

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2+544.344.015.032.1.032.4

ФАЗОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$

© 2022 г. Е. А. Тугова*

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26,
Санкт-Петербург, 194071 Россия

*e-mail: katugova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 02.11.2021 г.

После доработки 07.12.2021 г.

Принята к публикации 10.12.2021 г.

Впервые получены слоистые перовскитоподобные оксиды со структурой двухслойных фаз Руддлсдена–Поппера состава $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ($0 < x < 1$). Показано, что определяющим параметром при твердофазном синтезе $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ является температура плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы, активирующая процессы массопереноса и обеспечивающая высокую скорость химической реакции. Проведен анализ устойчивости и фазовых трансформаций двухслойных фаз $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ в интервале температур 1100–1900°C. Показано, что крайние соединения рассматриваемой системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ формируются по единому механизму и плавятся инконгруэнтно с образованием фаз со структурой перовскита. Экспериментально установлено, что твердые растворы $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ устойчивы в области температур от 1400°C до температур их плавления.

Ключевые слова: перовскитоподобные оксиды, $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, фазовые трансформации, термическая устойчивость, неавтономные фазы

DOI: 10.31857/S0044457X22060241

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведутся активные исследования по синтезу и изучению слоистых перовскитоподобных соединений различного состава и строения [1–8]. Несмотря на большое число известных слоистых перовскитоподобных оксидов, актуальным является поиск новых соединений рассматриваемого класса и твердых растворов на их основе [9–11].

Оксиды $\text{Nd}_2\text{SrB}_2\text{O}_7$ ($B = \text{Al}, \text{Fe}$), являющиеся крайними соединениями частного разреза $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ системы $\text{NdO}_{1.5}\text{--SrO--AlO}_{1.5}\text{--FeO}_{1.5}$, относятся к слоистым перовскитоподобным соединениям состава $(\text{ABO}_3)_n \cdot \text{A}'\text{O}$ или $\text{A}_n\text{A}'\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($A = \text{Ln}, \text{A}'$ – щелочноземельный элемент, $B = \text{Al}$ или $3d$ -элемент, n – число слоев в перовскитовом пакете) и интенсивно исследуются в последние годы [12–24]. Вместе с тем анализ работ, посвященных исследованию рассматриваемых сложных оксидов и твердых растворов на их основе, показал ограниченность данных о процессах их образования и устойчивости [19–24].

В целом можно выделить работы по исследованию процессов образования твердых растворов со структурой фаз Руддлсдена–Поппера для случаев изоморфных замещений в позиции А общей структурной формулы $\text{A}_n\text{A}'\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$

двухслойных фаз Руддлсдена–Поппера $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ [14, 21, 22, 25]. Согласно [21, 22], изовалентное замещение катионов неодима как на лантан, так и на гольмий в системах $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ приводит к образованию непрерывных рядов твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$. На основании анализа фазовых равновесий в системах $\text{SrO--AlO}_{1.5}\text{--LnO}_{1.5}$ ($\text{Ln} = \text{La--Ho}$) в широких интервалах температур и их частных разрезах $\text{LaAlO}_3\text{--LaSrAlO}_4$ и $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{--Ho}_2\text{O}_3$ показано, что различие в механизмах образования целевых продуктов синтеза $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$) определяется устойчивостью фаз, формирующихся в рассматриваемых системах [21, 22, 26, 27]. В [25] установлено, что в зависимости от содержания атомов кальция в структуре $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ при твердофазном синтезе $\text{Nd}_2\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_7$ в частном разрезе $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Nd}_2\text{CaAl}_2\text{O}_7$ системы $\text{NdO}_{1.5}\text{--SrO--CaO--AlO}_{1.5}$ фиксируется образование продуктов разного состава: $\text{Nd}_2\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_7$ (при $x \leq 0.5$), $\text{Nd}_2\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_7$, NdCaAlO_4 и NdAlO_3 (при $0.5 < x < 1$).

Данные о процессах образования и термической устойчивости промежуточных и целевых фаз, формирующихся на основе системы

Таблица 1. Характер и температуры плавления перовскитоподобных соединений в системах $\text{NdO}_{1.5}\text{—SrO—AlO}_{1.5}$ и $\text{NdO}_{1.5}\text{—SrO—FeO}_{1.5}$

Соединение	Характер и температура плавления, °С		Соединение	Характер и температура плавления, °С	
	$\text{NdO}_{1.5}\text{—SrO—AlO}_{1.5}$			$\text{NdO}_{1.5}\text{—SrO—FeO}_{1.5}$	
NdSrAlO_4	Без разложения	1720 [49] 1740 [48]	** NdSrFeO_4	Без разложения	1740
$\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$	С разложением	1780 [49] 1810 [48] 1825 [21]	** $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$	С разложением	1770
NdAlO_3	Без разложения	1990 [50] 2165* [48] 2067 [48]	NdFeO_3	Без разложения	1795 [51]

*Приведена температура кристаллизации.

**Характер и температуры плавления сложных оксидов $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ и NdSrFeO_4 определены в настоящей работе.

$\text{NdO}_{1.5}\text{—SrO—FeO}_{1.5}$, плохо отражены в литературе [19, 20, 24]. Данные по устойчивости фаз, формирующихся в системе $\text{NdO}_{1.5}\text{—SrO—AlO}_{1.5}\text{—FeO}_{1.5}$, необходимы как для оптимизации режимов синтеза исследуемых целевых фаз и твердых растворов на их основе, так и для прогнозирования путей получения новых или малоизученных соединений. Имеющиеся к настоящему времени данные о характере и температуре плавления перовскитоподобных соединений в системах $\text{NdO}_{1.5}\text{—SrO—AlO}_{1.5}$ и $\text{NdO}_{1.5}\text{—SrO—FeO}_{1.5}$ приведены в табл. 1.

Целью настоящей работы является определение границ фазовой стабильности двухслойных фаз Раддлесдена—Поппера в системе $\text{NdO}_{1.5}\text{—SrO—AlO}_{1.5}\text{—FeO}_{1.5}$ в широком интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг 0.1) получали методом твердофазного синтеза из SrCO_3 (99.99%) и оксидов Nd_2O_3 (99.99%, гексагональная модификация), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99%, структура гематита) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.99%, Johnson Matthey, 1–15 мкм, структурный тип корунда), выбранных на основании результатов исследования процессов формирования сложных оксидов $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ [18, 19, 24]. Реагенты предварительно прокаливали в течение 2 ч: Nd_2O_3 — при 1000°C, SrCO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 — при 300°C. Поправка на декарбонизацию SrCO_3 была рассчитана по термогравиметрическим данным [19, 28]. Смеси реагентов, отвечающие стехиометрии синтезируемых соединений и твердых растворов, после гомогенизации в агатовой шаровой мельнице с использованием агатовых шаров в течение 2 ч в воде высушивали, прессовали в виде цилиндров диаметром 15 мм и толщиной 3–4 мм под давле-

нием 500 МПа и обжигали в режиме изотермического отжига—закалки при 1200–1500°C на воздухе в течение 5, 15, 24 ч.

Фазовый состав и последовательность фазовых превращений образцов $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Cu , CoK_α -излучение). Для всех исследуемых образцов системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ расчет параметров элементарной ячейки был выполнен с помощью пакета программ PDWin 4.0. Угловая поправка введена с использованием метода внутреннего стандарта. В качестве стандарта использовали $\alpha\text{-Si}$. Равновесие считали достигнутым, когда рентгеновские дифрактограммы последовательно нагретых образцов $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ не показывали никаких дальнейших изменений.

Микроструктуру и элементный состав образцов системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ анализировали с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием электронного микроскопа Quanta 200 в комплекте с рентгеновским микроанализатором EDAX. Содержание элементов, нормированное на 100%, было вычислено с помощью параметра ZAF-коррекции.

Температуры плавления образцов системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ определяли методом визуально-политермического анализа на высокотемпературном микроскопе с иридиевым держателем образца [26, 27, 29–32]. Исследования проводили на воздухе ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм.). Температуру появления жидкой фазы определяли по началу взаимного смещения частиц порошкообразного образца в соответствии с методикой, описанной в [26, 27, 29–32].

Определение микротвердости (H_V) образцов системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ проводили по

методу Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 кгс (~200 Н) и времени выдержки 30 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термообработка образцов системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, состоящих из смеси оксидов и карбоната стронция в соотношениях, отвечающих стехиометрии фаз состава $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$), при температурах до 1400°C даже в случае продолжительной изотермической выдержки, как показали результаты рентгенодифракционного исследования, не привела к получению целевого продукта. Только после термической обработки при 1400°C в течение 5 ч сформировался практически однофазный твердый раствор на основе двухслойной фазы Раддлесдена–Поппера. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что определяющим параметром при синтезе $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ является температура плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы [19, 23–25, 33, 34], при переходе которой в жидкоподобное состояние активируется массоперенос по границам зерен, обеспечивая высокую скорость фазообразования и быстрое завершение образования целевого продукта [24, 35–38].

Изотермическая выдержка при 1400 и 1500°C в течение 24 ч приводит к формированию плотноспеченных однофазных образцов $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ (рис. 1). Отметим хорошее совпадение соотношения элементов Nd : Sr : Al : Fe, определенных по данным элементного микроанализа (табл. 2), с заданным по синтезу составом: расхождение составляет <3%. Согласно данным растровой электронной микроскопии, алюмоферриты $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ характеризуются блочноподобной микроструктурой. Значения микротвердости этих материалов варьируются в диапазоне $H_V = 10\text{--}12$ ГПа в зависимости от состава.

По результатам рентгеновской дифрактометрии (рис. 1), алюмоферриты $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ($0 < x < 1$) изоструктурны двухслойным оксидам $\text{Nd}_2\text{SrB}_2\text{O}_7$ (B = Al, Fe). Рентгеновские дифрактограммы всех образцов $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ проиндексированы в тетрагональной сингонии в пр. гр. $I4/mmm$ ($Z = 2$) в соответствии с данными [14, 20]. Зависимости параметров a , c и объема (V) элементарной ячейки от реальных составов (определенных по данным элементного анализа) образцов системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, синтезированных при температуре 1400°C (табл. 1), приведены на рис. 2а–2в. Полученные зависимости свидетельствуют об образовании непрерывного ряда твердых растворов $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$. Монотонность увеличения параметров a , c и V элементарной ячейки также указывает на единый механизм

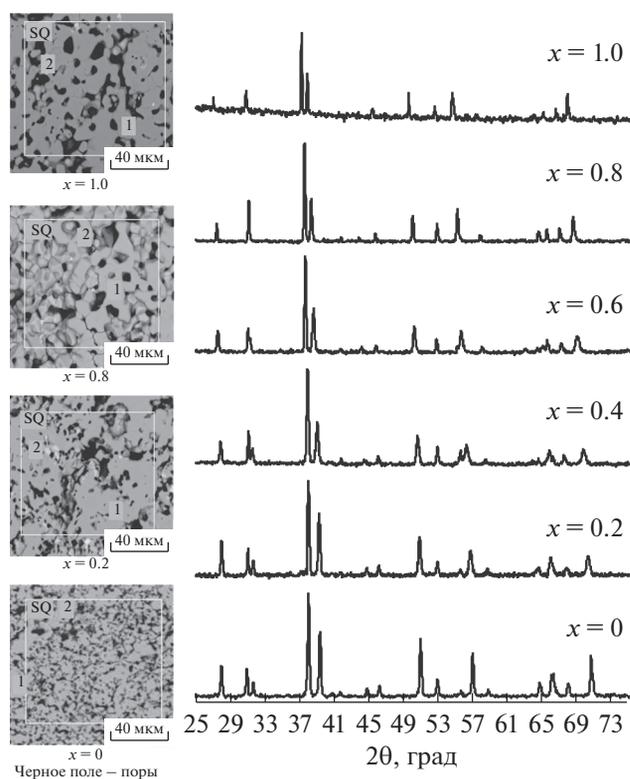


Рис. 1. Микрофотографии и рентгеновские дифрактограммы алюмоферритов $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ($\text{CoK}\alpha$ -излучение), полученных из простых оксидов неодима, алюминия, железа(III) и карбоната стронция в результате термической обработки при 1400°C в течение 24 ч. Все приведенные рентгеновские рефлексы соответствуют дифракционным максимумам однофазных продуктов.

изовалентного катионного замещения во всей области существования твердых растворов $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ($0 < x < 1$). Наблюдаемое положительное отклонение от закона Vegарда (рис. 2а, 2б) свидетельствует о возможном отклонении от статистически беспорядочного распределения ионов Al^{3+} и Fe^{3+} в твердом растворе.

Для расчетного определения пределов смеси-ности в системе $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ была построена зависимость поведения энергии Гиббса фазы переменного состава от соотношения компонентов при температурах $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$. Необходимые для данного расчета значения энтальпии смешения ΔH^m определяли на основе кристаллоэнергетической теории изоморфных смесей [39] с учетом уточнений, предложенных в [40]. Функцию ΔS^m рассчитывали в приближении идеальной смеси, т.е. не учитывали влияние распределения разнозарядных катионов $\text{Nd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ по неэквивалентным позициям в структурах $\text{Nd}_2\text{SrB}_2\text{O}_7$ (B = Al, Fe) и других эффектов, связанных с возможным упорядочением изоморфно за-

Таблица 2. Химический состав областей, отмеченных на рис. 1

Состав по синтезу	Исследуемая область	Содержание компонентов, мол. %				Состав по анализу
		AlO _{1.5}	FeO _{1.5}	SrO	NdO _{1.5}	
Nd ₂ SrFe ₂ O ₇	SQ	—	40.42	19.57	40.01	Nd ₂ SrFe ₂ O ₇
	1		39.92	20.10	39.98	
	2		39.90	18.90	41.20	
Nd ₂ Sr(Al _{0.20} Fe _{0.80}) ₂ O ₇	SQ	8.35	31.09	21.88	38.68	Nd ₂ Sr(Al _{0.21} Fe _{0.79}) ₂ O ₇
	1	8.73	31.27	20.18	39.82	Nd ₂ Sr(Al _{0.22} Fe _{0.78}) ₂ O ₇
	2	9.87	30.98	19.76	39.39	Nd ₂ Sr(Al _{0.24} Fe _{0.76}) ₂ O ₇
Nd ₂ Sr(Al _{0.80} Fe _{0.20}) ₂ O ₇	SQ	36.03	8.24	17.55	38.18	Nd ₂ Sr(Al _{0.82} Fe _{0.18}) ₂ O ₇
	1	32.30	7.20	19.80	40.70	Nd ₂ Sr(Al _{0.82} Fe _{0.18}) ₂ O ₇
	2	32.39	6.08	19.91	41.62	Nd ₂ Sr(Al _{0.84} Fe _{0.16}) ₂ O ₇
Nd ₂ SrAl ₂ O ₇	SQ	38.37	—	20.13	41.50	Nd ₂ SrAl ₂ O ₇
	1	37.74	—	19.73	42.53	
	2	40.19		20.05	39.76	

Примечание. Содержание кислорода методом РСМА не определяли (стехиометрический состав приведен на основании определенного методом РСМА содержания катионов).

мещающихся компонентов и с вкладом в ΔS^M колебательной энтропии. Возможность использования подобных допущений для определения пределов изоморфной смесимости компонентов в сложных оксидных фазах была показана, например, в работах [40–42]. Недостающие в литературе сведения об объемных коэффициентах сжимаемости рассматриваемых фаз Nd₂Sr(Al_{1-x}Fe_x)₂O₇ определяли по соотношению, предложенному в работе [43], из экспериментальных данных о микротвердости фаз Nd₂Sr(Al_{1-x}Fe_x)₂O₇ ($H_V = 10–12$ ГПа). Полученные в результате расчета величины модулей объемной упругости K ($K = 1/\beta$) для Nd₂Sr(Al_{1-x}Fe_x)₂O₇ варьируются в пределах 144–164 ГПа и характерны для оксидов с перовскитоподобной структурой [15, 44–46]. Хорошее совпадение полученной из экспериментальных данных по микротвердости величины модуля объемной упругости для Nd₂SrAl₂O₇ с литературными данными (144 и 140 ГПа [15, 46] соответственно) позволяет предположить корректность выполненных расчетов.

В результате анализа значений энергии Гиббса G^M в зависимости от температуры и состава системы Nd₂SrAl₂O₇–Nd₂SrFe₂O₇ рассчитаны кривые бинального и спиноподобного распада твердых растворов Nd₂Sr(Al_{1-x}Fe_x)₂O₇ в диапазоне температур 1100–1380°C (рис. 3).

Результаты исследования термической устойчивости ферритов Nd₂SrFe₂O₇ и NdSrFeO₄ методом визуально-политермического анализа на высокотемпературном микроскопе с последующим рентгенофазовым анализом приведены на рис. 4а, 4б.

Соединение Nd₂SrFe₂O₇ плавится с разложением при 1770°C, что подтверждают данные РФА (на высокотемпературном микроскопе) образца состава Nd₂SrFe₂O₇ после его плавления (рис. 4а). Можно отметить, что характер и фазовый состав образца после плавления (наличие фаз NdFeO₃, NdSrFeO₄, Nd₂SrFe₂O₇) подобны составу образца изоструктурной фазы La₂SrFe₂O₇ после его плавления, описанному в работе [47]. Согласно приведенным в [47] данным, La₂SrFe₂O₇ при плавлении разлагается на LaFeO₃ и расплав состава (мол. %) 32 La₂O₃, 36 SrO, 32 Fe₂O₃. Температура плавления NdSrFeO₄ составляет 1740°C. Рентгеновские данные для NdSrFeO₄ после плавления позволяют судить о конгруэнтном характере плавления указанной фазы (рис. 4б).

На основании данных теоретического расчета равновесного и спиноподобного распада твердых растворов Nd₂Sr(Al_{1-x}Fe_x)₂O₇ и данных, полученных методом отжига и закалки с последующим рентгенофазовым анализом, а также результатов визуально-политермического анализа, позволивших определить температуры начала плавления фаз Nd₂Sr(Al_{1-x}Fe_x)₂O₇, была построена диаграмма фазовых трансформаций в системе Nd₂SrAl₂O₇–Nd₂SrFe₂O₇ (рис. 3). Вид диаграммы фазовых трансформаций в системе Nd₂SrAl₂O₇–Nd₂SrFe₂O₇ определяется характером фазовых превращений и устойчивостью фаз, образующихся в системах NdO_{1.5}–SrO–FeO_{1.5} и NdO_{1.5}–SrO–AlO_{1.5} в широком интервале температур. Температуры и характер плавления сложных перовскитоподобных алюминатов и ферритов, образующихся в системах

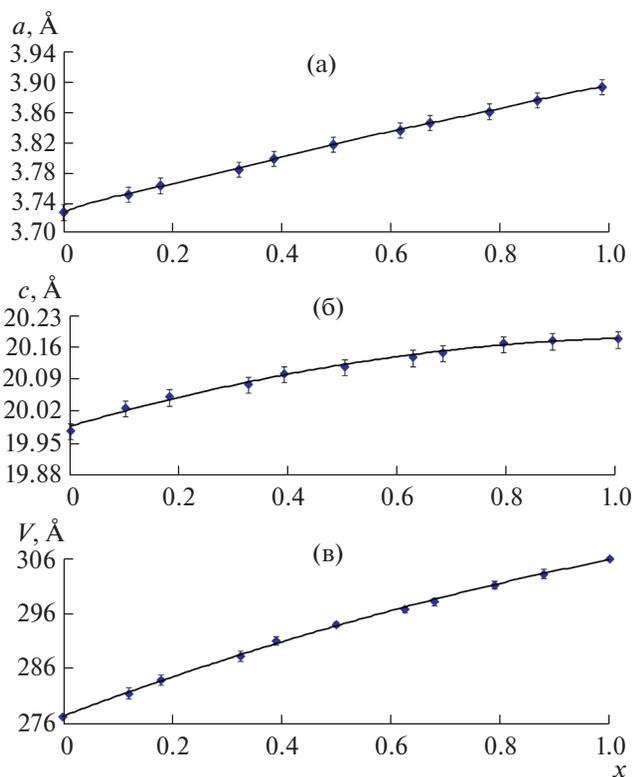


Рис. 2. Изменение параметров a (а), c (б) и объема элементарной ячейки V (в) с увеличением содержания железа(III) в твердом растворе $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$.

$\text{NdO}_{1.5}\text{--SrO--FeO}_{1.5}$ и $\text{NdO}_{1.5}\text{--SrO--AlO}_{1.5}$, приведены в табл. 1.

В подсолидусной части системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ в интервале температур $1380\text{--}1750^\circ\text{C}$ расположено поле непрерывного ряда твердых растворов $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, подтвержденного рентгеноструктурными исследованиями и расчетом, представленным выше. Ниже рассчитанной критической температуры $T_{\text{кр}}$ находится область распада твердых растворов $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$.

Как показано в работах [21, 26, 48], алюминаты $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) плавятся с разложением на LnAlO_3 и жидкость состава $35.7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 28.6\text{SrO} \cdot 35.7\text{Al}_2\text{O}_3$. Температуры плавления $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, определенные в работах [48, 49] и предыдущем исследовании [21], отличаются незначительно и составляют $1780, 1810$ и 1825°C (табл. 1). Температура плавления NdSrAlO_4 , согласно [48], составляет 1740°C и близка к температуре плавления NdSrFeO_4 . Можно ожидать близкие температуры плавления у оксидов $\text{NdSrAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, данные по формированию и температурам плавления которых в литературе отсутствуют. По данным [48] и [50], NdAlO_3 плавится при 2067 и 1990°C соответственно. Согласно [51], NdFeO_3 плавится конгруэнтно при 1795°C . Данных о температурах плав-

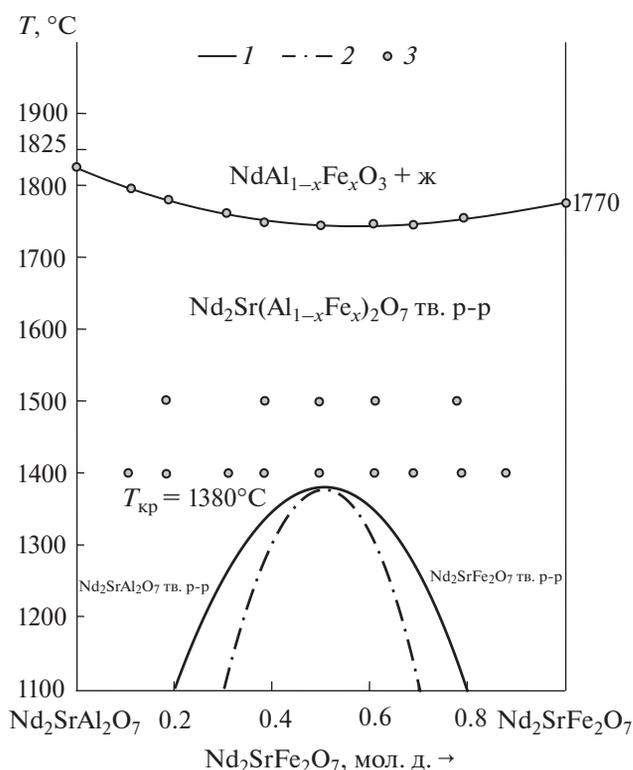


Рис. 3. Диаграмма фазовых трансформаций в системе $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$. Рассчитанные кривые бинадального (1) и спинадального (2) распада твердых растворов $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, 3 – экспериментальные данные. Данные приведены по результатам микрорентгеноспектрального анализа.

ления перовскитоподобных фаз $\text{NdAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ системы $\text{NdFeO}_3\text{--NdAlO}_3$ в литературе не найдено. Имеется ограниченная информация об изоструктурных фазах $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [52] и $\text{GdAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [53], формирующихся во всем концентрационном интервале при термической обработке при 1300°C .

Таким образом, более легкоплавкими в системах $\text{NdO}_{1.5}\text{--SrO--BO}_{1.5}$ ($\text{B} = \text{Al}, \text{Fe}$) оказываются однослойные оксиды NdSrBO_4 по сравнению с двухслойными фазами $\text{Nd}_2\text{SrB}_2\text{O}_7$ и оксидами NdBO_3 ($\text{B} = \text{Al}, \text{Fe}$) со строением перовскита (табл. 1). Все это определяет вид фазовой диаграммы, т.е. наличие двух областей, в которых существуют твердая ($\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ или $\text{NdAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$) и жидкая фазы (рис. 3). Таким образом, нижняя кривая высокотемпературной части системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ соответствует линии солидуса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных химических реакций из простых оксидов неодима, железа(III), алюминия и карбоната стронция при температуре

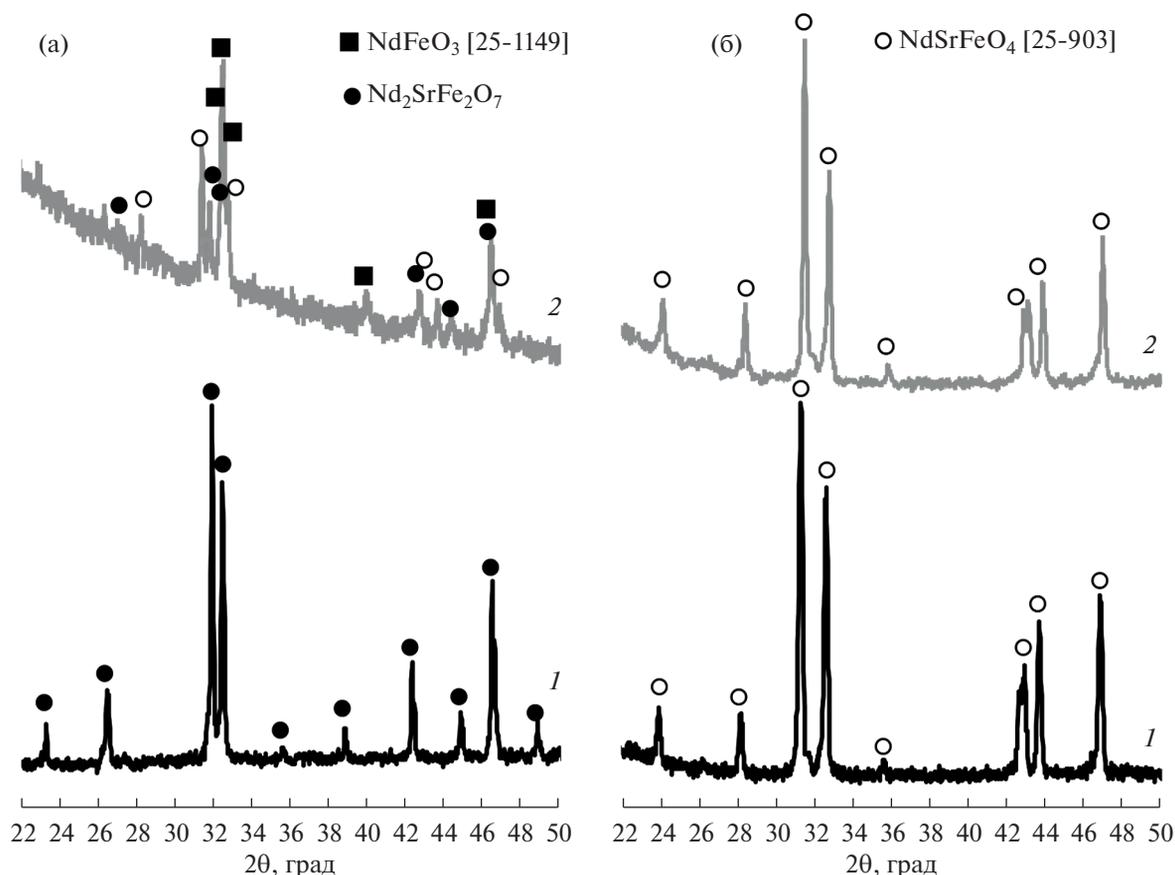


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ (а) и NdSrFeO_4 (б): 1 – до плавления (исходный образец), 2 – после плавления на высокотемпературном микроскопе (закалка).

1400°C впервые получен непрерывный ряд твердых растворов двухслойных фаз Раддлесдена–Поппера $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ($0 < x < 1$). Показано, что зависимость параметров элементарной ячейки от состава имеет положительное отклонение от закона Vegarda. Построена диаграмма фазовых трансформаций в системе $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ на воздухе. Теоретически рассчитаны пределы стабильности изоморфной смеси в субсолидусной области системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$. Экспериментально определены температуры и характер плавления исследуемых соединений $\text{Nd}_2\text{Sr}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 1$) и NdSrFeO_4 . Показано, что крайние соединения рассматриваемой системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ формируются по единому механизму и плавятся инконгруэнтно с образованием фаз со структурой перовскита. Представлена диаграмма состояния системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ с неограниченной взаимной растворимостью компонентов при высоких температурах и с областью распада ниже критической температуры $T_{\text{кр}}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность за поддержку исследований в области изучения фазовых равновесий тугоплавких оксидных систем чл.-кор. РАН В.В. Гусарову.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор сообщает об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ding P., Li W., Zhao H. et al. // J. Phys. Mater. 2021. V. 4. № 2. P. 022002. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/abe392>
2. Ломанова Н.А., Томкович М.В., Осипов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 658. [Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 755. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050090>]
3. Vega-Castillo J., Prado F. // Solid State Ionics. 2018. V. 325. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.08.020>

4. Gupta S., Verma M.K., Singh D. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 18418. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.175>
5. Bannikov D.O., Safronov A.P., Cherepanov V.A. // *Thermochim. Acta.* 2006. V. 451. №1–2. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.08.004>
6. Zharikova E.V., Rozova M.G., Kazakov S.M. et al. // *Solid State Commun.* 2016. V. 245. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.07.020>
7. Chupakhina T.I., Kadyrova N.I., Melnikova N.V. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 77. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.023>
8. Kovalenko A.N. // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7. № 6. P. 941. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-6-941-970>
9. Tugova E.A. // *Acta Metallurgica Sinica (Eng. Lett.)*. 2016. V. 29. № 5. P. 450. <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0407-0>
10. Deeva Yu.A., Chupakhina T.I., Melnikova N.V. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 10. P. 15305. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.071>
11. Sheshko T.F., Kryuchkova T.A., Serov Yu.M. et al. // *Catal. Ind.* 2017. V. 9. № 2. P. 162. <https://doi.org/10.1134/S207005041702009X>
12. Liu B., Liu X.Q., Chen X.M. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 758. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.117>
13. Lehtimäki M., Yamauchi H., Karppinen M. // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 204 P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.05.012>
14. Yuan F., Liao W., Huang Y. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. P. 125307. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaafc3>
15. Feng J., Wan Ch., Xiao B. et al. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 024302-6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.024302>
16. Huang F.-T., Li Ya., Xue F. et al. // *Phys. Rev. Res.* 2021. V. 3. P. 023216. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.023216>
17. Feng J., Huang Z.C., Zhou R. et al. // *Key Eng. Mater.* 2012. V. 512–515. P. 975. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.975>
18. Zvereva I., Smirnov Yu., Gusarov V.V. et al. // *J. Solid State Sci.* 2003. V. 5. № 2. P. 343. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00021-3)
19. Tugova E.A. // *Журн. общ. химии.* 2019. Т. 89. № 11. С. 1792. [Tugova E.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. P. 2295.] <https://doi.org/10.1134/S1070363219110215>
20. Aksenova T.V., Vakhromeeva A.E., Elkalashy Sh.I. et al. // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 251. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.04.015>
21. Zvereva I.A., Tugova E.A., Popova V.F. et al. // *Chim. Techno Acta.* 2018. V. 5. № 1. P. 80. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.1.05>
22. Миссьюль А.Б., Марченко Е.М., Попова В.Ф. и др. // *Физика и химия стекла.* 2003. Т. 29. № 6. С. 839. [Missyul' A.B., Marchenko E.M., Popova V.F. et al. // *Glass Phys. Chem.* 2003. V. 29. № 6. P. 608.] <https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000007939.02064.d7>
23. Зверева И.А., Попова В.Ф., Пылкина Н.С. и др. // *Журн. общ. химии.* 2003. Т. 73. № 1. С. 47. [Zvereva I.A., Popova V.F., Pytkina N.S. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2003. V. 73. № 1. P. 43.] <https://doi.org/10.1023/A:1023418317283>
24. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А. и др. // *Журн. общ. химии.* 2007. Т. 77. № 6. С. 887. [Tugova E.A., Popova V.F., Zvereva I.A. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 7. № 6. P. 979.] <https://doi.org/10.1134/S1070363207060023>
25. Зверева И.А., Сейтаблаева С.Р., Смирнов Ю.Е. // *Журн. общ. химии.* 2003. Т. 73. № 1. С. 35. [Zvereva I.A., Seitablaeva S.R., Smirnov Yu.E. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2003. V. 73. № 1. P. 31.] <https://doi.org/10.1023/A:1023414216375>
26. Попова В.Ф., Тугова Е.А., Зверева И.А. и др. // *Физика и химия стекла.* 2004. Т. 30. № 6. С. 766. [Popova V.F., Tugova E.A., Zvereva I.A. et al. // *Glass Phys. Chem.* 2004. V. 30. № 6. P. 564.] <https://doi.org/10.1007/s10720-005-0014-z>
27. Попова В.Ф., Тугова Е.А., Исаева А.С. и др. // *Физика и химия стекла.* 2007. Т. 33. № 5. С. 686. [Popova V.F., Tugova E.A., Isaeva A.S. et al. // *Glass Phys. Chem.* 2007. V. 33. № 5. P. 498.] <https://doi.org/10.1134/S1087659607050124>
28. Тугова Е.А. // *Физика и химия стекла.* 2009. Т. 35. № 4. С. 550. [Tugova E.A. // *Glass Phys. Chem.* 2009. V. 35. № 4. P. 422.] <https://doi.org/10.1134/S1087659609040129>
29. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И. и др. // *Вестник АН СССР.* 1962. № 3. С. 46.
30. Мезенцева Л.П., Попова В.Ф., Альмяшев В.И. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2006. Т. 51. № 1. С. 126. [Mezentseva L.P., Popova V.F., Almjashhev V.I. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. № 1. P. 118.] <https://doi.org/10.1134/S0036023606010190>
31. Vechta S.V., Krushinov E.V., Almjashhev V.I. et al. // *J. Nucl. Mater.* 2006. V. 348. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.09.009>
32. Petrosyan A.G., Popova V.F., Gusarov V.V. et al. // *J. Cryst. Growth.* 2006. V. 293. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.017>
33. Гусаров В.В., Суворов С.А. // *Журн. прикл. химии.* 1990. Т. 63. № 8. С. 1689. [Gusarov V.V., Suvorov S.A. // *J. Appl. Chem. USSR.* 1990. V. 63. № 8. P. 1560.]
34. Зверева И.А., Попова В.Ф., Ваганов Д.А. и др. // *Журн. общ. химии.* 2001. Т. 71. № 8. С. 1254. [Zvereva I.A., Popova V.F., Vaganov D.A. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2001. V. 71. № 8. P. 1181.] <https://doi.org/10.1023/A:1013248323047>
35. Гусаров В.В. // *Журн. общ. химии.* 1997. Т. 67. № 12. С. 1959. [Gusarov V.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 1997. V. 67. № 12. P. 1846.]
36. Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А. и др. // *Докл. АН.* 1997. Т. 357. № 2. С. 203. [Gusarov V.V., Ishutina Z.N., Malkov A.A. et al. // *Dokl. Akad. Nauk.* 1997. V. 357. № 2. P. 203.]
37. Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В. и др. // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 10. С. 1605. [Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al. //

- Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86 № 10. P. 2256.] <https://doi.org/10.1134/S1070363216100030>
38. *Tugova E.A., Gusarov V.V.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 5. P. 1523. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.149>
39. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 252 с.
40. *Суворов С.А., Семин Е.Г., Гусаров В.В.* Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. 140 с.
41. *Гусаров В.В., Семин Е.Г., Суворов С.А.* // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 8. С. 1911.
42. *Гусаров В.В., Семин Е.Г.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 65. № 9. С. 2092.
43. *Yang W., Parr R.G., Uytterhoeven L.* // Phys. Chem. Miner. 1987. V. 15. P. 191. <https://doi.org/10.1007/BF00308783>
44. *Petrov D.* // Acta Chim. Slov. 2015. V. 62. P. 716. <https://doi.org/10.17344/acsi.2014.1235>
45. *Sangwal K., Hordyjewicz M., Surowska B.* // J. Optoelectronics Adv. Mater. 2002. V. 4. № 4. P. 875. https://www.academia.edu/21300129/Microindentation_hardness_of_SrLaAlO4_and_SrLaGaO4_single_crystals
46. *Feng J., Xiao B., Zhou R. et al.* // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 3380. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.03.004>
47. *Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А. и др.* // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 6. С. 923. [*Tugova E.A., Popova V.F., Zvereva I.A. et al.* // Glass Phys. Chem. 2006. V. 32. № 6. P. 674.] <https://doi.org/10.1134/S1087659606060137>
48. *Арсеньев П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп. М: Наука, 1983.
49. *Bondar I.A., Toropov N.A.* // Mater. Res. Bull. 1967. V. 2. № 4. P. 479. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(67\)90088-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(67)90088-8)
50. *Mizuho M., Yamada T., Noguchi T.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1977. V. 85. P. 90. https://doi.org/10.2109/JCERSJ1950.85.978_90
51. *Nielsen J.W., Blank S.L.* // J. Cryst. Growth. 1972. V. 13–14. P. 702. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90545-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90545-3)
52. *Hrovat M., Holc J., Kuščer D. et al.* // J. Mater. Sci. Lett. 1995. V. 14. № 4. P. 265. <https://doi.org/10.1007/BF00275618>
53. *Tugova E.A., Gusarov V.V.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2013. V. 4. № 3. P. 352. <http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2013/06/NPCM2013-43P352.pdf>