p.
- [27] В.И. Нефедов. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия химических соединений. Химия, М. (1984). С. 256.
- [28] *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* / Eds C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, USA (1979). 190 p.
- [29] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, V.G. Trotsenko, A.V. Nikolskii, M. El Marssi, B.P. Gorshunov, V.I. Torgashev. *J. Alloys Compd.* **740**, 132 (2018).
- [30] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, A.V. Nicolsky, K.A. Googlev, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **184**, 508 (2011).
- [31] N.A. Liedienov, Z. Wei, V.M. Kalita, A.V. Pashchenko, Q. Li, I.V. Fesych, V.A. Turchenko, C. Hou, X. Wei, B. Liu, A.T. Kozakov, G.G. Levchenko. *Appl. Mater. Today.* **26**, 101340 (2022).
- [32] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, A.V. Nikolskii, I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, A.A. Gusev, V.P. Isupov, G. Lid, I.N. Zakharchenko. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **239**, 146918 (2020).
- [33] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, V.A. Yavna, Ph. Daniel. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **195**, 200 (2014).
- [34] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, K.A. Googlev, A.V. Nikolskii. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **195**, 1 (2014).
- [35] H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze, G.A. Sawatzky, B.T. Thole. *Phys. Rev. B* **44**, 5465 (1991).
- [36] P. Orgiani, A. Galdi, C. Aruta, V. Cataudella, G. De Filippis, C.A. Perroni, V. Marigliano Ramaglia, R. Ciancio, N.B. Brookes, M. Moretti Sala, G. Ghiringhelli, L. Maritato. *Phys. Rev. B* **82**, 20, 205122 (2010).
- [37] P. Orgiani, C. Aruta, R. Ciancio, A. Galdi L. Maritato. *J. Nanoparticle Res.* **15**, 1655 (2013).
- [38] R.D. Shannon. *Acta crystallogr. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 5, 751 (1976).

Редактор Ю.Э. Кутяев