

ФИЗИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.124

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДВУХСЛОЙНЫХ ФАЗ  
РАДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА В СИСТЕМЕ  $Gd_2O_3-SrO-Fe_2O_3-Al_2O_3$

© 2013 г. Е. А. Тугова\*, \*\*, А. И. Клындюк\*\*\*, В. В. Гусаров\*, \*\*

\*Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург

\*\*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

\*\*\*Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: katugova@inbox.ru; victor.v.gusarov@gmail.com

Поступила в редакцию 20.07.2012 г.

Методом твердофазных химических реакций получен непрерывный ряд твердых растворов  $Gd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ , где  $0 < x < 1$ . Изучен механизм формирования твердых растворов  $Gd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$  и построены схемы фазовых превращений, отражающие многостадийный характер образования двухслойных фаз Раддлесдена–Поппера. Показано, что для реализации определенного варианта механизма образования твердых растворов двухслойных фаз Раддлесдена–Поппера важной является близость состава реакционной композиции к составу того или иного индивидуального соединения:  $Gd_2SrAl_2O_7$  или  $Gd_2SrFe_2O_7$ .

DOI: 10.7868/S0044457X13070258

В последние годы ведутся активные исследования по синтезу и изучению особенностей строения и свойств слоистых перовскитоподобных соединений с различной структурой, составом, порядком чередования составляющих такие соединения слоев [1–8]. Получение оксидов со слоистой перовскитоподобной структурой, в частности фаз Раддлесдена–Поппера, сопряжено с рядом трудностей синтетического характера [9–15]. Эти трудности связаны с термической неустойчивостью многих из этих соединений и многостадийным характером их образования [16–19]. Строение и устойчивость промежуточных продуктов могут оказывать значительное влияние на механизм и, в конечном счете, на скорость образования целевого соединения. Так, например, в [20] показано, что образование на ранних стадиях твердофазного синтеза  $GdSrFeO_4$  твердых растворов  $Gd_xSr_{1-x}FeO_{2.5+0.5x}$  приводит к формированию устойчивых побочных продуктов реакции, прежде всего  $Gd_2SrFe_2O_7$ , избежать образования которых можно путем изменения схемы протекания твердофазных реакций.

Впервые механизм и кинетика формирования слоистой структуры с удвоенным числом перовскитных слоев (типа  $P_2/RS$ , где  $P$  – символ перовскитоподобного слоя,  $RS$  – символ слоя со структурой каменной соли) изучались для оксида  $La_2SrAl_2O_7$  [21]. В дальнейшем были изучены процессы формирования сложных алюминатов, ферритов, манганитов и твердых растворов на их осно-

ве в зависимости от природы  $P3Э$  и  $Ш3Э$  [22–28]. Исследования образования твердых растворов фаз Раддлесдена–Поппера проводились в основном для случаев изоморфных замещений в слое  $RS$  или были связаны с рассмотрением особенностей получения твердых растворов  $Ln_{2-x}Ln'_xSrAl_2O_7$  ( $Ln = La, Nd$ ;  $Ln' = Ho$ ) [29, 30]. Процессы замещения  $Al^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  частично рассмотрены лишь для перовскитоподобных твердых растворов  $LnAl_{1-x}Fe_xO_3$  ( $Ln = La, Nd$ ) и  $Ln_{1-x}Sr_xAl_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  [31, 32]. В литературе описан синтез и изучен механизм формирования двухслойных фаз Раддлесдена–Поппера  $Gd_2SrAl_2O_7$  и  $Gd_2SrFe_2O_7$ . Лимитирующим процессом при формировании двухслойной фазы Раддлесдена–Поппера  $Gd_2SrAl_2O_7$  является взаимодействие  $Gd_2O_3$  и соединения  $SrAl_2O_4$ , не обладающего слоистой структурой и образующегося из исходных оксидов в качестве промежуточного продукта [33]. Исследование формирования двухслойной фазы Раддлесдена–Поппера  $Gd_2SrFe_2O_7$  показало, что ее образование из  $Gd_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $Fe_2O_3$  связано с формированием промежуточных соединений со структурой перовскита ( $GdFeO_3$ ,  $SrFeO_{3-x}$ ) и структурой  $K_2NiF_4$  ( $GdSrFeO_4$ ) [34]. Вместе с тем анализ взаимного влияния промежуточных соединений на синтез целевых твердых растворов сложного состава, в частности  $Gd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ , проведен не был. Поэтому цель настоящей работы – исследование формирования двухслойных фаз

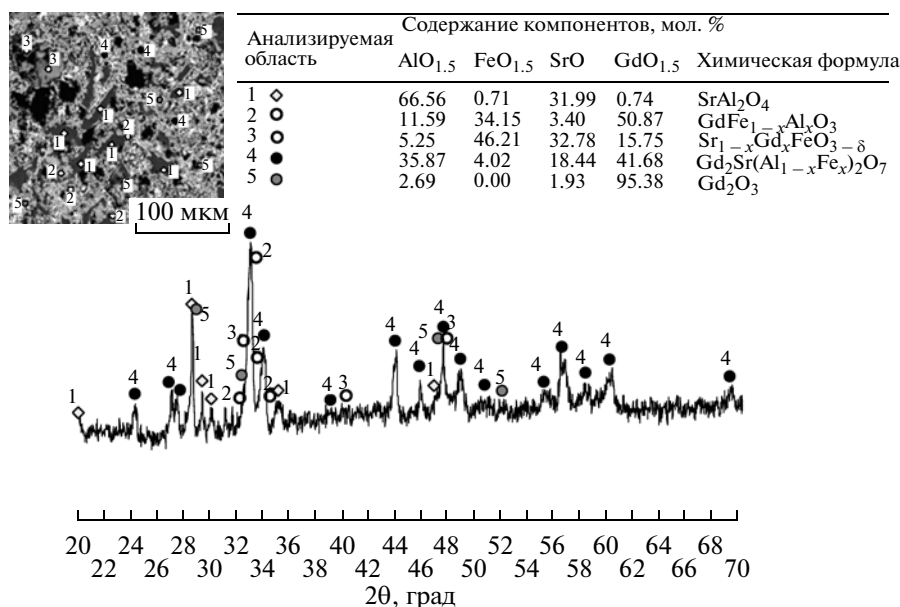


Рис. 1. Данные сканирующей электронной микроскопии, РФА и МРСА образца номинального состава  $Gd_2Sr(Al_{0.8}Fe_{0.2})_2O_7$ , термообработанного при  $1200^\circ C$  в течение 24 ч.

Раддлесдена—Поппера, существующих в псевдобинарном разрезе  $Gd_2SrAl_2O_7$ — $Gd_2SrFe_2O_7$  четырехкомпонентной системы  $Gd_2O_3$ — $SrO$ — $Fe_2O_3$ — $Al_2O_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы  $Gd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ) со структурой фаз Раддлесдена—Поппера синтезировали методом твердофазных химических реакций при температурах  $1200$ — $1400^\circ C$  на воздухе. В качестве исходных реагентов использовали  $SrCO_3$  (квалификация “ос.ч.” 7-2 (ТУ 6-09-01-659-91, поправку на декарбонизацию  $SrCO_3$  рассчитывали по данным комплексного термического анализа (Paulik-Paulik-Erdey Q-1500С (МОН, Венгрия)),  $Gd_2O_3$  (квалификация ССТ, содержание основного компонента 99.99%, предварительно прокален при  $1000^\circ C$  в течение 2 ч),  $Fe_2O_3$  (квалификация “ч.д.а.”, высушен при  $300^\circ C$  в течение 2 ч), тонкодисперсный  $Al_2O_3$  (Johnson Matthey, содержание основного вещества 99.99%, размер частиц 1–15 мкм).

После гомогенизации с небольшим количеством воды и прессования смеси отжигали на воздухе в режиме “изотермический отжиг—закалка” при  $1200, 1300, 1400^\circ C$ . Продолжительность изотермической выдержки образцов варьировали от 3 до 24 ч.

Фазовый состав полученных поликристаллических образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3,  $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Элементный состав композиции и образующихся в процессе синтеза фаз

определяли по данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300, оснащенный микрозондовой приставкой Oxford Link Pentafet. Погрешность определения содержания элементов данным методом варьирует в зависимости от атомного номера элемента и в среднем составляет  $\pm 0.3$  мас. %.

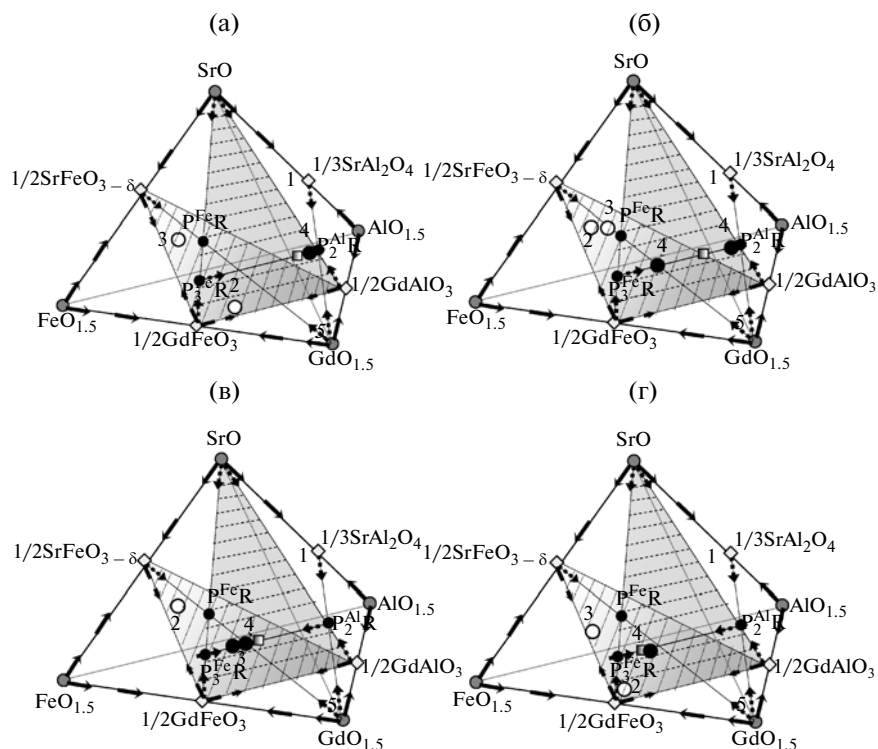
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения фазового состояния и состава сосуществующих фаз для образца  $Gd_2Sr(Al_{0.8}Fe_{0.2})_2O_7$ , термообработанного при  $1200^\circ C$  в течение 24 ч, полученные методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии с МРСА, приведены на рис. 1. Идентифицированные указанными методами фазы для всех исследованных образцов представлены в таблице и нанесены на рис. 2, 3 в виде точек, обозначающих принадлежность к исходным и промежуточным соединениям, а также целевым продуктам твердофазной химической реакции.

На рис. 2 представлены схемы фазовых превращений, отражающие механизм формирования твердых растворов  $Gd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ) из исходных оксидов гадолиния, стронция, алюминия и железа при термической обработке исходной шихты на воздухе при температуре  $1200^\circ C$  и продолжительности 24 ч. Анализ приведенных на рис. 2, 3 данных свидетельствует о наличии трех основных стадий формирования твердых растворов  $Gd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$ , причем доминирующую роль при синтезе твер-

Результаты анализа состава областей, приведенных на рис. 3а–3е, полученные методами рентгеновского и микро-рентгеноспектрального анализа

| Рисунок | Режимы термической обработки |          | Исследуемая область | Содержание компонентов, мол. % |                    |       |                    | Химическая формула                                                                           |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|---------|------------------------------|----------|---------------------|--------------------------------|--------------------|-------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
|         | t, °С                        | время, ч |                     | AlO <sub>1.5</sub>             | FeO <sub>1.5</sub> | SrO   | GdO <sub>1.5</sub> |                                                                                              |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 3а      | 1200                         | 3        | 1                   | 66.36                          | 1.47               | 31.27 | 0.90               | SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                                             |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 61.63                          | 2.42               | 27.19 | 8.76               |                                                                                              |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 5.46                           | 39.52              | 5.17  | 49.85              |                                                                                              | Gd <sub>0.91</sub> Sr <sub>0.09</sub> Fe <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>3-α</sub>   |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 30.87                          | 12.11              | 20.00 | 37.01              |                                                                                              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 9.90                           | 26.21              | 18.44 | 45.45              |                                                                                              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.28</sub> Fe <sub>0.72</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 3б      | 1200                         | 24       | 1                   | 0.00                           | 2.33               | 0.00  | 97.67              | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                               |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 0.00                           | 1.61               | 1.10  | 97.28              |                                                                                              |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 66.24                          | 1.46               | 29.64 | 2.67               |                                                                                              | SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                                             |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 67.75                          | 1.05               | 30.57 | 0.64               |                                                                                              |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 20.83                          | 28.84              | 37.47 | 12.86              |                                                                                              |                                                                                              | Gd <sub>0.25</sub> Sr <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.58</sub> Al <sub>0.42</sub> O <sub>3-α</sub> |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 11.60                          | 29.61              | 21.13 | 37.65              |                                                                                              |                                                                                              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.28</sub> Fe <sub>0.72</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 24.26                          | 19.38              | 20.22 | 36.14              |                                                                                              |                                                                                              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.56</sub> Fe <sub>0.44</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 3в                             | 1300               | 3     | 1                  |                                                                                              | 20.84                                                                                        | 22.16                                                                                        | 18.50 | 38.50                                                                                  | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>         |
|         |                              |          |                     |                                |                    |       |                    |                                                                                              | 0.00                                                                                         | 0.00                                                                                         | 1.01  | 98.99                                                                                  |                                                                                              |
|         |                              |          |                     |                                |                    |       |                    |                                                                                              | 0.00                                                                                         | 1.94                                                                                         | 1.70  | 96.36                                                                                  |                                                                                              |
| 64.42   | 2.31                         | 31.23    | 2.05                |                                |                    |       |                    | SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                                             |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 65.01   | 2.76                         | 30.52    | 1.71                |                                |                    |       |                    |                                                                                              |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 8.39    | 43.30                        | 2.69     | 45.62               |                                |                    |       |                    |                                                                                              | Gd <sub>0.94</sub> Sr <sub>0.06</sub> Fe <sub>0.84</sub> Al <sub>0.16</sub> O <sub>3-α</sub> |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 10.68   | 40.24                        | 32.35    | 16.73               |                                |                    |       |                    |                                                                                              | Gd <sub>0.35</sub> Sr <sub>0.65</sub> Fe <sub>0.78</sub> Al <sub>0.22</sub> O <sub>3-α</sub> |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 12.99   | 28.17                        | 18.32    | 40.51               |                                |                    |       |                    |                                                                                              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.32</sub> Fe <sub>0.68</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 3г      | 1300                         | 24       | 1                   |                                |                    |       |                    | 0.00                                                                                         | 1.44                                                                                         | 0.00                                                                                         | 98.56 | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                         |                                                                                              |
|         |                              |          |                     |                                |                    |       |                    | 0.00                                                                                         | 1.37                                                                                         | 0.00                                                                                         | 98.63 |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 65.49                          | 2.17               | 30.87 | 1.47               | SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                                             |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 14.08                          | 36.48              | 30.16 | 19.29              |                                                                                              | Gd <sub>0.39</sub> Sr <sub>0.61</sub> Fe <sub>0.72</sub> Al <sub>0.28</sub> O <sub>3-α</sub> |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 24.23                          | 17.01              | 18.14 | 40.61              |                                                                                              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.43</sub> Fe <sub>0.57</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 15.83                          | 25.65              | 18.68 | 39.84              |                                                                                              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.38</sub> Fe <sub>0.62</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 17.61                          | 23.80              | 20.21 | 38.38              |                                                                                              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.58</sub> Fe <sub>0.42</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 3д                             | 1400               | 3     | 1                  | 19.36                                                                                        | 21.47                                                                                        | 17.66                                                                                        | 41.50 | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.47</sub> Fe <sub>0.53</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |                                                                                              |
|         |                              |          |                     |                                |                    |       |                    | 0.00                                                                                         | 1.56                                                                                         | 2.95                                                                                         | 95.50 |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     |                                |                    |       |                    | 65.08                                                                                        | 3.56                                                                                         | 30.27                                                                                        | 1.09  |                                                                                        | SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                                             |
| 10.44   | 41.22                        | 27.63    | 20.70               |                                |                    |       |                    | Gd <sub>0.43</sub> Sr <sub>0.57</sub> Fe <sub>0.80</sub> Al <sub>0.20</sub> O <sub>3-α</sub> |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 17.12   | 22.78                        | 18.15    | 41.94               |                                |                    |       |                    | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.42</sub> Fe <sub>0.58</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 18.21   | 24.31                        | 17.85    | 39.62               |                                |                    |       |                    | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.43</sub> Fe <sub>0.57</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 25.44   | 15.02                        | 18.18    | 41.36               |                                |                    |       |                    | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.62</sub> Fe <sub>0.38</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 3е      | 1400                         | 24       | 1                   |                                |                    |       |                    | 26.52                                                                                        | 13.02                                                                                        | 18.41                                                                                        | 42.05 | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.67</sub> Fe <sub>0.33</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |                                                                                              |
|         |                              |          |                     |                                |                    |       |                    | 0.00                                                                                         | 1.60                                                                                         | 0.00                                                                                         | 98.40 |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     |                                |                    |       |                    | 10.62                                                                                        | 41.22                                                                                        | 23.37                                                                                        | 24.79 |                                                                                        | Gd <sub>0.48</sub> Sr <sub>0.52</sub> Fe <sub>0.79</sub> Al <sub>0.21</sub> O <sub>3-α</sub> |
|         |                              |          |                     | 17.03                          | 24.55              | 20.04 | 38.37              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.41</sub> Fe <sub>0.59</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 20.83                          | 21.71              | 19.80 | 37.66              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.49</sub> Fe <sub>0.51</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 21.49                          | 20.32              | 20.05 | 38.13              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.50</sub> Fe <sub>0.50</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 21.37                          | 22.73              | 17.01 | 38.89              | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.47</sub> Fe <sub>0.53</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>       |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     | 3е                             | 1400               | 24    | 4                  | 27.31                                                                                        | 13.28                                                                                        | 18.17                                                                                        | 41.24 | Gd <sub>2</sub> Sr(Al <sub>0.68</sub> Fe <sub>0.32</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |                                                                                              |
|         |                              |          |                     |                                |                    |       |                    | 3.96                                                                                         | 1.64                                                                                         | 2.65                                                                                         | 91.76 |                                                                                        |                                                                                              |
|         |                              |          |                     |                                |                    |       |                    | 10.62                                                                                        | 41.22                                                                                        | 23.37                                                                                        | 24.79 |                                                                                        | Gd <sub>0.48</sub> Sr <sub>0.52</sub> Fe <sub>0.79</sub> Al <sub>0.21</sub> O <sub>3-α</sub> |
| 17.03   | 24.55                        | 20.04    | 38.37               |                                |                    |       |                    |                                                                                              |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |
| 20.83   | 21.71                        | 19.80    | 37.66               |                                |                    |       |                    |                                                                                              |                                                                                              |                                                                                              |       |                                                                                        |                                                                                              |



**Рис. 2.** Схемы фазовых превращений, отражающие процессы формирования твердых растворов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  при  $x$ , равных: а – 0.2, б – 0.4, в – 0.6, г – 0.8, из смеси простых оксидов гадолиния, алюминия, железа(III) и карбоната стронция, термообработанной при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Здесь и на рис. 3:

→ этап, связанный с образованием промежуточных соединений;

— → этап, связанный с образованием твердых растворов общей формулы  $\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ ;

... → заключительный этап, связанный с образованием твердых растворов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ .

1 –  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , 2 –  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ , 3 –  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}/\text{Gd}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-k}\text{Al}_k\text{O}_{3-2\alpha}$ , 4 –  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ , 5 –  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

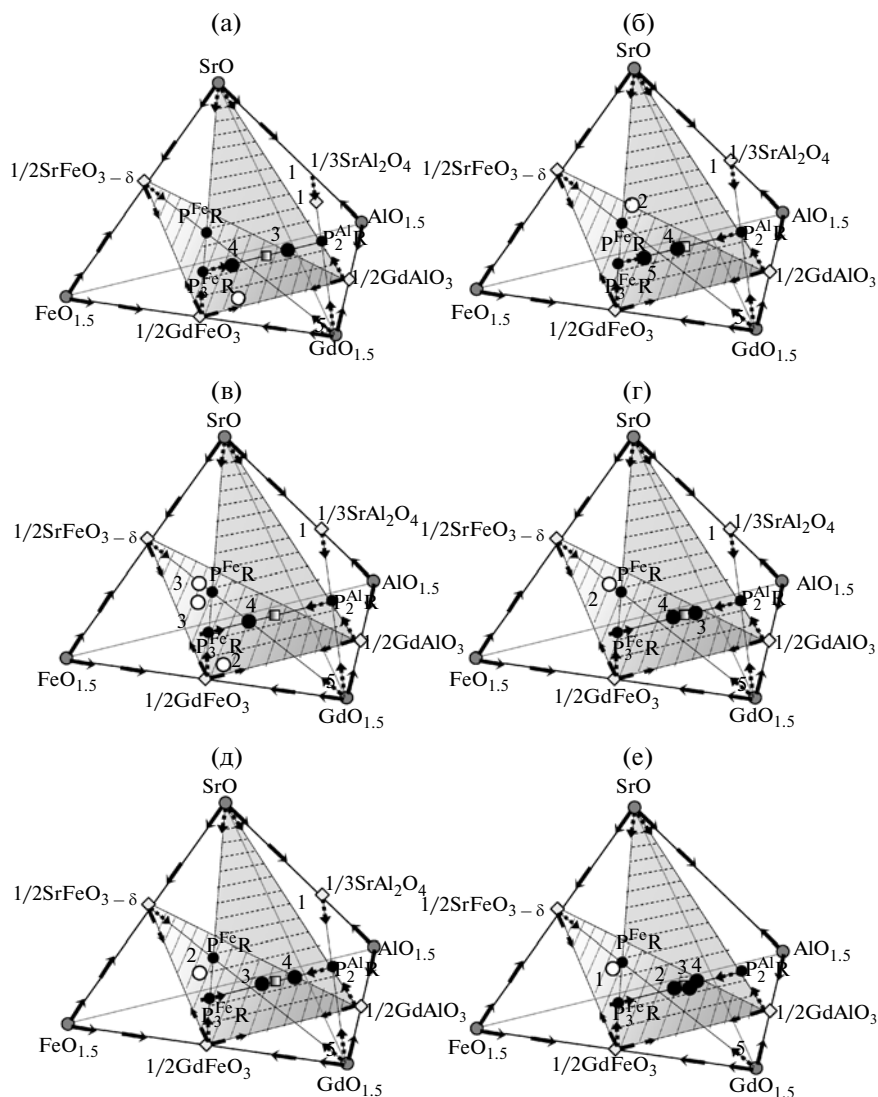
■ Номинальный состав реакционной композиции, соответствующий составу синтезируемых твердых растворов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ .

дых растворов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  в зависимости от содержания железа ( $x$ ) в твердых растворах, температуры и продолжительности синтеза играют различные стадии.

Первый этап фазообразования в системе  $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$  включает ряд процессов, приводящих к формированию промежуточных соединений  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{GdAlO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$ . Разложение  $\text{SrCO}_3$  начинающееся при  $920^\circ\text{C}$  [26] и приводящее к формированию реакционно-активного  $\text{SrO}$ , инициирует начало образования промежуточных соединений  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , схема образования которых представлена реакциями (1)–(3). Вместе с тем в реакционной системе наблюдается некоторое количество исходных оксидов  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (таблица, рис. 2). Дальнейшее взаимодействие компонентов описывается химическими реакциями (4), (5), отражающими процессы формирования перовскитоподобных оксидов  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{GdAlO}_3$ . Таким образом, основные химические превращения в реакционной системе

на первом этапе можно охарактеризовать как переход основной массы компонентов четверной системы в тройной разрез  $\text{GdAlO}_3$ – $\text{GdFeO}_3$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ .

Второй этап формирования слоистых оксидов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  включает процессы образования перовскитоподобных твердых растворов  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Уравнения (6)–(8) описывают взаимодействие оксидов с перовскитоподобной структурой  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{GdAlO}_3$ , формирующихся по реакциям (2), (4), (5), приводящее к образованию твердых растворов  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  и  $\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ , а также фазы близкой по составу к  $\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  (рис. 2, таблица). На рис. 2 и в таблице рассматриваемые фазы представлены точками 2 и 3. Таким образом, второй этап фазообразования можно охарактеризовать как формирование перовскитоподобных твердых растворов в тройном разрезе  $\text{GdAlO}_3$ – $\text{GdFeO}_3$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  (рис. 2). Отметим также, что в реакционной системе остается некоторое количество непрореагирова-



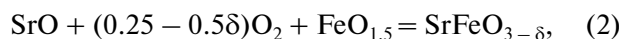
**Рис. 3.** Схемы фазовых превращений, отражающие процессы формирования твердого раствора  $Gd_2Sr(Al_{0.5}Fe_{0.5})_2O_7$  из исходных оксидов гадолиния, стронция, алюминия и железа при термической обработке исходной шихты на воздухе при  $1200^\circ C$  (а – 3 ч, б – 24 ч); при  $1300^\circ C$  (в – 3 ч, г – 24 ч); при  $1400^\circ C$  (д – 3 ч, е – 24 ч). Усл. обозн. см. рис. 2.

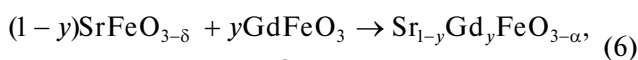
модействовавшего оксида  $Gd_2O_3$ , обозначенное как точка 5.

На заключительном этапе формирования твердых растворов  $Gd_2Sr(Al_{1-x}Fe_x)_2O_7$  происходит несколько параллельных фазообразующих процессов, один из которых заключается во взаимодействии фаз, принадлежащих тройной системе  $GdAlO_3-GdFeO_3-SrFeO_{3-\delta}$ , с твердым раствором на основе  $Gd_2O_3$ . В результате этого взаимодействия в реакционной смеси образуются фазы Раддлесдена–Поппера, различающиеся числом перовскитоподобных слоев и соотношением  $Al : Fe$  в твердых растворах (уравнения (9)–(13)). Взаимодействие  $Gd_2O_3$  и промежуточного продукта реакции  $SrAl_2O_4$ , описываемое уравнением (12), приводит к формированию  $Gd_2SrAl_2O_7$ . На рис. 2,

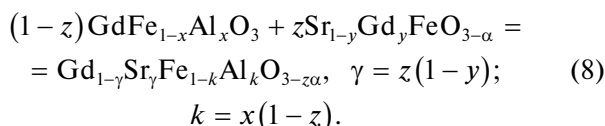
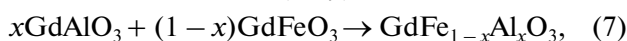
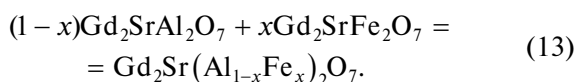
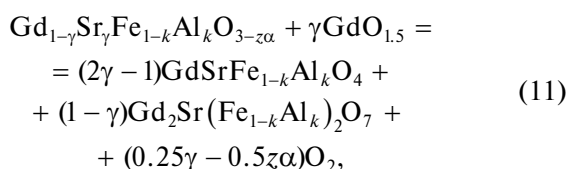
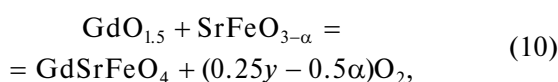
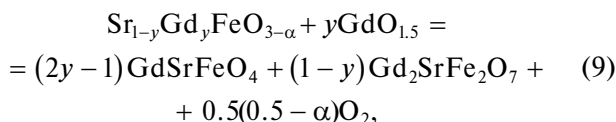
3 соединение  $Gd_2SrAl_2O_7$  обозначено как  $P_2^{Al}R$ , отражающее принадлежность к двухслойной фазе Раддлесдена–Поппера. Таким образом, можно заключить, что на стадии формирования слоистых перовскитоподобных фаз Раддлесдена–Поппера основные процессы твердофазного взаимодействия проходят в плоскости  $SrO-GdFeO_3-GdAlO_3$  (рис. 1, 2, стадия II).

**Стадия I**



**Стадия II**

$$\alpha = \delta(1+y),$$

**Стадия III**

Формирование фаз  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  подтверждается данными РФА и МРСА образцов, термообработанных при 1200, 1300 и 1400°C в течение 1–24 ч и наблюдается для всего концентрационного ряда синтезируемых твердых растворов (рис. 2, 3, точки 4). На рис. 3 представлены схемы фазовых превращений, отражающие механизм формирования твердых растворов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  на примере одного состава  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{O}_7$ , при термической обработке исходной шихты на воздухе при 1200–1400°C в течение 3–24 ч.

После термообработки образцов при 1200°C в течение 3 ч, как следует из рис. 3а и таблицы, наблюдается образование фаз:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{GdAlO}_3$ , а также твердых растворов на их основе и фаз  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ , составы которых близки к составам индивидуальных соединений  $\text{Gd}_2\text{SrM}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Al}, \text{Fe}$ ) (точки 3, 4). Вместе с тем в реакционной системе имеется некоторое количество исходного оксида  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Повышение продолжительности термической обработки до 24 ч приводит к увеличению доли фаз Раддлесдена–Поппера  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  (рис. 3б, таблица, точки 3, 4). Состав сформировавшихся в данных условиях соединений обозначен в таблице цифрами 1–5 и отражен на рис. 3а–3б.

После термообработки образцов при 1300°C в течение 3 ч фиксируются преимущественно фазы

твердых растворов  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Наряду с указанными фазами в реакционной смеси присутствуют также оксиды  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (таблица, рис. 3, точки 1 и 5), и твердые растворы  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  с составом близким к  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{0.32}\text{Fe}_{0.68})_2\text{O}_7$ . Формирование твердых растворов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  с  $x = 0.68$ , по-видимому, указывает на доминирующий процесс образования  $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$  по сравнению с процессом формирования  $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ . Последующая стадия взаимодействия  $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  приводит к формированию твердых растворов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  заданного состава. Увеличение доли целевых продуктов синтеза  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  наблюдается с повышением продолжительности термической выдержки от 3 до 24 ч (рис. 3г). Формирование фаз переменного состава  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  ( $x = 0.43\text{--}0.62$  (таблица)) фиксируется при температуре отжига 1300°C и продолжительности термообработки в течение 24 ч. Таким образом, одновременно с составами, задаваемыми стехиометрией синтезируемых твердых растворов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ , можно выделить фазы, составы, которых отличаются соотношением алюминия и железа от заданной стехиометрии (таблица, точки 3, 4).

После отжига исходных составов при температуре 1400°C в течение 3 ч наблюдается формирование фаз, близких по составу к номинальному (рис. 3д, 3е, таблица). Однако в реакционной смеси присутствуют и твердые растворы с перовскитоподобной структурой и оксид гадолиния в следовых количествах, доля которых с повышением температуры синтеза с 1200 до 1400°C продолжительности термической обработки от 3 до 24 ч значительно уменьшается (рис. 3, точки 1, 2, 5).

Повышение продолжительности отжига до 24 ч при 1400°C ведет к формированию твердых растворов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$  заданного состава, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и электронной сканирующей микроскопии с элементным анализом полученных фаз (рис. 3е, таблица).

Таким образом, на основании полученных данных, можно заключить, что скорость твердофазной химической реакции лимитируют процессы взаимодействия оксида гадолиния с перовскитоподобными оксидами различного состава и  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Указанные взаимодействия приводят к формированию индивидуальных слоистых соединений  $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ , причем в реакционной смеси, обогащенной оксидом алюминия, т.е. для состава  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_7$ , вначале формируется  $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ . Последующее изоморфное замещение атомов алюминия атомами железа в матрице  $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  приводит к образованию твердых растворов  $\text{Gd}_2\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_7$ . Об-

разование твердых растворов при  $x > 0.2$  протекает уже по-другому механизму, а именно, превалирующим становится процесс взаимодействия фазы на основе  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с оксидом гадолиния, приводящий к образованию  $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$  с последующим замещением атомов железа атомами алюминия. Таким образом, для реализации определенного варианта механизма образования твердых растворов двухслойных фаз Раддлесдена–Поппера важным является близость состава твердого раствора к составу индивидуальных соединений  $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  или  $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ , которые, в свою очередь, формируются многостадийно, по разным механизмам с последующим извалентным замещением ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-01071).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тугова Е.А., Бобрышева Н.П., Селютин А.А., Гусаров В.В. // Журн. общей химии. 2008. Т. 78. № 11. С. 1764.
2. Клындюк А.И., Чижова Е.А. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 7. С. 1072.
3. Zhang G., Lin Q., Cao J., Cui M. // J. Rare Earth. 2010. V. 28. № 2. P. 270.
4. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т. 2. № 3. С. 93.
5. Takahashi S., Nishimoto Sh., Matsuda M., Miyake M. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 8. P. 2329.
6. Александров К.С., Безносиков Б.В. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 5. С. 785.
7. Atow G., Whitfield P.S., Davidson I.J. et al. // Ceram. Internat. 2004. V. 30. P. 1635.
8. Клындюк А.И. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 12. С. 1472.
9. Becerra-Toledo A.E., Marks L.D. // Surf. Sci. 2010. V. 604. P. 1476.
10. Battle P.D., Green M.A., Laskey N.S. et al. // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 552.
11. Чупахина Т.И., Базуев Г.В., Заболоцкая Е.В., Мелкозерова М.А. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 8. С. 1248.
12. Sharma I.B., Singh D. // Bull. Mater. Sci. 1998. V. 21. № 5. P. 363.
13. Дрожжин О.А., Напольский Ф.С., Истомин С.Я., Антипов Е.В. // Вестн. Московского ун-та. Химия. 2007. Т. 48. № 3. С. 207.
14. Patel R., Simon Ch., Weller M.T. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 349.
15. Савинская А., Немудрый А.П., Ляхов Н.З. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 12. С. 1499.
16. Schaak R.E., Guidry E.N., Mallouk Th.E. // Chem. Commun. 2001. P. 853.
17. Yang L.T., Liang J.K., Song G.B. et al. // J. Alloys Compd. 2003. V. 353. P. 301.
18. Ganguli D. // J. Solid State Chem. 1979. V. 30. № 3. P. 353.
19. Попова В.Ф., Петросян А.Г., Тугова Е.А. и др. // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 4. С. 680.
20. Nakano H., Ishizawa N., Kamegashira N., Yashima M. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 4. P. 1342.
21. Sharma I.B., Singh D., Magotra S.K. // J. Alloys Compd. 1998. V. 269. P. 13.
22. Novoselov A., Zimina G., Komissarova L., Pajaczkowska A. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 287. P. 305.
23. Tugova E.A., Gusarov V.V. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 5. P. 1523.
24. Зверева И.А., Попова В.Ф., Ваганов Д.А. и др. // Журн. общей химии. 2001. Т. 71. № 8. С. 1254.
25. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // Журн. общей химии. 2007. Т. 77. № 6. С. 887.
26. Тугова Е.А. // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 4. С. 550.
27. Kamegashira N., Satoh H., Meng J., Mikami T. // J. Alloys Compd. 2004. V. 374. P. 173.
28. Novoselov A.V., Drobot D.V. // Inorg. Mater. 2009. V. 45. № 6. P. 589.
29. Миссюль А.Б., Марченко Е.М., Попова В.Ф., Зверева И.А. // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 6. С. 839.
30. Zvereva I.A., Cherepova A.G., Smirnov Yu.E. // Russ. J. General Chem. 2007. V. 77. № 4. P. 517.
31. Hrovat M., Holc J., Kušcer D., Bernik S. // J. Mater. Sci. Lett. 1995. V. 14. № 4. P. 265.
32. Cihlar Ja, DelFavero D., Cihlar Ja. Jr. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. V. 26. № 14. P. 2999.
33. Зверева И.А., Попова В.Ф., Тугова Е.А. и др. // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 6. С. 1112.
34. Зверева И.А., Отрепина И.В., Семенов В.Г. и др. // Журн. общей химии. 2007. Т. 77. № 6. С. 881.