

## ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ П'ЯТИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК І ФАЗ $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ ( $x = 0 - 1$ )

Чумак В.В.<sup>1</sup>, Тітов Ю.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Житомирський державний університет імені Івана Франка

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Метою даної роботи було визначення області існування залізовмісних п'ятишарових фаз і сполук у системі  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  -  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  та дослідження механізму їх синтезу із сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК).

Дані рентгенофазового аналізу прожарених шляхом „ударної” термообробки (373К → 1670К, 2 год.) зразків шихти СОГК із співвідношеннями  $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = (1-x):(4+x):(5-x):x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) показали, що за таких умов у досліджуваній системі утворюється лише одна область фаз загального складу  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  із п'ятишаровою ШПС. Рентгенограми зазначених фаз виявилися близькими до рентгенограм індивідуальних  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  і були проіндексовані у ромбічній сингонії (пр. гр. Pmnn або P2nn). Лінійний характер залежностей періодів та об'ємів елементарних комірок фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  від їх складу (значення  $x$ ) дає підстави розглядати їх як неперервний ряд твердих розчинів із п'ятишаровою ШПС.

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870 – 1670К зразків шихти СОГК із співвідношенням  $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = (1-x):(4+x):(5-x):x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) показали наявність при низьких (870 – 1070К) температурах оксикарбонатів лантану. В усьому діапазоні співвідношень металів ( $0 \leq x \leq 1$ ) первинні безкарбонатні продукти послідовної термообробки СОГК мають однаковий фазовий склад і складаються з основної фази із структурою кубічного перовскіту складу  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{2,66+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{15}$  (з вакансіями в А – позиції ( $\text{A}_{0,73} \text{0,27Ti}_{(5-x)/5}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$ )) і фази на основі  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Слід відмітити, що введення до складу СОГК заліза дещо знижує (~100К) температуру початку утворення первинного безкарбонатного продукту.

При підвищенні температури вище 1070 К вільний  $\text{La}_2\text{O}_3$  починає зв'язувати  $\text{TiO}_2$ , який утворюється в наслідок руйнування  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{2,66+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{15}$  на фазу з чотиришаровою перовскітоподібною структурою  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  та  $\text{LaFeO}_3$ . Термостійкість первинних кристалічних фаз  $\text{A}_{0,73} \text{0,27Ti}_{(5-x)/5}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$  поступово зростає із збільшенням вмісту в вихідній шихті СОГК лужноземельного металу та титану (зменшенням  $x$ ) і досягає максимального значення (> 1370К) при  $x = 0$ .

Подальше підвищення температури послідовної термообробки двофазних (фаза на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  + фаза із структурою перовскіту) зразків призводить до появи найбільш сильних відбиттів фази  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  з п'ятишаровою ШПС, а її вміст у зразках із збільшенням температури термообробки поступово зростає. Одночасно з цим процесом відбувається зменшення кількісного вмісту фази на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  та фази із структурою перовскіту. Одержані дані вказують на те, що безпосереднє утворення п'ятишарових фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  ( $0 < x < 1$ ) відбувається шляхом гетерогенної твердофазної взаємодії між  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  та перовскітами  $\text{LaFeO}_3$  і  $\text{SrTiO}_3$ , а формування індивідуальних  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  шляхом взаємодії між  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і  $\text{SrTiO}_3$  та  $\text{LaFeO}_3$  відповідно.

Аналіз значень температур утворення п'ятишарових фаз та сполук у досліджуваних системах показує, що збільшення вмісту атомів заліза в В – позиції фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  приводить до зниження як температур початку їх утворення, так і температур завершення їх синтезу. Це свідчить про більшу (в порівнянні з  $\text{SrTiO}_3$ ) реакційну здатність  $\text{LaFeO}_3$  при “дорошуванні” числа шарів октаедрів  $\text{BO}_6$  в ШПС сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ .