

МЕХАНИЗМЫ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Gd, Dy)

© 2019 г. Е. А. Тугова*

Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, ул. Политехническая 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия
*e-mail: katugova@inbox.ru

Поступило в Редакцию 16 апреля 2019 г.

После доработки 16 апреля 2019 г.

Принято к печати 19 апреля 2019 г.

Определены механизмы формирования сложных ферритов со строением двухслойных фаз Руддлсдена–Поппера в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{–SrO–Fe}_2\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Gd, Dy). Для твердофазного синтеза $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd) характерен механизм, включающий стадию образования промежуточных продуктов LnFeO_3 и LnSrFeO_4 с последующим их взаимодействием с образованием целевого продукта. В случае образования $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ реализуются два механизма, включающих реакции $\text{GdFeO}_3 + \text{GdSrFeO}_4$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\alpha}$. Лимитирующей стадией образования феррита $\text{Dy}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ является реакция Dy_2O_3 с $\text{Dy}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\alpha}$.

Ключевые слова: ферриты редкоземельных элементов, механизмы формирования, твердофазные химические реакции

DOI: 10.1134/S0044460X19110210

Особенности синтеза двухслойных фаз Руддлсдена–Поппера общей формулы $\text{Ln}_2\text{M}^1\text{M}^2\text{O}_7$ (Ln = редкоземельный элемент; M^1 = щелочноземельный элемент; M^2 = Al или 3d-элемент) рассматривались в ряде работ [1–11]. Как показал обзор литературы, наиболее подробно исследованы процессы образования и термическая устойчивость двухслойных алюминатов $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ [8, 11–20]. Установлено, что твердофазный синтез сложных оксидов является многостадийным процессом и проходит через образование промежуточных соединений, состав и структура которых меняется в ряду лантаноидов La–Ho. При формировании оксидов, содержащих La, Nd, Sm, промежуточными продуктами являются соединения LnAlO_3 и LnSrAlO_4 . Начиная с гадолиния, механизм образования $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ (Ln = Gd–Lu) становится иным вследствие термической неустойчивости фазы перовскита LnAlO_3 [15–17], и в качестве промежуточного продукта образуется SrAl_2O_4 , не обладающий слоистой структурой.

Механизмы образования изоструктурных ферритов двухслойных фаз Руддлсдена–Поппера

мало описаны в литературе [21–30]. Первые упоминания о получении слоистых железосодержащих соединений с удвоенным числом перовскитовых слоев возникли в 70-х годах прошлого века в работах Жубера и его коллег [23, 24], синтезировавших ряд соединений $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) обжигом при 1400°C исходной смеси оксидов Ln_2O_3 , Fe_2O_3 и SrCO_3 на воздухе в течение нескольких дней. Более поздние работы [1, 9, 21, 25, 27–30] показали возможность расширения ряда двухслойных ферритов фаз Руддлсдена–Поппера $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ новым соединением $\text{Dy}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, являющимся до настоящего времени последним представителем указанного ряда. Отметим, что в литературе существуют ограниченные сведения по синтезу $\text{Ln}_2\text{BaFe}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu) [24–26], а данные, касающиеся получения сложных оксидов $\text{Ln}_2\text{CaFe}_2\text{O}_7$, вообще отсутствуют.

Изучение процессов формирования ряда железосодержащих двухслойных фаз Руддлсдена–Поппера позволит установить общие закономерности механизмов их образования, что актуально для разработки методов их получения и прогноза

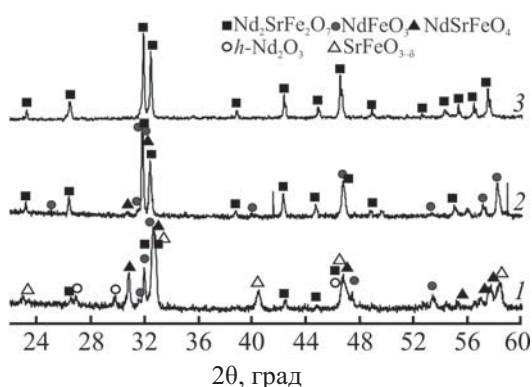


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов смеси оксидов Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и SrCO_3 , соответствующей стехиометрии соединения $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, после термической обработки на воздухе при 1200 (1), 1300 (2), 1400°C (3) в течение 5 ч.

синтеза новых соединений. Интересным представляется также рассмотрение особенностей соединений со строением фаз Руддлсдена–Поппера, построенных чередованием блоков структурных типов перовскита (P) и каменной соли (RS) в последовательности P–RS–P–RS... (в случае однослойных фаз) и $\text{P}_2\text{--RS--P}_2\text{--RS...}$ – для двухслойных соединений, поскольку более устойчивыми могут оказаться фазы, построенные из большего числа перовскитоподобных слоев, в отличие от, например, фаз Ауриллиуса [31–34].

Данная работа направлена на определение влияния природы редкоземельного элемента на механизмы формирования и устойчивость слоистых перовскитоподобных фаз $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$).

Результаты исследования механизма и кинетики формирования $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ были описаны ранее в [29]. Было показано двухстадийное формирование сложного феррита $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ через образование промежуточных перовскитоподобных соединений LaSrFeO_4 и LaFeO_3 .

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), в образцах после обжига при 1200°C, наряду с небольшим количеством целевого продукта синтеза $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, фиксируются оксиды Nd_2O_3 , NdFeO_3 , $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и NdSrFeO_4 . Повышение температуры обработки до 1300°C приводит к практически пол-

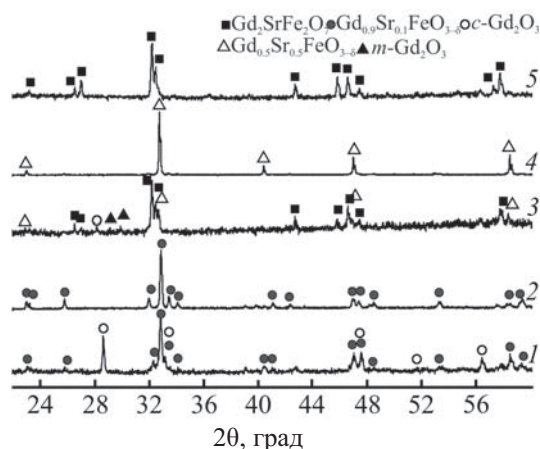


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов смеси оксидов Gd_2O_3 , Fe_2O_3 и SrCO_3 , соответствующей стехиометрии соединения $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ после термической обработки на воздухе при 1200 (1), 1300 (3), 1400°C (5) в течение 5 ч, $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\alpha}$ (2) и $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\alpha}$ (4).

ному протеканию реакции, приводя, к формированию $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (рис. 1).

После термообработки реакционной смеси оксидов гадолиния, железа(III) и карбоната стронция, соответствующей стехиометрии $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, при 1200°C в течение 5 ч, как следует из данных, приведенных на рис. 2, фиксируются рефлексы исходного оксида гадолиния и образование фаз переменного состава $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\alpha}$. Сопоставление данных рентгеновской дифракции рассматриваемого образца и дополнительно синтезированной в аналогичных условиях серии твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\alpha}$ ($x = 0-1$) показали близкое совпадение характеристических линий для состава $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\alpha}$ (рис. 2). Данные сканирующей электронной микроскопии и микро-рентгеноспектрального анализа (см. таблицу) образца $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\alpha}$ после синтеза при 1200°C позволяют судить о наличии двух сосуществующих фаз переменного состава: $\text{Gd}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{3-\alpha}$ и $\text{Gd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{FeO}_{3-\alpha}$. Указанный результат свидетельствует о наличии фазовой сегрегации в системе $\text{GdFeO}_3\text{--SrFeO}_{3-\delta}$, что было отмечено в работах [35, 36]. Повышение температуры термообработки до 1300°C приводит к формированию в реакционной смеси целевого продукта синтеза $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, как можно заключить из данных рентгенофазового и микро-рентгеноспектрального анализа (рис. 2,

Данные элементного и фазового анализа состава образцов $Gd_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{3-\alpha}$ и $Gd_2SrFe_2O_7$ ^a

Образец	Элементный состав, мол%			Фазовый состав
	FeO _{1.5}	SrO	GdO _{1.5}	
$Gd_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{3-\alpha}$	48.17	2.37	49.46	$Gd_{0.89}Sr_{0.11}FeO_{3-\alpha}$
	45.66	27.27	27.06	$Gd_{0.50}Sr_{0.50}FeO_{3-\alpha}$
	43.90	34.15	21.95	$Gd_{0.39}Sr_{0.61}FeO_{3-\alpha}$
	47.62	1.60	50.78	$Gd_{0.97}Sr_{0.03}FeO_{3-\alpha}$
	47.26	2.25	50.49	$Gd_{0.96}Sr_{0.04}FeO_{3-\alpha}$
	41.73	19.55	38.72	$Gd_2SrFe_2O_7$
$Gd_2SrFe_2O_7$	2.79	1.77	95.44	Gd_2O_3
	1.80	0.95	97.25	
	50.73	25.70	23.57	$Gd_{0.47}Sr_{0.53}FeO_{3-\alpha}$
	49.90	24.52	25.58	$Gd_{0.51}Sr_{0.49}FeO_{3-\alpha}$
	47.87	27.00	25.13	$Gd_{0.48}Sr_{0.52}FeO_{3-\alpha}$
	41.94	20.36	37.70	
	41.93	19.72	38.35	$Gd_2SrFe_2O_7$

^a Полу жирным шрифтом выделен состав по площади.

см. таблицу). Наряду с целевым продуктом синтеза в смеси фиксируются фаза, близкая по составу к $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\alpha}$, и оксиды Gd_2O_3 моноклинной и кубической модификаций (рис. 2). Исследование растворимости перовскитоподобных фаз в системе $GdFeO_3$ – $SrFeO_{3-\delta}$ комплексом методов: рент-

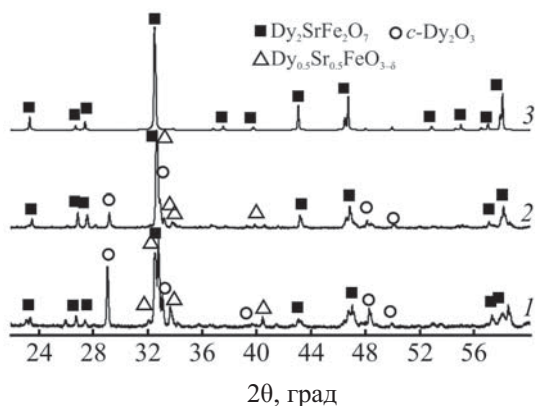
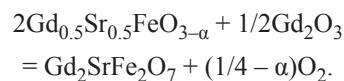


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов смеси оксидов Dy_2O_3 , Fe_2O_3 и $SrCO_3$, соответствующей стехиометрии соединения $Dy_2SrFe_2O_7$, после термической обработки на воздухе при 1200 (1), 1300 (2), 1400°C (3) в течение 5 ч.

геновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии, микрорентгеноспектрального анализа сосуществующих фаз показало, что границы купола распада твердого раствора $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$ при 1400°C находятся при $x \sim 0.05$ и 0.50. Таким образом, с большой уверенностью можно отметить, что формирование $Gd_2SrFe_2O_7$ проходит через стадию взаимодействия оксида гадолиния и фазы близкой по составу к $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\alpha}$, т. е. фазы, находящейся в однофазной области системы $GdFeO_3$ – $SrFeO_{3-\delta}$ в рассматриваемых условиях синтеза:



Согласно данным рентгеновской дифракции, проведенный синтез $Gd_2SrFe_2O_7$ путем термической обработки при 1200 и 1400°C смеси из предварительно синтезированных соединений $GdFeO_3$ и $GdSrFeO_4$, так и по результатам работы [28], формирование целевой фазы наблюдается после 24 ч обжига при 1400°C.

Рентгенофазовый анализ образцов $Dy_2SrFe_2O_7$, полученных термической обработкой смеси простых оксидов в аналогичных условиях, показал,

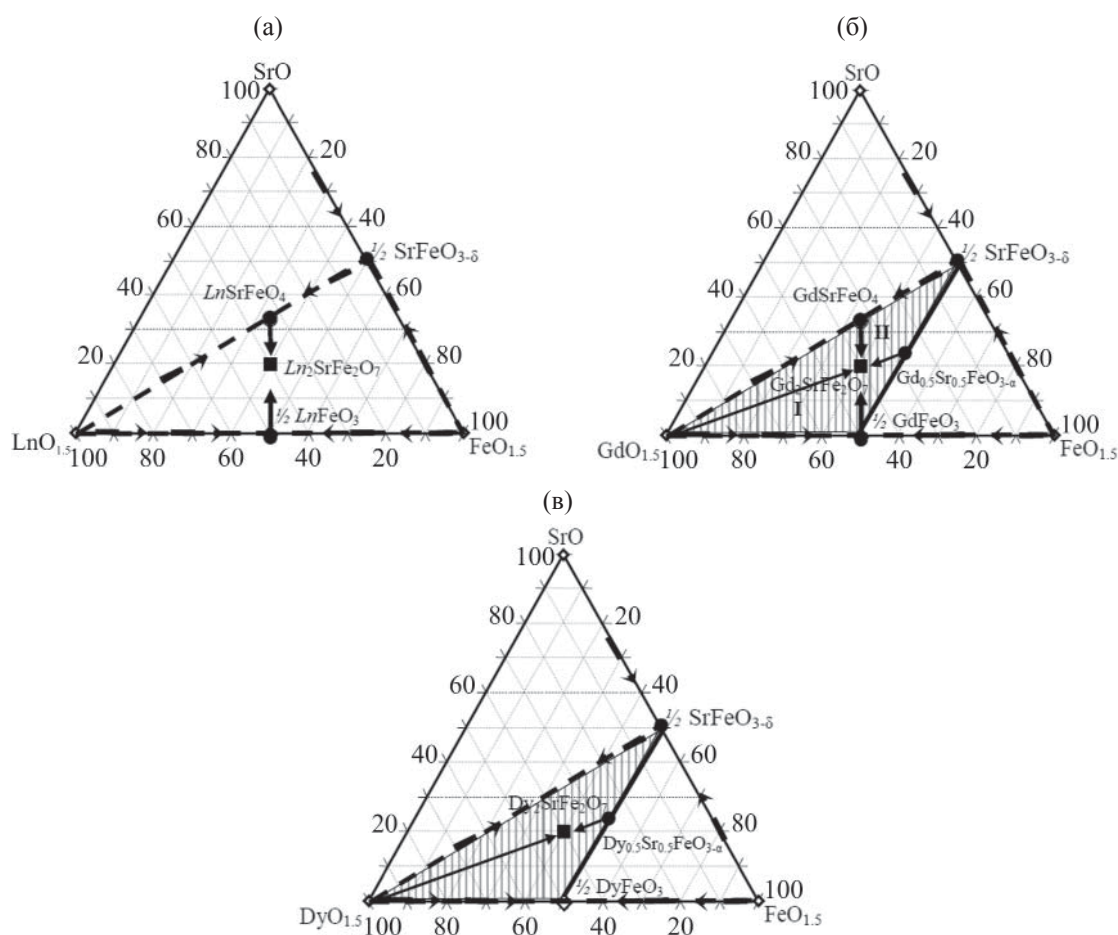


Рис. 4. Схемы, иллюстрирующие лимитирующие реакции твердофазного получения $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$. Ln = La, Nd (а), Gd (б), Dy (в). (■) номинальный состав реакционной композиции, соответствующий составу синтезируемых фаз $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Gd, Dy); (---→) этапы, связанные с образованием промежуточных соединений; (→) этапы, связанные с образованием целевых соединений

что формирование целевой фазы $\text{Dy}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ проходит через стадию взаимодействия фазы, близкой по составу к $\text{Dy}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\alpha}$, с оксидом Dy_2O_3 (рис. 3). Формирование фазы $\text{Dy}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\alpha}$ подтверждается литературными данными [37] о границах растворимости системы $\text{DyFeO}_3\text{--SrFeO}_{3-\delta}$.

Для иллюстрации процессов формирования $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ из простых оксидов лантана/неодима/гадолиния/диспрозия, железа(III) и карбоната стронция представлены схемы, базирующиеся на результатах синхронного термического анализа (ДТА/ТГ) [29], рентгеновской дифракции и микрорентгеноспектрального анализа и отражающие лимитирующие реакции твердофазного получения целевых фаз. Анализ приведенных на рис. 4 данных свидетельствует о наличии двух

основных механизмов формирования в ряду $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ в условиях твердофазного синтеза из простых оксидов лантана/неодима/гадолиния/диспрозия, железа(III) и карбоната стронция.

На основании анализа представленных результатов и работ [28–30], можно заключить, что лимитирующей стадией твердофазного синтеза $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd) является взаимодействие предварительно образовавшихся перовскитоподобных фаз LnFeO_3 и LnSrFeO_4 , являющихся структурными аналогами целевых фаз со строением P_2/RS (рис. 4). Таким образом, основные химические превращения в реакционной системе на заключительном этапе можно охарактеризовать, как переход компонентов системы $\text{LnO}_{1.5}\text{--FeO}_{1.5}\text{--SrO}$ в тройной разрез $\text{LnO}_{1.5}\text{--FeO}_{1.5}\text{--SrFeO}_{3-\delta}$ (рис. 4).

Формирование $Gd_2SrFe_2O_7$ можно представить проходящим по двум механизмам, а именно за счет взаимодействий $Gd_2O_3 + Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\alpha}$ и $GdFeO_3 + GdSrFeO_4$ (рис. 4). В рассматриваемом случае основные химические превращения в реакционной системе на заключительном этапе синтеза целевой фазы $Gd_2SrFe_2O_7$ проходят в двух тройных разрезах: $GdO_{1.5}-FeO_{1.5}-SrFeO_{3-\delta}$ и $GdO_{1.5}-GdFeO_3-SrFeO_{3-\delta}$ (рис. 4).

Механизм формирования $Dy_2SrFe_2O_7$ отличен от механизмов образования $Ln_2SrFe_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Gd$), идущих через формирование перовскитоподобных слоистых соединений с меньшей слоистостью $LnFeO_3$ и $LnSrFeO_4$. При формировании $Dy_2SrFe_2O_7$ лимитирующей стадией является реакция оксида Dy_2O_3 с фазой, близкой по составу к $Dy_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\alpha}$ (рис. 4), проходящая в разрезе $DyO_{1.5}-DyFeO_3-SrFeO_{3-\delta}$. Отметим, что формирование фазы $DySrFeO_4$ в рассматриваемых условиях синтеза не фиксируется.

Смена механизма формирования в ряду сложных ферритов лантаноидов $Ln_2SrFe_2O_7$ может быть связана со снижением устойчивости сложных оксидов $LnSrFeO_4$ ($Ln = La-Gd$), являющихся промежуточными соединениями при получении целевых фаз $Ln_2SrFe_2O_7$. Отметим, что до настоящего времени гадолинийсодержащий оксид $GdSrFeO_4$ является последним известным представителем ряда соединений с общей формулой $LnSrFeO_4$ ($Ln =$ редкоземельный элемент). Отсутствие данных об оксидах $LnSrFeO_4$ ($Ln = Dy-Lu$) может объясняться синтетическими сложностями, связанными со структурными и термодинамическими причинами, которые отмечались при анализе устойчивости $LnSrAlO_4$ ($Ln =$ редкоземельный элемент) [38, 39]. Термодинамические причины объяснены в работе [39] образованием более устойчивых фаз, локализованных в рассматриваемых системах $Ln_2O_3-MO-Al_2O_3$ ($Ln =$ редкоземельный элемент; $M = Mg, Ca, Sr, Ba$), затрудняющих получение $LnMAIO_4$. Основываясь на сравнении данных о механизмах формирования $Ln_2SrM_2O_7$ ($Ln =$ редкоземельный элемент; $M = Al, Fe$) в условиях твердофазного синтеза в системах $Ln_2O_3-SrO-Fe_2O_3$ и $Ln_2O_3-SrO-Al_2O_3$, можно предположить, что начиная с $Ln = Gd$, более устойчивыми в рассматриваемых системах являются двухслойные фазы Руддлсдена-Поппера.

Таким образом, показано наличие двух основных механизмов формирования $Ln_2SrFe_2O_7$ в условиях твердофазного синтеза из простых оксидов лантана/неодима/гадолиния/диспрозия, железа(III) и карбоната стронция. Механизм формирования $Dy_2SrFe_2O_7$ отличен от механизмов образования $Ln_2SrFe_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Gd$), идущих через формирование перовскитоподобных слоистых соединений с меньшей слоистостью $LnFeO_3$ и $LnSrFeO_4$. Показано, что формирование $Gd_2SrFe_2O_7$ по второму механизму, как и процесс образования $Dy_2SrFe_2O_7$, проходит через стадию взаимодействия Ln_2O_3 ($Ln = Gd, Dy$) и фаз, близких по составу к $Ln_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$ ($Ln = Gd, Dy$), т. е. фаз, находящихся в однофазной области систем $LnFeO_3-SrFeO_3$ ($Ln = Gd, Dy$) в рассматриваемых условиях синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений $Ln_2SrM_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Gd, Dy$) и твердых растворов $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$ ($0 < x < 1$) был осуществлен методом твердофазных химических реакций на воздухе. Подготовительный этап синтеза, заключающийся в предварительном прокаливании исходных реагентов, был выполнен при $1000^\circ C$ в течение 2 ч для оксидов Ln_2O_3 и при $300^\circ C$ в течение 2 ч для оксидов $SrCO_3$ и Fe_2O_3 . Поправка на декарбонизацию $SrCO_3$ была рассчитана по данным термогравиметрии, представленным в работах [28–30]. Термообработку смесей, спрессованных в форме таблеток диаметром 15 мм и толщиной 3–4 мм, проводили на воздухе в печах с платиновыми и платинородиевыми нагревателями в режиме изотермический отжиг–закалка при температурах $1200-1500^\circ C$ и изотермических выдержках 5 и 24 ч.

Фазовый состав и последовательность фазовых превращений полученных образцов контролировали рентгенографически, съемку проводили на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение) и Rigaku Smart Lab. Выделение дифракционных пиков проводилась исходя из дублетной модели пика программой DRWin из программного комплекса PDWin 4.0.

Микроструктуру и элементный состав образцов определяли методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгено-

спектрального элементного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200, оснащенный микрозондовой приставкой EDAX. Погрешность определения содержания элементов данным методом варьируется в зависимости от атомного номера элемента, и в среднем составляет около 0.3 мас%. Калибровка микрозондовой приставки осуществлялась по спектрам La, Nd, Gd, Dy, Sr, Fe, O, снятым с образцов эталонной шайбы, поставляемой фирмой Oxford Instruments.

Автор выражает глубокую благодарность В.В. Гусарову (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе) за ценные советы и помощь в обсуждении результатов и А.А. Красилину (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе) за проведение электронно-микроскопических исследований.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данная работа выполнена в рамках темы государственного задания № 9.10, реализуемой в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gurusinghe N. N.M., de la Figuera J., Marco J.F., Thomas M.F., Berry F.J., Greaves C.*, // Mater. Res. Bull. 2013. Vol. 48. P. 3537. doi 10.1016/j.materresbull.2013.05.058
- Kamegashira N., Satoh H., Meng Ji., Mikami T.* // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 374. P. 173. doi 10.1016/j.jallcom.2003.11.086
- Pacimasree K.P., Lai K.Yu, Fuentes A.F., Manthiram A.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44. N 3. P. 1896. doi 10.1016/j.ijhydene.2018.11.129
- Kovalenko A.N., Tugova E.A.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2018. Vol. 9. N 5. P. 641. doi 10.17586/2220-8054-2018-9-5-641-662
- Yi L., Liu X.Q., Li L., Chen X.M.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2013. Vol. 10. P. 177. doi 10.1111/ijac.12106
- Rao C.N.R., Raveau B.* Transition Metal Oxides: Structure, properties and synthesis of ceramic oxides. New York: Wiley-VCH, 1998. P. 227.
- Чупахина Т.И., Базуев Г.В., Заболоцкая Е.В.* // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 2. С. 281; *Chupakhina T.I., Bazuev G.V., Zabolotskaya E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 45. N 2. P. 247. doi 10.1134/S0036023610020178
- Zvereva I., Smirnov Yu., Gusarov V.V., Popova V., Choisnet J.* // J. Solid State Sci. 2003. Vol. 5. P. 343. doi 10.1016/S1293-2558(02)00021-3
- Khvostova L.V., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A.* // Mater. Lett. 2018, Vol. 213. P. 158. doi 10.1016/j.matlet.2017.11.041
- Dias A., Viegas J. I., Moreira R.L.* // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 725. P. 77. doi 10.1016/j.jallcom.2017.07.155
- Fava J., Le Flem G.* // Mater. Res. Bull. 1975. Vol. 10. N 2. P. 75. doi 10.1016/0025-5408(75)90123-3
- Feng J., Wan Ch., Xiao B., Zhou R., Pan W., Clarke D.R.* // Phys. Rev. (B). 2011. Vol. 84. P. 024302. doi 10.1103/PhysRevB.84.024302
- Зверева И.А., Попова В.Ф., Тугова Е.А., Пылкина Н.С., Гусаров В.В.* // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 6. С. 1112; *Zvereva I.A., Pylkina N.S., Popova V.F., Tugova E.A., Gusarov V.V.* // Glass Phys. Chem. 2005. Vol. 31. N 6. P. 808. doi 10.1007/s10720-005-0129-2
- Попова В.Ф., Тугова Е.А., Зверева И.А., Гусаров В.В.* // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 6. С. 766; *Popova V.F., Tugova E.A., Gusarov V.V., Zvereva I.A.* // Glass Phys. Chem. 2004. Vol. 30. N 6. P. 564. doi 10.1007/s10720-005-0014-z
- Зверева И.А., Попова В.Ф., Ваганов Д.А., Тойкка А.М., Гусаров В.В.* // ЖОХ. 2001. Т. 71. № 8. С. 1254; *Zvereva I.A., Popova V.F., Vaganov D.A., Toikka A.M., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2001. Vol. 71. N 8. P. 1181. doi 10.1023/A:1013248323047
- Зверева И.А., Смирнов Ю.Е., Шуане Ж.* // ЖОХ. 2004. Т. 74. № 5. С. 717; *Zvereva I.A., Smirnov Y.E., Choisnet J.* // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. N 5. P. 655. doi 10.1023/B:RUGC.0000039072.46257.b6
- Зверева И.А., Попова В.Ф., Миссюль А.Б., Тойкка А.М., Гусаров В.В.* // ЖОХ. 2003. Т. 73. № 5. С. 724. *Zvereva I.A., Popova V.F., Missyul A.V., Toikka A.M., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2003. Vol. 73. N 5. P. 684. doi 10.1023/A:1026162214758
- Liu B., Liu X.Q., Chen X.M.* // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 758. P. 25. doi 10.1016/j.jallcom.2018.05.117
- Zvereva I.A., Tugova E.A., Popova V.F., Silyukov O.I., Minich I.A.* // Chimica Techno Acta. 2018. Vol. 5. N 1. P. 80. doi 10.15826/chimtech.2018.5.1.05

20. Yi L., Liu X.Q., Chen X.M. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2015. Vol. 12. N 3. P. 33. doi 10.1111/ijac.12366
21. Sharma I.B., Singh D., Magotra S.K. // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 269. P. 13. doi S0925-8388(98)00153-4
22. Drogenik M., Kolar D., Golič L. // *J. Cryst. Growth.* 1973. Vol. 20. P. 75. doi 10.1016/0022-0248(73)90042-0
23. Samaras D., Collomb A., Joubert J.C., Bertaut E.F. // *J. Solid State Chem.* 1975. Vol. 12. N 1–2. P. 127. doi 10.1016/0022-4596(75)90188-7
24. Joubert J.C., Samaras D., Collomb A., Le Flem G., Daoudi A. // *Mater. Res. Bull.* 1971. Vol. 6. P. 341. doi 10.1016/0025-5408(71)90167-X
25. Rakshit S.K., Parida S.C., Dash S., Singh Z., Venugopal V. // *Thermochim. Acta.* 2006. Vol. 443. N 1. P. 98. doi 10.1016/j.tca.2005.12.020
26. Drogenik M., Hanžel D., Zupan J. // *Mat. Res. Bull.* 1973. Vol. 8. P. 1337. doi 10.1016/0025-5408(73)90017-2
27. Aksenova T.V., Vakhromeeva A.E., Elkalashy Sh.I., Urusova A.S., Cherepanov V.A. // *J. Solid State Chem.* 2017. Vol. 251. P. 70. doi 10.1016/j.jssc.2017.04.015
28. Зверева И.А., Отрепина И.В., Семенов В.Г., Тугова Е.А., Попова В.Ф., Гусаров В.В. // *ЖОХ.* 2007. Т. 77. № 6. С. 881; Zvereva I.A., Otrepina I.V., Semenov V.G., Tugova E.A., Popova V.F., Gusarov V.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. N 6. P. 973. doi 10.1134/S1070363207060011
29. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // *ЖОХ.* 2007. Т. 77. № 6. С. 887; Tugova E.A., Popova V.F., Zvereva I.A., Gusarov V.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 7. N. 6. P. 979. doi 10.1134/S1070363207060023
30. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // *Физика и химия стекла.* 2006. Т. 32, №6. С. 923; Tugova E.A., Popova V.F., Zvereva I.A., Gusarov V.V. // *Glass Phys. Chem.* 2006. Vol. 32. N. 6. P. 674. doi 10.1134/S1087659606060137
31. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Ugolkov V.L., Volkov M.P., Pleshakov I.V., Panchuk V.V., Semenov V.G. // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2018. Vol. 9. N. 5. P. 676. doi 10.17586/2220-8054-2018-9-5-676-687
32. Морозов М.И., Гусаров В.В. // *Неорг. матер.* 2002. Т. 38. № 7. С. 867; Morozov M.I., Gusarov V.V. // *Inorg. Mater.* 2002. Vol. 38. N 7. P. 723. doi 10.1023/a:1016252727831
33. Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. // *Неорг. матер.* 2006. Т. 42. № 2. С. 225; Lomanova N.A., Morozov M.I., Ugolkov V.L., Gusarov V.V. // *Inorg. Mater.* 2006. Vol. 42. N 2. P. 189. doi 10.1134/s0020168506020142
34. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // *ЖНХ.* 2011. Т. 56. № 4. С. 661; Lomanova N.A., Gusarov V.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 56. N 4. P. 616. doi 10.1134/s0036023611040188
35. Blasco Ja., Stankiewicz Jo., Garcia Jo. // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 178. P. 898. doi 10.1016/j.jssc.2005.12.023
36. Kim Ch. S., Um Y.R., Park S.I., Ji S.H., Oh Y.J., Park J.Y., Lee S.J., Yo C.H. // *IEEE Trans. Magn.* 1994. Vol. 30. N 6. P. 4918. doi 10.1109/20.334265
37. Yo Ch.H., Lee E.S., Pyon M.S. // *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 73. P. 411. doi 10.1016/0022-4596(88)90126-0
38. Tugova E.A. // *Acta Metallurgica Sinica (Engl. Lett.).* 2016. Vol. 29. N 5. P. 450. doi 10.1007/s40195-016-0407-0
39. Тугова Е.А. // *ЖОХ.* 2016. Т. 86. № 11. С. 1766; Tugova E.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 11. P. 2410. doi 10.1134/S1070363216110025

Mechanisms of Solid State Synthesis of $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Gd, Dy) Layered Perovskite-Related Phases

E. A. Tugova*

Ioffe Institute, ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: katugova@inbox.ru

Received April 16, 2019; revised April 16, 2019; accepted April 19, 2019

The formation mechanisms of $n = 2$ Ruddlesden–Popper phases $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Gd, Dy) series in $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{–SrO–Fe}_2\text{O}_3$ systems are determined. The solid state synthesis of $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd) is characterized by mechanism including the stage of LnFeO_3 and LnSrFeO_4 intermediate products formation with their subsequent interaction to form the target product. In the case of $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ formation, two mechanisms are realized, namely, those going through the interaction stages $\text{GdFeO}_3 + \text{GdSrFeO}_4$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\alpha}$. The limiting stage of $\text{Dy}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ formation is the reaction between Dy_2O_3 and $\text{Dy}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\alpha}$.

Keywords: rare earth ferrites, formation mechanisms, solid-phase chemical reactions