

УДК 546.05;548.313.3

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--MO--Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ )<sup>1</sup>

© 2020 г. А. С. Урсова<sup>1, \*</sup>, А. Е. Вахромеева<sup>1</sup>, Т. В. Аксенова<sup>1</sup>, А. В. Брюзгина<sup>1</sup>, В. А. Черепанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: Anastasia.Podzorova@urfu.ru

Поступила в редакцию 16.12.2018 г.

После доработки 12.05.2019 г.

Принята к публикации 19.06.2019 г.

Методом гомогенизирующих отжигов и рентгеновской порошковой дифракции определены границы областей гомогенности и структура твердых растворов, образующихся в квазитройных системах  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--MO--Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) при 1373 К на воздухе. Установлено, что в системе  $\text{Nd--Ca--Fe--O}$  образуются два типа твердых растворов:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.35$  и  $0.95 \leq x < 1.00$ ) и  $\text{Ca}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $0.90 \leq y \leq 0.95$ ), а в системе  $\text{Nd--Sr--Fe--O}$  – четыре типа:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.6$  и  $0.7 \leq x \leq 0.9$ ),  $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $0.7 \leq y \leq 0.9$ ),  $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < z \leq 0.4$  и  $1.8 \leq z \leq 1.9$ ) и  $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $0.7 \leq u \leq 0.9$ ). Методом полнопрофильного анализа Ритвельда уточнены структурные параметры сложных оксидов. Получены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек от состава твердых растворов.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, параметры ячейки, твердый раствор, полнопрофильный анализ

DOI: 10.31857/S0002337X20010170

### ВВЕДЕНИЕ

Практическое использование новых сложно-оксидных материалов на основе ферритов неодима и щелочноземельных металлов предполагает знание их физико-химических характеристик: условий получения, термодинамической стабильности индивидуальных соединений и твердых растворов на их основе, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии, электрических и магнитных свойств. На сегодняшний день достаточно подробно изучены фазы, образующиеся в системах  $\text{Nd--Fe--O}$  [1] и  $\text{Ca(Sr)--Fe--O}$  [2–16], однако сведения о фазовых равновесиях в квазитройных системах  $\text{Nd--Ca(Sr)--Fe--O}$  малочисленны.

В системе  $\text{Nd--Fe--O}$  образуется единственный сложный оксид  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  ( $a = 5.576 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.756 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.447 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $Pbnm$  [1])).

В системе  $\text{Ca--Fe--O}$  известно о существовании трех бинарных оксидов:  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_{4-\delta}$  и  $\text{CaFe}_5\text{O}_{7-\delta}$  [2–10].  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$  имеет структуру браунмиллерита и кристаллизуется в пр. гр.  $Pcmm$  [5] или  $Pnma$  [6]. Оксид состава  $\text{CaFe}_2\text{O}_{4-\delta}$  устой-

чив на воздухе при температурах выше 1073 К [7], имеет орторомбическую элементарную ячейку (пр. гр.  $Pbnm$  [8] или  $Pnma$  [9]). Согласно данным [10], соединение  $\text{CaFe}_5\text{O}_{7-\delta}$  (пр. гр.  $P2_1/m$ ), полученное в вакууме при 1023–1123 К, содержало примесные количества  $\text{FeO}$ .

В системе  $\text{Sr--Fe--O}$  образуются следующие бинарные соединения:  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19-\delta}$  [11–16]. Кристаллическая структура  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  существенно зависит от содержания кислорода: при  $2.88 \leq (3 - \delta) \leq 3.0$   $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  имеет идеальную кубическую структуру, при  $2.76 \leq (3 - \delta) \leq 2.84$  – тетрагональную, при  $(3 - \delta) = 2.75$  – орторомбическую и при  $(3 - \delta) = 2.5$  – структуру браунмиллерита [11]. Феррит  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  стабилен на воздухе до 1203 К [12]. Соединение  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  имеет структуру слоистого перовскита и кристаллизуется в тетрагональной ячейке (пр. гр.  $I4/mmm$ ) [13]. Феррит  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$  устойчив на воздухе только при температурах выше 1048 К [14], имеет орторомбическую ячейку (пр. гр.  $Ic2a$  [15]).  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19-\delta}$  имеет структуру магнитоплюмбита (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ).

Фазовые соотношения в квазитройной системе  $\text{Nd--Ca--Fe--O}$  мало изучены [16]. Известно, что однофазные оксиды  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $x =$

<sup>1</sup> Работа была представлена на 16-й Международной конференции ИУРАС по химии высокотемпературных материалов (НТМС-ХВИ), 2–6 июля 2018 г., Екатеринбург, Россия.

= 0.25, 0.50 и 0.75 были получены отжигом при 1423 К на воздухе [16]. Кристаллическая структура состава с  $x = 0.25$  была описана в рамках орторомбической ячейки, с  $x = 0.50$  – кубической, с  $x = 0.75$  – ячейки браунмиллерита [16].

Область гомогенности оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , полученных по стандартной керамической технологии при 1473 К на воздухе, лежит в интервале составов  $0 \leq x \leq 0.5$  [17]. При увеличении концентрации стронция происходит переход от орторомбической структуры  $O$ -типа, характеризующейся соотношением параметров элементарной ячейки  $a \leq c/\sqrt{2} \leq b$  или  $b \leq c/\sqrt{2} \leq a$ , к  $O'$ -типу для  $x = 0.4$  с соотношением параметров ячейки  $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$  [18].

Целью настоящей работы является установление областей гомогенности твердых растворов, образующихся в квазитройных системах  $\text{Nd}-\text{Ca}(\text{Sr})-\text{Fe}-\text{O}$  при 1373 К на воздухе.

Выбор температуры синтеза образцов 1373 К обусловлен тем, что она является оптимальной: однофазный продукт образуется уже с достаточно высокой скоростью и в то же время взаимодействие с материалом тигля, а в топливном элементе с материалом твердого электролита, еще не настолько критично.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования получали по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных реагентов для синтеза использовали оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО-Л), карбонаты кальция и стронция  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  (“ос. ч.”), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, оксалат железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (“ч. д. а.”), азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  (“ос. ч.”) и глицерин  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  (“ч. д. а.”).

Сухой остаток ступенчато нагревали в интервале 873–1373 К. Заключительный отжиг оксидов проводили при температуре 1373 К на воздухе в течение 60 ч с промежуточными перетираниями в этаноле через 10–12 ч. Образцы закаливали на воздухе с 1373 К на комнатную температуру (скорость ~400–500 К/мин).

Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  со скоростью 0.02 град/мин с выдержкой в точке 2 с).

Параметры элементарных ячеек были рассчитаны методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе Fullprof 2018.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В системе  $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{O}$  при 1373 К на воздухе подтверждено образование единственного оксида состава  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  с параметрами орторомбической ячейки  $a = 5.453(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.581(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.763(1) \text{ \AA}$  (пр. гр.  $Pbnm$ ), что хорошо согласуется с данными [1].

Для уточнения фазовых равновесий в квазибинарной системе  $\text{Ca}-\text{Fe}-\text{O}$  было приготовлено 12 смесей с различным содержанием кальция и железа. По результатам РФА установлено, что при 1373 К на воздухе устойчивыми являются сложные оксиды  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$  и  $\text{CaFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ , ранее описанные в работах [2–9]. Кристаллическая структура закаленного с 1373 К феррита кальция  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$  была описана в рамках орторомбической симметрии типа искаженного браунмиллерита с параметрами ячейки  $a = 5.422(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.769(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.592(1) \text{ \AA}$  (пр. гр.  $Pnma$ ). Сложный оксид  $\text{CaFe}_2\text{O}_{4-\delta}$  имеет орторомбическую структуру и кристаллизуется в пр. гр.  $Pnma$  с параметрами  $a = 9.223(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.018(1) \text{ \AA}$  и  $c = 10.693(1) \text{ \AA}$ , что неплохо согласуется с данными [9].

Фазовые соотношения в квазибинарной системе  $\text{Sr}-\text{Fe}-\text{O}$  при 1373 К на воздухе были ранее подробно исследованы и описаны [14]. В условиях эксперимента установлено существование четырех бинарных соединений:  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ( $a = 10.945(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.705(1) \text{ \AA}$ , пр. гр.  $I4/mmm$ ),  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $a = 3.866(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.162(1) \text{ \AA}$ , пр. гр.  $I4/mmm$ ),  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$  ( $a = 11.107(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.949(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.580(1) \text{ \AA}$  пр. гр.  $Iba2$ ) и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19-\delta}$  ( $a = 5.878(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.045(1) \text{ \AA}$  пр. гр.  $P6_3/mmc$ ).

Исследования систем  $\text{Nd}-\text{M}-\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) показали, что при 1373 К на воздухе на основе  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  образуются твердые растворы с общей формулой  $\text{Nd}_{2-m}\text{M}_m\text{O}_{3-m/2}$ . По данным РФА, растворимость  $\text{CaO}$  в  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ограничивается составом с  $N_{\text{Ca}} = 0.05$ , тогда как область гомогенности стронцийзамещенных оксидов расширяется до  $N_{\text{Sr}} = 0.075$ . Подобно крайнему члену ряда, твердые растворы  $\text{Nd}_{2-m}\text{M}_m\text{O}_{3-m/2}$  ( $0 < m \leq 0.1$  для  $\text{M} = \text{Ca}$  и  $0 < m \leq 0.15$  для  $\text{M} = \text{Sr}$ ) имеют гексагональную структуру и кристаллизуются в пр. гр.  $P\bar{3}m1$ .

Согласно результатам РФА закаленных образцов в системах  $\text{Nd}-\text{M}-\text{Fe}-\text{O}$  при 1373 К на воздухе образуются следующие типы твердых растворов:  $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{M}_{2-z}\text{Nd}_z\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ),  $\text{Sr}_{3-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ .

Для уточнения границ существования и исследования кристаллической структуры твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) по глицерин-нитратной технологии были приготовлены образцы с  $x = 0.05-0.50$  и  $x = 0.8-0.95$  с шагом 0.05 для  $\text{M} = \text{Ca}$  и с  $x = 0.1-0.9$  с шагом 0.1 для  $\text{M} = \text{Sr}$ .

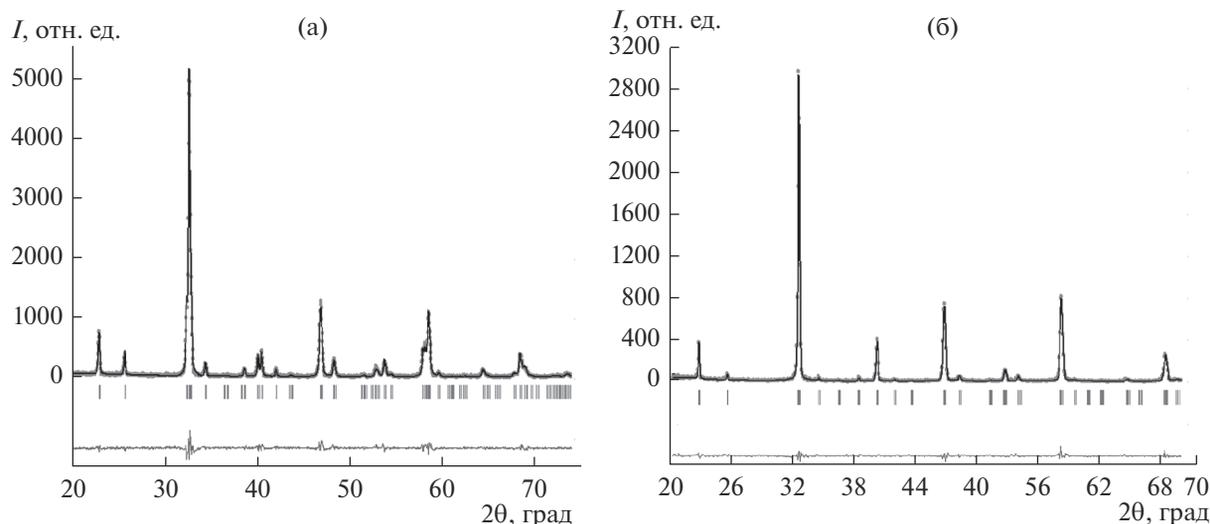


Рис. 1. Рентгеновские данные для  $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  (а) и  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  (б), обработанные по методу Ритвельда.

По результатам РФА установлено, что однофазные сложные оксиды  $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  образуются в интервале составов  $0 \leq x \leq 0.35$ ,  $0.95 \leq x \leq 1.00$  для  $\text{M} = \text{Ca}$  и  $0 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.7 \leq x \leq 0.9$  для  $\text{M} = \text{Sr}$ .

Рентгенографические данные для твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0 < x \leq 0.35$  ( $\text{M} = \text{Ca}$ ) и  $0 < x \leq 0.6$  ( $\text{M} = \text{Sr}$ ) были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки (рис. 1). Однако отметим, что увеличение концентрации стронция, замещающего неодим в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , приводит к появлению двух типов орторомбической структуры, что согласуется с данными [18]. Так, оксиды  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0 \leq x \leq 0.2$  и  $0.5 \leq x \leq 0.6$  кристаллизуются в  $O$ -орторомбической, а с  $0.3 \leq x \leq 0.4$  – в  $O'$ -орторомбической структуре (пр. гр.  $Pbnm$ ).

Установленная область гомогенности для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.35$ ) существенно меньше найденной для Sr-замещенных ферритов неодима ( $0 \leq x \leq 0.6$ ), что, вероятно, связано с размерным фактором: уменьшение размера катиона в позиции А уменьшает устойчивость перовскитоподобных фаз.

Обогащенные кальцием оксиды  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0.95 \leq x \leq 1.00$ , подобно незамещенному  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , имеют структуру искаженного браунмиллерита (пр. гр.  $Pnma$ ), а ферриты  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0.7 \leq x \leq 0.9$  кристаллизуются в идеальной кубической структуре (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ).

Для всех однофазных твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) из рентгенографических данных были вычислены параметры элементарных ячеек. Установлено, что увеличение концентрации допанта приводит к монотонному уменьшению объема элементарных ячеек оксидов (рис. 2).

Для определения области существования твердых растворов на основе ферритов  $\text{M}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) по глицерин-нитратной технологии были приготовлены образцы общего состава  $\text{M}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) с  $0.7 \leq y \leq 1.1$  и шагом 0.1.

По результатам РФА установлено, что при 1373 К на воздухе однофазные оксиды  $\text{M}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  образуются в интервале  $0.9 \leq y \leq 0.95$  для  $\text{M} = \text{Ca}$  и  $0.7 \leq y \leq 0.9$  для  $\text{M} = \text{Sr}$ . Недопированные ферриты  $\text{M}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  в условиях эксперимента термодинамически нестабильны. Введение неодима в подрешетку кальция/стронция понижает среднюю степень окисления железа в твердом рас-

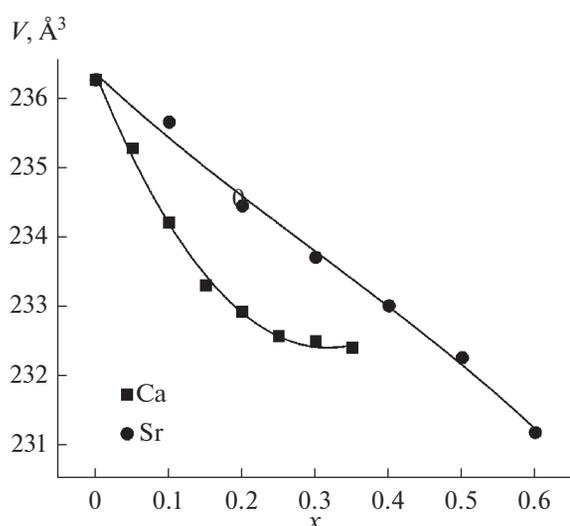
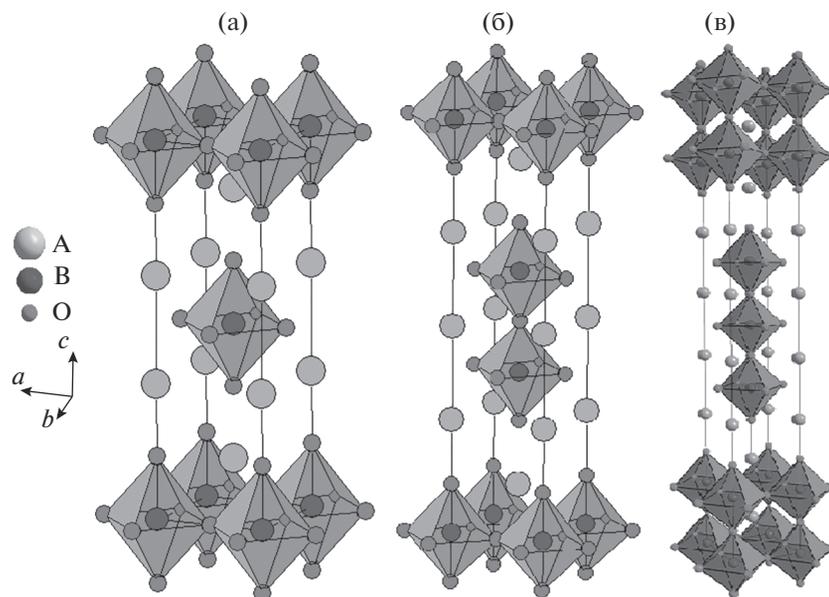


Рис. 2. Зависимости объема элементарных ячеек от состава твердого раствора  $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ).



**Рис. 3.** Кристаллическая структура оксидов гомологического ряда  $AO(ABO_3)_n$ , где  $n = 1$ , формула  $A_2BO_4$  (а);  $n = 2$ , формула  $A_3B_2O_7$  (б);  $n = 3$ , формула  $A_4B_3O_{10}$  (в).

творе  $M_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$ , тем самым стабилизируя фазу со структурой типа  $K_2NiF_4$  (рис. 3а).

Рентгенограммы твердых растворов  $Ca_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$  с  $0.9 \leq y \leq 0.95$  были описаны в рамках орторомбической (пр. гр.  $Cmca$ ), а  $Sr_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$  с  $0.7 \leq y \leq 0.9$  – тетрагональной (пр. гр.  $I4/mmm$ ) симметрии. В табл. 1 приведены структурные параметры элементарных ячеек твердых растворов  $M_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$ .

Отметим, что при увеличении содержания неодиима в образцах наблюдается анизотропия в изменении параметров решетки. С одной стороны, уменьшение параметров можно объяснить с точки зрения размерного фактора: радиус ионов неоди-

ма  $r_{Nd^{3+}} = 1.27 \text{ \AA}$  (к. ч. = 12) меньше, чем радиус ионов кальция/стронция  $r_{Ca^{2+}} = 1.34 \text{ \AA}$  и  $r_{Sr^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$  (к. ч. = 12). С другой стороны, увеличение концентрации неодиима способствует понижению средней степени окисления  $3d$ -металла и, следовательно, увеличению количества ионов  $Fe^{3+}$  ( $r = 0.785 \text{ \AA}$ , к. ч. = 6) по сравнению с ионами  $Fe^{4+}$  ( $r = 0.725 \text{ \AA}$ , к. ч. = 6). Влияние этих факторов приводит к незначительному росту объемов элементарных ячеек оксидов  $M_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$  ( $M = Ca, Sr$ ) внутри областей гомогенности.

Рентгенографический анализ оксидов  $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$  ( $0 < z \leq 0.5$  и  $1.7 \leq z \leq 2.2$  с шагом 0.1) и  $Sr_{4-u}Nd_uFe_3O_{10-\delta}$  ( $0.5 \leq u \leq 1.0$  с шагом

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $M_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$  ( $M = Ca, Sr$ ), закаленных с 1373 К на воздухе

| $y$                                                                                             | 0.90      | 0.95      | $y$                                                                                  | 0.7       | 0.8       | 0.9       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $a, \text{ \AA}$                                                                                | 5.398(1)  | 5.409(1)  | $a, \text{ \AA}$                                                                     | 3.825(1)  | 3.834(1)  | 3.841(1)  |
| $b, \text{ \AA}$                                                                                | 12.112(1) | 12.087(1) | $c, \text{ \AA}$                                                                     | 12.651(1) | 12.639(1) | 12.599(1) |
| $c, \text{ \AA}$                                                                                | 5.457(1)  | 5.472(1)  | $V, \text{ \AA}^3$                                                                   | 185.17(2) | 185.79(2) | 185.95(2) |
| $V, \text{ \AA}^3$                                                                              | 356.75(2) | 357.74(1) | $c/a, \text{ \AA}$                                                                   | 3.307     | 3.296     | 3.280     |
| $R_{Br}, \%$                                                                                    | 5.81      | 4.67      | $R_{Br}, \%$                                                                         | 3.45      | 3.21      | 3.71      |
| $R_f, \%$                                                                                       | 5.93      | 4.23      | $R_f, \%$                                                                            | 2.74      | 2.56      | 2.74      |
| $R_p, \%$                                                                                       | 9.51      | 9.14      | $R_p, \%$                                                                            | 6.89      | 7.07      | 8.16      |
| пр. гр. $Cmca$ : Ca/Nd (0; $y$ ; $z$ ); Fe (0; 0; 0); O1 (0.25; $y$ ; 0.25); O2 (0; $y$ ; $z$ ) |           |           | пр. гр. $I4/mmm$ : Sr/Nd (0; 0; $z$ ); Fe (0; 0; 0); O1 (0; 0.5; 0); O2 (0; 0; $z$ ) |           |           |           |

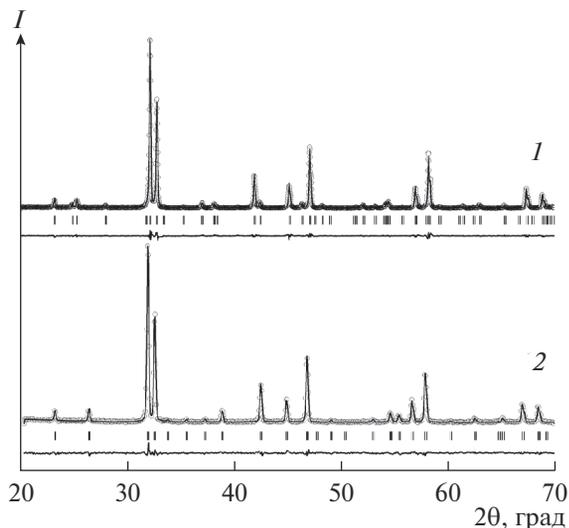


Рис. 4. Рентгеновские данные для  $\text{Sr}_{2.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (1) и  $\text{Sr}_{3.1}\text{Nd}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (2), обработанные по методу Ритвельда.

0.1) показал, что область существования твердых растворов при 1373 К на воздухе лежит в интервале составов  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $1.7 \leq z \leq 2.2$  и  $0.7 \leq u \leq 0.9$  соответственно. Дифрактограммы однофазных ферритов  $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  были описаны в тетрагональной ячейке (пр. гр.  $I4/mmm$ ) (рис. 4). При кристаллизации эти фазы образуют слоистые решетки, в которых попеременно чередуются имеющие общую ось  $c$  перовскитные слои  $\text{ABO}_3$  и слои  $\text{AO}$  с решеткой типа  $\text{NaCl}$  (рис. 3б и 3в).

Замещение стронция на неодим приводит к уменьшению объема элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , что связано с размерным эффектом: замещение ионов стронция ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$ , к. ч. = 12) меньшими по размеру ионами неодима ( $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.27 \text{ \AA}$ , к. ч. = 12).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены границы областей гомогенности твердых растворов, образующихся в системах  $\text{Nd}-(\text{Sr})-\text{Fe}-\text{O}$  при 1373 К на воздухе:  $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0 < x \leq 0.35$  и  $0.95 \leq x < 1.00$  для  $\text{M} = \text{Ca}$  и  $0 < x \leq 0.6$  и  $0.7 \leq x \leq 0.9$  для  $\text{M} = \text{Sr}$ ;  $\text{M}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  с  $0.9 \leq y \leq 0.95$  для  $\text{M} = \text{Ca}$  и  $0.7 \leq y \leq 0.9$  для  $\text{M} = \text{Sr}$ ;  $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  с  $0 < z \leq 0.5$  и  $1.7 \leq z \leq 2.2$ ;  $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  с  $0.7 \leq u \leq 0.9$ . Показано, что, хотя радиус иона неодима меньше, чем радиусы ионов кальция и стронция, зависимости и параметров элементарных ячеек, и объемов несут сложный характер, связанный с изменением содержания кислорода, а следовательно, и степени окисления ионов железа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sajad Ahmad Mir, Ikram M., Asokan K.* Structural, Optical and Dielectric Properties of Ni Substituted  $\text{NdFeO}_3$  // *Optic.* 2014. V. 125. P. 6903–6908. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.08.050>
2. *Li Q., Sun L., Huo L., Zhao H., Grenier J.-C.* Electrode Properties of Co-Doped  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  as New Cathode Materials for Intermediate-Temperature SOFCs // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. P. 9151–9157. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.048>
3. *Liu X., Jiang J., Jia Yu., Jin A., Chen X., Zhang F., Han H.* p-Type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  Semiconductor Nanorods Controllably Synthesized by Molten Salt Method // *J. Energy Chem.* 2016. V. 25. P. 381–386. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.03.019>
4. *Berastegui P., Eriksson S.-G., Hull S.* A Neutron Diffraction Study of the Temperature Dependence of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  // *Mater. Res. Bull.* 1999. V. 34. № 2. P. 303–314. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00007-0)
5. *Cascos V., Martinez-Coronado R., Alonso J.A., Fernandez-Díaz M.T.* Structural and Electrical Characterization of the Co-Doped  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  Brownmillerite: Evaluation as SOFC-cathode Materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. P. 5456–5468. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.067>
6. *Gupta K., Singh S., Rao R.M.S.* Fast, Reversible  $\text{CO}_2$  Capture in Nanostructured Brownmillerite  $\text{CaFeO}_{2.5}$  // *Nano Energy.* 2015. V. 11. P. 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.016>
7. *Candeia R.A., Bernardi M.I.B., Longo E., Santos I.M.G., Souza A.G.* Synthesis and Characterization of Spinel Pigment  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  Obtained by the Polymeric Precursor Method // *Mater. Lett.* 2004. V. 58. P. 569–572. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00563-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00563-9)
8. *Tsipis E.V., Pivak Y.V., Waerenborgh J.C., Kolotygin V.A.* Oxygen Ionic Conductivity, Mössbauer Spectra and Thermal Expansion of  $\text{CaFe}_2\text{O}_{4-\delta}$  // *Solid State Ionics.* 2007. V. 178. P. 1428–1436. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.09.003>
9. *Khanna L., Verma N.K.* Biocompatibility and Superparamagnetism in Novel Silica/ $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  Nanocomposite // *Mater. Lett.* 2014. V. 128. P. 376–379. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.168>
10. *Delacotte C., Hébert S., Hardy V., Bréard Y., Maki R., Mori T., Pelloquin D.* Impact of Densification on Microstructure and Transport Properties of  $\text{CaFe}_3\text{O}_7$  // *Solid State Sci.* 2016. V. 54. P. 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.11.006>
11. *Taguchi H.* Electrical Properties of  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  under Various Partial Pressures of Oxygen // *J. Mater. Sci. Lett.* 1983. V. 2. P. 665–666. <https://doi.org/10.1007/BF02758386>
12. *Dann S.E., Weller M.T., Currie D.B.* The Synthesis and Structure of  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  // *J. Solid State Chem.* 1991. V. 92. P. 237–240. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90263-H](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90263-H)
13. *Mori K., Kamiyama T., Kobayashi H., Torii S., Izumi F., Asano H.* Crystal Structure of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  // *J. Phys. Chem. Solids.* 1999. V. 60. P. 1443–1446. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00158-4)

14. *Fossdal A., Einarsrud M.A., Grande T.* Phase Equilibria in the Pseudo-Binary System SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 2933–2942.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.05.007>
15. *Mellenne B., Retoux R., Lepoittevin C., Hervieu M., Raveau B.* Oxygen Nonstoichiometry in Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13–δ</sub>: the Derivatives [Sr<sub>8</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>26</sub>] · [Sr<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sub>n</sub> // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 5006–5013.  
<https://doi.org/10.1021/cm040127d>
16. *Yo C.H., Jung I.Y., Ryu K.H., Ryu K.S., Choy J.H.* A Study of the Nonstoichiometry and Physical Properties of the Perovskite Nd<sub>1–x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3–y</sub> System // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 114. P. 265–270.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1038>
17. *Dasgupta N., Krishnamoorthy R., Thomas J.K.* Crystal Structure and Thermal and Electrical Properties of the Perovskite Solid Solution Nd<sub>1–x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.4) // *Solid State Ionics.* 2002. V. 149. P. 227–236.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00179-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00179-0)
18. *Aksenova T.V., Vakhromeeva A.E., Elkalashy Sh.I., Urusova A.S., Cherepanov V.A.* Phase Equilibria, Crystal Structure, Oxygen Nonstoichiometry and Thermal Expansion of COMPLEX OXIDES in the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 251. P. 70–78.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.04.015>