Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина

На правах рукописи

Урусова Анастасия Сергеевна

Фазовые равновесия, структура и физико-химические свойства оксидов в системах Y-Ba-Me-Me'-O (Me, Me'= Fe, Co,Ni, Cu)

специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор В.А. Черепанов

Екатеринбург - 2014

Оглавление

Оглавление ... 2
Введение ... 4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ... 9
1.1 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе Y-Ba-Fe-O ... 9
1.1.1 Система Ba-Fe-O ... 9
1.1.2 Система Y-Fe-O ... 11
1.1.3 Система Y-Ba-Fe-O ... 14
1.2 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе Y-Ba-Co-O ... 17
1.2.1 Система Ba-Co-O ... 17
1.2.2 Система Y-Co-O ... 19
1.2.3 Система Y-Ba-O ... 24
1.2.4 Система Y-Ba-Co-O ... 26
1.3 Система Ba-Co-Fe-O ... 34
1.4 Система Y-Co-Fe-O ... 34
1.5 Структура и свойства оксидов, образующихся в системах Y-Ba-Me-Me'-O (Me, Me' = Fe, Co, Ni, Cu) ... 35
1.5.1 Система Y-Ba-Co-Fe-O ... 35
1.5.2 Система Y-Ba-Co-Cu-O ... 39
1.5.3 Система Y-Ba-Fe-Cu-O ... 42
1.5.4 Система Y-Ba-Co(Ni)-Fe-Cu-O ... 44
1.6 Постановка задачи исследования ... 47
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ... 48
2.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов ... 48
2.2 Методика рентгеновских исследований ... 49
2.3 Метод просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ... 50
2.4 Термогравиметрический анализ ... 51
2.5 Методика определения абсолютной нестехиометрии прямым восстановлением образца в токе водорода ... 52
2.6 Методика определения абсолютной нестехиометрии йодометрическим титрованием ... 53
2.7 Методика измерения линейного коэффициента термического расширения ... 54
2.8 Методика измерения общей электропроводности 4-х электродным методом ... 56

3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ Y-Ba-Me-O (Me=Fe, Co) 58

3.1 Фазовые равновесия в системе Y-Ba-Fe-O 58

3.2 Фазовые равновесия в системе Y-Ba-Co-O 66

4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ Y-Ba-Me-Me'-O (Me, Me'=Fe, Co, Ni, Cu) 75

4.1 Кислородная нестехиометрия и термические свойства твердых растворов состава $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ 75

4.2 Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и термические свойства сложных оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ 79

4.3 Структура, кислородная нестехиометрия, термические свойства и химическая совместимость твердых растворов состава $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ 87

4.5 Кристаллическая структура и физико-химические свойства $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) и $YBaFe_{2-x}Cu_xO_5$ 96

4.5.1 Кристаллическая структура перовскитов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) и $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5\pm\delta}$ 96

4.5.2 Кислородная нестехиометрия $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$(Me = Fe, Ni, Cu) 104

4.5.3 Коэффициент термического расширения и химическая совместимость оксидов $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me, Me' = Fe, Co, Ni, Cu) с материалом электролита 111

4.5.4 Электротранспортные свойства перовскитов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu). 115

Выводы 118

Список буквенных обозначений и принятых сокращений 120

Список литературы 121

Введение

Актуальность темы

Сложные оксиды со структурой перовскита $ABO_{3\pm\delta}$, содержащие в узлах A РЗЭ или ЩЗЭ, в узлах B – *3d*-металл (Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) являются перспективными материалами для использования в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов окислительно-восстановительных реакций и дожигания выхлопных газов, кислородных мембран [1–4]. Такое широкое применение указанных соединений обусловлено высокой стабильностью структуры перовскита, что позволяет в широких пределах варьировать состав по кислороду и проводить легирование катионами в A- и/или B-позициях решетки с минимальным изменением структуры и целенаправленным изменением требуемых целевых свойств.

Сравнительно недавно было обнаружено, что частичное замещение РЗЭ на катионы бария не приводит к образованию твердых растворов с общей формулой $A_{1-x}A'_xBO_{3-\delta}$, а при $x = 0.5$ происходит упорядочение ионов лантаноида и щелочноземельного металла в A подрешетке, ведущее к появлению плоскостей, содержащих только либо лантаноид, либо барий. Это приводит к формированию новых слоистых структур состава $AA'B_2O_{5+\delta}$ [5, 6]. В настоящее время слоистые перовскитоподобные фазы $AA'B_2O_{5+\delta}$ вызывают повышенный интерес исследователей, вследствие удачного сочетания их физико-химических свойств. Данные соединения обладают высокой электронно-ионной проводимостью, подвижностью ионов в кислородной подрешетке, гигантским магнитосопротивлением [2, 5, 6].

Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системах Y-Ba-Co-Me-O (Me = Fe, Ni, Cu), существенно зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой, в свою очередь, заметное влияние оказывает содержание кислорода.

Поэтому разработка методов синтеза, информация о функциональных свойствах и стабильности оксидов, образующихся в подобных системах при варьировании химического состава и внешних термодинамических условий, сведения о фазовых равновесиях систем, образующих изучаемые оксиды, является актуальной задачей, так как представляет собой физико-химическую основу получения и использования таких материалов.

Актуальность работы также подтверждается тем, что она проводилась в рамках тематики грантов и конкурсов: «Термодинамика наноразмерных упорядоченных и слоистых перовскитоподобных оксидных фаз: стабильность, фазовые переходы, дефектные структуры», РФФИ (грант № 09-03-00620); «Термодинамическая стабильность кислороддефицитных оксидных фаз с перовскитоподобной структурой», РФФИ (грант № 13-03-00958); «Развитие научных основ создания целевых нанокомпозитных функциональных катодных материалов для

среднетемпературных и протон-проводящих твердооксидных топливных элементов», РФФИ (грант № 12-03-91663-ЭРА_а); конкурсов на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук Уральского федерального университета в 2013 и 2014 годах в рамках реализации программы развития УрФУ.

Степень разработанности темы:

На момент начала выполнения работы в литературе была информация о методах синтеза, кристаллической структуре и некоторых свойствах различных бинарных оксидов, образующихся в системах Y-Me-O (где Me=Fe, Co), Ba-Me-O, а также информация о некоторых тройных оксидах, например, $YBaCo_2O_{5+\delta}$, $YBaFe_2O_{5+\delta}$ и некоторых других. Однако, сведения, касающиеся областей гомогенности твердых растворов на их основе и кислородной нестехиометрии, довольно не систематичны и зачастую противоречивы. В литературе полностью отсутствовала информация, касающаяся фазовых равновесий в системах Y-Ba-Me-O (Me=Co, Fe).

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы явилось определение фазовых равновесий и установление взаимосвязи между кристаллической структурой, кислородной нестехиометрией, электротранспортными и термомеханическими свойствами сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, образующихся в системах Y-Ba-Co-Me-O (Me = Fe, Ni, Cu). Для достижения поставленной цели решены следующие конкретные задачи:

1. Определены фазовые равновесия в квазитройных системах Y-Ba-Fe-O и Y-Ba-Co-O и построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния при 1373 К на воздухе;
2. Исследовано влияние температуры на кристаллическую структуру и параметры элементарной ячейки сложных оксидов $YBaCo_2O_{5+\delta}$ и $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ на воздухе;
3. Установлены области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ на воздухе;
4. Получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ от температуры на воздухе;
5. Получены зависимости общей электропроводности оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) от температуры;
6. Исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ с материалами твердого электролита топливного элемента.

Научная новизна

1. Впервые проведены систематические исследования фазовых равновесий и построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния в квазитройных системах Y-Ba-Fe-O и Y-Ba-Co-O при 1373 K на воздухе;

2. Установлено влияние температуры на кристаллическую структуру и параметры элементарной ячейки перовскитоподобных соединений состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$ и $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ на воздухе;

3. Получены не описанные ранее ряды твердых растворов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ на воздухе и определены области гомогенности твердых растворов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu) на воздухе;

4. Впервые получены зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ от температуры на воздухе;

5. Впервые получены зависимости общей электропроводности сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) от температуры;

6. Впервые исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ с материалом твердого электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) от температуры на воздухе.

Практическая ценность:

Построенные изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем Y-Ba-Fe-O и Y-Ba-Co-O являются фундаментальным справочным материалом и могут быть использованы при анализе других возможных сечений.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при выборе конкретного химического состава и условий синтеза сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ для создания электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожига выхлопных газов, газовых сенсоров и др.

Результаты исследования электротранспортных свойств, КТР оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$, а также их химической совместимости с электролитами могут быть использованы для оценки их возможного применения в различных электрохимических устройствах.

Методология и методы исследования:

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Определение фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометрах Дрон-6 ($Cu_{K\alpha}$-излучение, в интервале углов 2Θ=20°–120˚, с шагом 0.01-0.04˚, с выдержкой в точке 10 сек) и Equinox-3000 (CuK_α-излучение,

в интервале углов 2Θ=10°-90°, шагом 0.012°). Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Equinox 3000, снабжённом высокотемпературной камерой HTK 16N (Anton Paar, Австрия), в интервале температур 298 – 1373 К на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕН, УрФУ). Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы “Fullprof 2011”. С целью уточнения структуры определенной методами рентгеновского анализа, и в частности выявления возможных сверхструктурных упорядочений, а также дефектной структуры материала, элементного анализа сложных оксидов использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), включая методы высокоразрешающей ПЭМ и электронно-дифракционные (ЭД), а также методы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Исследования проводились на микроскопе Tecnai G2 30 UT производства фирмы FEI с гексаборидовым термоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении 300 кВ и оснащенным EDAX EDX детектором. Разрешающая способность данного микроскопа составляет 0.17 нм по точкам при 300 кВ ускоряющим напряжении и UT (ultra twin) объективной линзой (лаборатория CRISMAT, Кан, Франция). Термогравиметрические исследования проводили на термовесах STA 409 PC фирмы Netzsch Gmbh. в интервале температур 298-1373 К на воздухе. Определение индекса кислородной нестехиометрии проводили методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Измерения общей электропроводности проводили 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур 298-1273 К. Измерения термического расширения керамических образцов проводились на дилатометре DIL 402 C фирмы Netzsch Gmbh. на воздухе в интервале температур 298-1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 2°С/мин. Химическую совместимость сложных оксидов по отношению к материалу электролита изучали методом контактных отжигов в температурном интервале 1073-1373 К на воздухе.

На защиту выносятся:

1. Изобарно-изотермические сечения диаграмм состояния квазитройных систем Y-Ba-Fe-O и Y-Ba-Co-O при 1373 К на воздухе;
2. Влияние температуры на кристаллическую структуру и параметры элементарной ячейки перовскитоподобных соединений состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$ и $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ на воздухе
3. Значения ширины областей гомогенности и параметры элементарных ячеек твердых растворов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ и $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu);
4. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры для сложных оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ и $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu);

5. Зависимости общей проводимости сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) с перовскитоподобной структурой от температуры;

6. Значения КТР и результаты исследования химической совместимости сложных оксидов, образующихся в системах Y-Ba-Co-Me-O (Me = Fe, Ni, Cu), с материалами твердого электролита топливного элемента.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 30 тезисов Международных и Всероссийских конференций.

Апробация работы

Основные результаты, полученные в работе, докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2009-2014; «XVII международная конференция по химической термодинамике», Казань 2009; 12-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», г. Ростов-на-Дону – пос. Лоо 2009; Молодежная конференция «Международный год химии», Казань, 2011; V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире», Санкт-Петербург, 2011; 2011 MRS Fall Meeting & Exhibit. Symposium B: Advanced Materials for Fuel Cells. Boston, USA, 2011; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, 2012; «Nonstoichiometric Compounds V» Taormina, Sicily, Italy, 2012; «14th European conference on Solid State Chemistry» Bordeaux, France, 2013; 1-ая научно-практическая конференция «Химия в федеральных университетах», Екатеринбург, 2013; III Информационная школа молодого ученого, Екатеринбург, 2013; X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2013; Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи», Иркутск, 2013-2014; International Symposium on the Reactivity of Solids, Saint Peterburg, 2014; 11 th Conference on Solid State Chemistry, Trenčianske Teplice, Slovak Republic, 2014; 13th International Symposium on Advancing on Chemical Sciences (ISACS13) «Challenges in Inorganic and Materials Chemistry», Dublin, Ireland, 2014.

Структура и объём работы:

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 130 страницах, работа содержит 49 таблиц, 92 рисунка, список литературы из 150 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе Y-Ba-Fe-O

1.1.1 Система Ba-Fe-O

В системе Ba-Fe-O известно о существовании следующих бинарных оксидов: $BaFe_{12}O_{19}$ [7-9], $BaFe_2O_4$ [10-12], $BaFeO_{3-\delta}$ [13-21], $Ba_3Fe_2O_6$ [19, 22] и $Ba_5Fe_2O_8$ [19, 22].

Синтез и термодинамическая стабильность указанных соединений исследована в работе [19] электрохимическими методами и методом рентгеновской порошковой дифракции в интервале температур 970-1151 К на воздухе.

Гексаферрит бария $BaFe_{12}O_{19}$ может быть получен методом твердофазного синтеза в интервале температур 973-1473 К на воздухе [7, 19] или золь-гель методом с последующим отжигом при температурах 1473-1573 К [8]. $BaFe_{12}O_{19}$ имеет структуру магнитоплюмбита (пр. гр. $P6_3/mmc$) [8].

Оксид состава $BaFe_2O_4$ синтезирован по цитратно-нитратной технологии при температуре 1073 К в потоке кислорода авторами работы [10] и в интервале температур 773-1373 К на воздухе [11-12].

Рентгенофазовый анализ смесей, отожженных при различных температурах, показал, что выше 973 К образуется орторомбическая фаза $BaFe_2O_4$ (пр.гр. $Bb2_1m$) с параметрами элементарной ячейки: a=18.11-19.02 Å, b=5.38 Å, c=8.43-8.47 Å, несколько изменяющимися в зависимости от температуры отжига [11] (Рисунок 1.1).

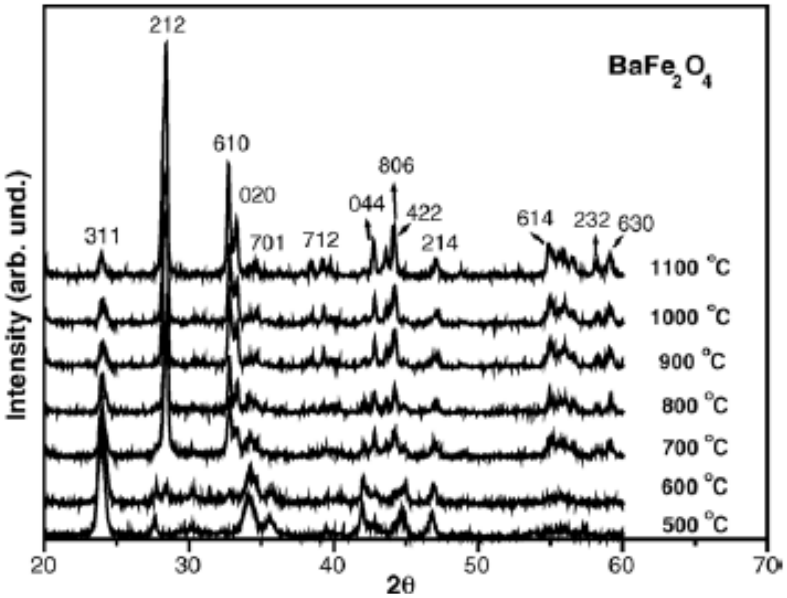


Рисунок 1.1 - Рентгенографические данные $BaFe_2O_4$ при различных температурах отжига [11]

По данным S.Meriani, $BaFe_2O_4$ кристаллизуется в рамках орторомбической ячейки при температурах ниже 1273 К, при более высоких температурах – в гексагональной ячейке [12].

Феррит бария $BaFeO_{3-\delta}$ может быть получен по стандартной керамической технологии [13-14, 19] или золь-гель методом [15-21].

Структура феррита бария $BaFeO_{3-\delta}$ существенно зависит от содержания кислорода и, следовательно, от внешних термодинамических параметров (T, Po_2). Бинарный оксид $BaFeO_{3-\delta}$ при отжиге в среде азота при температуре ниже 1273 К имеет моноклинную структуру с параметрами элементарной ячейки: a= 6.977 Å, b= 11.745 Å, c= 23.437 Å, β= 98.71° [14]. При температуре выше 1273 К и давлении кислорода Po_2=1.3*10^{-4} атм оксид обладает кубической структурой. Структурные фазовые переходы для $BaFeO_{2.5+\delta}$ в зависимости от T и Po_2 подробно изучены в работе [14] (Рисунок 1.2).

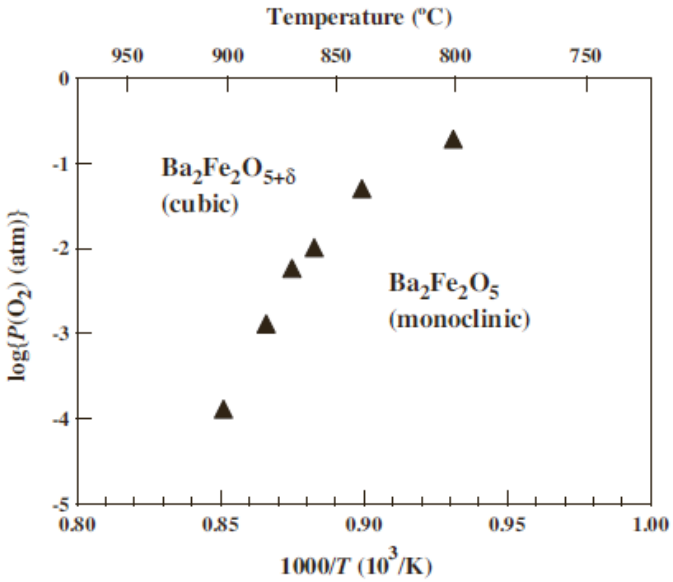


Рисунок 1.2 - Структурная фазовая диаграмма $BaFeO_{2.5+\delta}$ [14]

При синтезе феррита бария на воздухе при температуре 1573 К образуется гексагональная фаза $BaFeO_{2.63}$ [15], что хорошо согласуется с данными [20].

Сложные оксиды $Ba_3Fe_2O_6$ и $Ba_5Fe_2O_8$ были получены авторами работы [19, 22] по стандартной керамической технологии с заключительным отжигом в таблетках при 1300 К [22] и при 1473 К [19]. На рисунке 1.3 представлен изотермический разрез диаграммы состояния Ba-Fe-O при 1100 К.

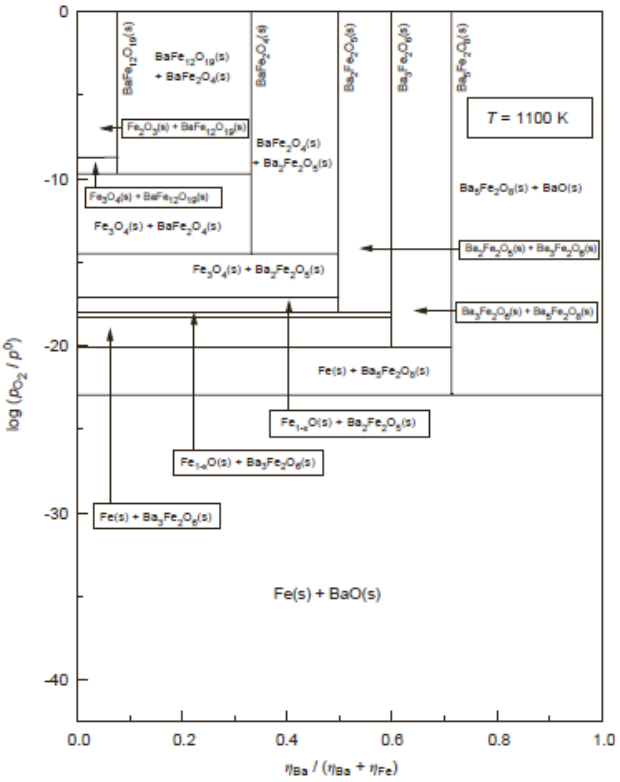


Рисунок 1.3- Фазовая диаграмма системы Ba-Fe-O при 1100 К [19]

1.1.2 Система Y-Fe-O

В системе Y-Fe-O известно о существовании следующих оксидов: $YFeO_3$ [23-28], YFe_2O_4 [26,29-30] и $Y_3Fe_5O_{12}$ [23, 26, 30-45]. Фазовые равновесия и термодинамическая стабильность указанных соединений исследована в работе [23] методом рентгенофазового и термогравиметрического анализа в интервале давлений $0 \leq \lg(Po_2$, атм$) \leq -15$ при температуре 1373 К (рисунок 1.4).

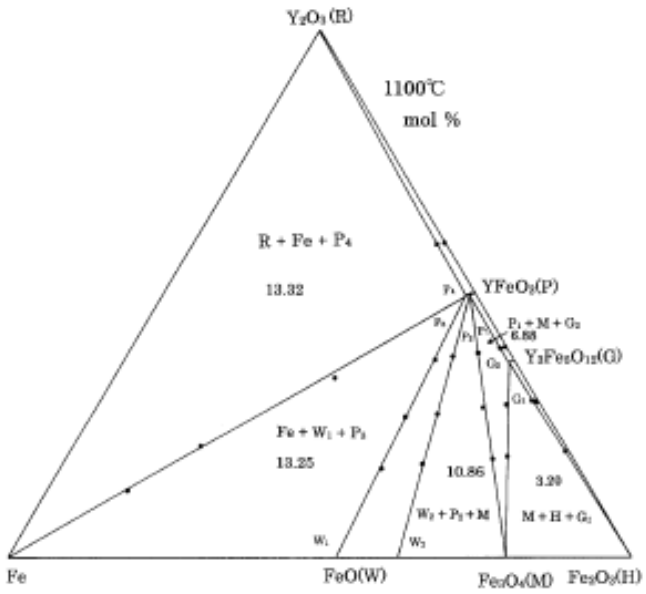


Рисунок 1.4 - Фазовые равновесия в системе Y_2O_3-Fe-Fe_2O_3 при 1373 К [23]

Согласно полученным данным, устойчивыми являются только две фазы $YFeO_3$ и $Y_3Fe_5O_{12}$, феррит иттрия состава YFe_2O_4 при данных условиях не стабилен.

Впервые YFe_2O_4 был обнаружен Kimizuka и Katsura как гексагональная фаза, стабильная при температуре 1473 К [29], по данным работы [30] оксид стабилен лишь при температуре выше 1273 К, в работе [26] он был получен при 1391 К в восстановительной атмосфере.

Феррит иттрия $YFeO_3$ может быть получен твердофазным взаимодействием простых оксидов [23, 25-26] при температуре 1373 К, по цитратной технологии [24, 27] или через полимерные композиции с поливиниловым спиртом [28]. $YFeO_3$ может иметь гексагональную структуру с параметрами элементарной ячейки *a*=6.0728(3) Å, c= 11.7450(14) Å (пр. гр.$P6_3cm$) [24] или орторомбическую структуру с параметрами *a*= 5.584 Å, b= 7.597 Å, c= 5.274 Å (пр. гр.*Pnma*) [25, 28].

Методом термогравиметрического анализа для оксида $YFeO_3$ была получена зависимость изменения нестехиометрии (δ) от парциального давления кислорода при 1373 К (рисунок 1.5).

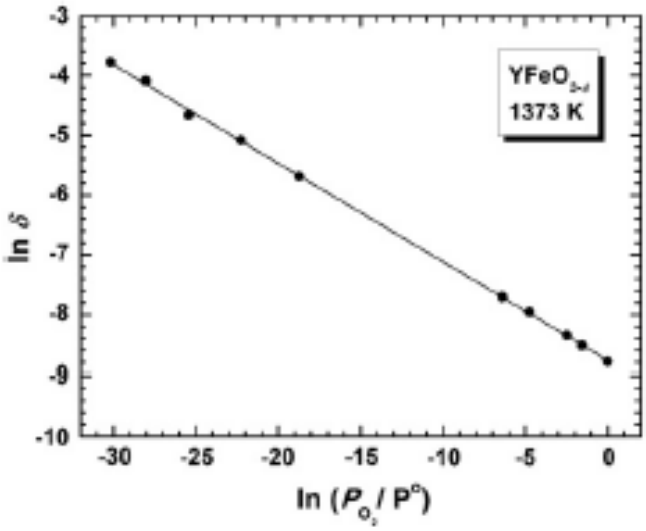


Рисунок 1.5 - Зависимость нестехиометрии (δ) от парциального давления кислорода при 1373 К для $YFeO_3$ [26]

Феррит иттрия со структурой граната $Y_3Fe_5O_{12}$ может быть получен по стандартной керамической технологии [26, 32-33, 35, 42], золь-гель методом с использованием ПВА [34] или других органических добавок [36-40], методом соосаждения [31, 41]. Заключительный отжиг в работах [26, 33] был проведен в кислороде при температуре 1673 К. $Y_3Fe_5O_{12}$ имеет кубическую структуру (пр.гр. *Ia3d*) [33, 43] с параметром *a*=12.3755 Å [44].

На рисунке 1.6 представлена зависимость нестехиометрии (β) от парциального давления кислорода в логарифмических координатах при 1373 К. Показано, что с уменьшением давления нестехиометрия увеличивается.

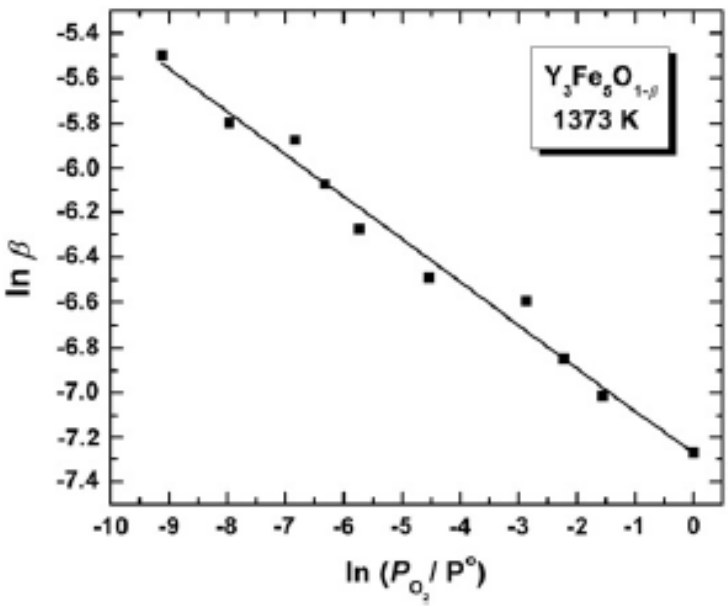


Рисунок 1.6 - Зависимость нестехиометрии (β) от парциального давления кислорода при 1373 К для $Y_3Fe_5O_{12}$ [26]

Основным видом дефектов в данном соединении могут быть вакансии кислорода и ионы металлов, находящиеся в междоузлиях, хотя согласно K.T. Jacob, предпочтительнее образование междоузельных дефектов ($Y_i^{\bullet\bullet\bullet}, Fe_i^{\bullet\bullet\bullet}$) [26].

На рисуноке 1.7 показана фазовая диаграмма системы Y-Fe-O до 50% иттрия, полученная в атмосфере кислорода [45].

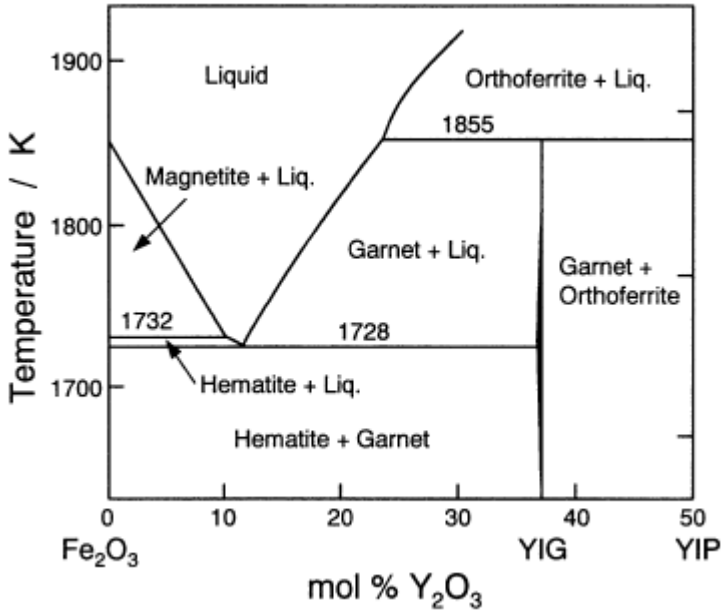


Рисунок 1.7 - Фазовая диаграмма системы Y-Fe-O в атмосфере кислорода [38]

Согласно данным [45] гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ в атмосфере кислорода образуется по перетектической реакции из $YFeO_3$ и жидкой фазы при температуре 1885 К.

Оксид состава $Y_3Fe_5O_{12}$ является проводником n-типа [44].

1.1.3 Система Y-Ba-Fe-O

Сложный оксид $YBaFe_2O_{5+\delta}$

Феррит иттрия-бария $YBaFe_2O_{5+\delta}$ был получен золь-гель методом авторами [46, 47], с заключительным отжигом при 873 К в течение семи суток в восстановительной атмосфере [46] или при 1273 К в течение 10 часов на воздухе [47].

По результатам РФА установлено, что после отжига в востановительной атмосфере, $YBaFe_2O_{5+\delta}$ был получен однофазным. Полученный оксид имел перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями (пр.гр. *Pmma*) [46]. Параметры элементарной ячейки: a = 8.0847 Å, b = 3.8373 Å, c = 7.5859 Å [48], что неплохо согласуется с данными статьи [49]. На рентгенограмме феррита иттрия-бария, отожженного на воздухе, были зафиксированы рефлексы примесных фаз. В таблице 1.1 представлены уточненные позиции атомов для $YBaFe_2O_{5+\delta}$

Таблица 1.1 - Координаты атомов $YBaFe_2O_{5+\delta}$ (пр. гр. *Pmma*) [49]

атом	*x*	*y*	*z*
Ba (2a)	0	0	0
Y (2c)	0	0	1/2
Fe1 (2f)	1/4	1/2	0.2542
Fe2 (2f)	3/4	1/2	0.2695
O1 (2f)	1/4	1/2	0.0030
O2a (2e)	3/4	0	0.3213
O2b (2e)	1/4	0	0.3132
O3 (4j)	0.0098	1/2	0.3119

Содержание кислорода в сложном оксиде $YBaFe_2O_{5+\delta}$, определенное методом цериметрического титрования, близко к 5.0 ($0<\delta<0.028$) [46].

Сложный оксид $YBaFe_4O_{7+\delta}$

Феррит иттрия-бария состава $YBaFe_4O_{7+\delta}$ может быть получен твердофазным взаимодействием при 1373 К в запаянной ампуле под вакуумом [50] или по цитратной технологии в среде Ar/H_2 [51]. $YBaFe_4O_{7+\delta}$ кристаллизуется в кубической структуре с a=9.0083(1) Å (пр.гр. *F43m*) при $0.1<\delta<0.65$, при $\delta=0$ – в тетрагональной (пр.гр. *I4*) [50], что хорошо согласуется с данными [51]. При 110 К феррит кристаллизуется в моноклинной структуре (пр. гр. $P12_11$) [51].

На рисунке 1.8 представлены результаты термогравиметрических исследований $YBaFe_4O_{7+\delta}$. Показано, что кубическая структура феррита стабильна в широком интервале температур (от 298 до 873 К), тогда как тетрагональная структура образуется при температуре ниже 573 К в восстановительной атмосфере [50].

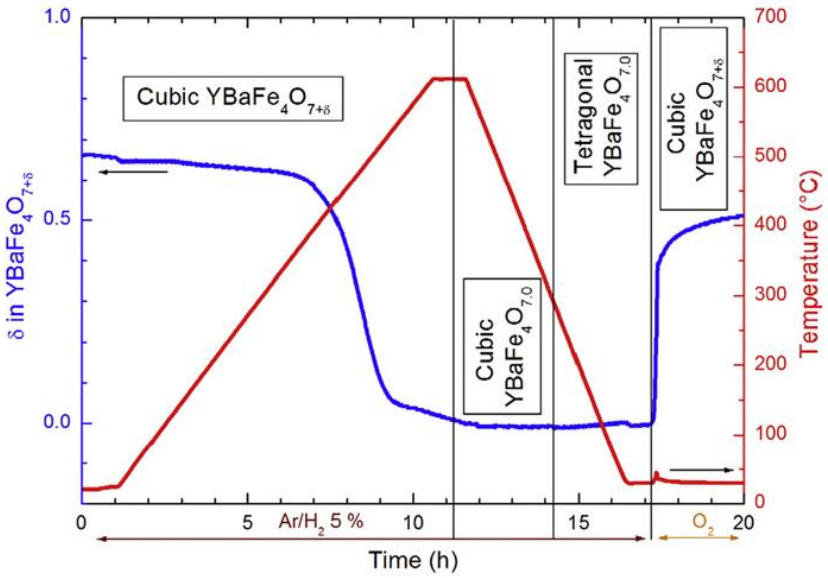


Рисунок 1.8 - Термогравиметрический анализ $YBaFe_4O_{7+\delta}$ в Ar/H_2 и O_2 [50]

В таблице 1.2 представлены уточненные полнопрофильным анализом Ритвелда позиции атомов в $YBaFe_4O_7$ при 873 К.

Таблица 1.2 - Координаты атомов в $YBaFe_4O_7$ (пр. гр. *F43m*) при 873 К [50]

атом	*x*	*y*	*z*
Y (4a)	0	0	0
Ba (4d)	0.75	0.75	0.75
Fe (16e)	0.3833(4)	0.3833(4)	0.3833(4)
O1 (24f)	0.756(3)	0	0
O3 (4c)	0.25	0.25	0.25

Сложный оксид $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$

Сложный оксид $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ получали по стандартной керамической технологии [52] или золь-гель методом [53-55]. По данным [53-54] феррит $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ образуется только в атмосфере кислорода, имеет тетрагональную структуру и кристаллизуется в пространственной группе *P4/mmm* [53], с параметрами ячейки: *a*=3.9152(1) Å, *c*=11.8106(4) Å [54].

В работе [52, 55] авторами была предпринята попытка получить феррит $YBa_2Fe_3O_8$ на воздухе при 1373 К. По данным РФА сложный оксид представлял собой смесь фаз: $Y_{1.2}Ba_2Fe_3O_z$, $BaFe_2O_4$, Y_2O_3, $YFeO_3$, при дальнейшем отжиге в атмосфере азоте была получена фаза $YBa_2Fe_3O_{9-\delta}$, кристаллизующаяся в орторомбической симметрии с *a*=3.94 Å, *b*=3.92 Å, *c*=3.90 Å [52].

На рисунке 1.9 схематично представлена кристаллическая структура $YBa_2Fe_3O_8$.

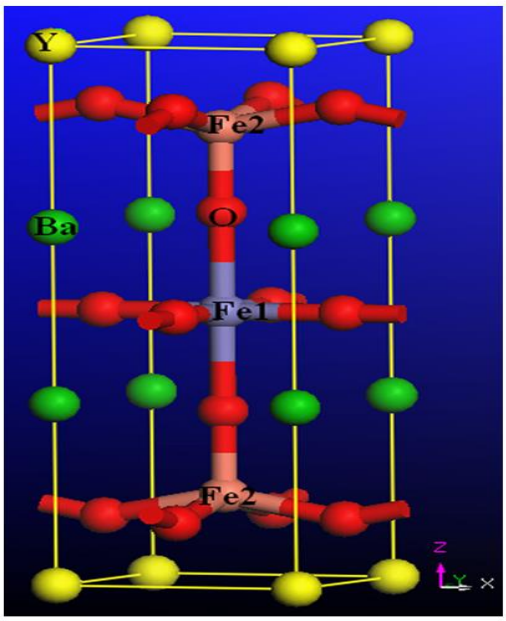


Рисунок 1.9 - Кристаллическая структура сложного оксида $YBa_2Fe_3O_8$ [56]: Зеленые шары – атомы бария, желтые – атомы иттрия, красные представляют собой атомы кислорода, розовые шары – атомы железа (Fe2) и голубые – атомы железа (Fe1)

Тетрагональная структура феррита при комнатной температуре сохраняется в интервале нестехиометрии $-0.06 \leq \delta \leq 0.12$, при более низких значениях содержания кислорода $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ кристаллизуется в орторомбической ячейке (пр.гр. *Pmmm*) [54].

Сложный оксид $YBa_3Fe_2O_{7.5+\delta}$

Сложный оксид состава $YBa_3Fe_2O_{7.5+\delta}$ может быть получен методом твердофазного синтеза при 1523 К на воздухе [57] или при 1698 К в токе аргона [58]. Варьируя условия синтеза, были получены сложные оксиды с различным значением содержания кислорода [57-58]. Рентгенографические и нейтронографические исследования показали, что содержание кислорода оказывает влияние на кристаллическую структуру оксидов $YBa_3Fe_2O_{7.5+\delta}$: при $\delta=0.5$ соединение имеет моноклинную симметрию (пр. гр. *P2/c:* a=8.0234(1) Å, b=5.98935(8) Å, c=18.4565(2) Å, β=91.225(1)°) [58], а при $\delta=0.37$ – орторомбическую с параметрами элементарной ячейки a=18.408 Å, b=8.024 Å, c=5.998 Å [57].

Твердый раствор $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$

Ряд твердых растворов на основе феррита бария состава $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) был получен по реакции твердофазного синтеза [59]. Заключительный отжиг проводили при температурах, указанных в таблице 1.3. Рентгенографические данные для $BaFeO_{3-\delta}$ хорошо описывались в гексагональной ячейке. Было установлено, что введение иттрия в подрешетку железа приводит к образованию твердого раствора $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, стабилизируя кубическую перовскитную структуру.

По данным РФА оксиды с $0.05 \leq x \leq 0.20$ были получены однофазными (рисунок 1.10) [117]. Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках кубической ячейки (пр.гр. *Pm3m*).

Таблица 1.3 - Температура отжига и кислородная нестехиометрия сложных оксидов $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) [59]

x	Температура отжига, К	δ
0.0	1573	0.380
0.05	1593	0.387
0.10	1623	0.399
0.15	1673	0.438

Введение иттрия в подрешетку железа в $BaFeO_{3-\delta}$ увеличивает устойчивость сложных оксидов $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ в востановительной атмосфере (5% H_2/Ar) при 1073 К.

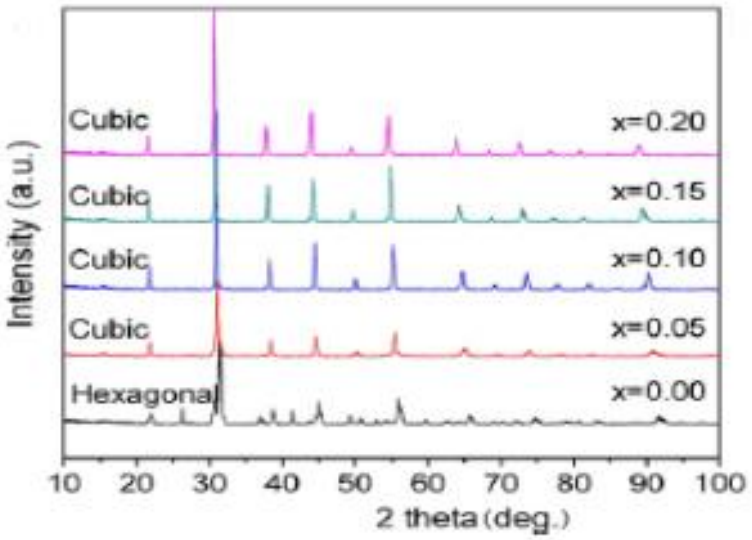


Рисунок 1.10 - Рентгенографические данные $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) [59]

Содержание кислорода в $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ определяли с помощью йодометрического титрования [59]. Показано, что при увеличении содержания допанта с 0.05 до 0.15 нестехиометрия увеличивается.

Согласно данным [59], иттрий-замещенные оксиды $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ демонстрируют *p*-тип проводимости в температурном интервале 473 – 1073 К на воздухе. Перенос осуществляется по механизму полярона малого радиуса.

1.2 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе Y-Ba-Co-O

1.2.1 Система Ba-Co-O

В системе Ba-Co-O известно о существовании двух бинарных оксидов: $BaCoO_{3-\delta}$ и Ba_2CoO_4 [60–71].

Кобальтит бария $BaCoO_{3-\delta}$, полученный по стандартной керамической [60-64] и цитратно-нитратной технологиям [65] в интервале температур 873 – 1273 К на воздухе и в кислороде, является гексагональной фазой со слоистой структурой (пр. гр. $P6_3/mmc$). Параметры элементарной ячейки *a*, полученные разными авторами, примерно совпадают, в то время как параметры *c* заметно отличаются: $a = 5.65$ Å и $c = 4.75$ Å [60, 62–63, 65–67], $a = 5.66$ Å и $c = 11.97$ Å [61] или $a = 5.76$ Å и $c = 28.55$ Å [68]. Структура оксида $BaCoO_{3-\delta}$ построена из цепей октаэдров $[CoO_6]_\infty$, расположенных вдоль оси *c*, поэтому различия параметров *c* может быть связано с различными условиями получения, и, следовательно, с различным содержанием кислорода и/или различными способами сочленения октаэдров.

При проведении синтеза в условиях, отличающихся от описанных в [60–65] (температура 1273 – 1373 К, воздух), авторами [69] получен набор фаз $BaCoO_{3-\delta}$ в интервале составов $2.48<\delta<2.75$, проиндицированных на базе ромбической элементарной ячейки. В частности для состава $BaCoO_{2.70}$ получены следующие параметры элементарной ячейки: $a = 4.23$ Å, $b = 4.35$ Å, $c = 11.32$ Å. По изменению характера зависимости удельного электросопротивления от содержания кислорода выявлено значение $\delta\approx0.22$ [69], соответствующее смене структуры нестехиометрической фазы $BaCoO_{3-\delta}$. В таблице 1.4 представлены уточненные координаты позиций атомов $BaCoO_{3-\delta}$ [65].

Таблица 1.4 - Координаты атомов $BaCoO_{3-\delta}$ (пр. гр $P6_3/mmc$) [65]

атом	*x*	*y*	*z*
Ba (2d)	1/3	2/3	3/4
Co (2a)	0	0	0
O (6h)	0.1505(4)	-0.1505(4)	1/4

На рисунке 1.11 представлена рентгенограмма $BaCoO_{3-\delta}$ с гексагональной пятислойной структурой и содерданием кислорода 2.76.

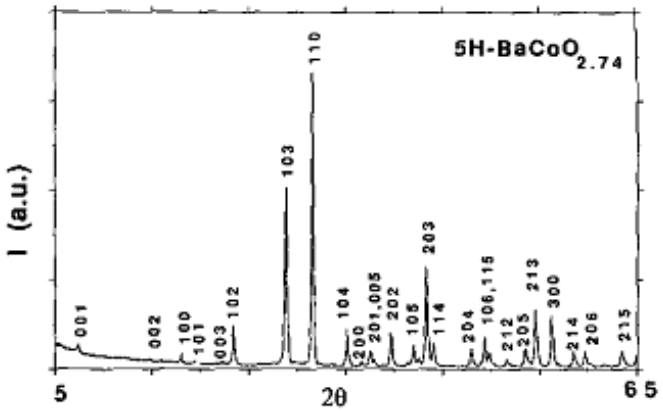


Рисунок 1.11 - Рентгенографические данные для $BaCoO_{2.74}$ [61]

В интервале температур 973 – 1273 К в $BaCoO_{3-\delta}$ основной фазой является орторомбический кобальтит бария (рисунок. 1.12) [70].

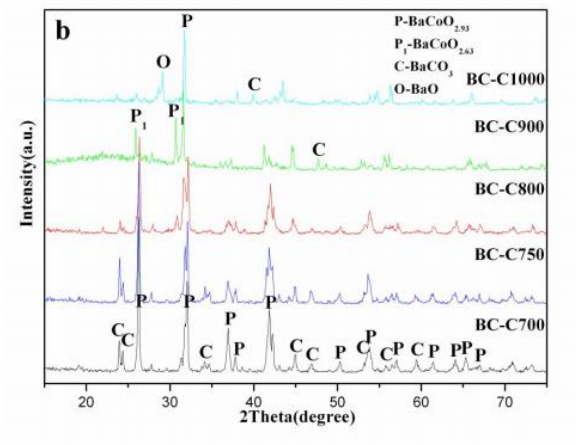


Рисунок 1.12 - Рентгенограммы $BaCoO_{3-\delta}$ при различных температурах отжига [70]

Сложный оксид состава Ba_2CoO_4, полученный по реакции твердофазного синтеза при 1173 К, имел моноклинную структуру с параметрами *a*=5.88 Å, *b*=7.61 Å, *c*=10.39 Å, β=90.7° [71]. Методом электронной дифракции была уточнена пространственная группа оксида Ba_2CoO_4 – $P2_1/n$. В таблице 1.5 представлены уточненные позиции атомов в Ba_2CoO_4.

Таблица 1.5 - Координаты атомов в Ba_2CoO_4 (пр. гр $P2_1/n$) [71]

атом	*x*	*y*	*z*
Ba1	0.7541(7)	0.8526(4)	0.0832(3)
Ba2	0.2427(7)	0.4924(4)	0.1890(3)
Co	0.741(2)	0.277(1)	0.080(1)
O1	0.761(6)	0.506(3)	0.1(2)
O2	0.513(5)	0.203(4)	0.180(3)
O3	0.985(5)	-0.187(5)	0.159(3)
O4	0.0721(6)	0.164(4)	-0.183(3)

Структура Ba_2CoO_4 может быть описана как последовательность изолированных групп CoO_4, чередующихся с атомами Ba1 вдоль *b* оси.

1.2.2 Система Y-Co-O

В системе Y-Co-O образуется единственный сложный оксид состава $YCoO_{3-\delta}$ [72–79].

Кобальтит $YCoO_{3-\delta}$ был получен золь-гель методом авторами [72–74]. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали 0.1 М растворы нитратов $Y(NO_3)_3\times6H_2O$ и $Co(NO_3)_2\times6H_2O$, к которым добавляли 0.1 М растворы мочевины или лимонной кислоты. Полученные смеси медленно нагревали до 363 К и выдерживали в течение 6 часов. Сухой остаток отжигали в температурном интервале 573 – 1173 К на воздухе.

По результатам РФА установлено, что после отжига в течение 120 часов на воздухе при 1173 К $YCoO_{3-\delta}$ был получен однофазным только при использовании цитратно-нитратной технологии. Полученный оксид имел перовскитоподобную структуру с орторомбическими

искажениями (пр.гр. *Pbnm*) [720–79]. Параметры элементарной ячейки: a = 5.132 Å, b = 5.417 Å, c = 7.367 Å [72], что неплохо согласуется с данными статьи [75–76, 78–79].

В работах [75, 77–79] $YCoO_{3-\delta}$ был получен по реакции твердофазного синтеза при 1100 К в течение 100 часов в потоке кислорода.

В.Г. Ядхау и Ж. Рамо Рао получили кобальтит иттрия разложением цианидов соответствующих элементов при 1000 К [76]. Данный оксид по результатам РФА кристаллизуется в орторомбической элементарной ячейке. На рисунке 1.13 представлены зависимости параметров элементарной ячейки от температуры.

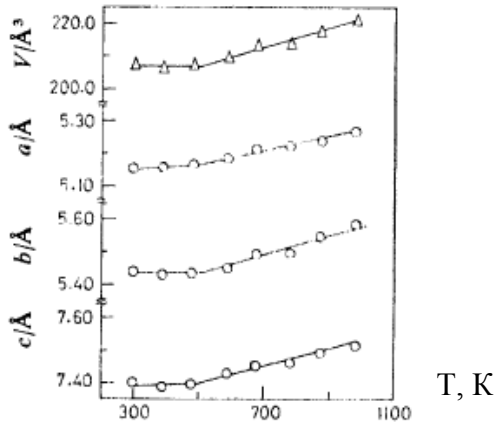


Рисунок 1.13 - Зависимости параметров элементарной ячейки и объема от температуры для $YCoO_{3-\delta}$ [76]

Было показано [76], что при 500 К наклон зависимостей резко начинает возрастать, что соответствует переходу второго рода. Результаты дифференциального термического анализа выявили наличие эндотермического пика вблизи 550 К, что также подтверждает данный переход (рисунок 1.14). Небольшой пик также виден при 900 К, что связано с изменением длин связей, а при 1200 К происходит переход первого рода, связанный с переходом электронов из локализованного состояния в обобществленное.

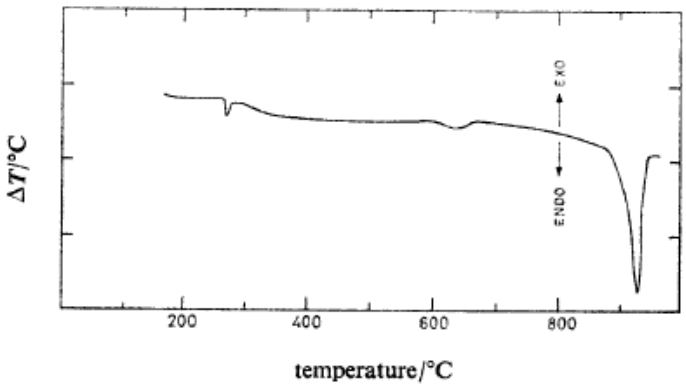


Рисунок 1.14 - Кривая ДТА для кобальтита иттрия [76]

Авторами работы [74] была установлена температура разложения оксида $YCoO_{3-\delta}$, составляющая 1323 К.

При измерении коэффициента термического расширения $YCoO_{3-\delta}$ показано, что в интервале температур 473 – 773 К зависимость относительного удлинения образца меняет свой наклон (рисунок 1.15), а кобальтит иттрия обладает самым низким значением КТР при температуре ниже 573 К [73].

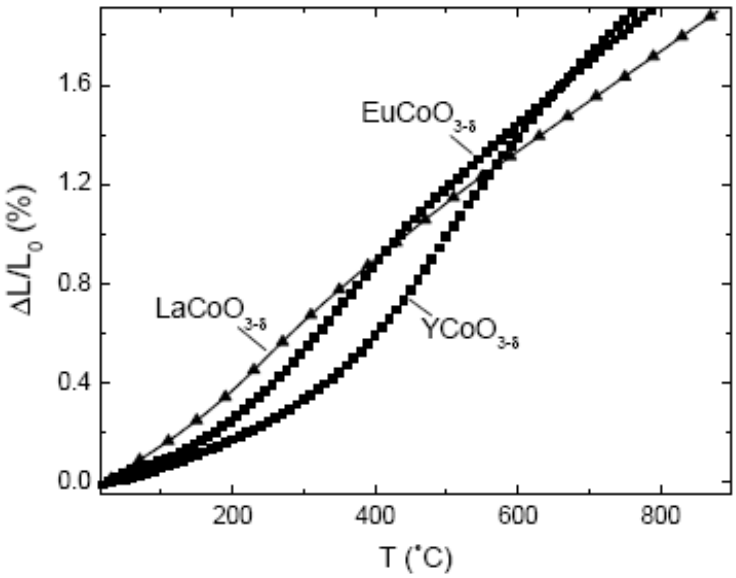


Рисунок 1.15 - Зависимости относительного линейного расширения образцов $LnCoO_{3-\delta}$ (Ln=Y, La, Eu) от температуры на воздухе [73]

Введение щелочноземельного металла в подрешетку иттрия в $YCoO_{3-\delta}$ приводит к образованию сложных оксидов с общей формулой $Y_{1-x}Me_xCoO_{3-\delta}$, где Me = Ca, Sr, Ba [80–82].

Ряд твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ с x=0, 0.01, 0.05, 0.1 был получен в работах [81–82]. Синтез образцов проведен растворным методом с использованием в качестве прекурсора лимонной кислоты. На рентгенограммах медленно охлажденных с 1173 К на комнатную температуру оксидов $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ помимо основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к оксиду иттрия Y_2O_3 (рисунок 1.16).

При увеличении концентрации кальция, замещающего иттрий в $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$, происходит монотонное увеличение параметров элементарной ячейки (таблица 1.6), что связано с различием ионных радиусов: r_{Y}^{3+} = 0.89 Å и r_{Ca}^{2+} = 0.99 Å.

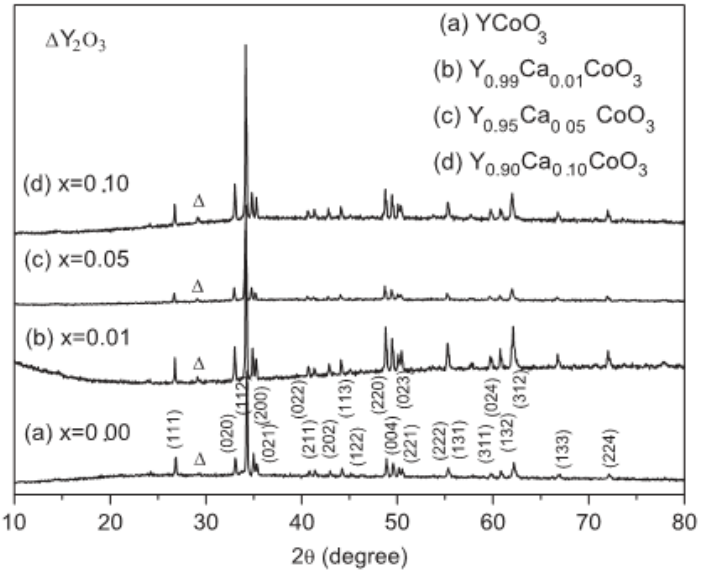


Рисунок 1.16 - Рентгенографические данные для $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ [80]

Таблица 1.6 - Параметры ячеек твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ ($0.0 \le x \le 0.1$) [80]

x	0.00	0.01	0.05	0.10
a, Å	5.1250	5.1265	5.1361	5.1379
b, Å	5.4026	5.4038	5.4046	5.4013
c, Å	7.3584	7.3592	7.3632	7.3617

Электрические свойства твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ изучены в температурном интервале $20 \le T$, $K \le 305$ на воздухе [80–81]. Как и $YCoO_{3-\delta}$, сложные оксиды $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ демонстрируют полупроводниковый характер проводимости. Введение кальция в подрешетку иттрия приводит к уменьшению удельной электропроводности.

Стронций-замещенные твердые растворы $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$ получены авторами [82] по стандартной керамической технологии при 1723 – 1923 К и давлении 6 ГПа. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали оксиды Co_3O_4, Y_2O_3, пероксид SrO_2, металлический Co и $KClO_4$ в качестве окислителя. На рисунке 1.17 представлены рентгенографические данные для $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$ в интервале составов $0.0 \le x \le 1.0$. Увеличение содержания иттрия приводит к изменению кристаллической структуры твердых растворов $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$: от кубической для $0.0 \le x \le 0.5$ к орторомбической для $0.8 \le x \le 1.0$, что неплохо согласуется с результатами работы [83], в которой орторомбический $Y_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$ был получен по нитратной технологии с использованием мочевины. Составы с $0.6 \le x < 0.8$ в равновесии содержали две фазы: кубическую и орторомбическую.

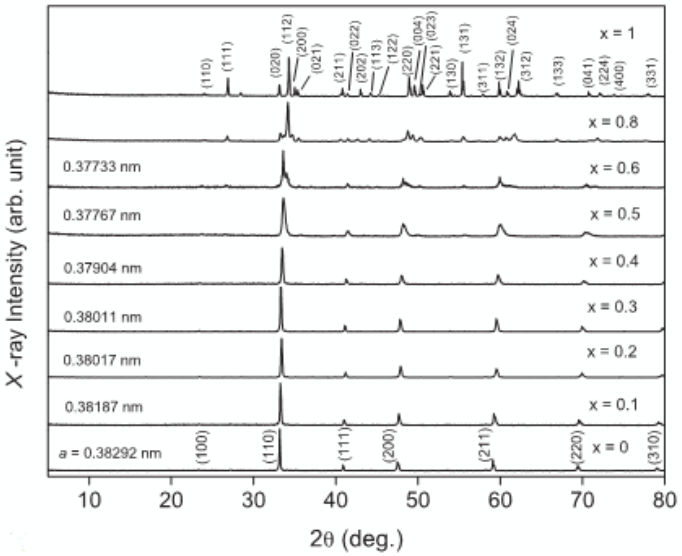


Рисунок 1.17 - Рентгенографические данные для $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) [82]

На рисунке 1.18 представлено относительное уменьшение массы прекурсора $Y_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$ от температуры и его ДСК сигнал.

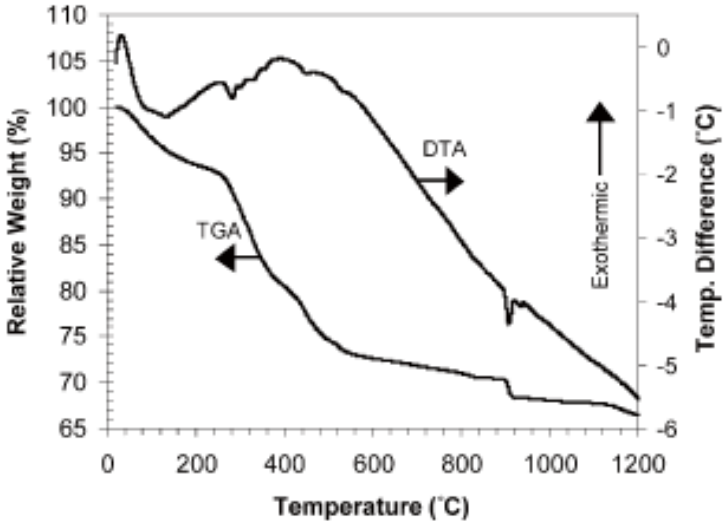


Рисунок 1.18 - ТГА и ДСК данные для образца состава $Y_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$ [83]

Первый экзотермический пик на кривой соответствует уменьшению содержания адсорбированной воды в порошке, при 533 К происходит десорбция NO_x из нитратов иттрия, стронция, кобальта и мочевины. При температуре 561 К на кривой ДСК наблюдается эндотермический пик, характерный для начала протекания реакции разложения исходных компонентов. Пики при 1185 и 1218 К отнесены авторами [83] к реакции образования $Y_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$ из соответствующих оксидов, и температура образования допированного кобальтита иттрия оценена ими равной 1196 К.

На рисунке 1.19 представлены рентгенографические данные оксида в зависимости от температуры отжига.

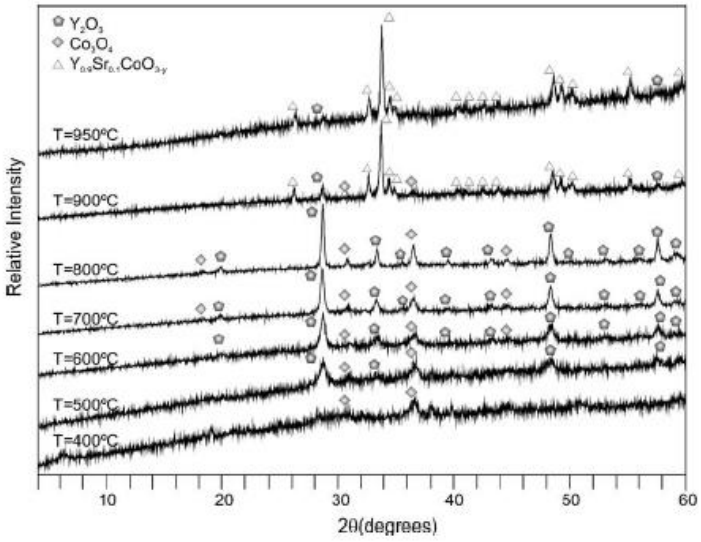


Рисунок 1.19 - Рентгенографические данные для $Y_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$ [83]

Отсутствие пиков, относящихся к Sr-содержащим фазам, авторы [83] трактуют как доказательство вхождения всего Sr в состав фазы. Эти данные были подтверждены химическим анализом соединения $Y_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$.

Рентгенограмма оксида была проиндексирована в рамках орторомбической структуры с параметрами элементарной ячейки: *a*=10.273 Å, *b*=5.417 Å, *c*=7.366 Å [83]. Было отмечено, что при замещении иттрия на стронций происходит удвоение ячейки вдоль оси *a*.

Информации о существовании твердых растворов с общей формулой $Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ в литературе не обнаружено. Однако, введение 50% добавки бария (*x*=0.5) в подрешетку иттрия приводит к образованию слоистого перовскита состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$.

1.2.3 Система Y-Ba-O

В системе Y-Ba-O известно о существовании следующих бинарных соединений: $Ba_2Y_2O_5$ [84], BaY_2O_4 [85–88], $Ba_4Y_2O_7$ [87] и $Ba_3Y_4O_9$ [87–89].

Сложный оксид состава $Ba_2Y_2O_5$ был получен по стандартной керамической технологии с использованием карбонатов иттрия $Y_2(CO_3)_3$ и бария $BaCO_3$ в качестве исходных веществ. Отжиг проводили в температурном интервале 1173-1723 К на воздухе [87]. По результатам РФА установлено, что соединение $Ba_2Y_2O_5$ стабильно при 1173 К, а в интервале температур 1173<T К≤1273 оно взаимодействует с избытком карбоната бария и образует новое соединение – $Ba_4Y_2O_7$ по реакции:

$$2BaCO_3 + Ba_2Y_2O_5 = Ba_4Y_2O_7 + 2CO_2 \quad (1.1)$$

при температуре выше 1273 К оксид $Ba_4Y_2O_7$ разлагается на $Ba_3Y_4O_9$ и оксид бария BaO [87]. В работе [88] оксид $Ba_2Y_2O_5$ не был получен однофазным, несмотря на изменение температуры в широком интервале.

Соединение BaY_2O_4 получено керамическим методом при температуре 1273 К [86]. Согласно данным [87], рентгенографические данные оксида хорошо описывались в рамках орторомбической ячейки (пр.гр. *Pnab*) с параметрами *a*=10.388 Å, *b*=12.110 Å и *c*=3.448 Å, что неплохо согласуется с результатами, полученными в работе [86]. Исследуемое соединение устойчиво вплоть до 1723 К [89].

Термические свойства BaY_2O_4 изучены в температурном интервале $300 \leq T$, К≤ 1000 на воздухе [86]. Среднее значение коэффициента термического расширения в указанных условиях составило 10.8×10^{-6} $К^{-1}$ [86].

Оксид состава $Ba_3Y_4O_9$ был синтезирован по стандартной керамической технологии при 1373 К на воздухе и имел гексагональную ячейку с параметрами *a*=6.1102 Å, *c*=25.172 Å [87].

Фазовые равновесия и термодинамическая стабильность указанных соединений исследованы методом рентгеновской порошковой дифракции в интервале температур 1123-2700 К на воздухе (рисунок 1.20) [88].

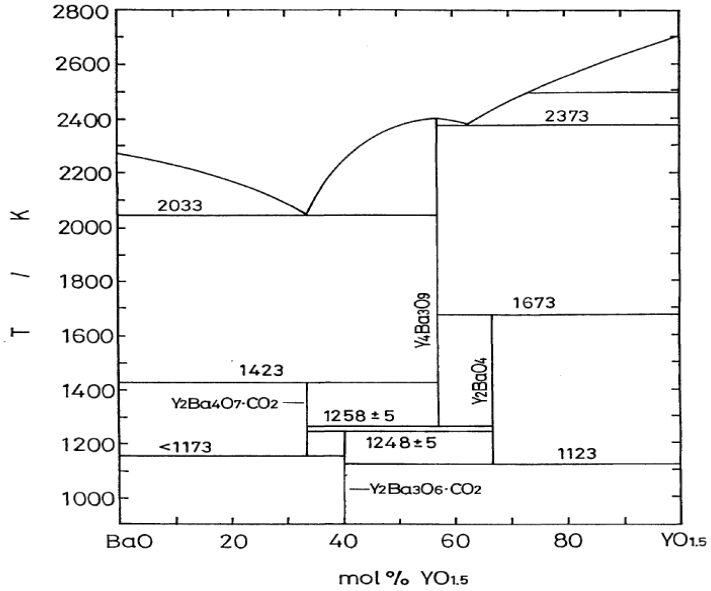


Рисунок 1.20 - Изобарный разрез системы Y-Ba-O на воздухе [88]

Методом инфракрасного поглощения авторам удалось определить содержание углекислого газа в исследуемых оксидах. Так, составы $Y_2Ba_4O_7$ и $Y_2Ba_3O_6$ на воздухе могут быть получены только в виде оксикорбанатов $Y_2Ba_4O_7*CO_2$ и $Y_2Ba_3O_6*CO_2$.

1.2.4 Система Y-Ba-Co-O

В системе Y-Ba-Co-O известно о существовании трех оксидов: $YBaCo_2O_{5+\delta}$ [90–105], $YBaCo_4O_{7+\delta}$ [106–121], $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$ [122] и ограниченного ряда твердых растворов $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.1 \le x \le 0.4$) [123].

Сложный оксид $YBaCo_2O_{5+\delta}$

Кобальтит состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$ получали на воздухе в интервале температур 1273-1423 К [90–95] и в кислороде [102-104] по стандартной керамической технологии. В качестве исходных реактивов для синтеза использовались Y_2O_3, $BaCO_3$, Co_3O_4 [92, 95–98, 102] или CoO [90]. В статьях [99–102] кобальтит иттрия-бария был получен золь-гель методом.

$YBaCo_2O_{5+\delta}$ обладает широкой областью гомогенности по кислороду. Содержание кислорода в образцах зависит от условий синтеза (T и Po_2) и существенно влияет на кристаллическую структуру образующихся оксидов. Отжиг образцов при различных температурах в токе кислорода и аргона позволил авторам [90] получить кобальтиты $YBaCo_2O_{5+\delta}$ с $0.0 \le \delta \le 0.52$. В таблице 1.7 представлены структурные параметры для $YBaCo_2O_{5+\delta}$ в зависимости от условий термической обработки.

Таблица 1.7 - Условия синтеза и параметры элементарной ячейки $YBaCo_2O_{5+\delta}$ [90]

δ	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*Условия синтеза*
ячейка $2a_p \times a_p \times a_p$				
0.52	2×3.923	3.819	7.516	Отжиг при 573 K, медленное охлаждение в O_2
0.50	2×3.923	3.819	7.516	Отжиг при 1273 K, медленное охлаждение в O_2
ячейка $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$				
0.44	3×3.872	(тетра)	7.502	Закалка с 563K в O_2
0.40	3×3.872	(тетра)	7.499	Отжиг при 553 K, медленное охлаждение в Ar
0.35	3×3.874	(тетра)	7.497	Отжиг при 563 K, медленное охлаждение в Ar
0.25	3×3.875	(тетра)	7.498	Отжиг при 593 K, медленное охлаждение в Ar
0.19	3.878	(тетра)	7.495	Отжиг при 613 K, медленное охлаждение в Ar
0.15	3.881	(тетра)	7.492	Отжиг при 633 K, медленное охлаждение в Ar
ячейка $a_p \times a_p \times 2a_p$				
0.08	3.886	3.885	7.480	Отжиг при 693 K, медленное охлаждение в Ar
0.03	3.889	3.886	7.481	Отжиг при 973 K, медленное охлаждение в Ar
0.00	3.892	3.887	7.476	Отжиг при 1023 K, медленное охлаждение в Ar

В целом, полученные результаты неплохо согласуются между собой [90, 96, 98,102–105]. При $\delta \ge 0.5$ $YBaCo_2O_{5+\delta}$ кристаллизуется в орторомбической ячейке $2a_p \times a_p \times a_p$, при $0.25 \le \delta \le 0.44$ – в тетрагональной ячейке $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$, а при низких значениях кислородной нестехиометрии $0 \le \delta \le 0.19$ – в орторомбической или тетрагональной ячейке $a_p \times a_p \times 2a_p$, где a_p – параметр ячейки кубического перовскита.

Кристаллическая структура полученных кобальтитов состава $YBaCo_2O_5$ и $YBaCo_2O_{5.5}$ представлена на рисунке 1.21.

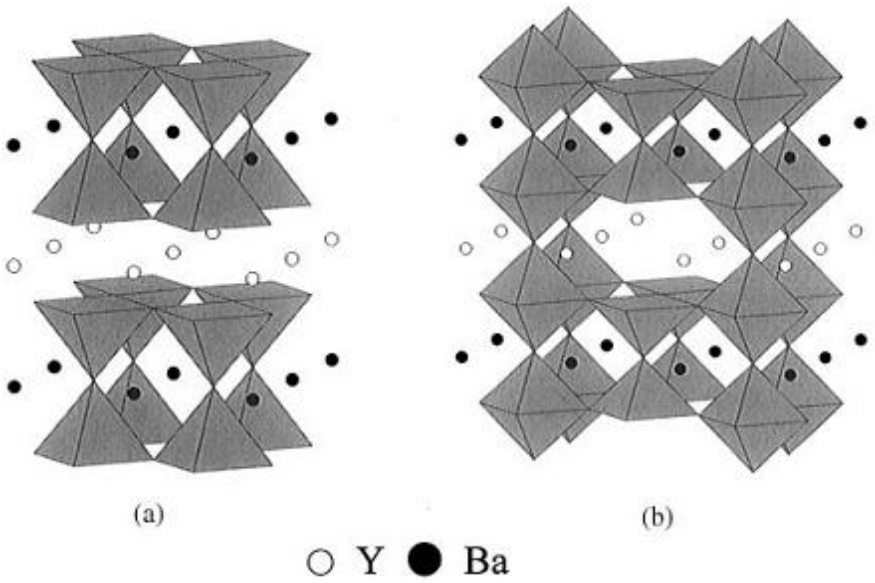


Рисунок 1.21 - Кристаллическая структура (a) $YBaCo_2O_5$ и (b)$YBaCo_2O_{5.5}$ [90]

Структура $YBaCo_2O_5$ образована из последовательно расположенных слоев *BaO*, CoO_2, YO_δ, CoO_2, *BaO*, чередующихся вдоль оси *c*. Все атомы кобальта находятся в тетраэдрической координации. Пирамиды CoO_5 соединяются через углы, образуя двумерные блоки Co_2O_9. Средняя степень окисления ионов кобальта составляет 2.5+ (Co^{2+}, Co^{3+}) (рисунок 1.21). В оксиде $YBaCo_2O_{5.5}$ половина атомов кобальта находится в октаэдрической координации, другая половина – в тетраэдрической. Данная сверхструктура образуется за счет одномерных октаэдров CoO_6 и цепей тетраэдров CoO_5, вытянутых вдоль оси *b*. Средняя степень окисления ионов кобальта 3+.

Содержание кислорода в $YBaCo_2O_{5+\delta}$ варьируется в широких пределах и существенно зависит от условий. В Таблице 1.8 представлены значения δ, определенные методом йодометрического титрования, образцов полученных в разных атмосферах [99].

Таблица 1.8 - Нестехиометрия $YBaCo_2O_{5+\delta}$, отожженного при разных атмосферах [99]

$\delta_{воздух}$	Valence $(Co)_{воздух}$	$\delta_{азот}$	$\delta_{кислород}$
0.41(7)	2.91(6)	0.06(1)	0.51(2)

Значения δ для образца, полученного в атмосфере кислорода, неплохо коррелируют с результатами, приведенными в работе [94].

Akahoshi и сотрудники [90], обобщая полученные ими данные о взаимосвязи кристаллической и магнитной структуры с содержанием кислорода, построили фазовую диаграмму для $YBaCo_2O_{5+\delta}$, изображенную на рисунке 1.22.

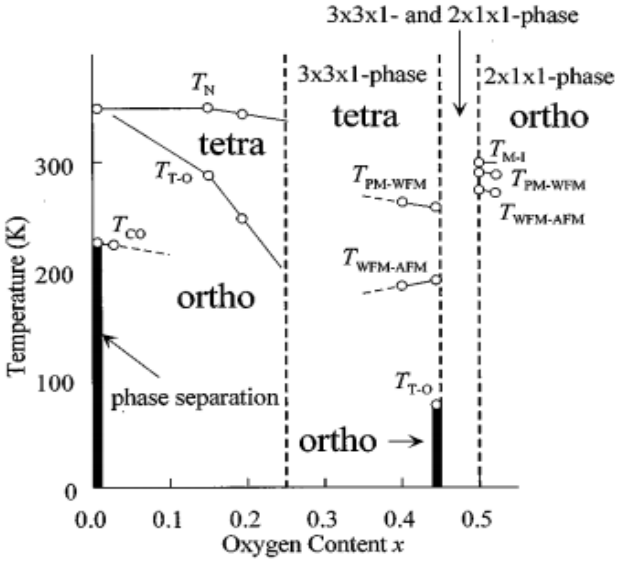


Рисунок 1.22 - Фазовая диаграмма $YBaCo_2O_{5+\delta}$ [90]

Методом дифференциального термического анализа [92] были получены зависимости ДСК сигналов от температуры для $YBaCo_2O_{5+\delta}$ с различным содержанием кислорода в интервале $0.0 \leq \delta \leq 0.5$ (рисунок 1.23). В таблице 1.9 представлены температуры структурных переходов в $YBaCo_2O_{5+\delta}$. В то же время, в интервале температур 310-350 К на ДСК не было обнаружено никаких калориметрических эффектов [94].

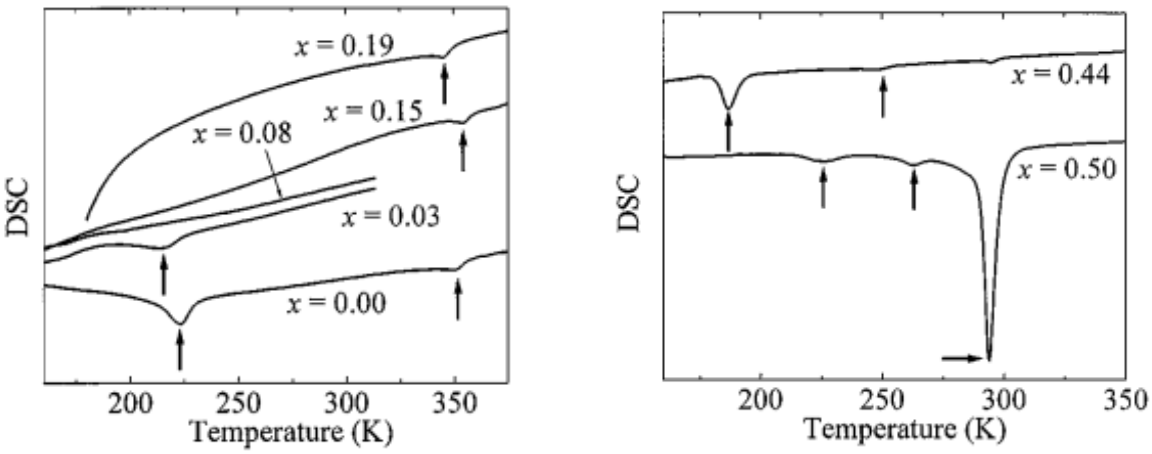


Рисунок 1.23 - ДСК сигнал $YBaCo_2O_{5+\delta}$ в режиме нагревания [90]

Таблица 1.9 – Структурные переходы в $YBaCo_2O_{5+\delta}$ ($0.0 \leq \delta \leq 0.5$) [90]

δ	*температура перехода, К*	*Структурные переходы*
0.00	220	Т – О
0.15	290	Т – О
0.19	250	Т – О
0.44	70	Т – О
0.50	295	переход металл – изолятор

Т – О – тетрагональная – орторомбическая структура

Согласно данным [103] кобальтит иттрия-бария $YBaCo_2O_{5+\delta}$ устойчив в интервале температур 298≤T, K<1073 на воздухе (рисунок 1.24).

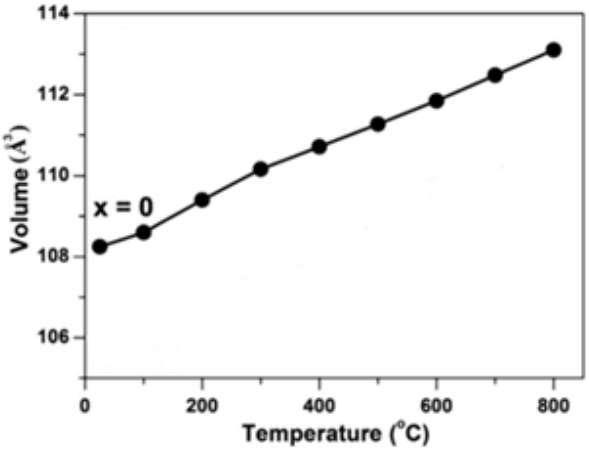


Рисунок 1.24 - Зависимость объема элементарной ячейки $YBaCo_2O_{5+\delta}$ от температуры [103]

При отжиге кобальтита иттрия-бария при 1073 К на рентгенограмме оксида зафиксированы рефлексы кобальтитов иттрия $YCoO_{3-\delta}$ и бария $BaCoO_{3-\delta}$. Авторы работы показали, что при отжиге оксида при температуре 1073 К в течение 3 суток кобальтит иттрия-бария полностью разлагается по реакции:

$$YBaCo_2O_{5+\delta} \rightarrow YCoO_3 + BaCoO_{3-z} \quad (1.2)$$

Термические свойства $YBaCo_2O_{5+\delta}$ изучены при 473≤T, K≤1073 и давлении Po_2 = 0.21 атм в работах [91, 93] (Рисунок 1.25). Рассчитанное среднее значение коэффициента термического расширения в исследованном температурном интервале на воздухе составило 14.5×10^{-6} K^{-1} [91, 93].

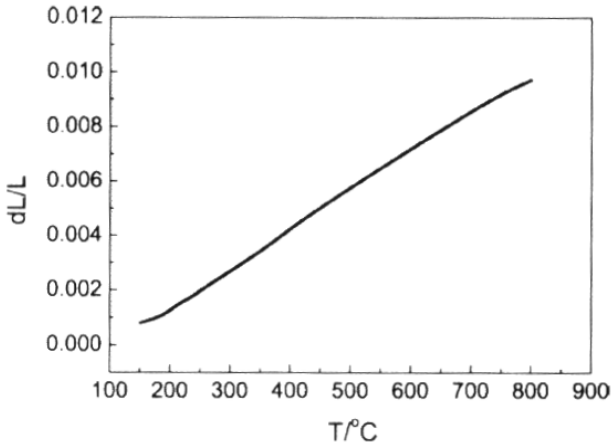


Рисунок 1.25 - Зависимость относительного линейного расширения образца $YBaCo_2O_{5+\delta}$ от температуры на воздухе [91]

Лу и сотрудники [91] измерили электропроводность кобальтита $YBaCo_2O_{5+\delta}$ в температурном интервале 373 – 1073 К на воздухе (Рисунок 1.26). Электропроводность уменьшается с увеличением температуры, что свидетельствует о металлическом характере проводимости $YBaCo_2O_{5+\delta}$.

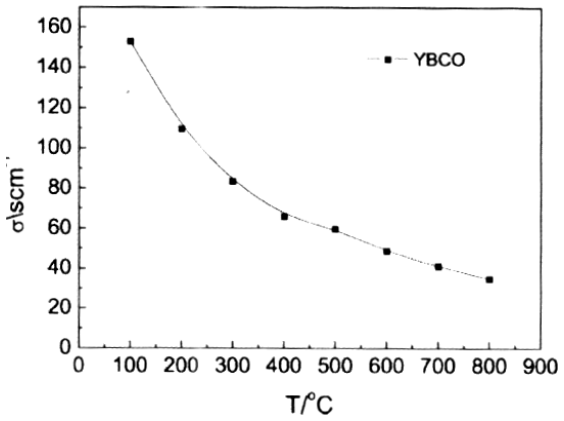


Рисунок 1.26 - Электрическая проводимость $YBaCo_2O_{5+\delta}$ [91]

Сложный оксид $YBaCo_4O_{7+\delta}$

Кобальтит $YBaCo_4O_{7+\delta}$ может быть получен методом твердофазного синтеза [106–117], золь-гель методом [107, 118] или по глицин-нитратной технологии [119–120]. Заключительный отжиг проводили при 1373 К с предварительным таблетированием образцов [106, 111] или при 1473 К на порошкообразных образцах [107, 110] на воздухе или в потоке азота [109, 118]. Оксид с большим содержанием кислорода ($7+\delta>8$) может быть получен при отжиге при относительно невысоких температурах (330°С) [108], либо в атмосфере кислорода [112].

По результатам РФА установлено, что сложный оксид $YBaCo_4O_7$ имел гексагональную структуру (пр.гр. $P6_3mc$) [107, 109, 110, 113, 114, 118–12802]. Параметры элементарной ячейки: a = 6.3050(3) Å, c = 10.2465(4) Å [119] хорошо согласуются с результатами других работ [110, 113, 117–118].

Рентгенографические данные для оксида $YBaCo_4O_8$ были описаны в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pbc21*) с параметрами: a=12.790 Å, b=10.845 Å, c=10.149 Å [108], что неплохо совпадает с результатами [119].

В таблице 1.10 представлены уточненные позиции атомов для $YBaCo_4O_{7+\delta}$

Таблица 1.10 - Координаты атомов $YBaCo_4O_{7+\delta}$ (пр. гр. $P6_3mc$) [118]

атом	*x*	*y*	*z*
Y (2b)	2/3	1/3	0.8796(2)
Ba (2b)	2/3	1/3	0.5000(0)
Co1 (2a)	0.0	0.0	0.4232(7)
Co2 (6c)	0.1712(2)	0.8288(2)	0.6804(4)
O1 (6c)	0.5061(7)	0.4938(7)	0.7341(9)
O3 (2a)	0.0	0.0	0.2546(15)
O4 (6c)	0.1634(7)	0.8366(7)	0.5056(12)

На рисунке 1.27 показана модель структуры сложного оксида $YBaCo_4O_7$.

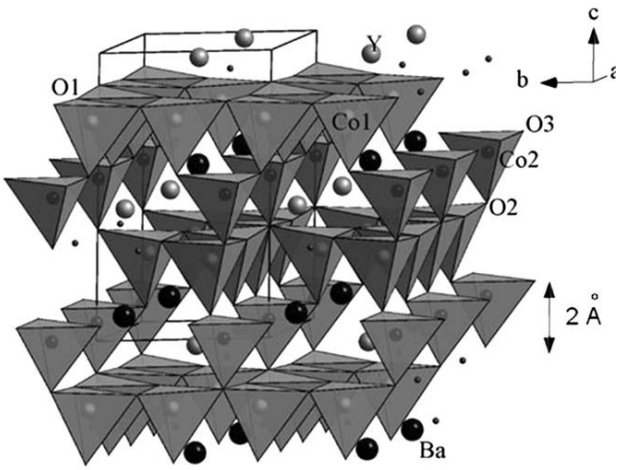


Рисунок 1.27 - Структура $YBaCo_4O_7$ [121]

На рисунке 1.28 представлены результаты РФА оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$, отожженного при различных температурах в течение 20 часов, с последующей закалкой на комнатную температуру. Согласно рентгенографическим данным, исследуемый оксид разлагается на $BaCoO_{3-\delta}$, CoO и фазу, содержащую иттрий и кобальт, в интервале температур 973≤T, K≤1073 [118]. По мнению авторов статьи, разложение оксида может быть связано с тем, что для иона кобальта более характерно октаэдрическое окружение.

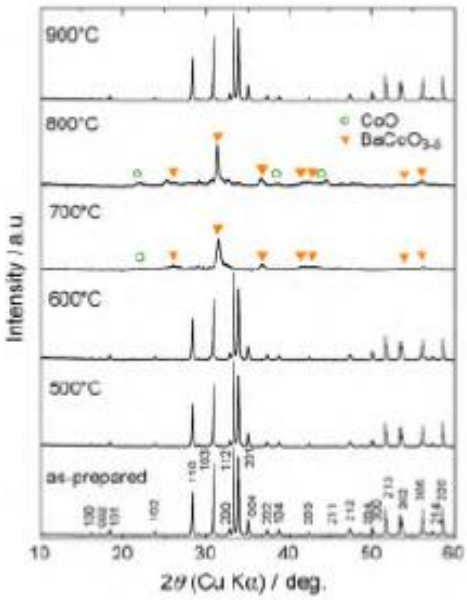


Рисунок 1.28 - Рентгенографические данные $YBaCo_4O_{7+\delta}$ при различных температурах [118]

Содержание кислорода в $YBaCo_4O_{7+\delta}$ может изменяться в широких пределах в зависимости от внешних термодинамических условий. Так, например, значения

нестехиометрии (δ), для сложного оксида, отожженного в разных атмосферах, полученные методом йодометрического титрования, приведены в Таблице 1.11.

Таблица 1.11 - Нестехиометрия и средняя степень окисления кобальта в $YBaCo_4O_{7+\delta}$, отожженного при разных температурах и давлениях азота и кислорода [109]

Условия отжига	1 атм. N_2, 773 К	1 атм. O_2, 593 К	100 атм. O_2, 5933 К	5 ГПа O_2, 773 К
δ/V(Co)	0.00/2.25	1.30/2.90	1.46/2.98	1.56/3.03

Кроме того, показано, что зависимости кислородной нестехиометрии сложного оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$ от температуры (в интервале 298 – 1273 К) на воздухе, полученные в режимах нагревания и охлаждения, не совпадают, а при высоких температурах кобальтит иттрия-бария разлагается, что связано, по мнению авторов, с нестабильностью степени окисления ионов кобальта 2+ (Рисунок 1.29) [120].

Термические свойства $YBaCo_4O_{7+\delta}$ изучены при 298≤T, K≤970 и давлении Po_2 = 0.21 атм в работе [120]. Рассчитанное среднее значение коэффициента термического расширения в исследованном температурном интервале на воздухе составило 7.3×10^{-6} K^{-1} [120].

Согласно данным [111, 114] сложный оксид $YBaCo_4O_{7+\delta}$ является полупроводником *p*-типа при Po_2=1 атм в температурном интервале 473 – 1173 К.

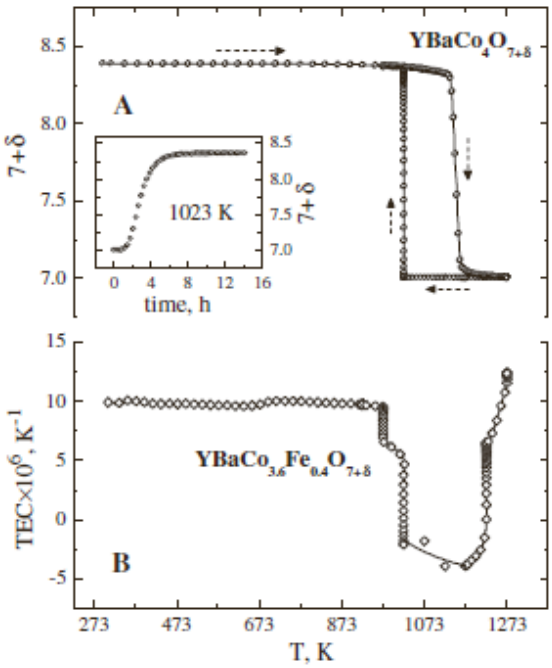


Рисунок 1.29 - А-Зависимости изменения содержания кислорода от температуры на воздухе для $YBaCo_4O_{7+\delta}$, В-Зависимость коэффициента термического расширения $YBaCo_4O_{7+\delta}$ от температуры на воздухе [120]

Сложный оксид $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$

Сложный оксид $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$, кристаллизующийся в кубической ячейке с параметром *a*=4.14 Å [122], получен последовательным отжигом на воздухе при 1373 К, в атмосфере азота при 1373 К и в кислороде при 923 К (Рисунок 1.30).

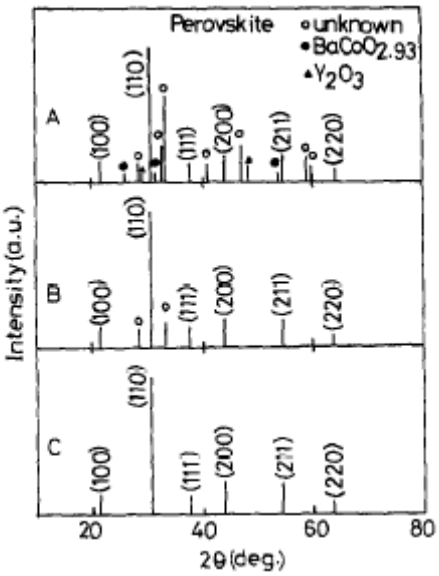


Рисунок 1.30 - Рентгенографические данные для $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$: А – отжиг на воздухе при 1373 К; В – последовательный отжиг в атмосфере азота при 1373 К; С – последовательный отжиг в кислороде при 923 К [120]

Согласно данным [120], сложный оксид состава $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$ является полупроводником *p*-типа в температурном интервале 606 – 1273 К на воздухе, в атмосфере кислорода и азота. Значение коэффициента Зеебека положительно во всем исследуемом интервале, следовательно, основным носителем заряда являются дырки.

Твердые растворы $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$

Кислород-дефецитные оксиды состава $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ были получены М.В. Ломаковым и его коллегами [123] по цитратно-нитратной технологии из Y_2O_3, $BaCO_3$, $Co(NO_3)_2\times6H_2O$. Полученный порошок был отожжен в течении 5-6 часов при 823–873 К на воздухе. Заключительный отжиг образцов был проведен в таблетках при 1373 К и P_{O2}=0.21 атм. в течении двух суток с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

По данным РФА оксиды с x=0.15; 0.25 и 0.33 были получены однофазными [123]. Соединения с меньшим содержанием иттрия имели в качестве примесной фазы гексагональный кобальтит бария $BaCoO_{3-\delta}$, а с большим – Y_2O_3.

Рентгенограммы однофазных оксидов были проиндексированы в рамках кубической ячейки. При увеличении концентрации иттрия, замещающего кобальт в

$BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, происходит монотонное увеличение параметров элементарной ячейки (таблица 1.12), что связано с различием ионных радиусов: r_{Y}^{3+} = 0.892 Å (к.ч.=6) и r_{Co}^{3+} = 0.61 Å (к.ч.=6).

Таблица 1.12 - Параметры ячеек и кислородная нестехиометрия твердых растворов $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.33$) [123]

x	a, Å	δ
0.33	4.1804(3)	0.45
0.25	4.1532(5)	0.45
0.15	4.1299(3)	0.49

С использованием метода йодометрического титрования показано, что при увеличении содержания допанта с 0.15 до 0.25 кислородная нестехиометрия в $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ уменьшается, а при дальнейшем увеличении содержания иттрия содержание кислорода не изменяется.

На Рисунке 1.31 показана зависимость абсолютного содержания кислорода от температуры для оксида состава $BaCo_{0.75}Y_{0.25}O_{2.55}$ на воздухе.

Обмен кислородом между газовой фазой и исследованным образцом начинается на воздухе при температуре выше 623 K.

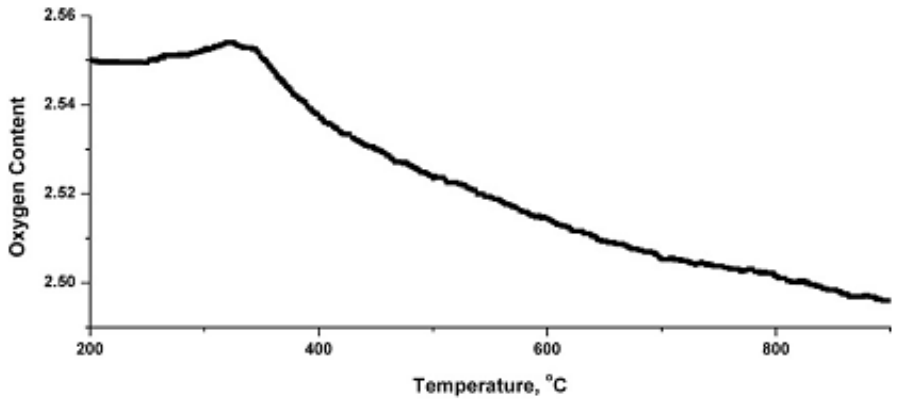


Рисунок 1.31 - Температурная зависимость содержания кислорода в $BaCo_{0.75}Y_{0.25}O_{2.55}$ на воздухе [123]

1.3 Система Ba-Co-Fe-O

В системе Ba-Co-Fe-O известно об образовании твердых растворов с общей формулой $BaCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ [124]. Данные соединения в зависимости от содержания кобальта и железа могут кристаллизоваться в гексагональной структуре (при x=0; 1) или структуре перовскита ($0<x<1$).

1.4 Система Y-Co-Fe-O

Ряд твердых растворов $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) был получен по реакции твердофазного синтеза в работе [125]. Заключительный отжиг был проведен в таблетках при 1573 K на воздухе.

1.5 Структура и свойства оксидов, образующихся в системах Y-Ba-Me-Me'-O (Me, Me' = Fe, Co, Ni, Cu)

1.5.1 Система Y-Ba-Co-Fe-O

Ряд твердых растворов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ в интервале составов $0 \leq x \leq 2$ с шагом 0.2 был получен авторами [126, 127]. Синтез образцов проведен по керамической технологии с использованием Y_2O_3, $BaCO_3$, Co_3O_4, Fe_2O_3. Стехиометрические количества исходных веществ перетирали в агатовой ступке и отжигали при 1273 – 1373 К в течение 20 часов на воздухе, с последующим охлаждением до комнатной температуры. Для проведения заключительного отжига образцы прессовали в таблетки [127].

По результатам РФА установлено, что область гомогенности твердых растворов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ лежит в интервале составов $0 \leq x \leq 0.8$ [126], в то время как согласно [127] область гомогенности не превышает значения 0.6. Рентгенограммы образцов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ с различным содержанием железа представлены на рисунке 1.32.

Кристаллическая структура $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ была описана в рамках тетрагональной ячейки $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *P4/mmm*) [126]. Утроение параметров *a* и *b* происходит в результате упорядочения кислородных вакансий в слое [YO_δ].

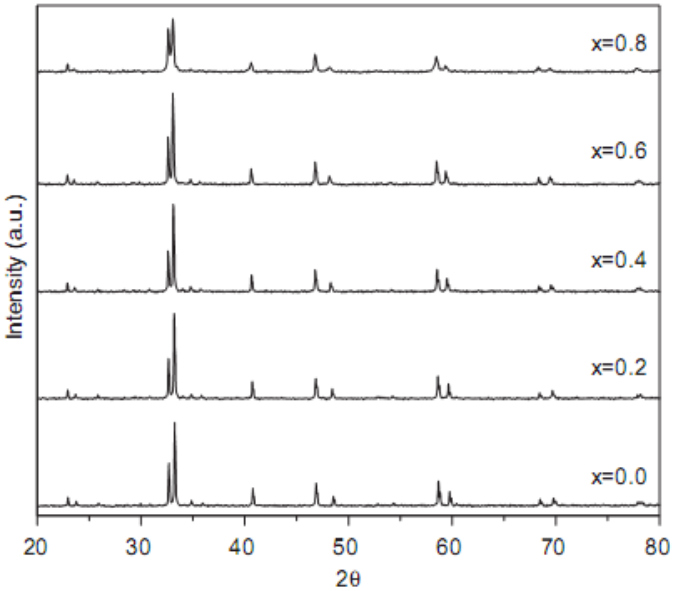


Рисунок 1.32 - Рентгенограммы медленно охлажденных оксидов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ в интервале составов $0 \leq x \leq 0.8$ [126]

Параметры элементарных ячеек, рассчитанные из рентгенографических данных, представлены в таблице 1.13. С увеличением содержания железа в твердых растворах $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ происходит увеличение параметров *a*, *c* и объема элементарной ячейки.

Таблица 1.13 - Параметры элементарных ячеек твердых растворов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (пр. гр. *P4/mmm*) [128–129]

x	*a*, Å	*c*, Å	V (Å^3)	Ссылка
0.0	11.615	7.496	1011.36	[126]
	3.879	7.509	112.98	[127]
0.2	11.623	7.529	1017.12	[126]
	3.881	7.519	113.23	[127]
0.4	11.636	7.532	1019.87	[126]
	3.885	7.535	113.74	[127]
0.6	11.637	7.554	1022.86	[127]
	3.893	7.555	114.52	[126]
0.8	11.632	7.566	1023.85	[127]

На рисунке 1.33 представлены зависимости относительного линейного расширения керамических брусков железо-замещенного кобальтита иттрия-бария от температуры. Среднее значение КТР для ряда твердых растворов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ с x=0.0, 0.2, 0.4 составляет 16.3×10^{-6}, 17.3×10^{-6}, 18.0×10^{-6} K^{-1}, соответственно. При увеличении содержания железа в сложном оксиде наблюдается увеличение значения КТР, что связано с возрастанием параметров элементарной ячейки.

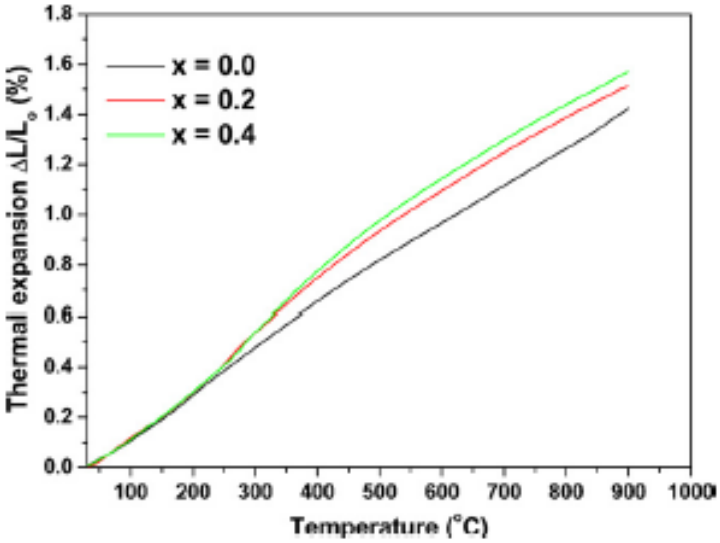


Рисунок 1.33 - Зависимость относительного линейного расширения $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (x=0.0, 0.2, 0.4) в интервале температур 30-900 ºС на воздухе [127]

На рисунке 1.34 представлены дифференциальные зависимости относительного линейного расширения данных сложных оксидов от температуры.

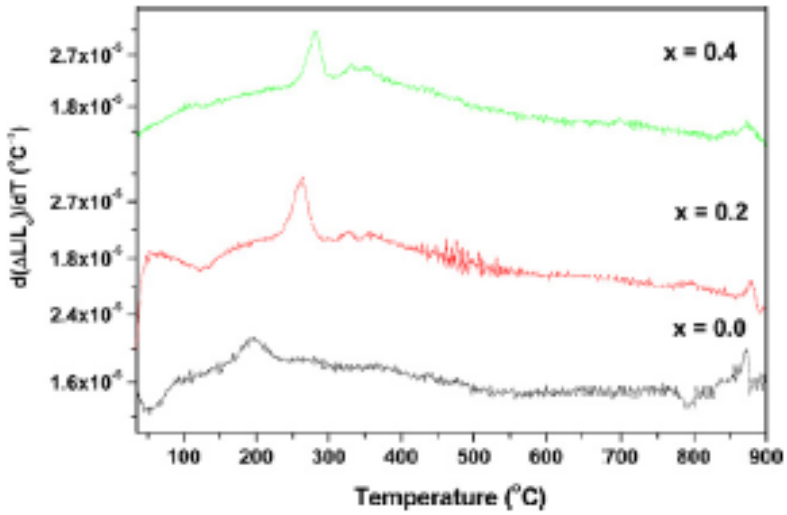


Рисунок 1.34 - Дифференциальная зависимость относительного линейного расширения $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (x=0.0, 0.2, 0.4) от температуры на воздухе [127]

Показано, что в сложных оксидах состава $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ с x=0.0, 0.2, 0.4 происходит фазовый переход, связанный с изменением степени окисления кобальта и образованием вакансий кислорода. При увеличении содержания железа в оксидах наблюдается пропорциональное возрастание температуры фазового перехода.

На рисунке 1.35 представлены термогравиметрические кривые для твердых растворов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (x=0, 0.4, 0.8).

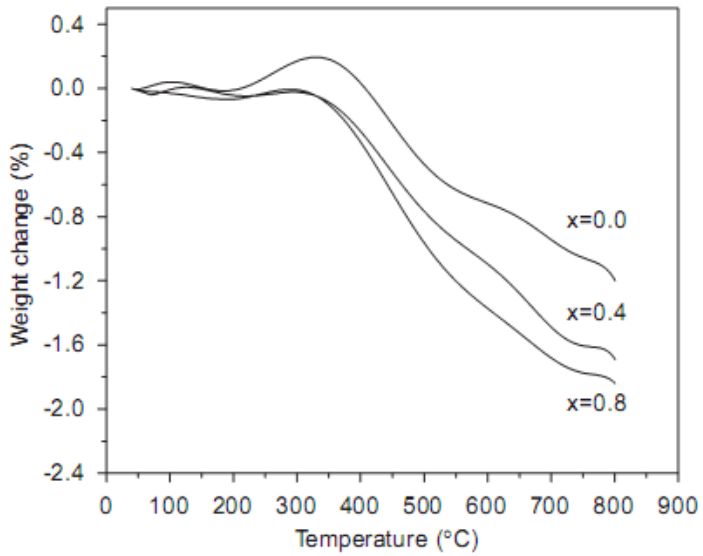


Рисунок 1.35 - Зависимости относительного уменьшение массы оксидов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ от температуры на воздухе [126]

Обмен кислородом между образцами и газовой фазой начинается на воздухе выше 573 К.

Железо-замещенные оксиды $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ демонстрируют p-тип проводимости в температурном интервале 298 – 573 К на воздухе [126]. Перенос осуществляется по механизму

полярона малого радиуса. В температурном интервале 573-673 К для исследуемых оксидов наблюдается переход полупроводник-металл [127]. На рисунке 1.36 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для ряда твердых растворов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, полученные с использованием 4-х контактного метода.

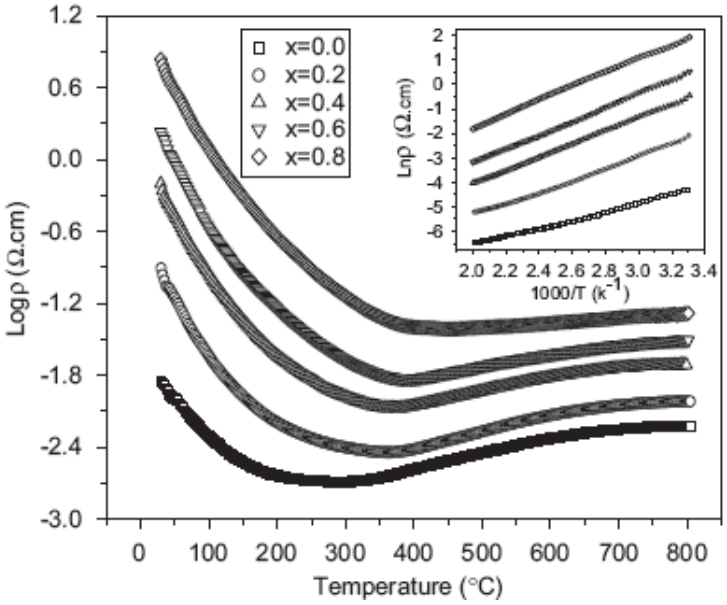


Рисунок 1.36 - Зависимости удельного сопротивления для ряда твердых растворов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ от температуры на воздухе [126]

По тангенсу угла наклона прямолинейных зависимостей $\ln(\rho)=f(1000/T)$ (Рисунок 1.37) были рассчитаны значения энергий активации сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, представленные в таблице 1.14 [126].

Таблица 1.14 - Значения энергий активации сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ [126]

x	$E_{акт}$, эВ
0.0	0.145
0.2	0.209
0.4	0.235
0.6	0.244
0.8	0.246

С увеличением концентрации железа значения энергии активации возрастают.

На рисунке 1.37 представлены зависимости коэффициент Зеебека сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ от температуры. Показано, что во всем исследуемом интервале температур значение коэффициента Зеебека положительно, следовательно, основным носителем заряда являются дырки. Авторы работы [126] отмечают, что при увеличении степени замещения кобальта железом наблюдается увеличение значения коэффициента Зеебека исследуемых оксидов, что связано с изменением концентрации носителей заряда.

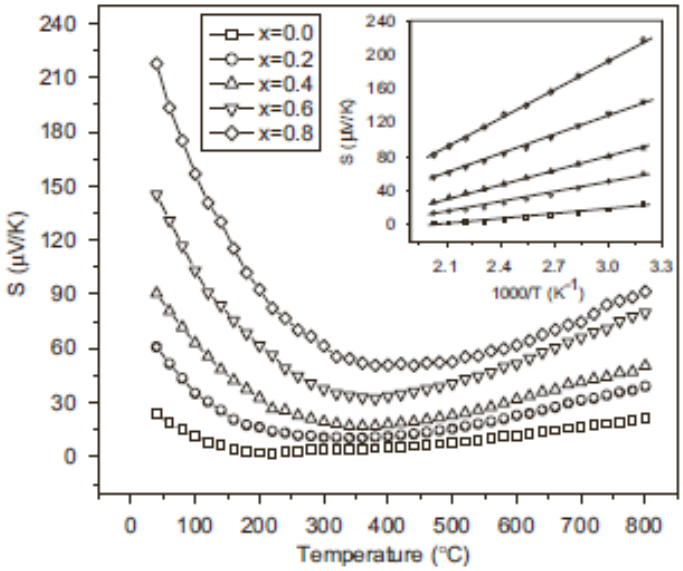


Рисунок 1.37 - Зависимость коэффициента Зеебека оксидов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ от температуры [126]

1.5.2 Система Y-Ba-Co-Cu-O

Медь-замещенные твердые растворы $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ с $0 \leq x \leq 1$ [128, 129] и $0.3 \leq x \leq 1$ [130, 131] были синтезированы по стандартной керамической технологии авторами [130–133]. Стехиометрическую смесь исходных компонентов Y_2O_3, $BaCO_3$, Co_3O_4, CuO тщательно перетирали и отжигали в течение 20 часов на воздухе в температурном интервале 1173–1203 К [128, 129], при 1273 К [131], с последующим медленным охлаждением образцов до комнатной температуры [129], закалкой [130, 131] или отжигом в кислороде в течение 48 часов [129].

Было показано, что область существования твердых растворов $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ лежит в интервале составов $0 \leq x \leq 1$ [128, 129] и $0.3 \leq x \leq 1$ [130, 131]. На дифрактограмме образца с большим содержанием меди x=1.2 в качестве основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к слоистому перовскиту $YBaCoCuO_{5+\delta}$. В работе [131] данные сложные оксиды были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 2a_p$. На рентгенограммах составов с большим содержанием кобальта были зафиксированы рефлексы, относящиеся к $3 \times 3 \times 1$ сверхструктуре (Рисунок 1.38).

По данным статьи [128], кобальтиты $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$, как и недопированный $YBaCo_2O_{5+\delta}$ ($0.25 \leq \delta \leq 0.44$), кристаллизуются в тетрагональной ячейке $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *P4/mmm*). В таблице 1.15 приведены параметры элементарных ячеек для всех однофазных образцов согласно данным [128, 131].

Рисунок 1.38 - Ретгенографические данные оксидов $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ с x=0 (a), x=0.25 (b), x=0.5 (c), x=0.75 (d), x=1 (e).

Пики, отмеченные буквами, относятся к *3×3×1* сверхструктуре [129]

Таблица 1.15 - Параметры элементарных ячеек твердых растворов $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ (пр. гр. *P4/mmm*)

x	*a*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	5+δ	*средняя степень окисления Co*	Ссылка
0.0	11.595	7.515	1010.36	5.28	2.78	[128]
0.2	11.595	7.516	1010.65	5.24	2.82	[128]
0.3	3.8808	7.5208	113.27	5.04	-	[131]
0.4	11.596	7.508	1009.58	5.19	2.86	[128]
0.5	3.8804	7.5229	113.2	5.02	-	[131]
0.6	11.592	7.511	1009.27	5.12	2.89	[128]
	3.8780	7.5256	113.18	5.01	-	[131]
0.7	3.8780	7.5382	113.36	4.99	-	[131]
0.8	11.607	7.493	1009.61	5.07	2.95	[128]
	3.8739	7.5509	113.32	4.92	-	[131]
1.0	11.596	7.506	1009.26	4.98	2.96	[128]
	3.8688	7.5726	113.34	4.96	-	[131]

С увеличением содержания меди в $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ значения параметров ячеек остаются практически неизменными, а содержание кислорода в образцах монотонно уменьшается.

Кислородная нестехиометрия исследуемых оксидов была определена йодометрическим титрованием [128] и с помощью высокотемпературной термогравиметрии [128, 131]. На

рисунке 1.39 приведены зависимости изменения массы оксидов $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ от температуры на воздухе.

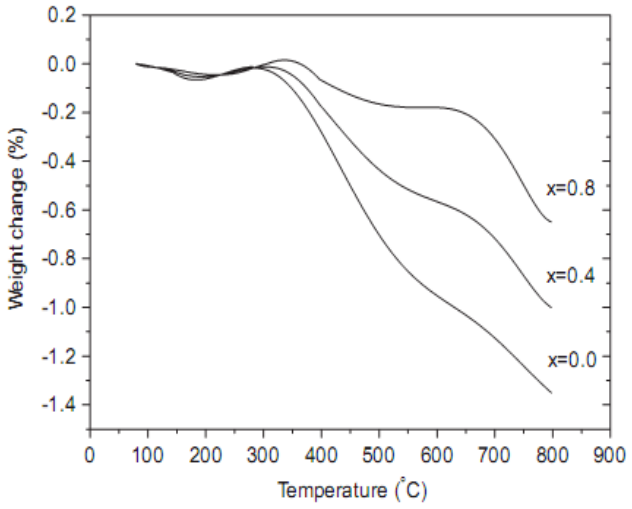


Рисунок 1.39 - Зависимости относительного уменьшение массы оксидов $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ от температуры на воздухе [128]

Можно видеть, что обмен кислородом между образцами и газовой фазой начинается на воздухе выше 573 К.

Аналогично железо-замещенным кобальтитам иттрия-бария сложные оксиды $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ являются полупроводниками *p*-типа при Po_2=1атм в температурном интервале 298 – 1073 К (Рисунок 1.40) [128], что подтверждается положительными значениями коэффициента Зеебека.

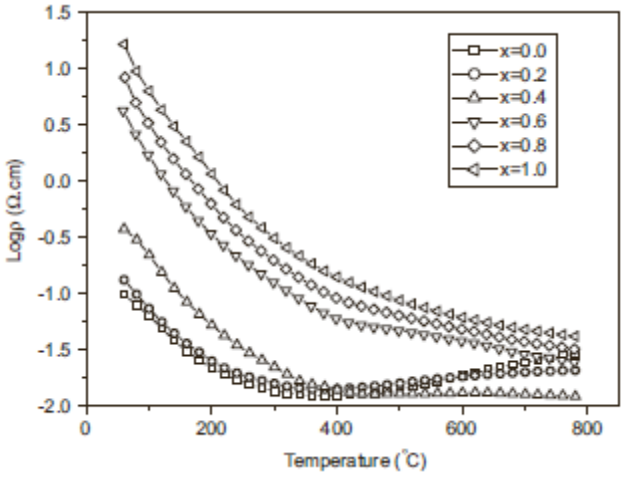


Рисунок 1.40 - Зависимости удельного сопротивления для ряда твердых растворов $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ от температуры на воздухе [128]

В интервале температур 298≤T, K≤573 наблюдается уменьшение удельного сопротивления для всех исследуемых образцов, с увеличением температуры для составов с x≤0.2 наблюдается незначительное увеличение электрического удельного сопротивления, для

оксида с x=0.4 сопротивление в данном интервале температур остается практически постоянным, а для составов с x>0.4 значение сопротивления уменьшается с ростом температуры. Такое поведение может быть связано с разной способностью оксидов к кислородному обмену. В образцах с низким содержанием меди при температурах выше 573 К преобладает процесс выхода кислорода из решетки, и как следствие металлический характер проводимости.

1.5.3 Система Y-Ba-Fe-Cu-O

Образец состава $YBaFeCuO_{5+\delta}$ был получен керамическим методом из Y_2O_3, $BaCO_3$, Fe_2O_3, CuO [132–140]. Таблетированные образцы отжигали при 1273 К на воздухе в течении 24 часов [130–138, 140] или в аргоне [139] с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Согласно РФА, сложный $YBaFeCuO_{5+\delta}$ имеет тетрагональную структуру (пр. гр. *P4/mmm*) с параметрами ячейки a=3.875 Å, c=7.669 Å [132], что хорошо согласуется с данными [134, 138, 139] (рисунок 1.41). Однако, по данным [132, 133, 138], феррокупрат иттрия-бария кристаллизуется в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. *P4mm*) с a=3.867 Å и c=7.656 Å.

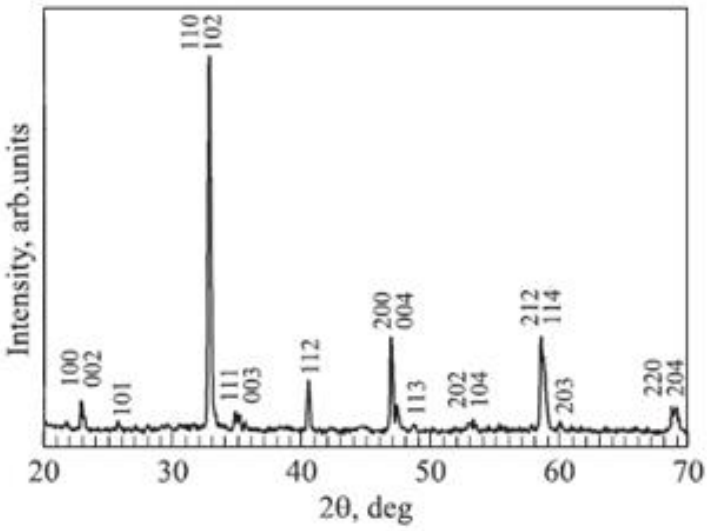


Рисунок 1.41 - Рентгенограмма $YBaFeCuO_{5+\delta}$ [132]

Структура данного соединения образована двойными $(Cu, Fe)O_9^-$ слоями соединенных вершинами пирамид CuO_5 и FeO_5, ориентированных перпендикулярно оси c, ионы бария Ba^{2+} расположены внутри двойных слоев, а ионы Y^{3+} между ними. Удвоение перовскитной ячейки происходит вследствие упорядочения катионов Ba^{2+}, Y^{3+} вдоль оси c (Рисунок 1.42).

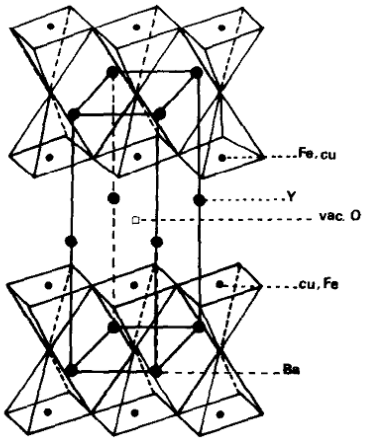


Рисунок 1.42 - Структура феррокупрата $YBaFeCuO_5$ [133]

В таблице 1.16 представлены уточненные позиции атомов для $YBaFeCuO_{5+\delta}$.

Таблица 1.16 - Координаты атомов $YBaFeCuO_{5+\delta}$ (пр. гр. *P4mm*) [133]

атом	*x*	*y*	*z*	*B*
Ba (1a)	0.0	0.0	0.0226(22)	0.82(6)
Y (1a)	0.0	0.0	0.5112(3)	0.58(4)
$(Cu/Fe)_1$ (1b)	0.5	0.5	0.2738(5)	0.47(11)
$(Cu/Fe)_2$ (1b)	0.5	0.5	0.7387(6)	0.86(14)
O(1) (1b)	0.5	0.5	0.0149(23)	1.68(8)
O(3) (2c)	0.5	0.0	0.3331(9)	1.09(17)
O(4) (2c)	0.5	0.0	0.7028(9)	0.89(13)

Полученные координаты атомов неплохо согласуются с результатами исследования, проведенными в работе [138].

На рисунке 1.43 показаны зависимости параметров элементарной ячейки феррокупрата иттрия-бария от температуры.

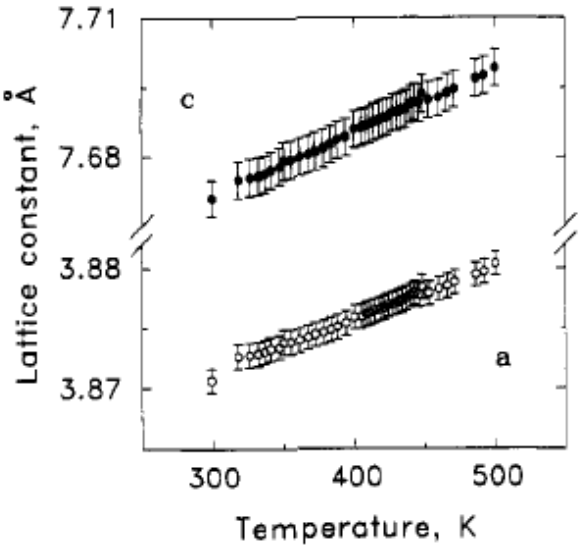


Рисунок 1.43 - Зависимость параметров элементарноя ячейки $YBaFeCuO_5$ от температуры [138]

Содержание кислорода в соединении было определено йодометрически [132, 138] и составляет 5.04, что неплохо коррелирует с данными, полученными методом дихроматометрического титрования [133].

Термические свойства $YBaFeCuO_{5.04}$ изучены в температурном интервале $310 \leq T$, K≤ 1100 на воздухе [132, 138]. Среднее значение коэффициента термического расширения в указанных условиях составляет 14.3×10^{-6} K^{-1} [132] и 12.3×10^{-6} K^{-1} [138].

А.И. Клындюк и Е.А. Чижова [132] исследовали влияние дефицита *A*- и *B*-катионов на кристаллическую структуру $YBaFeCuO_{5+\delta}$ и термическое расширение данных оксидов. Поликристаллические образцы составов $Y_{0.95}BaCuFeO_{5+\delta}$, $YBa_{0.95}CuFeO_{5+\delta}$, $YBaCu_{0.95}FeO_{5+\delta}$, $YBaCuFe_{0.95}O_{5+\delta}$ были получены керамическим методом [132]. По данным РФА установлено, что подобно $YBaFeCuO_{5+\delta}$, данные катионодефицитные феррокупраты иттрия-бария кристаллизуются в тетрагональной ячейке, с параметрами a=3.873-3.882 Å и c=7.661-7.674 Å (Таблица 1.17). Содержание кислорода в образцах по данным йодометрии изменялось в пределах $4.96 \leq (5+\delta) \leq 4.99$, т.е. образование катионных вакансий в $YBaFeCuO_{5+\delta}$ сопровождалось образованием в нем вакансий по кислороду.

Таблица 1.17 - Параметры элементарных ячеек феррокупратов иттрия-бария [132]

Образец	a, Å	c, Å	V, Å^3
$YBaFeCuO_{5.04}$	3.875	7.669	115.2
$Y_{0.95}BaCuFeO_{4.97}$	3.876	7.674	115.3
$YBa_{0.95}CuFeO_{4.99}$	3.875	7.666	115.1
$YBaCu_{0.95}FeO_{4.99}$	3.873	7.661	114.9
$YBaCuFe_{0.95}O_{4.96}$	3.874	7.666	115.1

В таблице 1.18 представлены величины КТР для катионодефицитных феррокупратов в интервале температур 310-1100 К. Значение КТР данных оксидов близко к КТР фазы $YBaFeCuO_{5+\delta}$.

Таблица 1.18 - Значения КТР катионодефицитных образцов феррокупрата иттрия-бария [132]

Образец	$\alpha\times10^5$, K^{-1}	
	300 – 525 К	525 – 1100 К
$YBaFeCuO_{5.04}$	1.43	
$Y_{0.95}BaCuFeO_{4.97}$	0.96	1.51
$YBa_{0.95}CuFeO_{4.99}$	0.96	1.31
$YBaCu_{0.95}FeO_{4.99}$	1.35	
$YBaCuFe_{0.95}O_{4.96}$	1.45	

1.5.4 Система Y-Ba-Co(Ni)-Fe-Cu-O

Авторами [142–143] по стандартной керамической технологии были получены твердые растворы $YBaCo_kFe_mCu_nO_{5+\delta}$ ($k+m+n=2$) и $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) [144]. Заключительный отжиг проводили при 1273 К на воздухе [141-143] или в кислороде [141].

В работе [141] была предпринята попытка замещения железа или меди кобальтом в сложном оксиде $YBaFeCuO_{5+\delta}$, все составы были получены неоднофазными. А замещение меди на железо в $YBaCoCuO_{5+\delta}$ привело к образованию ряда твердых растворов $YBaCoCu_{1-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$), обладающих структурой подобной феррокупрату иттрия-бария. В таблице 1.19 приведены параметры элементарных ячеек для всех однофазных образцов согласно данным [141, 144].

Методом обратного титрования с использованием раствора железа (II) было определено содержание кислорода в образцах $YBaCoCu_{1-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$), отожженых на воздухе (таблица 1.19).

Ряд твердых растворов $YBaCuFe_{1-y}Co_yO_5$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) имели тетрагональную ячейку с 112-структурой [142]. Рассчитанное значение КТР данных оксидов практически не изменяется с увеличением содержания кобальта и составляет $(13.9–14.7 \pm 0.7) \times 10^{-6}$ K^{-1}.

Таблица 1.19 - Параметры элементарных ячеек твердых растворов, содержание кислорода и КТР (α) образцов $YBaCoCu_{1-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) [141] и $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) [144]

x	*a*, Å	*c*, Å	5+δ	$\alpha \times 10^6$, K^{-1}	ссылка
$YBaCoCu_{1-x}Fe_xO_{5+\delta}$					
0.3	3.8802(1)	7.5616(2)	4.98	-	[141]
0.5	3.8863(1)	7.5624(2)	5.00	-	
0.6	3.8856(1)	7.5698(2)	5.03	-	
$YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_{5+\delta}$					
0.0	3.865	7.656	-	14.3	[144]
0.001	3.869	7.656	-	-	
0.025	3.873	7.664	-	-	
0.05	3.870	7.649	-	14.4	
0.1	3.869	7.626	-	13.4	
0.2	3.859	7.611	-	13.7	
0.3	3.878	7.618	-	12.5	

Сложные оксиды $YBaCuFe_{1-y}Co_yO_5$ являются полупроводниками р-типа при Po_2=1 атм в температурном интервале 298 – 1000 К. Показано, что проводимость увеличивается с увеличением степени замещения железа кобальтом (Рисунок 1.44) [142].

В таблице 1.19 приведены параметры элементарных ячеек для всех однофазных образцов и значение КТР [144]. С увеличением содержания никеля в сложных оксидах значение КТР уменьшается. Показано, что зависимость параметров ячеек от степени замещения носит экстремальный характер (состав x=0.025). Авторы объясняют нелинейное поведение возможностью никеля принимать степени окисления 2+ и 3+ ($r_{Ni}^{2+} > r_{Fe}^{3+}$, $r_{Ni}^{3+} < r_{Fe}^{3+}$), так для составов $0.0 < x < 0.025$ характерна степень окисления никеля 2+, тогда как для образцов с $0.025 < x < 0.3$ – 3+.

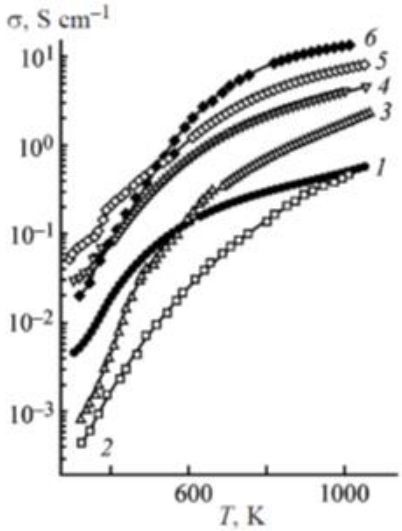


Рисунок 1.44 - Зависимость проводимости сложных оксидов $YBaCuFe_{1-y}Co_yO_5$ от температуры: 1-y=0, 1-y=0.025, 1-y=0.1, 1-y=0.2, 1-y=0.3, 1-y=1.0 [142]

Было показано, что область существования твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_{5+\delta}$ лежит в интервале составов $0 \leq x \leq 0.3$ [144].

Подобно оксидам $YBaCuFe_{1-y}Co_yO_5$ никель-замещенные составы также являются полупроводниками р-типа при Po_2=1 атм в температурном интервале 298 – 1020 К [144].

1.6 Постановка задачи исследования

Анализ результатов исследований отечественных и зарубежных авторов показал, что на сегодняшний день имеются сведения, касающиеся методов получения, кристаллографических и электрических свойств слоистых перовскитов $YBaCo_2O_{5+\delta}$ и $YBaFeCuO_{5+\delta}$, а также частично замещенных по B-подрешетке на другой 3*d*-металл соединений $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu). Однако, во многих случаях эта информация несистематична и носит фрагментарный характер, в ряде случаев встречаются противоречия. Фундаментальные сведения, касающиеся фазовых равновесий в квазитройных системах Y-Ba-Fe-O, Y-Ba-Co-O, в литературе отсутствуют.

С целью получения базовых фундаментальных и ряда прикладных сведений об оксидных материалах, образующихся в оксидных системах на основе иттрия, бария и 3*d* переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cu), установления взаимосвязей между химическим составом, структурой и функциональными физико-химическими свойствами сложных оксидов, перед данной работой были поставлены следующие задачи:

1. Изучить фазовые равновесия в системах Y-Ba-Me-O (Me=Fe, Co) и построить соответствующие диаграммы состояния при 1373 K на воздухе;
2. Исследовать влияние температуры на кристаллическую структуру и параметры элементарной ячейки сложных оксидов $YBaCo_2O_{5+\delta}$ и $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ на воздухе;
3. Определить области гомогенности твердых растворов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ и изучить кристаллическую структуру образующихся фаз в зависимости от типа допанта;
4. Получить зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ от температуры на воздухе;
5. Измерить общую электропроводность оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) в зависимости от температуры на воздухе;
6. Определить термическую и химическую совместимость $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ с материалами твердых электролитов ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов

Квалификация исходных компонентов для приготовления образцов для исследований, температуры и время прокаливания для удаления адсорбированной влаги и газов приведены в таблице 2.1. При синтезе через жидкие прекурсоры использовали азотную кислоту HNO_3 (квалификация ч.д.а.) и глицерин $C_3H_8O_3$ (квалификация ч.д.а.). Металлические кобальт и никель получали восстановлением из соответствующих оксидов при 673 – 873 К в токе водорода.

Таблица 2.1 - Квалификация и режимы отжигов исходных компонентов

Реактив	Квалификация	Температура прокаливания, К	Время прокаливания, ч
Y_2O_3	ИтО-В	1373	12
Sm_2O_3	СмО-Л	1373	12
$Ce(CO_3)_2\times2H_2O$	ч.д.а.	-	-
$Zr(OH)_2CO_3\times H_2O$	ч.д.а.	-	-
Co_3O_4	ос.ч.	973	3
CuO	ч.д.а.	673	2
$FeC_2O_4\times2H_2O$	ч.д.а.	-	-
Fe_2O_3	ос.ч.	873	3
$BaCO_3$	ос.ч.	823	3
$Ni(CH_3COO)_2\times4H_2O$	ч.д.а.	-	-
NiO	о.с.ч.	873	4

Оксид иттрия, вследствие его высокой гигроскопичности, после прокаливания вынимали из разогретой печи, охлаждали в эксикаторе и взвешивали в закрытых бюксах известной массы. Навески необходимых компонентов рассчитывали по известной массе Y_2O_3 по формуле:

$$m_x = \frac{n_x M_x m_{Y_2O_3}}{n_{Y_2O_3} M_{Y_2O_3}}, \qquad (2.1)$$

где m_x – масса навески компонента x, г; $m_{Y_2O_3}$ – масса навески Y_2O_3, г; $M_{Y_2O_3}$ – молекулярная масса Y_2O_3, г/моль; M_x – молекулярная масса компонента x, г/моль; $n_{Y_2O_3}$, n_x – количества молей Y_2O_3 и компонента x в уравнении реакции синтеза требуемого сложного оксида, соответственно.

Синтез образцов осуществляли методом твердофазного синтеза и по глицерин-нитратной технологии. Сложные оксиды $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ были получены по глицерин-нитратной технологии и методом соосаждения, соответственно.

Метод твердофазного синтеза

Точные навески требуемых исходных веществ смешивали, перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта и подвергали ступенчатой термообработке. Образцы отжигали в течение 10 – 15 часов при температурах 1123 К и 1223 К и при 1273 К в течение 120 – 240 часов с промежуточными перетираниями через каждые 10 – 15 часов. По окончании отжига образцы медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100°/час.

Глицерин-нитратный метод синтеза

Навески требуемых исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в небольшом избытке разбавленной азотной кислоты при нагревании. Далее к раствору добавляли эквимолярное количество глицерина и раствор выпаривали. Полученный сухой остаток медленно нагревали до температуры 1273 – 1373 К. Дальнейший обжиг образцов проводили при определенной температуре (в зависимости от состава 1273 – 1373 К) в течение 100 – 120 часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100°/час, или закалкой на комнатную температуру, в зависимости от поставленных задач. Отжиг твердого электролита $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ проводили при 973 К в течение 10 часов и при 1273 К в течение 12 часов.

Метод соосаждения

Для получения оксида $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ навески исходных компонентов $Zr(OH)_2CO_3{\times}H_2O$ и Y_2O_3 растворяли в небольшом избытке азотной кислоты при нагревании. К раствору добавляли осадитель – NH_4OH в избытке. Полученный аморфный осадок тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали при 373 К в течение 6 часов. После чего проводили окончательную термическую обработку в течение 10 часов при 973 К.

2.2 Методика рентгеновских исследований

Метод рентгенофазового анализа (РФА) позволяет идентифицировать вещество в смеси по набору его межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей рассеивания (I/I_0). Межплоскостные расстояния рассчитываются по формуле Вульфа-Брэггов:

$$2d\sin\Theta = n\lambda, \qquad (2.2),$$

где d – межплоскостное расстояние; Θ – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей; n – порядок отражения (n=1); λ – длина волны падающего излучения.

Для определения фазового состава и проведения структурных исследований съемку исследуемых образцов проводили на дифрактометрах Дрон-6 ($Cu_{K\alpha}$-излучение, в интервале углов 2Θ=20°–120˚, с шагом 0.01-0.04˚, с выдержкой в точке 10 сек) и Equinox-3000 ($Cu_{K\alpha}$-излучение, в интервале углов 2Θ=10°-90°, шагом 0.012˚). Высокотемпературный

рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Equinox 3000, снабжённом высокотемпературной камерой HTK 16N (Anton Paar, Австрия), в интервале температур 298 – 1373 К на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕН, УрФУ).

Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе «Celref 3» и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «Fullprof 2011». В основе этой программы лежит сравнение экспериментального профиля дифрактограмм с теоретически рассчитанным для данной структуры. При этом могут быть уточнены как профильные параметры (полуширины линий, масштабный коэффициент, параметр функции, описывающий профиль, постоянные кристаллической ячейки, коэффициенты фона, общий тепловой фактор), так и структурные параметры (координаты атомов, заселенность позиций).

Критериями качества уточнения являлись факторы сходимости: профильный – R_p, взвешенный профильный – R_{wp}, брэгговский – R_{Br}, структурный – R_f и ожидаемый – R_{exp}.

Уточнение кристаллической структуры было выполнено методом Ритвелда с использованием профильной функции псевдо-Войта.

2.3 Метод просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

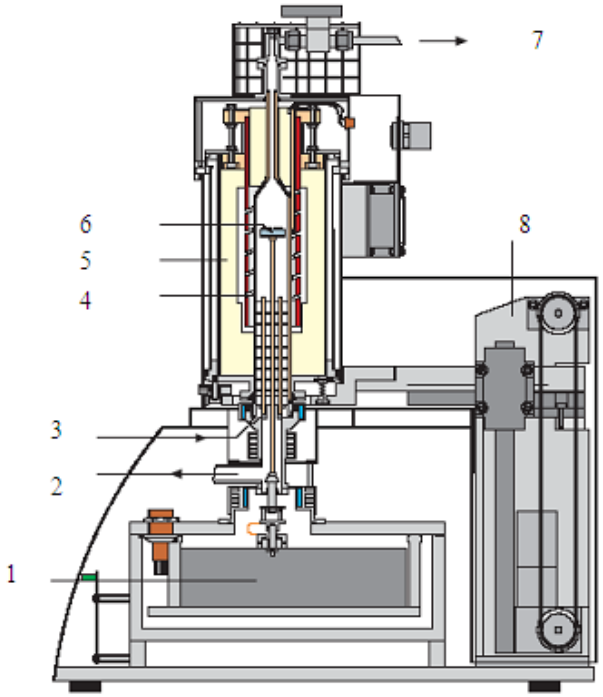
С целью уточнения структуры, определенной методами рентгеновского анализа, и в частности, выявления возможных сверхструктурных упорядочений, а также дефектной структуры материала, элементного анализа сложных оксидов использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), включая методы высокоразрешающей ПЭМ и электронно-дифракционные (ЭД), а также методы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Исследования проводились на микроскопе Tecnai G2 30 UT производства фирмы FEI с гексаборидовым термоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении 300 кВ и оснащенным EDAX EDX детектором. Разрешающая способность данного микроскопа составляет 0.17 нм по точкам при 300 кВ ускоряющем напряжении и UT (ultra twin) объективной линзой.

Порошкообразные образцы для ПЭМ исследований перетирались в агатовой ступке с добавлением метанола и полученную суспензию наносили на углеродную микродырчатую пленку, нанесенную на поддерживающую медную сетку. Элементный состав был получен методом EDX с 15 разных кристаллитов. Все исследования проведены на оборудовании в лаборатории CRISMAT, Кан, Франция.

2.4 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические исследования проводили на установке STA 409 PC, позволяющей фиксировать изменения массы образца в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

ТГ–установка состоит из весов непрерывного взвешивания, печи, приборов, регистрирующих температуру, и программного регулятора температуры. На рисунке 2.1 показана схема термовесов STA 409 PC фирмы Netzsch Gmbh.



1 – весовой блок;

2 – вакуумный фланец;

3 – ввод газа;

4 – вакуумплотная алундовая защитная труба;

5 – печь;

6 – тигель с образцом;

7 – выход газа;

8 – механизм подъема печи

Рисунок 2.1 - Схема термовесов Netzsch STA 409 PC

Измерения проводили в статическом и динамическом режимах.

В статическом режиме образец (навеска 1 – 1.5 г), предварительно взвешенный в платиновом тигле, нагревали на воздухе до температуры начала измерений и выдерживали в течение 10 часов до установления равновесия между твердой и газовой фазами, затем повышали температуру и снова дожидались постоянства массы образца. Исследуемый интервал температур 600 – 1373 К на воздухе проходили в режиме нагревания и охлаждения через 100°.

В динамическом режиме непрерывно фиксировали изменение массы образца при нагревании и охлаждении со скоростью 0.5–2 К/мин от комнатной температуры до 1273 – 1373 К на воздухе.

Обратимые изменения массы образцов свидетельствовали о том, что обмен между твердой и газовой фазой происходит только по кислороду, например по реакции:

$$YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta_0} \Leftrightarrow YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta_i} + \frac{\Delta\delta}{2}O_2(газ) \qquad (2.3),$$

где $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$, δ_0 – величина отклонения от стехиометрии по кислороду при начальных условиях T^o, $Po_2{}^o$; $\Delta\delta$ – относительная кислородная нестехиометрия; δ_i – абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при текущих T_i, Po_{2i}.

Величина $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$ связана с регистрируемыми изменениями массы образцов при переходе от начальных условий к текущим следующим соотношением:

$$\Delta\delta = \delta_i - \delta_0 = \frac{\Delta m \times M}{m_0 \times M_O} \qquad (2.4),$$

где Δm – изменение массы образцов при переходе от начальных условий к текущим; m_0 – масса образца при фиксированных параметрах T^o, $Po_2{}^o$, принятых за начало отсчета; M – молекулярная масса оксида $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta 0}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta 0}$ и $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta 0}$; M_O – атомная масса кислорода.

2.5 Методика определения абсолютной нестехиометрии прямым восстановлением образца в токе водорода

Для перехода от относительной шкалы нестехиометрии к абсолютной необходимо получить хотя бы одно абсолютное значение δ при любых T и Po_2. Определение содержания кислорода проводили методом полного восстановления образцов в токе водорода. Восстановление проводили непосредственно в ТГ установке до оксидов $Y_4Ba_3O_9$, BaO и металлических кобальта Co, железа Fe, никеля Ni в трех параллелях.

Водород, участвующий в реакции, получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода «Спектр 12». Для предотвращения смешения водорода с кислородом воздуха в разогретом реакторе, последний предварительно заполняли аргоном. Пропуская водород в ячейку, фиксировали изменение массы образцов во времени. При достижении постоянства массы образцов в течение 12 часов, реакцию считали законченной.

Абсолютные значения кислородной нестехиометрии δ рассчитывали по формуле:

$$\delta = \frac{M}{15.9994} - \frac{m_0 \times M_{\mathrm{Red}}}{15.9994 \times m_{\mathrm{Red}}}, \qquad (2.5),$$

где M – молекулярная масса стехиометричных $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5.5}$, $Ba_{1-y-z}Y_yNi_zO_{2.5}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{2.5}$; M_{Red} – суммарная молекулярная масса твердых продуктов реакции восстановления с учетом стехиометрических коэффициентов; m_0 – навеска $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$, $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ при T^o на воздухе; m_{Red} – масса образца после восстановления при T^o в атмосфере водорода; 15.9994 – атомная масса кислорода.

2.6 Методика определения абсолютной нестехиометрии йодометрическим титрованием

Йодометрический метод (косвенный) основан на титровании йода, выделившегося при взаимодействии окислителя с избытком йодида (KI). В этом методе титрование йода ведут обычно раствором тиосульфата натрия.

Рабочие растворы тиосульфата натрия готовили из перекристаллизованного препарата $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$, с последующей установкой точной концентрации по дихромату калия или металлической меди (оксиду меди). Для этого точную навеску дихромата калия (~0,01 г) растворяли в растворе хлороводородной кислоты (1:2), содержащей иодид калия. В ходе данного процесса происходит окислительно-восстановительная реакция и выделяется йод (2.6). Далее титровали выделившийся йод ~0,01 н раствором тиосульфатом натрия (2.7).

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 9I^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O \qquad (2.6)$$

$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (2.7)$$

Фиксирование конечной точки титрования осуществляли потенциометрически с использованием автоматического потенциометрического титратора Аквилон АТП-02. До контрольной точки титрования потенциал системы определяется потенциалом $I_3^- / 3I^-$, после – $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$.

Эксперименты по определению содержания кислорода в сложных оксидах проводили следующим образом. Точные навески $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ и $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Ni, Cu) растворяли в растворе хлороводородной кислоты, в присутствии йодида калия. Далее проводили титрование выделившегося йода тиосульфатом натрия по реакции (2.7).

При растворении образцов в растворе соляной кислоты, содержащей избыток KI, происходят следующие процессы:

для $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$: (2.10), и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (железо и кобальт считались не различимыми при расчете средней степени окисления *3d*-металла (2.8)).

$$2Co^{z+} + 3\times(z-2)I^- \rightarrow 2Co^{2+} + (z-2)I_3^- \qquad (2.8),$$

для $YBaCo_{2-x}Ni_xO_{5+\delta}$:

$$2\times\left[(\frac{2-x}{2})Co + (\frac{x}{2})Ni\right]^{z+} + 3(z-2)I^- \rightarrow (2-x)Co^{2+} + xNi^{2+} + (z-2)I_3^- \qquad (2.9),$$

для $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$:

$$2\times\left[(\frac{2-x}{2})Co + (\frac{x}{2})Cu\right]^{z+} + (3z+5x-6)I^- \rightarrow (2-x)Co^{2+} + xCu_2I_2 + (z+x-2)I_3^- \qquad (2.10),$$

где z^+ – средняя степень окисления *3d*-металлов.

Уравнение электронейтральности для $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$:

$$2+(1-y)z+3y=2\times(3-\delta) \quad (2.11)$$

Уравнение электронейтральности для $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$:

$$3+2+2z=2\times(5+\delta) \quad (2.12)$$

Используя уравнения (2.8–2.12) окончательные выражения для расчета абсолютных значений нестехиометрии по кислороду (δ) можно представить следующим образом:

для $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (a=0.1) и $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$

$$\delta=1-\frac{y}{2}-\frac{M_0\times(N\times V)_{Na_2S_2O_3}}{2\times1000\times g_0} \quad (2.13)$$

для $YBaCo_{2-x}Ni_xO_{5+\delta}$:

$$\delta=\frac{M_0\times(N\times V)_{Na_2S_2O_3}}{2\times1000\times g_0}-0.5 \quad (2.14)$$

для $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$:

$$\delta=\frac{M_0\times(N\times V)_{Na_2S_2O_3}}{2\times1000\times g_0}-\frac{6+5x}{2}, \quad (2.15)$$

где M_0 – молекулярная масса $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$, $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$; $N_{Na_2S_2O_3}$ – нормальность раствора $Na_2S_2O_3$; $V_{Na_2S_2O_3}$ – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование данной навески образца; g_0 – навеска $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$, x – содержание меди в образцах $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$, y – содержание иттрия в образцах $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (a=0.1), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$.

2.7 Методика измерения линейного коэффициента термического расширения

Измерение линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) керамических материалов необходимо для определения возможности получения прочного контакта составляющих электрохимического устройства (таковыми составляющими являются: электролит, электроды, токопроходы, герметики и др.). Кроме того, коэффициент термического расширения является чувствительным свойством, позволяющим фиксировать существующие структурные фазовые переходы, выявлять эффекты, связанные с изменением состава при изменении содержания кислорода, и прочее.

Порошки исследуемых оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$, и $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me, Me’ = Co, Fe, Ni, Cu), полученных по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям, перетирали в ступке с добавлением 2–3 капель этилового спирта до полусухого состояния и прессовали под давлением 70–80 бар в форме брусков размером 2×4×15 мм с помощью гидравлического пресса. Полученные бруски спекали на воздухе при температуре

1323 К для $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ и $YBaCuFeO_{5+\delta}$; при 1423 К для $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$; при 1473 К для $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ и $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni) в течение 15 часов и затем медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100°/час.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на дилатометре DIL 402 C фирмы Netzsch Gmbh на воздухе в температурном интервале 298 – 1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 5°К/мин (рисунок 2.2).

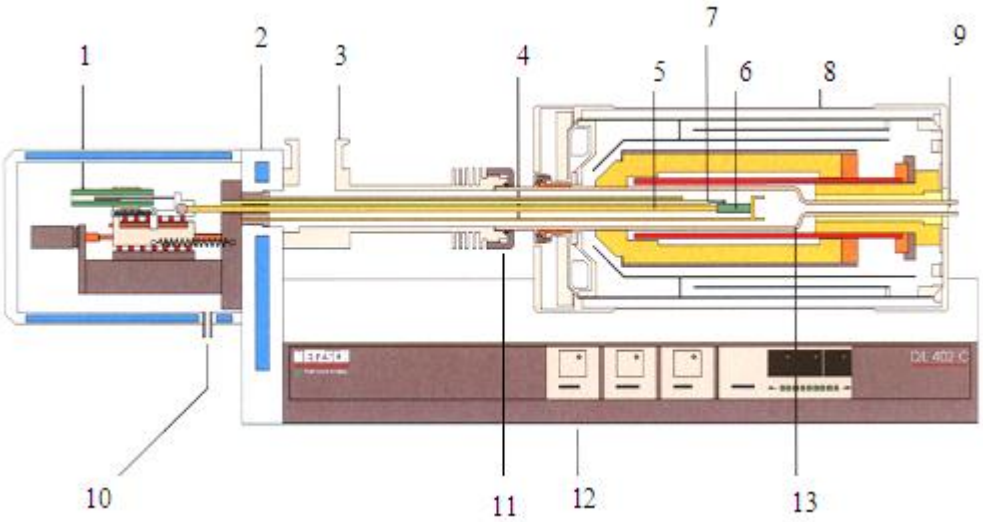


Рисунок 2.2 - Схема дилатометра DIL 402 C:

1 – датчик перемещения; 2 – термостатируемый корпус; 3 – вакуумный фланец; 4 – держатель образца; 5 – толкатель; 6 – образец; 7 – термопара; 8 – печь; 9 – выход газа на анализ; 10 – вход газа; 11 – фиксирующая гайка; 12 – основание дилатометра; 13 – вакуумплотная алундовая труба.

Погрешность измерения изменения длины образца составляет 0.01 мкм. Первоначальную длину образца (L_0) измеряли микрометром с точностью до 0.01 мм.

Изобарический линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) определяли в соответствии с уравнением:

$$KTP = \sqrt[3]{\alpha_p} = \sqrt[3]{\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{1}{L_o}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P \qquad (2.16)$$

из наклона экспериментальных зависимостей $\Delta L/L = f(T)$, где α_p – коэффициент термического расширения, L_o – длина образца при комнатной температуре, ΔL – текущее изменение длины образца, T – температура.

2.8 Методика измерения общей электропроводности 4-х электродным методом

Для измерения электропроводности высокопроводящих материалов с R < 1 Ом использовался 4-х электродный метод. Достоинство используемого метода в том, что в измерительной цепи из-за большого сопротивления вольтметра (не менее 10 МОм) практически не течет ток, и следовательно, сопротивление контактов не вносит вклад в измеряемое сопротивление, даже если оно в несколько раз больше сопротивления образца.

На рисунке 2.3 приведена принципиальная электрическая схема измерения электропроводности четырех-контактным методом с помощью вольтметра (в качестве которого можно использовать нановольтметр В2-38 или универсальный вольтметр Agilent Technologies 34401A).

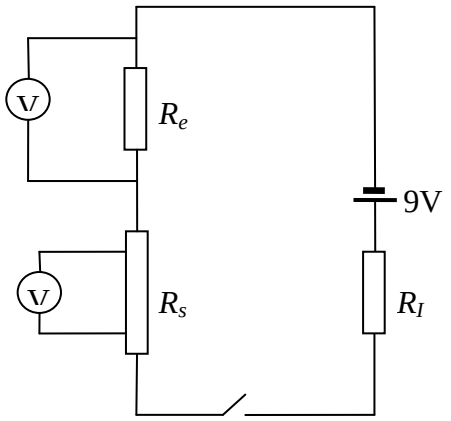


Рисунок 2.3 - Принципиальная электрическая схема измерения общей электропроводности 4-х контактным методом.

Сопротивление образца определяют по формуле:

$$R_S = \frac{R_e U_S}{U_e}, \tag{2.19}$$

где *Us, Ue* – падения напряжения на образце и на эталонном резисторе, соответственно.

Удельную электропроводность $\sigma(См/см)$ рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{R_s S}, \tag{2.20}$$

где R_s, l и S – сопротивление (Ом), длина (см) и площадь поперечного сечения (см^2) образца, соответственно.

Образцы для измерений электропроводности готовили следующим образом: порошки исследуемых оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$(Me = Fe, Ni, Cu), полученных по глицерин-нитратой технологии, перетирали в ступке с добавлением 2 – 3 капель этилового спирта до полусухого состояния и прессовали под давлением 60 – 80 атм в форме брусков (размером примерно

2×2×20 мм) с помощью гидравлического пресса. Полученные бруски спекали на воздухе при 1323-1473 К в течение 12 часов (скорсть нагрева 100°/час) и затем медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100°/час.

3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ Y-Ba-Me-O (Me=Fe, Co)

3.1 Фазовые равновесия в системе Y-Ba-Fe-O

Изучение фазовых равновесий в системе Y-Ba-Fe-O проводили при 1373 K на воздухе. По методикам, описанным в разделе 2.1, было приготовлено 58 образцов с различным соотношением металлических компонентов $N_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_Y + n_{Ba} + n_{Fe}}$. Составы образцов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Состав образцов, выраженный в мольных долях по металлическим компонентам $N_{Me}=n_{Me}/(n_{La}+n_{Sr}+n_{Fe})$

№	n_Y	n_{Ba}	n_{Fe}	№	n_Y	n_{Ba}	n_{Fe}
1	0.05	0.5	0.45	30	0.95	0	0.05
2	0.1	0.5	0.4	31	0.9	0	0.1
3	0.15	0.5	0.35	32	0.033	0.3	0.667
4	0.167	0.5	0.333	33	0.033	0.334	0.633
5	0.25	0.25	0.5	34	0.067	0.333	0.6
6	0.3	0.2	0.5	35	0.975	0	0.025
7	0.2	0.3	0.5	36	0.4	0.3	0.3
8	0.5	0	0.5	37	0.2	0.6	0.2
9	0.667	0.333	0	38	0.475	0	0.525
10	0	0.2	0.8	39	0.6	0.1	0.3
11	0	0.333	0.667	40	0.1	0.6	0.3
12	0	0.6	0.4	41	0.015	0.535	0.45
13	0	0.667	0.333	42	0.05	0.2	0.75
14	0	0.077	0.923	43	0.35	0.2	0.45
15	0.025	0.475	0.5	44	0.05	0.75	0.2
16	0	0.5	0.5	45	0.35	0.1	0.55
17	0.167	0.333	0.5	46	0.075	0.025	0.9
18	0.375	0	0.625	47	0.045	0.455	0.5
19	0.333	0	0.667	48	0.9	0.025	0.075
20	0.075	0.5	0.425	49	0.55	0.1	0.35
21	0.273	0	0.727	50	0.038	0.5	0.462
22	0.5	0.5	0	51	0.063	0.5	0.437
23	0.333	0.667	0	52	0.55	0.4	0.05
24	0.571	0.429	0	53	0.03	0.65	0.32
25	0.95	0.05	0	54	0.525	0	0.475
26	0.9	0.1	0	55	0.013	0.5	0.487
27	0.85	0.15	0	56	0.2	0.5	0.3
28	0.633	0.334	0.033	57	0.167	0.167	0.666
29	0.667	0.3	0.033	58	0.025	0.5	0.475

В системе Y-Fe-O при 1373 K на воздухе подтверждено образование двух бинарных соединений: $YFeO_3$ и $Y_3Fe_5O_{12}$, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе сведениями [83].

Феррит иттрия состава $YFeO_{3-\delta}$ имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями, параметры элементарной ячейки: *a*=5.586(1) Å, *b*=7.595(1) Å, *c*=5.275(1) Å (пр. гр. *Pbnm*). На рисунке 3.1 представлена рентгенограмма $YFeO_3$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

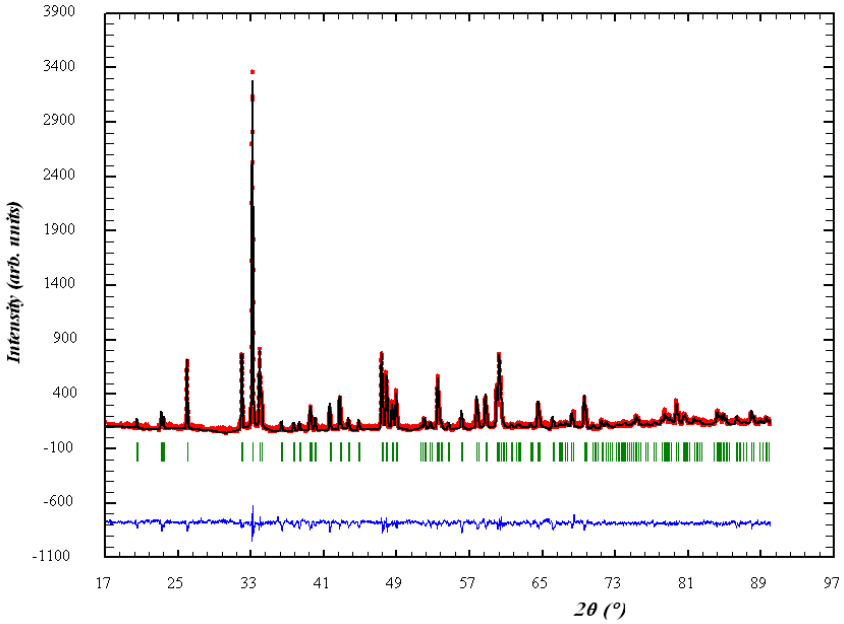


Рисунок 3.1 - Рентгеновские данные для $YFeO_{3-\delta}$, обработанные по методу Ритвелда: точки - данные эксперимента; сплошная верхняя линяя - теоретический спектр; сплошная нижняя линия - разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

В таблице 3.2 приведены координаты атомов, уточненные методом Ритвелда для состава $YFeO_{3-\delta}$.

Рентгенограмма оксида $Y_3Fe_5O_{12}$, полученного по реакции твердофазного синтеза, была проиндексирована в рамках кубической структуры с параметром a=12.363(1) Å (пр. гр. *Ia3d*) аналогично данным, полученным в статьях [93, 103].

Таблица 3.2 - Координаты атомов $YFeO_{3-\delta}$ (пр. гр. *Pbnm)*

Атом	Y	Fe	O_1	O_2
x	0.4314(1)	0.0000	0.5423(1)	0.2109(1)
y	0.2500	0.0000	0.2500	0.0423(1)
z	0.0221(1)	0.0000	0.6173(1)	0.2983(1)
R_{Br} = 2.9%, R_f = 4.1%, R_p = 6.1 %				

В системе Y-Ba-O при 1373 К на воздухе подтверждено образование двух бинарных оксидов: BaY_2O_4 и $Ba_3Y_4O_9$.

По данным РФА сложный оксид BaY_2O_4 имеет орторомбическую структуру (пр. гр. *Pnab*) с параметрами элементарной ячейки: *a*=10.396(1) Å, *b*=12.116(1) Å, *c*= 3.431(1) Å, что неплохо согласуется с данными, полученными в работах [29, 30].

Кобальтит иттрия-бария $Ba_3Y_4O_9$ на воздухе весьма неустойчив, рентгенограмма оксида в процессе хранения при комнатной температуре сильно изменялась. Было сделано предположение, что $Ba_3Y_4O_9$ поглощает кислород, влагу или CO_2. Для подтверждения стабильности $Ba_3Y_4O_9$ при изучаемых условиях был использован высокотемпературный РФА, образец исследуемого оксида был нагрет до 1373 К непосредственно в дифрактометре, выдержан в течение 2 часов при данной температуре и снята рентгенограмма.

По данным РФА $Ba_3Y_4O_9$ имеет гексагональную ячейку с параметрами *a*=6.169(1) Å, *c*=25.476(1) Å (пр. гр. *R-3M*), что неплохо согласуется с данными [87].

Соединения состава $Ba_2Y_2O_5$ и $Ba_4Y_2O_7$ в исследуемых условиях получены не были, что согласутся с литературными данными [87, 88], согласно которым они не стабильны при 1373 К на воздухе.

Для уточнения фазовых равновесий в квазибинарной системе Ba-Fe-O было приготовлено 6 смесей с различным содержанием бария и железа (образцы № 10, 11, 12, 13, 14, 16 в таблице 3.1). Установлено существование трех бинарных соединений $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_2O_4$ и $BaFeO_{3-\delta}$, описанных ранее в [67-81].

Рентгенограмма оксида $BaFe_{12}O_{19}$, полученного по реакции твердофазного синтеза, была идентична рентгенограмме, приведенной в статье [68]. Полученный оксид имеет структуру магнитоплюмбита с параметрами орторомбической ячейки: *a*= 5.890(1) Å, *c*=23.208(1) Å (пр. гр. *P63/mmc*).

По данным РФА $BaFe_2O_4$ имеет орторомбическую структуру с параметрами элементарной ячейки: *a*=19.015(1) Å, *b*=5.374(1) Å, *c*=8.435(1) Å (пр. гр. *Pnma*), что неплохо согласуется с данными [71]. На рисунке 3.2 представлена рентгенограмма сложного оксида $BaFe_2O_4$.

Кристаллическая структура $BaFeO_{3-\delta}$ существенно зависит от содержания кислорода, т.е. от условий термической обработки. При закалке с 1373 К была получена фаза $BaFeO_{3-\delta}$ с кубической элементарной ячейкой (*a*=4.139(1) Å пр. гр. *Pm3m*). По данным ТГА при 1373 К на воздухе состав этого сложного оксида соответствовал формуле $BaFeO_{2.54}$. На рисунке 3.3 демонстрируется рентгенограмма $BaFeO_{3-\delta}$, в зависимости от различной температуры отжига.

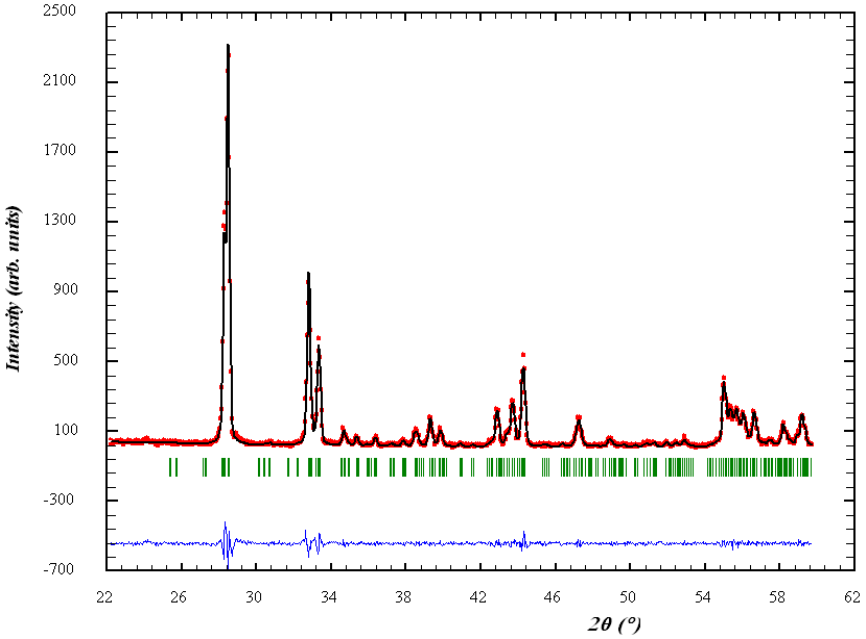


Рисунок 3.2 - Рентгеновские данные для $BaFe_2O_4$, обработанные по методу Ритвелда: точки - данные эксперимента; сплошная верхняя линяя - теоретический спектр; сплошная нижняя линия - разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

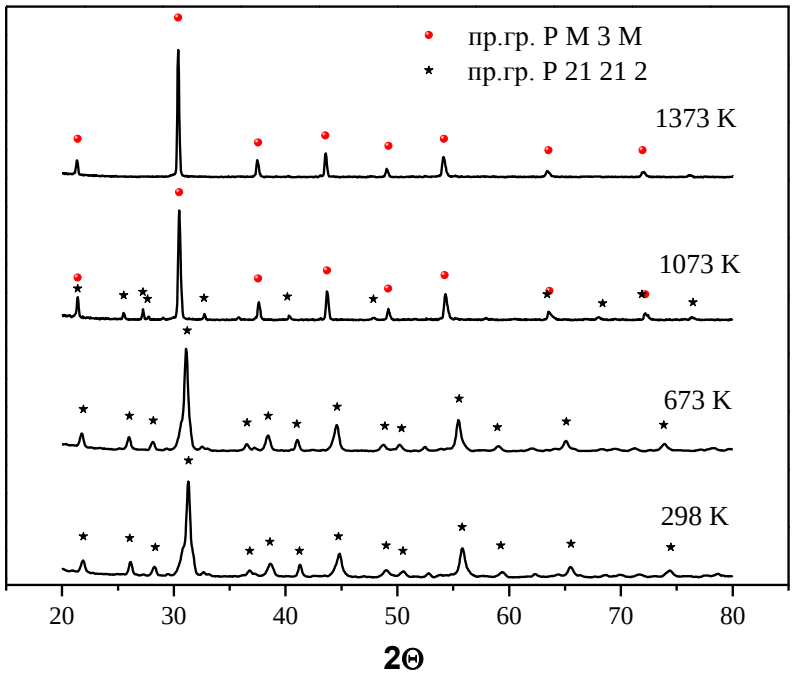


Рисунок 3.3 - Рентгенографические данные для $BaFeO_{3-\delta}$

Нами была предпринята попытка получить твердые растворы на основе феррита бария $BaFeO_{3-\delta}$ при частичном замещении бария на иттрий. Для этого по глицерин-нитратной технологии при 1373 K на воздухе были приготовлены составы $Ba_{1-u}Y_uFeO_{3-\delta}$ с u=0.5; 0.1. Согласно данным РФА данные образцы содержали в равновесии три фазы: $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, $Y_3Fe_5O_{12}$ и $BaFeO_{3-\delta}$.

Согласно результатам РФА закаленных образцов, в системе Y-Ba-Fe-O при 1373 К на воздухе образуется лишь один тип твердых растворов на основе феррита бария, в котором иттрий замещает ионы железа $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$.

Твердые растворы $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$

Для уточнения области гомогенности и кристаллической структуры твердых растворов $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ образцы с x=0; 0.025; 0.05; 0.075; 0.1; 0.125; 0.15; 0.2; 0.3; 0.33; 0.4 (№ 16, 55, 58, 50, 1, 51, 20, 2, 3, 4, 56 в таблице 3.1) были приготовлены по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям.

По результатам РФА установлено, что область гомогенности иттрий-замещенных твердых растворов лежит в интервале составов $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ 0.075<x<0.125. Дифрактограммы однофазных твердых растворов $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа *Pm3m*. На рисунке 3.4 представлена рентгенограмма $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

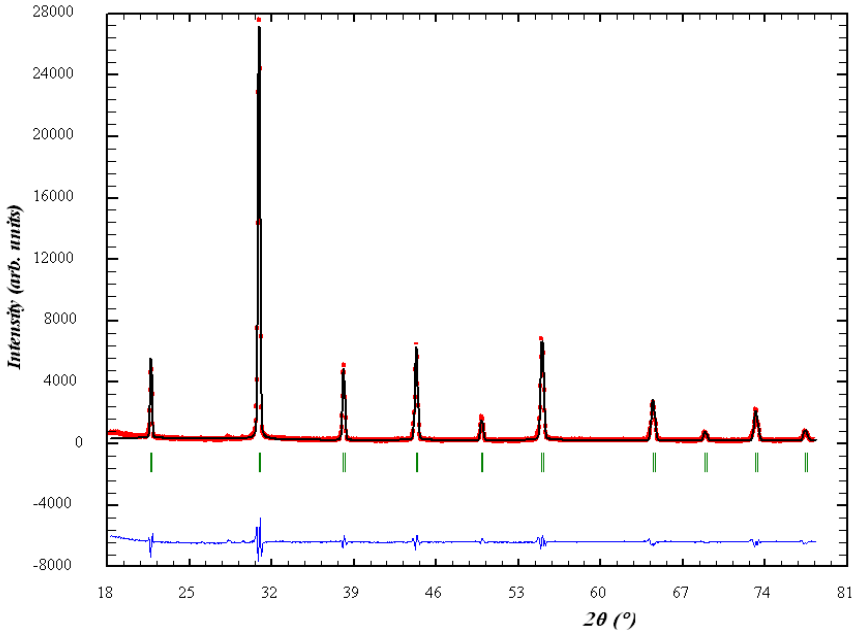


Рисунок 3.4 - Рентгеновские данные для $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, обработанные по методу Ритвелда: точки - данные эксперимента; сплошная верхняя линяя - теоретический спектр; сплошная нижняя линия - разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

По данным РФА образец $YBa_3Fe_2O_{7.65}$ (x=0.33, то есть $BaFe_{0.67}Y_{0.33}O_{3-\delta}$), закаленный с 1373 К, кристаллизуется в орторомбической ячейке с параметрами a=18.448(1) Å, b=8.029(1) Å, c=6.167(1) Å (пр. гр. *Pmmm*), что согласуется с данными, представленными в работе [57]. На рисунке 3.5 представлена рентгенограмма $YBa_3Fe_2O_{7.65}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

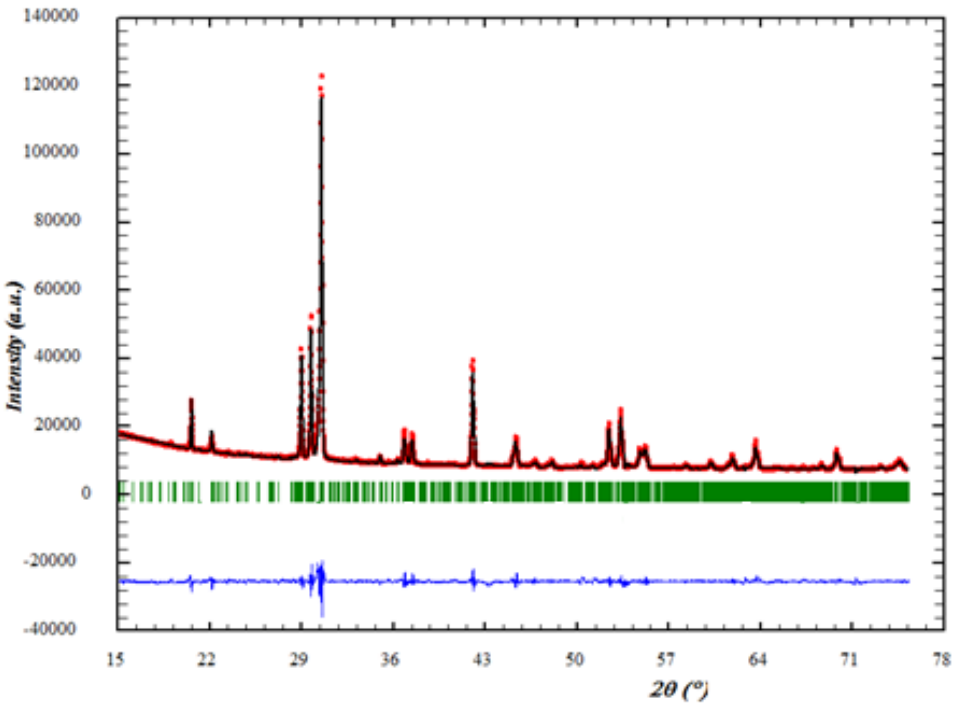


Рисунок 3.5 - Рентгеновские данные для $YBa_3Fe_2O_{7.65}$, обработанные по методу Ритвелда: точки - данные эксперимента; сплошная верхняя линяя - теоретический спектр; сплошная нижняя линия - разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

В таблице 3.3 представлены параметры элементарных ячеек $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, рассчитанные из рентгенографических исследований.

Таблица 3.3 - Параметры элементарных ячеек и содержание кислорода в твердых растворах $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$

x	Пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	V, (Å)^3	R_{Br}, %	R_f, %	R_p, %	(3-δ)
0.10	*Pm3m*	4.090(1)			68.41(1)	0.52	0.35	8.48	2.62*
									2.60**
0.33	*Pmmm*	18.448(1)	8.029(1)	6.167(1)	913.45(1)	2.47	2.19	9.14	7.65**

* – данные термогравиметрии
** – данные йодометрического титрования

Диаграмма состояния системы Y-Ba-Fe-O

Фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы в изобарно-изотермических условиях должна быть представлена в виде объемного тетраэдра. Однако более наглядно изображать подобные системы в плоскости в виде треугольника, составы образцов в котором выражены через мольную долю по металлическим компонентам системы, а вершины треугольника соответствуют простым оксидам $\frac{1}{2}Y_2O_3$, BaO и $\frac{1}{2}Fe_2O_3$. Содержание кислорода в конденсированных фазах при этом не определяется из диаграммы, а приписывается соответствующему термодинамически равновесному. Таким образом, получается проекция

изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Y-Ba-Fe-O, имеющей форму тетраэдра, на грань Y-Ba-Fe.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, построена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Y-Ba-Fe-O при 1373 K на воздухе (рисунок 3.6). Составы фазовых полей представлены в таблице 3.4.

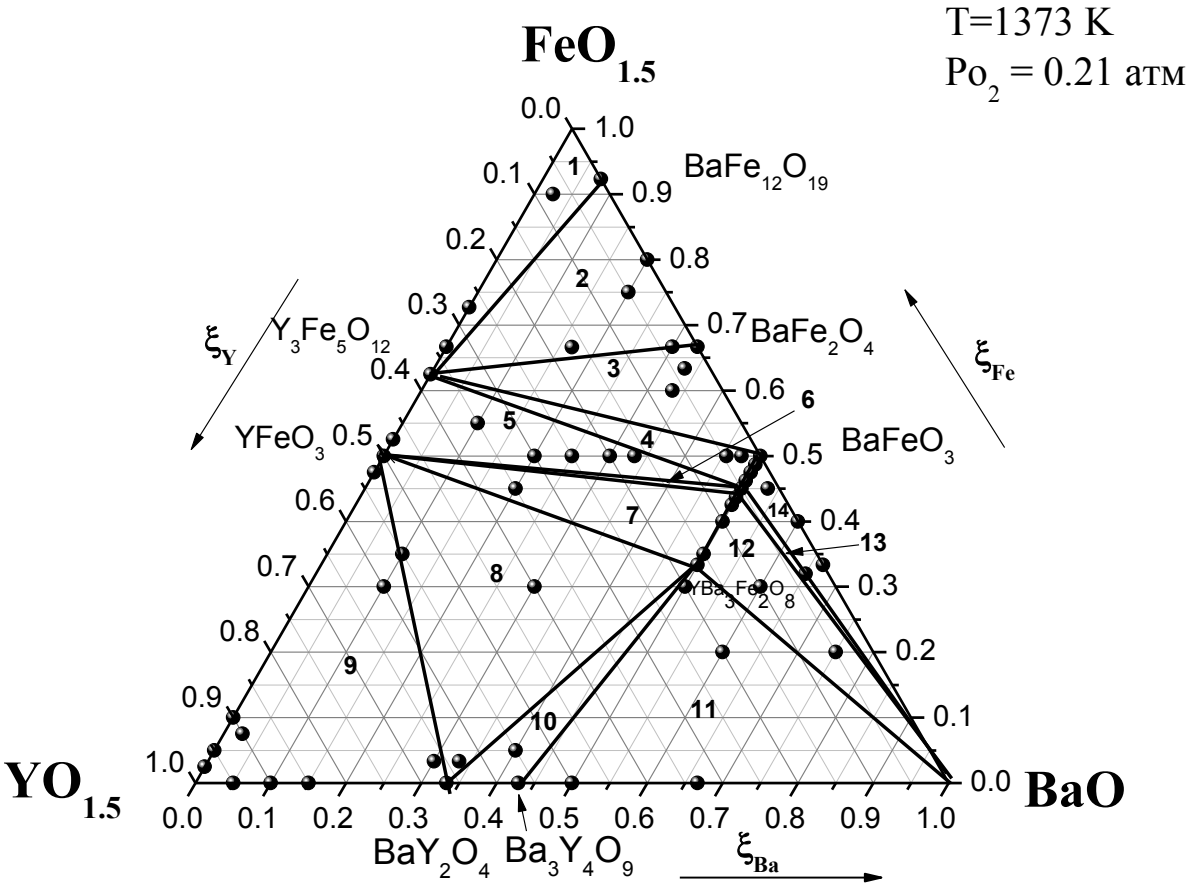


Рисунок 3.6 - Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Y-Ba-Fe-O при 1373 K на воздухе

Таблица 3.4 - Состав фазовых полей диаграммы состояния системы Y-Ba-Fe-O

№ области на диаграмме	*Фазовый состав области*
1	$Y_3Fe_5O_{12}$, Fe_2O_3, $BaFe_{12}O_{19}$
2	$Y_3Fe_5O_{12}$, $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_2O_4$
3	$BaFe_2O_4$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $BaFeO_{3-\delta}$
4	$BaFeO_{3-\delta}$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (с x_{min})
5	$Y_3Fe_5O_{12}$, $YFeO_3$ и $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.75<x<0.1$)
6	$BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.75<x<0.125$), $YFeO_3$
7	$BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (с x_{max}), $YBa_3Fe_2O_{8-\delta}$, $YFeO_3$
8	$YFeO_3$, BaY_2O_4, $YBa_3Fe_2O_{8-\delta}$
9	$YFeO_3$, Y_2O_3, BaY_2O_4
10	BaY_2O_4, $Ba_3Y_4O_9$, $YBa_3Fe_2O_{8-\delta}$
11	$YBa_3Fe_2O_{8-\delta}$, $Ba_3Y_4O_9$, BaO
12	$YBa_3Fe_2O_{8-\delta}$, $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (с x_{max}), BaO
13	BaO, $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.75<x<0.125$)
14	$BaFeO_{3-\delta}$, $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (с x_{min}), BaO

3.2 Фазовые равновесия в системе Y-Ba-Co-O

Фазовые равновесия в системе Y-Ba-Co-O изучали при 1373 К на воздухе. По методикам, описанным в разделе 2.1, было приготовлено 52 состава с различным соотношением металлических компонентов $N_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_Y + n_{Ba} + n_{Co}}$. Составы образцов представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Состав образцов, выраженный в мольных долях по металлическим компонентам $N_{Me}=n_{Me}/(n_Y+n_{Ba}+n_{Co})$

№	n_Y	n_{Ba}	n_{Co}	№	n_Y	n_{Ba}	n_{Co}
1	0	0.5	0.5	27	0.2	0.5	0.3
2	0	0.667	0.333	28	0.25	0.5	0.25
3	0.5	0	0.5	29	0.3	0.5	0.2
4	0.667	0.333	0	30	0.033	0.667	0.3
5	0.5	0.5	0	31	0.7	0.1	0.2
6	0.333	0.667	0	32	0.1	0	0.9
7	0.571	0.429	0	33	0.05	0.2	0.75
8	0.95	0.05	0	34	0	0.4	0.6
9	0.9	0.1	0	35	0	0.33	0.67
10	0.85	0.15	0	36	0	0.25	0.75
11	0.25	0.25	0.5	37	0.057	0.514	0.429
12	0.167	0.167	0.666	38	0.071	0.5	0.429
13	0.1	0.4	0.5	39	0.1	0.3	0.6
14	0.35	0.15	0.5	40	0.17	0.5	0.33
15	0.134	0.533	0.333	41	0.6	0.2	0.2
16	0.2	0.7	0.1	42	0.03	0.4	0.57
17	0.3	0.05	0.65	43	0.02	0.53	0.45
18	0.15	0.05	0.8	44	0.07	0.4	0.53
19	0.15	0.3	0.55	45	0.05	0.25	0.7
20	0.1	0.471	0.429	46	0.05	0	0.95
21	0.142	0.429	0.429	47	0.4	0.3	0.3
22	0.167	0.333	0.5	48	0.225	0.25	0.525
23	0.025	0.5	0.475	49	0.05	0.45	0.5
24	0.05	0.5	0.45	50	0.634	0.333	0.033
25	0.1	0.5	0.4	51	0.075	0.5	0.425
26	0.15	0.5	0.35	52	0.295	0.303	0.402

В системе Y-Co-O при 1373 К на воздухе не было подтверждено образования $YCoO_3$. По литературным данным известно, что при 1323 К кобальтит иттрия разлагается [74] на простые оксиды CoO и Y_2O_3.

Фазовые соотношения в системе Y-Ba-O описаны выше в разделе 3.1.

Для уточнения фазовых равновесий в квазибинарной системе Ba-Co-O было приготовлено 5 смесей с различным содержанием бария и кобальта (образцы № 1, 2, 34, 35, 36 в

таблице 3.5). Установлено существование двух бинарных соединений Ba_2CoO_4 и $BaCoO_{3-\delta}$, описанных ранее в [60–71].

По данным РФА Ba_2CoO_4 имеет моноклинную структуру с параметрами элементарной ячейки: a=10.426(1) Å, b=7.629(1) Å, c=5.911(1) Å, β=91.1° (пр. гр. $P\ 21/n$), что неплохо согласуется с данными [71].

Кристаллическая структура $BaCoO_{3-\delta}$ существенно зависит от содержания кислорода, т.е. от условий термической обработки. При закалке с 1373 К была получена фаза $BaCoO_{3-\delta}$ с орторомбической элементарной ячейкой.

Для проверки возможности образования фаз, состав которых может быть описан общей формулой $Ba_{1-v}Y_vCoO_{3-\delta}$ что может соответствовать твердым растворам на основе кобальтита бария $BaCoO_{3-\delta}$ при частичном замещении бария на иттрий или на основе кобальтита иттрия при частичном замещении иттрия на барий, по глицерин-нитратной технологии при 1373 К на воздухе были приготовлены составы $Ba_{1-v}Y_vCoO_{3-\delta}$ с v=0.7; 0.5; 0.33; 0.2; 0.1 (образцы № 14, 11, 22, 13, 49 в таблице 3.5). Согласно данным РФА единственный оксид состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$ (v=0.5) был получен однофазным. Остальные образцы содержали в равновесии три фазы (поля № 2, 10, 12 на рисунке 3.13).

Сложный оксид $YBaCo_2O_{5+\delta}$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке (пр. гр. $P4/mmm$). На рисунке 3.7 представлена рентгенограмма кобальтита $YBaCo_2O_{5+\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. Параметры элементарной ячейки $YBaCo_2O_{5+\delta}$: $a = b$ = 11.616 Å, c = 7.494 Å, что неплохо согласуется с данными, представленными в работе [33].

Содержание кислорода в кобальтите иттрия-бария при 298 К на воздухе, определенное методом ТГА, составило 5.41, что согласуется с данными, полученными ранее [33, 45]. На рисунке 3.8 (а, б) представлены изображения, полученные методом электронной дифракции (TEM) плоскостей [110] и [001] для исследуемого оксида и соответствующее плоскости [001] изображение в высоком разрешении (HREM) (рисунок 3.8 а), подтверждающие наличие суперячейки $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (a_p – параметр ячейки кубического перовскита) в оксиде состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$ при температуре 298 К.

Утроение параметров a и b происходит в результате упорядочения кислородных вакансий в слое $[YO_\delta]$, приводящее к сосуществованию ионов кобальта в октаэдрическом и пирамидальном окружении, удвоение параметра c происходит вследствие чередования ионов иттрия и бария в разных плоскостях [33, 121]. На рисунке 3.8 в качестве врезки представлена схематическая модель ячейки вдоль [001] плоскости.

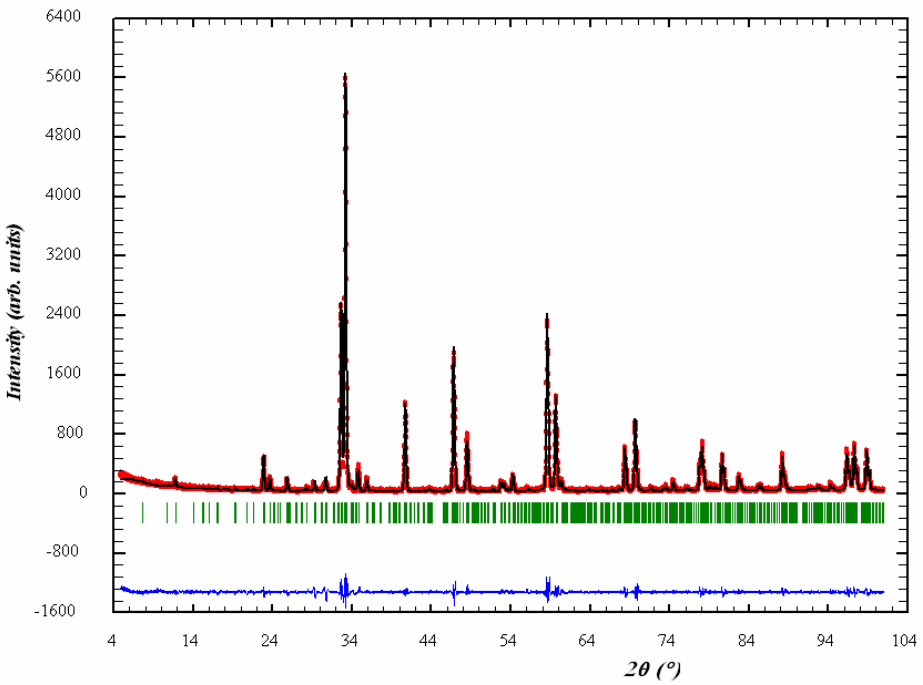


Рисунок 3.7 - Рентгенограмма $YBaCo_2O_{5+\delta}$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Исследование поведения данной фазы на воздухе показало, что с увеличением температуры из слоев $[YO_\delta]$ постепенно уходит кислород, и при 1123 К состав сложного оксида можно представить формулой $YBaCo_2O_{5.06}$ (таблица 3.5). Данные высокотемпературной рентгеновской дифракции в диапазоне температур 298-1123 К на воздухе, показали, что тетрагональная симметрия двойного перовскита, в частности, удвоение параметра *c* остается во всем исследованном диапазоне температур. Сверхструктурные рефлексы, соответствующие утроению параметра *a* слишком слабы, чтобы быть обнаруженными на основании данных рентгеноструктурного анализа *in situ*.

Исследования образца $YBaCo_2O_{5.41}$ при помощи электронного микроскопа показали, что утроение параметра *a* исчезает при длительном воздействии пучка электронов на образец (рисунок 3.8 б, в), что связано с нагреванием оксида и выходом кислорода с поверхности образца, приводящее к образованию $a_p \times a_p \times 2a_p$ структуры (пр. гр. *P4/mmm*). Данной структуре отвечает состав «O5» или очень малое отклонение от этой стехиометрии со статистически распределенным кислородом и вакансиями кислорода в $[YO_\delta]$ слое.

В таблице 3.6 приведены параметры элементарной ячейки и объем $YBaCo_2O_{5+\delta}$ при различных температурах с сохранением утроения параметра *a* независимо от содержания кислорода для сравнения. Оба параметра кристаллической решетки (*a*, *c*) возрастают с увеличением температуры, что происходит, по-видимому, как за счет физического, так и

химического расширения. Следует отметить, что при уменьшении температуры содержание кислорода понижается, что приводит к непрерывной замене Co^{3+} на Co^{2+}.

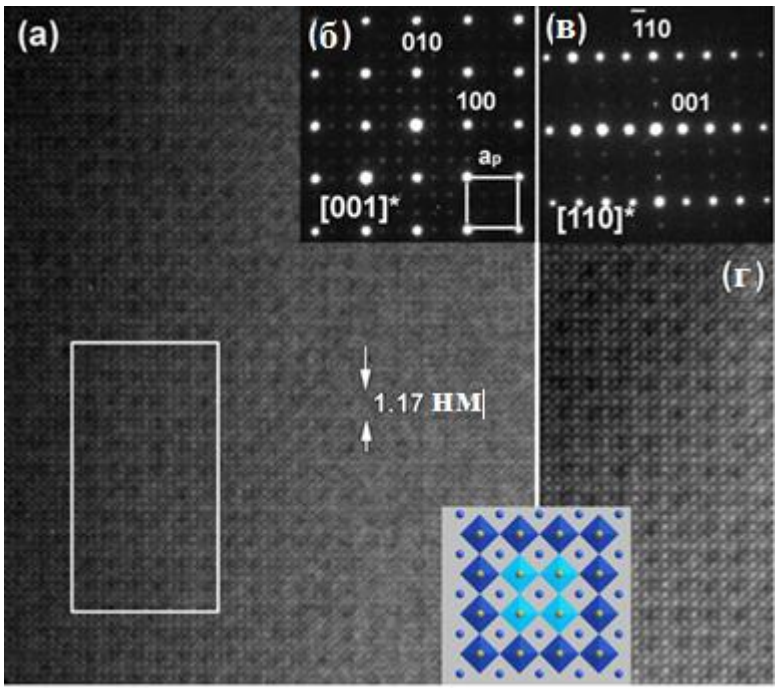


Рисунок 3.8 - (а), (г) микроскопия высокого разрешения образца $YBaCo_2O_{5.41}$ вдоль осей зоны [001]. (б), (в) – электронная дифракция вдоль осей зоны [001] и [110] соответственно. Утроение a_p четко прослеживается. (г) – увеличенный прямоугольный фрагмент области (а) с $3a_p x 3a_p$ суперструктурой. Врезка – структурная модель в [001] плоскости, где колонки (Ba, Y) изображены синим цветом, Co – желтым

Таблица 3.6 - Параметры, объем элементарной ячейки $YBaCo_2O_{5+\delta}$ и содержание кислорода в интервале температур 298 –1123 K на воздухе

T, K	*a*, Å	*c*, Å	*V*, (Å)^3	R_{Br}, %	R_f, %	R_p, %	*Содержание кислорода* (5+δ)
298	11.629(1)	7.503(1)	1014.75(1)	1.34	2.03	8.80	5.41*
							5.40**
673	11.703(1)	7.567(1)	1036.45(1)	2.04	3.14	12.50	5.32*
873	11.750(1)	7.585(1)	1047.31(1)	1.66	3.06	10.90	5.14*
923	11.762(1)	7.592(1)	1050.31(1)	1.53	3.27	12.60	5.11*
973	11.771(1)	7.601(1)	1053.17(1)	2.32	3.73	9.72	5.09*
1023	11.782(1)	7.611(1)	1056.53(1)	2.14	2.35	10.40	5.08*
1073	11.791(1)	7.617(1)	1059.01(1)	2.17	2.58	12.20	5.06*
1123	11.801(1)	7.624(1)	1061.75(1)	2.27	3.19	11.20	5.06*

* – термогравиметрические данные

** – данные йодометрического титрования

Кристаллическая структура сложного оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$

По результатам РФА установлено, что оксид состава $YBaCo_4O_{7+\delta}$, закаленный с 1373 К на комнатную температуру на воздухе, был однофазным.

Сложный оксид $YBaCo_4O_{7+\delta}$ кристаллизуется в гексагональной ячейке с параметрами a = 6.299(1) *Å*, c = 10.240(1) *Å* (пр.гр. $P6_3mc$), что неплохо согласуется с данными, приведенными в работе [56]. На рисунке 3.9 представлена рентгенограмма данного оксида, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

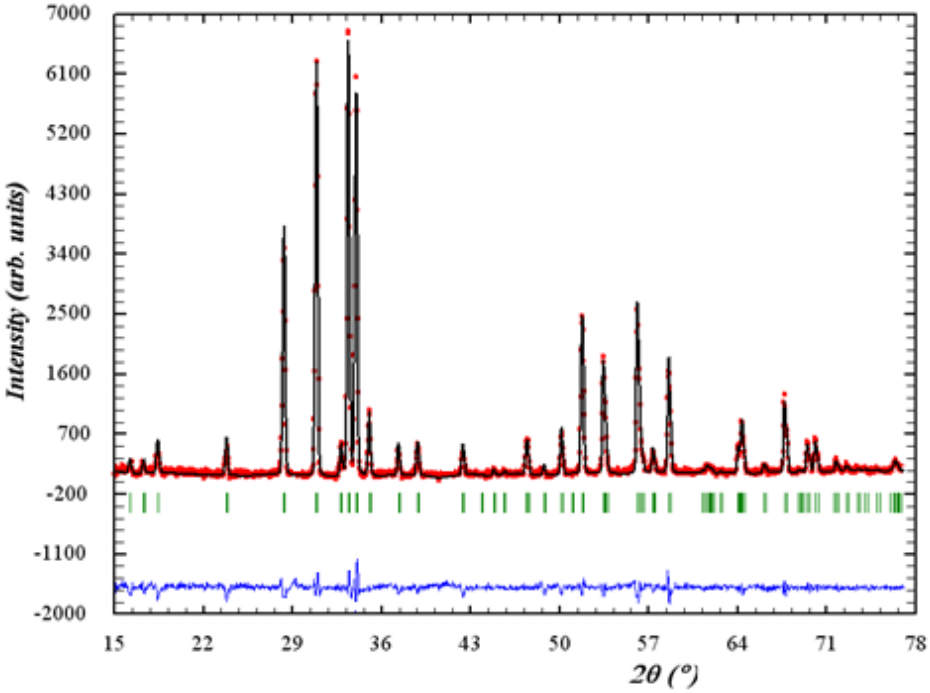


Рисунок 3.9 - Рентгенограмма образца состава $YBaCo_4O_{7+\delta}$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

В таблице 3.7 приведены координаты атомов, уточненные методом Ритвелда для состава $YBaCo_4O_{7+\delta}$.

Таблица 3.7 - Координаты атомов $YBaCo_4O_{7+\delta}$ (пр. гр. $P6_3mc$)

Атом	Y	Ba	Co_1	Co_2	O1	O2	O3
x	0.6667	0.6667	0.0000	0.1720(1)	0.5130(1)	0.0000	0.1680(1)
y	0.3333	0.3333	0.0000	0.8280(1)	0.4870(1)	0.0000	0.8320(1)
z	0.8700	0.5000	0.4310(1)	0.6880(1)	0.7430(1)	0.2430	0.5040(1)
R_{Br} = 1.06%, R_f = 2.18%, R_p = 5.5 %							

Твердые растворы $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$

Согласно результатам рентгенофазового анализа закаленных образцов в системе Y-Ba-Co-O при 1373 К на воздухе образуется один тип твердых растворов на основе кобальтита бария состава $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq y \leq 0.4$).

Было установлено, что введение иттрия в подрешетку кобальта приводит к образованию твердого раствора $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, стабилизируя кубическую перовскитную структуру.

Для определения области гомогенности оксидов $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ методом твердофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \leq y \leq 0.6$ с y= 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6 (точки № 1, 23, 24, 51, 25, 26, 27, 28, 29 в таблице 3.5).

По результатам РФА, установлено, что однофазные сложные оксиды $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.1 \leq y \leq 0.4$ (рисунок 3.10).

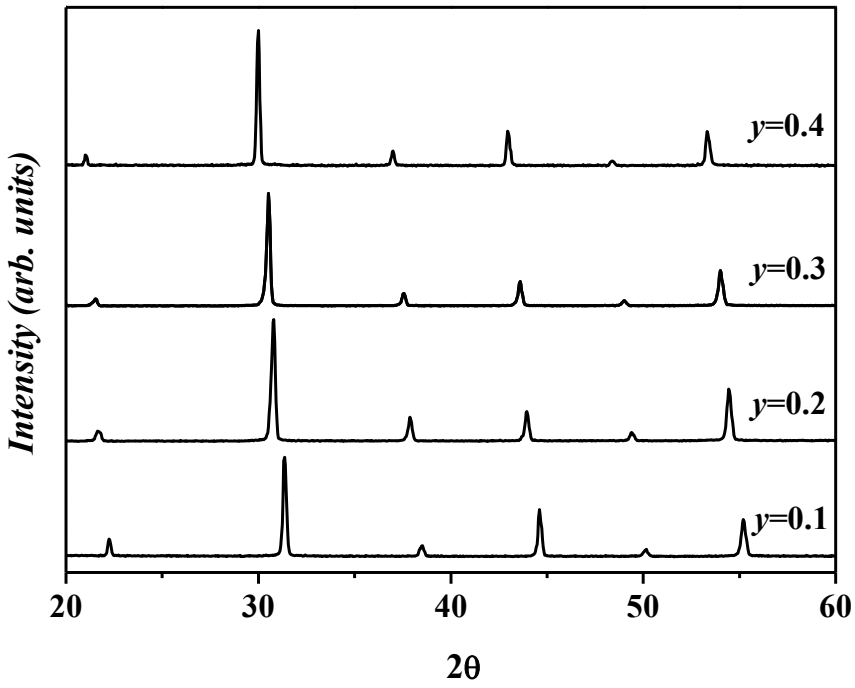


Рисунок 3.10 - Рентгенографические данные твердых растворов $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$

Дифрактограммы однофазных твердых растворов $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа *Pm3m*. В качестве примера, на рисунке 3.11 представлена рентгенограмма $BaCo_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

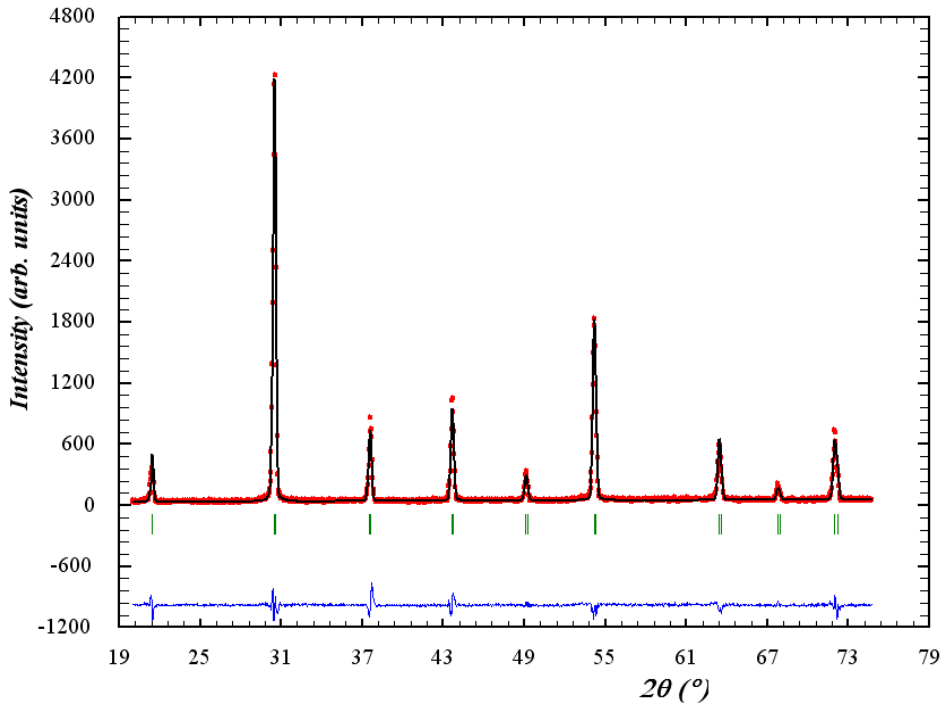


Рисунок 3.11 - Рентгенограмма образца состава $BaCo_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

В таблице 3.8 приведены параметры кристаллической решетки однофазных оксидов $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, вычисленные из рентгенографических данных.

Таблица 3.8 - Параметры элементарных ячеек твердых растворов $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ (пр. гр. *Pm3m*)

y	a, Å	V, (Å)^3	R_{Br}, %	R_f, %	R_p, %
0.1	4.106(1)	69.23(1)	1.44	1.24	14.70
0.15	4.123(1)	70.09(1)	0.65	0.51	8.69
0.2	4.136(1)	70.76(1)	1.76	1.60	10.10
0.3	4.168(1)	72.41(1)	0.93	1.23	9.25
0.4	4.195(1)	73.85(1)	0.87	1.59	11.30

На рисунке 3.12 представлены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек от содержания иттрия (y) для ряда твердых растворов $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ ($0.1 \le y \le 0.4$). Увеличение содержания иттрия, замещающего кобальт в сложных оксидах, приводит к линейному увеличению параметра a и объема элементарной ячейки, что можно связать с размерными эффектами: $r_{Y^{3+}}$ = 0.9 Å (к.ч. = 6) и $r_{Co^{3+}/Co^{4+}}$ = 0.61 / 0.53 Å (к.ч. = 6) [145].

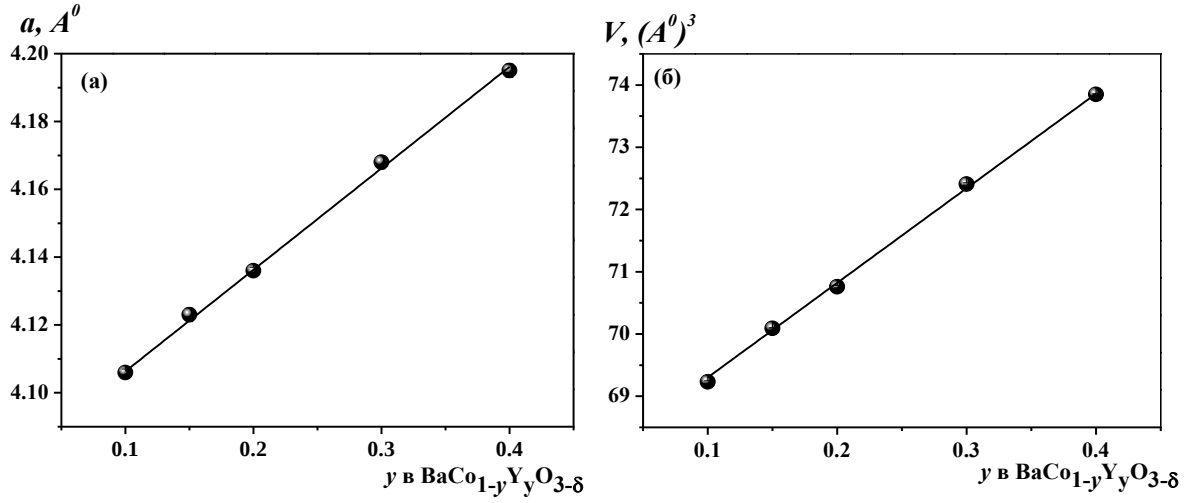


Рисунок 3.12 - Концентрационные зависимости параметра *a* (а) и объема V (б) элементарных ячеек для $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$

Диаграмма состояния системы Y-Ba-Co-O

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы Y-Ba-Co-O при 1373 K на воздухе была разбита на 14 фазовых полей (рисунок 3.13). Состав фазовых полей представлен в таблице 3.9.

Граничный состав твердого раствора $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ в области, обогащенной по кобальту (y=0.09), был рассчитан экстраполяцией параметров элементарной ячейки твердого раствора, сосуществующего с $YBaCo_2O_{5+\delta}$, $YBaCo_4O_7$ (поле 10 на рисунке 3.13), Ba_2CoO_4, $BaCoO_{3-\delta}$ (поле 11 на рисунке 3.13) и $YBaCo_4O_7$, $BaCoO_{3-\delta}$ (поле 12 на рисунке 3.13).

Аналогичным образом был установлен граничный состав твердого раствора $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ в области, обогащенной по иттрию (y=0.42), сосуществующего с Y_2BaO_4, $YBaCo_2O_{5+\delta}$ (поле 4 на рисунке 3.13) и Y_2BaO_4, Ba_2CoO_4 (поле 5 на рисунке 3.13).

Необходимо отметить, что систематическое исследование области расплава не было выполнено в данной работе. Поле 14 (рисунок 3.13) схематически показывает область появления фазы расплава на диаграмме состояния системы Y-Ba-Co-O при 1373 K на воздухе.

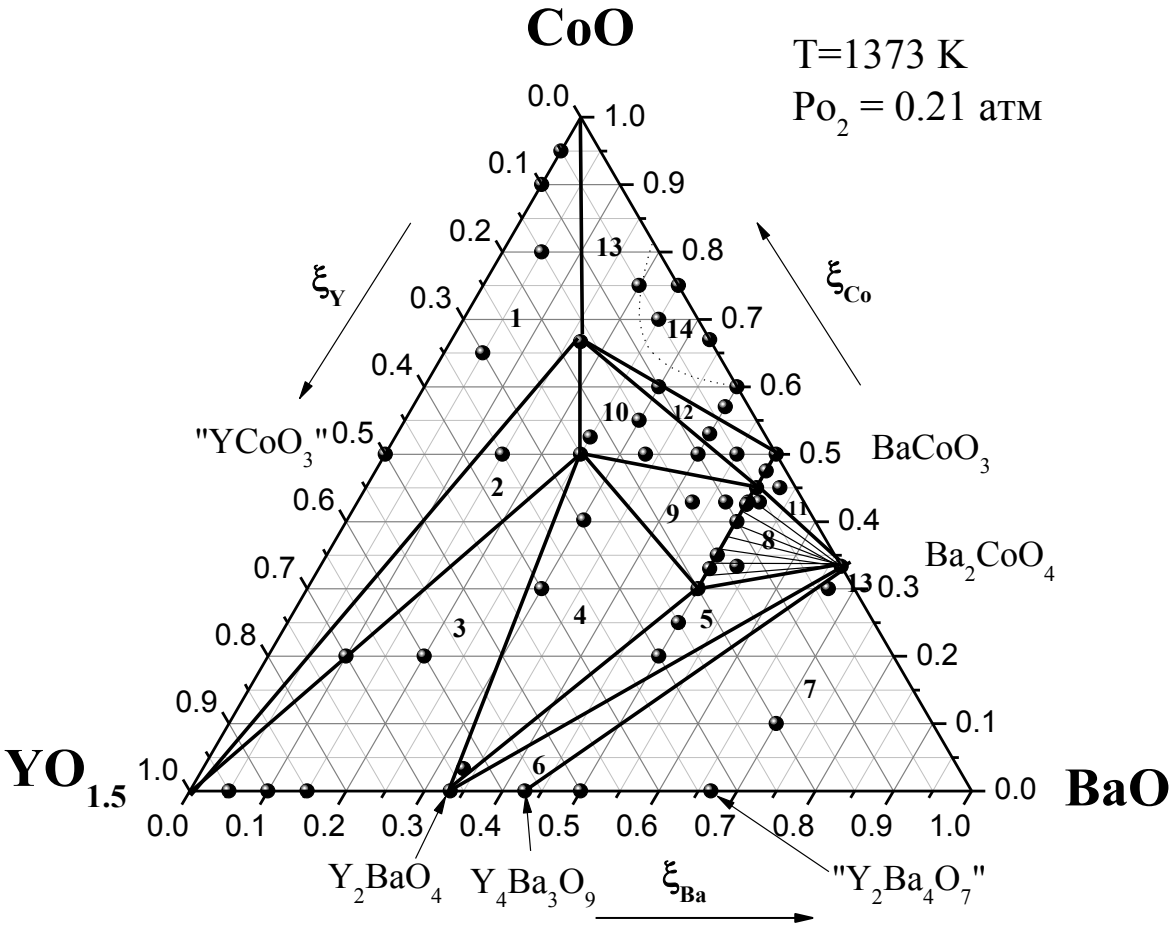


Рисунок 3.13 - Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Y-Ba-Co-O при 1373 K на воздухе

Таблица 3.9 - Состав фазовых полей диаграммы состояния системы Y-Ba-Co-O

№ области на диаграмме	*Фазовый состав области*
1	Y_2O_3, CoO, $YBaCo_4O_7$
2	Y_2O_3, $YBaCo_4O_7$, $YBaCo_2O_{5+\delta}$
3	Y_2BaO_4, Y_2O_3, $YBaCo_2O_{5+\delta}$
4	Y_2BaO_4, $YBaCo_2O_{5+\delta}$, $BaCo_{0.58}Y_{0.42}O_{3-\delta}$
5	Y_2BaO_4, Ba_2CoO_4, $BaCo_{0.58}Y_{0.42}O_{3-\delta}$
6	Ba_2CoO_4, Y_2BaO_4, $Y_4Ba_3O_9$
7	$Y_4Ba_3O_9$, Ba_2CoO_4, BaO
8	Ba_2CoO_4, $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ ($0.09 \le y \le 0.42$)
9	$YBaCo_2O_{5+\delta}$, $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ ($0.09 \le y \le 0.42$)
10	$YBaCo_2O_{5+\delta}$, $YBaCo_4O_7$, $BaCo_{0.91}Y_{0.09}O_{3-\delta}$
11	Ba_2CoO_4, $BaCoO_{3-\delta}$, $BaCo_{0.91}Y_{0.09}O_{3-\delta}$
12	$YBaCo_4O_7$, $BaCoO_{3-\delta}$, $BaCo_{0.91}Y_{0.09}O_{3-\delta}$
13	$YBaCo_4O_7$, CoO, $BaCoO_{3-\delta}$
14	расплав

4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ Y-Ba-Me-Me'-O (Me, Me'=Fe, Co, Ni, Cu)

4.1 Кислородная нестехиометрия и термические свойства твердых растворов состава $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$

Образцы для исследования были синтезированы по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Однофазность полученных оксидов подтверждена методом рентгеновской порошковой дифракции.

Изменение кислородной нестехиометрии (δ) в $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ от температуры (в диапазоне 273 – 1373 K) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе. Для термогравиметрического эксперимента использовали навески образцов 1 – 1.5 г. По методике, описанной в разделе 2.3, были получены экспериментальные зависимости изменения массы образцов $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ от температуры при давлении кислорода Po_2 = 0.21 атм.

Абсолютное значение содержание кислорода в образцах $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, медленно охлажденных на комнатную температуру, определяли методом йодометрического титрования, описанным в разделе 2.6. Значения абсолютной нестехиометрии, определенные для каждого образца в двух параллелях, оказались воспроизводимыми. Содержание кислорода и средние степени окисления кобальта для всех однофазных оксидов при 298 К представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Содержание кислорода в $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ при 298 К на воздухе

y	Средняя степень окисления Co	Содержание кислорода (3-δ)
0.0	3.18	2.59±0.04
0.1	3.07	2.53±0.04
0.2	3.00	2.50±0.04
0.3	2.89	2.46±0.04
0.4	2.80	2.44±0.04

Используя результаты титрования, по результатам термогравиметрических измерений были рассчитаны абсолютные значения нестехиометрии (δ) для $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ (y=0.1; 0.2; 0.3; 0.4) во всем исследованном интервале температур на воздухе. На рисунке 4.1 приведены зависимости изменения содержания кислорода в сложных оксидах состава $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$.

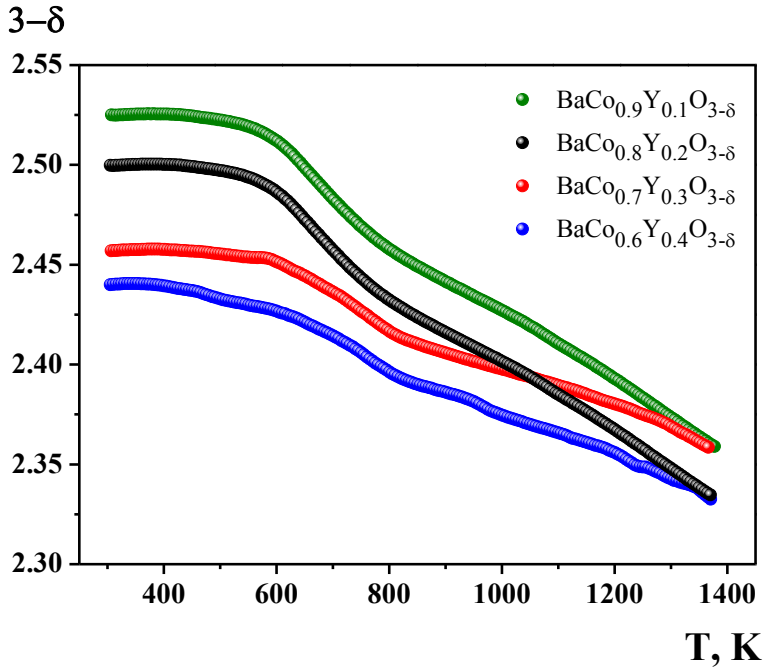


Рисунок 4.1 - Зависимости изменения содержания кислорода в $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ от температуры на воздухе

При постепенном замещении кобальта на иттрий в $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ в рамках кубической структуры при температурах < 700 К наблюдается монотонное уменьшение содержания кислорода.

Из рисунка 4.1 видно, что формы зависимостей для образцов с y = 0.1 и 0.2 похожи друг на друга, но отличаются от таковых для образцов с y = 0.3 и 0.4 (которые, в свою очередь, похожи друг на друга). На всех зависимостях можно выявить изгибы при температурах около 590 и 790-820 К. Характер первого изгиба может быть связан с началом выхода кислорода из образца. Характер второго изгиба не столь очевиден, но, вероятно, может быть связан с особенностью изменений кристаллической структуры с изменениями содержания кислорода. При температурах ниже 600 К значение содержания кислорода постепенно уменьшается с увеличением количества иттрия, а при температурах, превышающих 1100 К, данная зависимость исчезает.

Значения средней степени окисления ионов Co в зависимости от температуры (рисунок 4.2), рассчитанные из условия электронейтральности с использованием значения содержания кислорода, имеют более последовательную зависимость по отношению к изменениям в содержании иттрия (Y), хотя, и в этом случае, сохраняется попарная схожесть кривых для y = 0.1 и 0.2 и для y=0.3 и 0.4.

На рисунке 4.3 представлены изотермические зависимости средней степени окисления ионов Co от содержания иттрия в $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$. Видно, что при высоких температурах (1200 –

1350 К) в средней части области гомогенности увеличение содержания Y не приводит к изменениям в степени окисления ионов Co, а компенсируется изменениями в содержании кислорода.

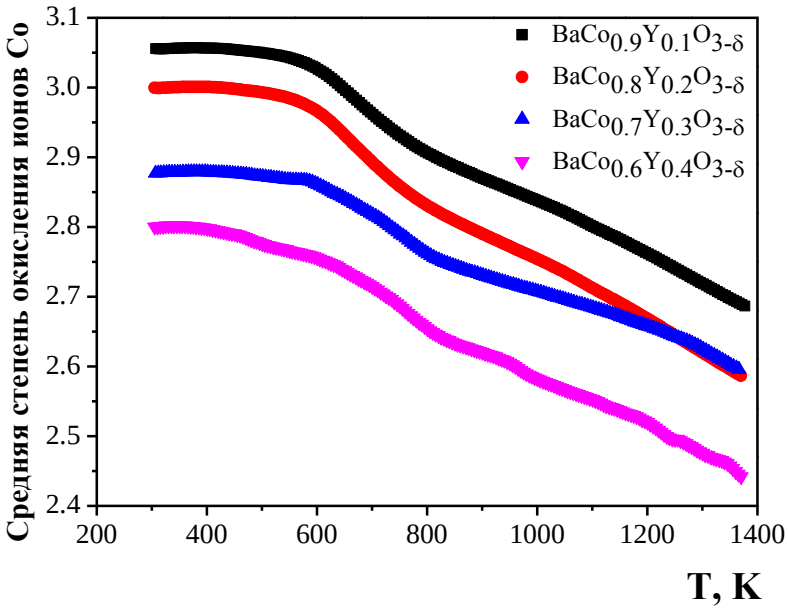


Рисунок 4.2 - Зависимость средней степени окисления ионов Co в образцах состава $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ (y=0.1; 0.3; 0.4) от температуры на воздухе

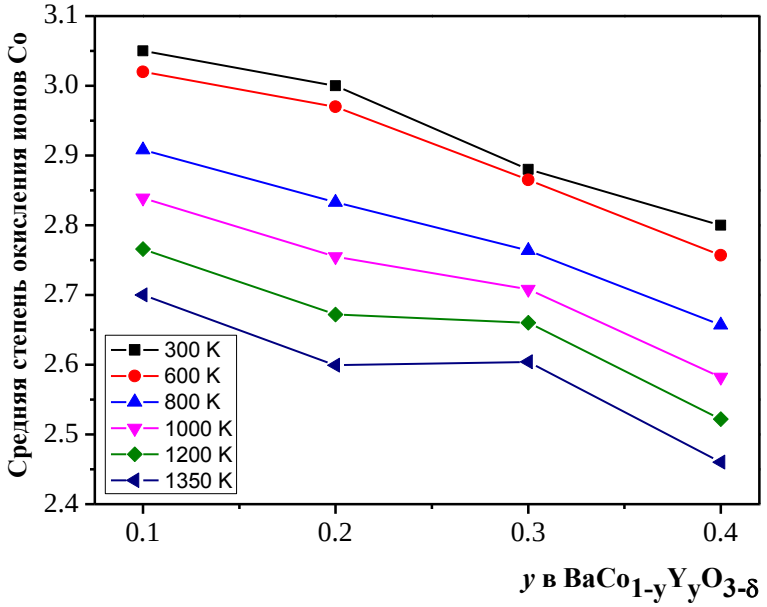


Рисунок 4.3 - Зависимость средней степени окисления ионов Co в образцах состава $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ (y=0.1; 0.3; 0.4) от содержания иттрия

Измерения относительного увеличения размера спеченных образцов $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ с ростом температуры проводили на дилатометре DIL 402 C на воздухе в температурном

интервале 298 – 1200 К со скоростью нагрева и охлаждения 5°К/мин. Образцы для проведения дилатометрических измерений готовили по методике, описанной в разделе 2.7.

Зависимости относительного линейного расширения $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ (y=0; 0.1; 0.2 и 0.3) от температуры в интервале 298 – 1200 К на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения, полностью совпадают и представлены на рисунке 4.4 (а, б).

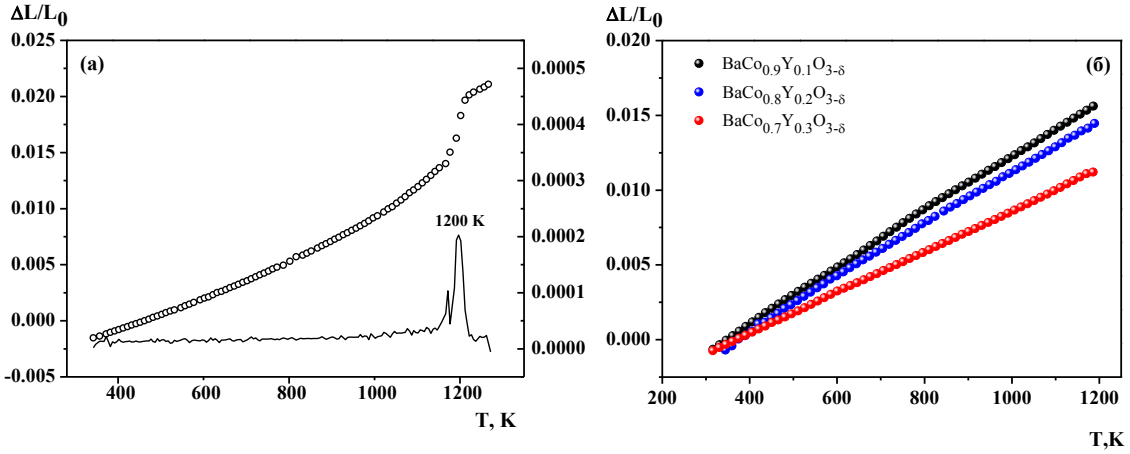


Рисунок 4.4 - Зависимости относительного линейного расширения $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ от температуры на воздухе: (а) y=0.0; (б) y=0.1; 0.2; 0.3

Монотонный характер зависимостей $\Delta L/L=f(T)$ для $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ (y=0.1; 0.2; 0.3) (рисунок 3.16 б) свидетельствует об отсутствии фазовых переходов. На зависимости $\Delta L/L=f(T)$ для кобальтита бария $BaCoO_{3-\delta}$ (рисунок 3.16 а) при 1200 К наблюдается излом, который, по-видимому, может быть интерпретирован как фазовый переход I рода, связанный с изменением структуры, вызванный потерей кислорода при нагревании.

Изобарические зависимости $\Delta L/L=f(T)$ для $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ были статистически обработаны линейным уравнением в температурном интервале 298 – 1200 К. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанных из дилатометрических данных, приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Значения средних коэффициентов термического расширения $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$

y	ΔT, K	КТР×10^6, K^{-1}
0.0	298 – 1200	24.14
0.1		18.60
0.2		17.65
0.3		13.68

Введение иттрия в $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ приводит к уменьшению КТР вследствие затруднения кислородного обмена в результате уменьшения количества 3d-металла, имеющего переменную степень окисления.

4.2 Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и термические свойства сложных оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$

Кристаллическая структура кобальтитов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$

Для определения возможности замещения кобальта в $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ на другие *3d*-переходные металлы, и образования твердых растворов $BaCo_{1-y-z}Y_yMe_zO_{3-\delta}$ с $0.1 \leq y \leq 0.4$, где Me = Fe, Ni, Cu, и установления соответствующих областей гомогенности оксидов методом твердофазного синтеза и по глицерин-нитратной технологии были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \leq z \leq 0.3$ с шагом 0.05.

Из рентгенографических данных установлено, что замещение кобальта на железо или медь в указанных условиях не приводит к образованию твердых растворов состава $BaCo_{1-y-z}Y_yMe_zO_{3-\delta}$ с $0.1 \leq y \leq 0.4$, где Me = Fe, Cu.

Замещение кобальта на никель приводит к образованию однофазных оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$: при содержании иттрия $0.1 \leq y \leq 0.2$ область гомогенности сложных оксидов по содержанию никеля *z* простирается до 0.2 (рисунок 3.5). При замещении кобальта на никель в образцах с содержанием иттрия $0.2 < y \leq 0.4$ на рентгенограммах были зафиксированы рефлексы, относящиеся к соответствующему твердому раствору $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ ($0.2 < y \leq 0.4$) и BaY_2NiO_5.

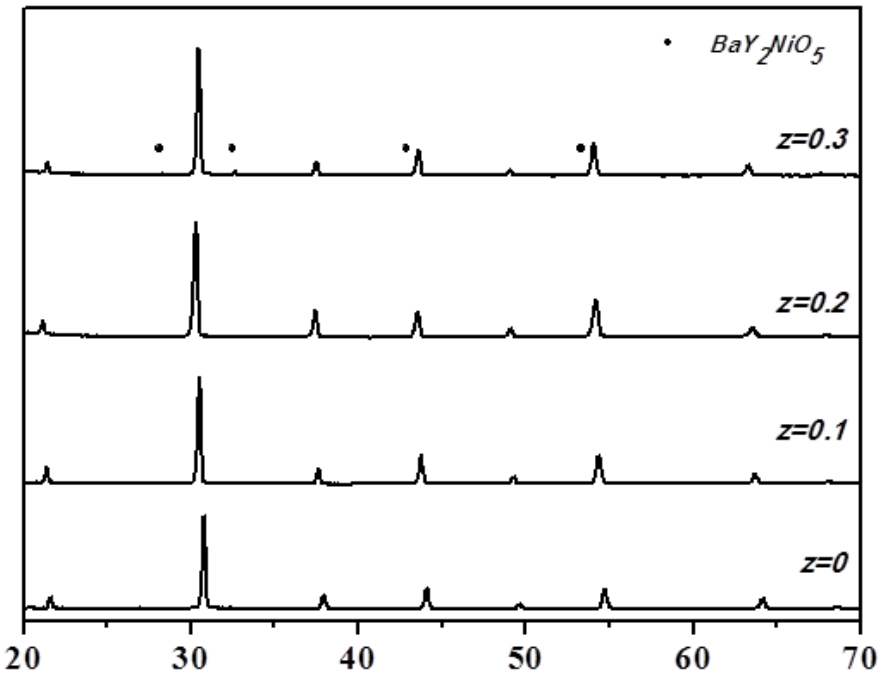


Рисунок 4.5 - Рентгенографические данные твердых растворов $BaCo_{0.9-z}Y_{0.1}Ni_zO_{3-\delta}$

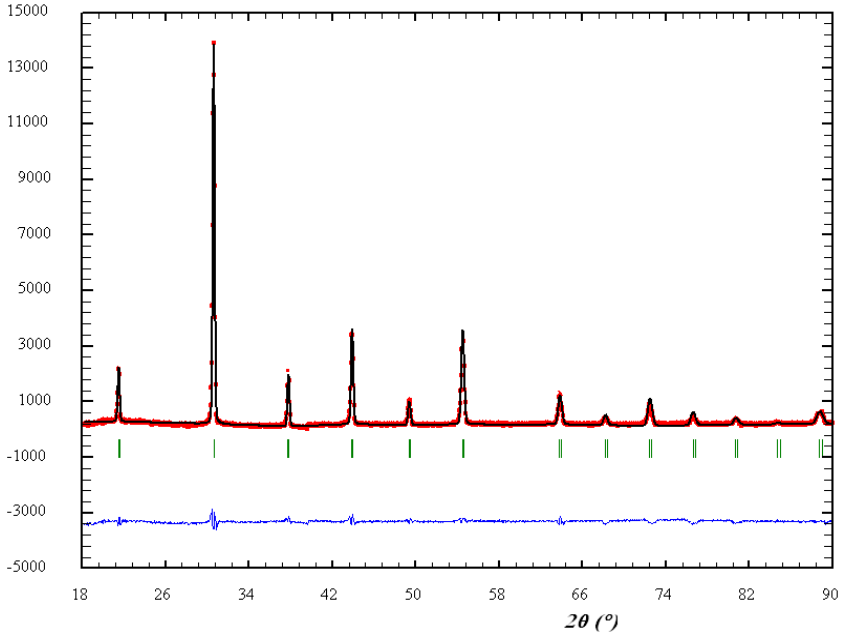


Рисунок 4.6 - Рентгенограмма образца состава $BaCo_{0.8}Y_{0.1}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Подобно незамещенным твердым растворам $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, кристаллическая структура оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ была описана в рамках кубической ячейки, пространственная группа *Pm3m*. В качестве примера на рисунке 4.6 представлена рентгенограмма $BaCo_{0.8}Y_{0.1}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда.

Для всех однофазных образцов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ из рентгенографических данных были вычислены параметры кристаллической решетки (таблица 4.3).

Таблица 4.3 - Параметры элементарных ячеек твердых растворов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$

y	z	a, Å	V, (Å)3	R_{Br}, %	R_f, %	R_p, %
0.10	0.00	4.106	69.22	1.44	1.24	14.70
	0.05	4.111	69.48	3.10	4.65	4.17
	0.10	4.115	69.68	4.15	4.87	8.91
	0.15	4.119	69.884	4.25	4.87	6.43
	0.20	4.123	70.112	3.32	3.10	7.30
0.20	0.00	4.136	70.75	1.76	1.60	10.10
	0.05	4.139	70.91	3.23	4.74	7.18
	0.10	4.140	70.96	2.98	3.02	7.40
	0.15	4.144	71.16	1.57	3.56	6.35
	0.20	4.147	71.32	2.89	4.12	7.42

При введении никеля в подрешетку кобальта в $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, что связано с размерным эффектом. Замещение ионов кобальта ($r_{Co^{3+}/Co^{4+}}$ = 0.75 / 0.67 Å, к.ч. = 6) большими по размеру ионами никеля ($r_{Ni^{2+}/Ni^{3+}}$ = 0.83 / 0.74 Å, к.ч. = 6) [145] приводит к постепенному

увеличению длины связи B-O и, как следствие, – к увеличению размеров элементарной ячейки (рисунок 4.7).

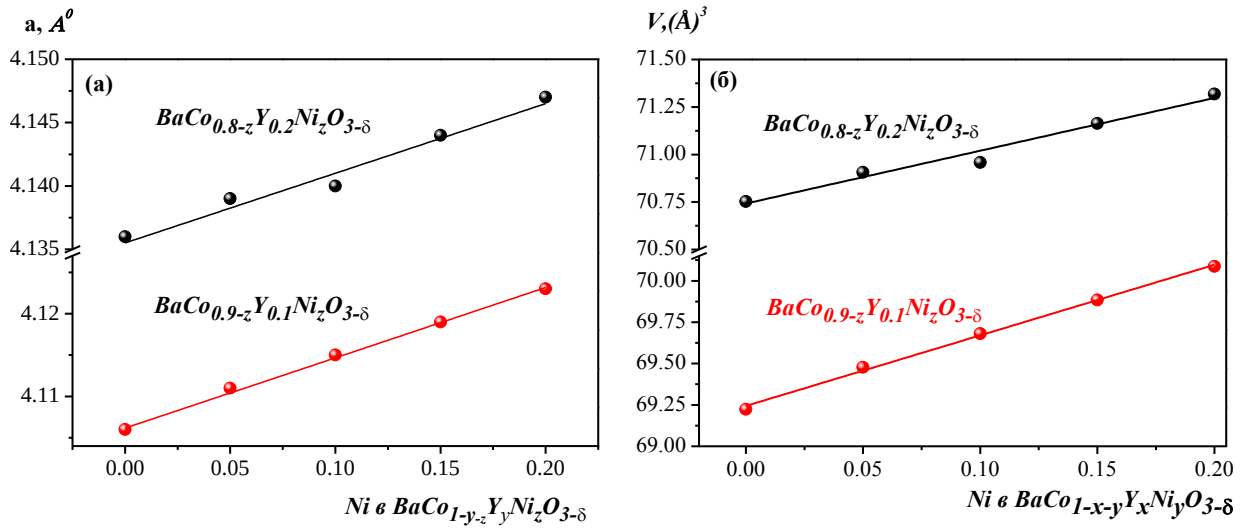


Рисунок 4.7 - Зависимости параметров элементарных ячеек (а) и объема (б) для $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ от содержания никеля

По данным РФА образцы $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ с ($0.3 \le y \le 0.4$, $0 \le z \le 0.3$) являются многофазными. В равновесии находятся две фазы: граничный твердый раствор $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ ($0.2 < y \le 0.4$, $0 \le z \le 0.2$) и $Ni_{1-a}Co_aO$.

На рисунке 4.8 в качестве примера представлена рентгенограмма образца номинального состава $BaCo_{0.5}Y_{0.3}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

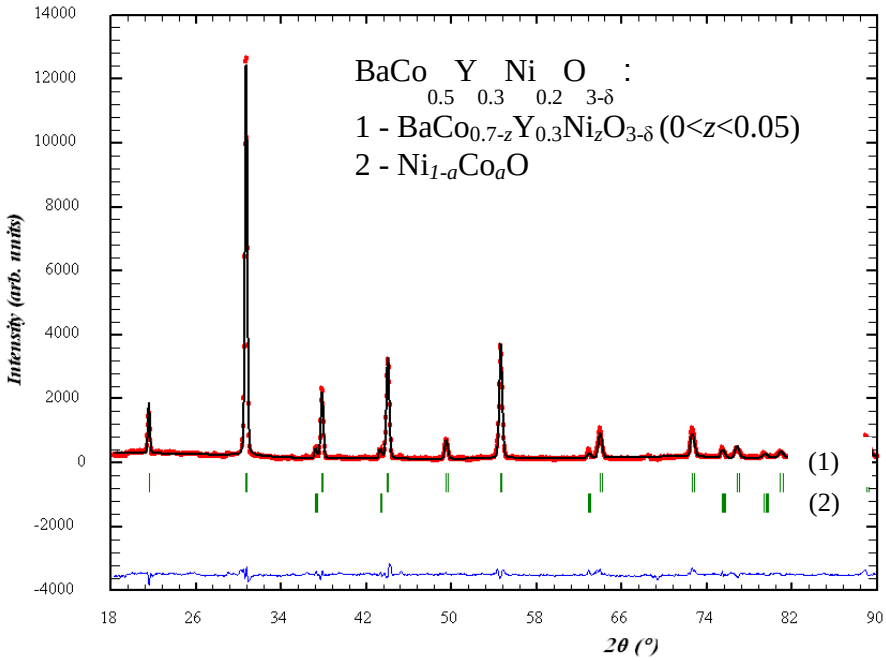


Рисунок 4.8 - Рентгенограмма образца состава $BaCo_{0.5}Y_{0.3}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Кислородная нестехиометрия сложных оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ ($0.1 \le y \le 0.2$, $0 \le z \le 0.2$)

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ ($0.1 \le y \le 0.2$, $0 \le z \le 0.2$) изучали методом термогравиметрического анализа как функцию температуры (в интервале 298 – 1373 K) на воздухе.

Образцы для исследований были синтезированы твердофазным методом и по глицерин-нитратной технологии, описанной в разделе 2.1. Однофазность полученных оксидов подтверждена методом рентгенофазового анализа. Для термогравиметрического эксперимента использовали навески образцов 1 – 1.5 г.

По методике, описанной в разделе 2.3, были получены экспериментальные зависимости изменения массы образцов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ ($0.1 \le y \le 0.2$, $0 \le z \le 0.2$) от температуры при давлении кислорода Po_2 = 0.21 атм.

По формуле (2.4) были рассчитаны значения относительной кислородной нестехиометрии для $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ ($0.1 \le y \le 0.2$, $0 \le z \le 0.2$) во всем исследованном интервале температур на воздухе. В качестве начальных условий были выбраны T = 298 K и Po_2 = 0.21 атм., т.е. точка, в которой образцы имели наибольшую массу.

Абсолютные значения кислородного индекса δ для $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке при 1373 K и методом йодометрического титрования, описанным в разделе 2.6, на образцах медленно охлажденных до комнатной температуры. Результаты определения абсолютной нестехиометрии, полученные в двух параллелях, оказались воспроизводимыми. Средние значения абсолютной нестехиометрии для исследуемых оксидов, полученные методом восстановления, были приведены к температуре 298 K с использованием термогравиметрических данных по уравнению 2.5.

В таблице 3.12 представлены значения абсолютной нестехиометрии для оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$. Из таблицы 3.12 видно, что данные, полученные по различным методикам, достаточно хорошо согласуются между собой.

Основываясь на результатах по восстановлению образцов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ в атмосфере водорода и йодометрическому титрованию оксидов, были рассчитаны абсолютные значения δ для всех твердых растворов во всем исследованном интервале температур на воздухе (рисунок 4.9).

Потеря кислорода исследованными образцами начинается на воздухе при температуре выше 600 K.

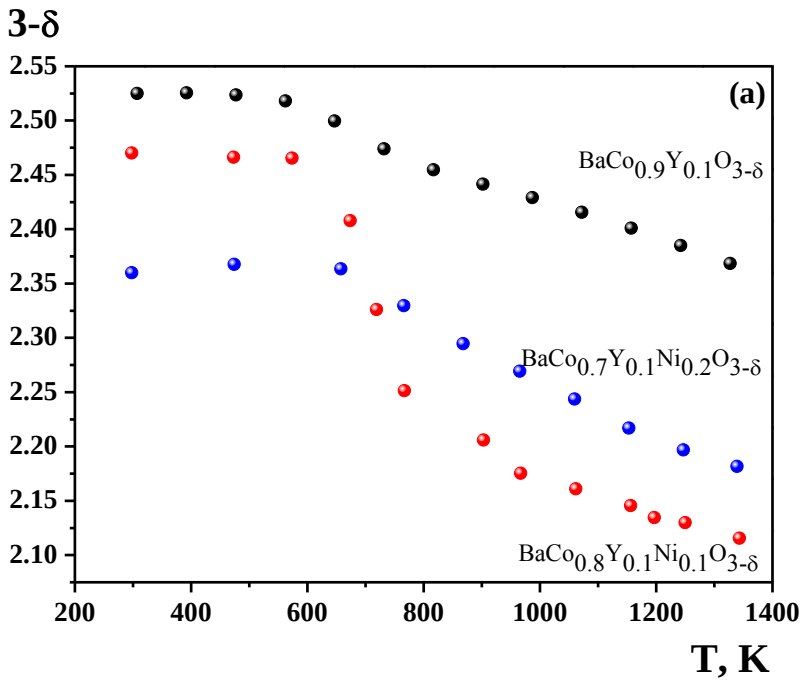
Внедряемый в B-подрешетку никель облегчает вакансионное разупорядочение кислородной подрешетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов

($Ni_{Co}^{/}$) ($ЭО_{Ni}$ = 1.75, $ЭО_{Co}$ = 1.70) [146]. Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок.

Таблица 4.4 - Значения абсолютной кислородной нестехиометрии и средняя степень окисления металла для $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ на воздухе при 298 К

Y	z	3–δ	n	n (Co)*	метод
0.1	0.0	2.53±0.04	3.07	3.07	йодометрическое титрование
	0.05	2.49±0.04	2.98	3.04	
	0.1	2.47±0.01	2.93	3.05	термогравиметрия
		2.45±0.04	2.89	3.00	йодометрическое титрование
	0.15	2.42±0.04	2.82	2.99	
	0.2	2.35±0.01	2.67	2.86	термогравиметрия
		2.36±0.04	2.69	2.89	йодометрическое титрование
0.2	0.0	2.50±0.04	3.00	3.00	йодометрическое титрование
	0.05	2.47±0.04	2.93	3.07	
	0.1	2.43±0.04	2.83	2.94	
	0.15	2.41±0.04	2.78	2.95	
	0.2	2.39±0.04	2.73	2.97	

* – степень окисления кобальта в соединениях $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, рассчитанная из предположения, что весь внедряемый никель находится в степени окисления +2.



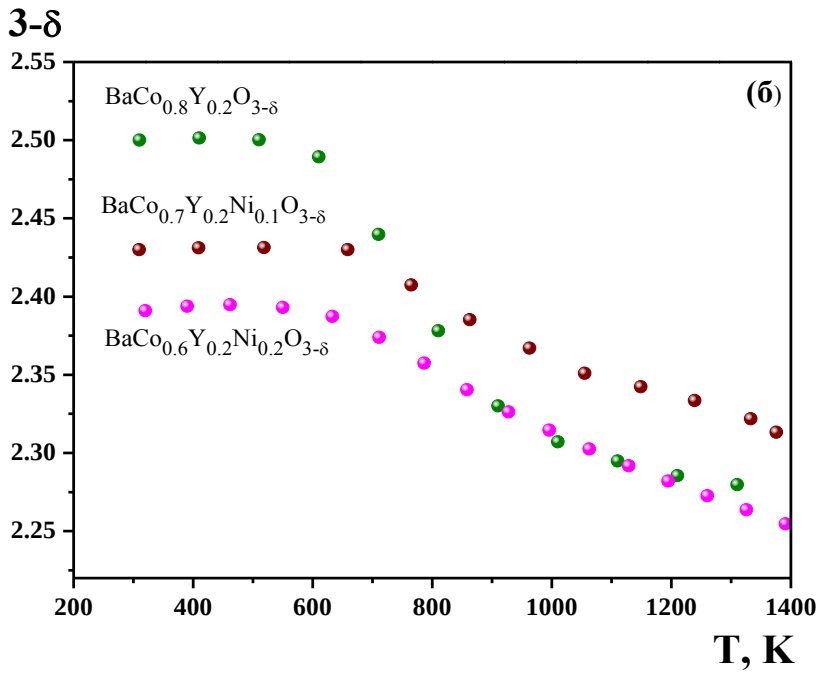


Рисунок 4.9 - Зависимости изменения содержания кислорода в $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ от температуры на воздухе: а) y=0.1; б) y=0.2

На рисунке 4.10 представлены зависимости содержания кислорода от содержания никеля в твердых растворах $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$.

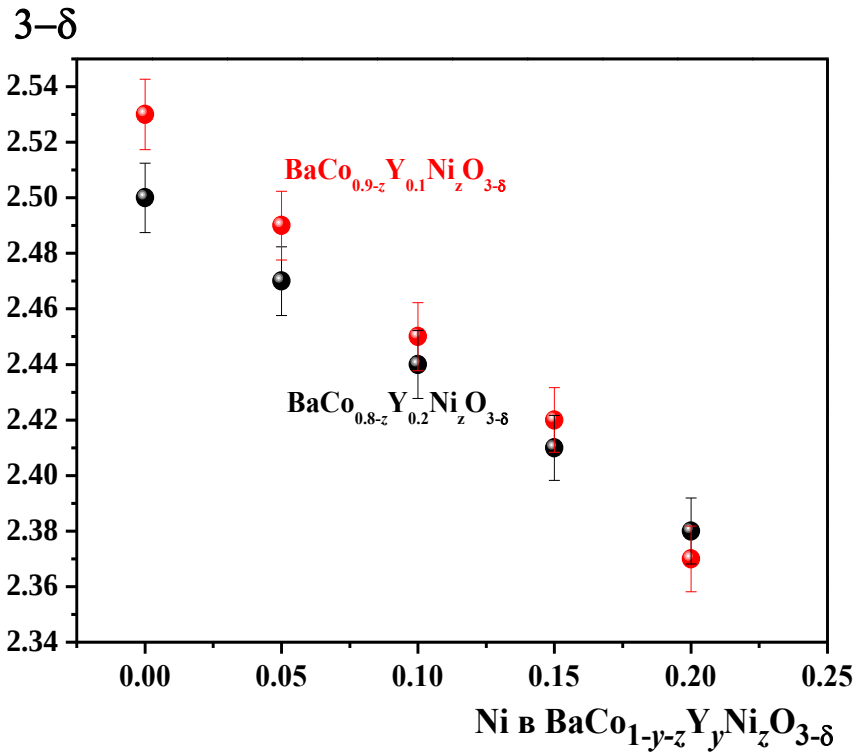
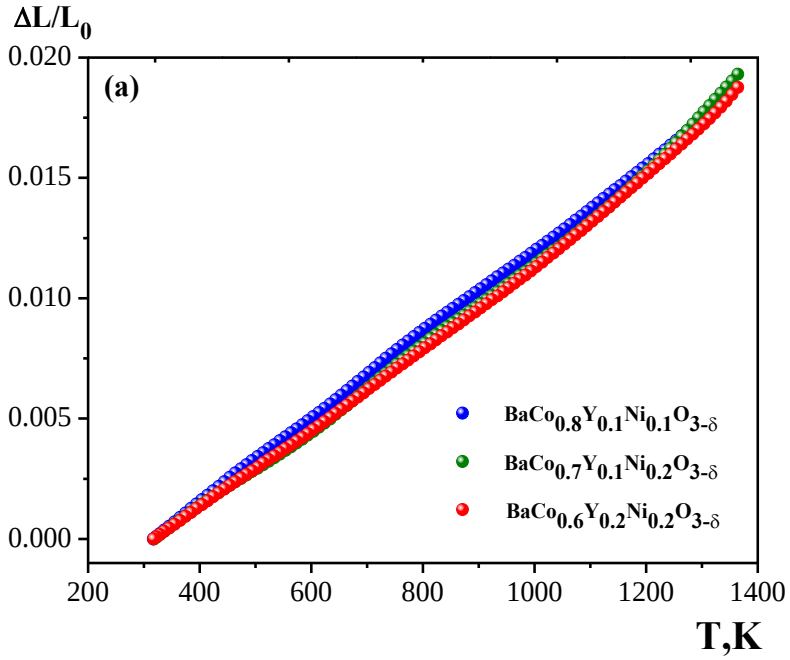


Рисунок 4.10 - Зависимость содержания кислорода от содержания никеля в $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$

Коэффициент термического расширения оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$

Измерения относительного увеличения размера образцов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ с ростом температуры проводили на дилатометре DIL 402 C в температурном интервале 298 – 1373 К на воздухе со скоростью нагрева и охлаждения 5°К/мин.

Зависимости относительного линейного расширения $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ от температуры в интервале 298 – 1273 К на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения, полностью совпадают и представлены на рисунке 4.11.



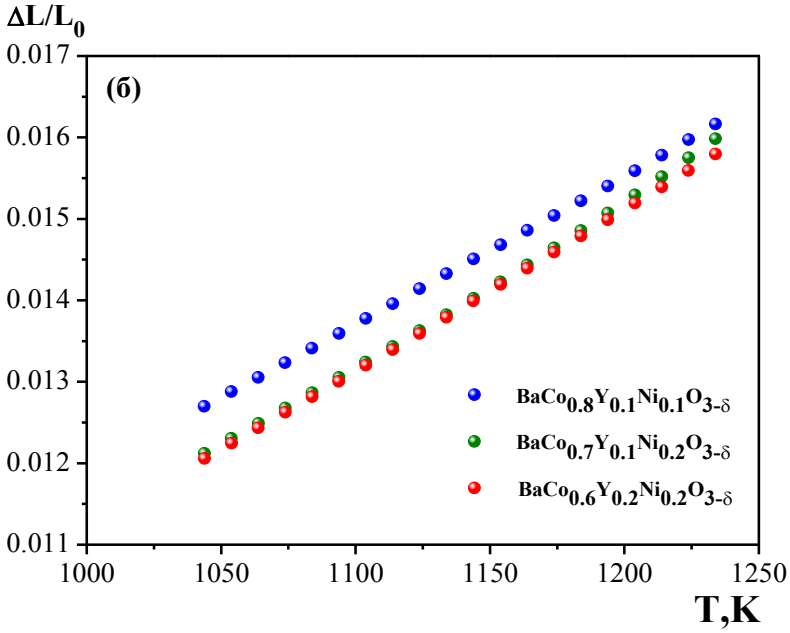


Рисунок. 4.11 - Зависимости относительного линейного расширения $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ от температуры: а) 200≤T, K≤1400; б) 1000≤T, K≤1250

Монотонный характер зависимостей $\Delta L/L=f(T)$ для $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ свидетельствует об отсутствии фазовых переходов.

Изобарические зависимости $\Delta L/L=f(T)$ для $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ были статистически обработаны линейным уравнением в температурном интервале 298 – 1300 К. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанных из дилатометрических данных, приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Значения средних коэффициентов термического расширения для $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$

y	z	ΔT, K	КТР×10^6, K^{-1}
0.0	0.0	298 – 600	13.68
		600 - 1200	26.16
0.1	0.0	298 – 600	18.60
		600 – 1200	19.21
	0.1	298 – 600	17.76
		600 – 1300	17.46
	0.2	298 – 600	15.44
		600 – 1300	15.17
0.2	0.0	298 – 600	17.13
		600 – 1200	19.69
	0.2	298 – 600	15.78
		600 – 1300	15.44

Уменьшение КТР с увеличением содержания иттрия и никеля связано с уменьшением количества 3d-металла, имеющего переменную степень окисления (в предположении того, что преимущественная степень окисления никеля 2+).

4.3 Структура, кислородная нестехиометрия, термические свойства и химическая совместимость твердых растворов состава $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$

Кристаллическая структура сложных оксидов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$

Было установлено, что введение иттрия в подрешетку железа приводит к образованию твёрдого раствора $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, стабилизируя кубическую перовскитную структуру при температуре 298 К на воздухе.

По результатам РФА установлено образование оксида состава $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$.

Дифрактограмма сложного оксида $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ была проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственной группы *Pm3m*.

Феррит бария, замещенный иттрием $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ устойчив на воздухе в широком температурном интервале. Согласно данным высокотемпературного РФА *in situ* в интервале $298 \leq T$, К≤ 1273 и $Po_2 = 0.21$ атм кристаллическая структура не изменяется и во всех случаях хорошо описывается кубической ячейкой (пр. гр. *Pm3m*).

В температурном интервале 200 – 600 К параметр элементарной ячейки *a* остаётся практически постоянным, тогда как в высокой области 600 - 1373 К – увеличивается. Такое поведение в области температур < 600К не вполне понятно. Даже при отсутствии потерь кислорода в этой области температур, как правило, наблюдается увеличение параметров решетки за счет физического термического расширения. Плато на зависимости параметра *a* от Т (рисунок 4.12), может быть связано с изменением спинового состояния (магнитных свойств) ионов железа в исследуемом образце.

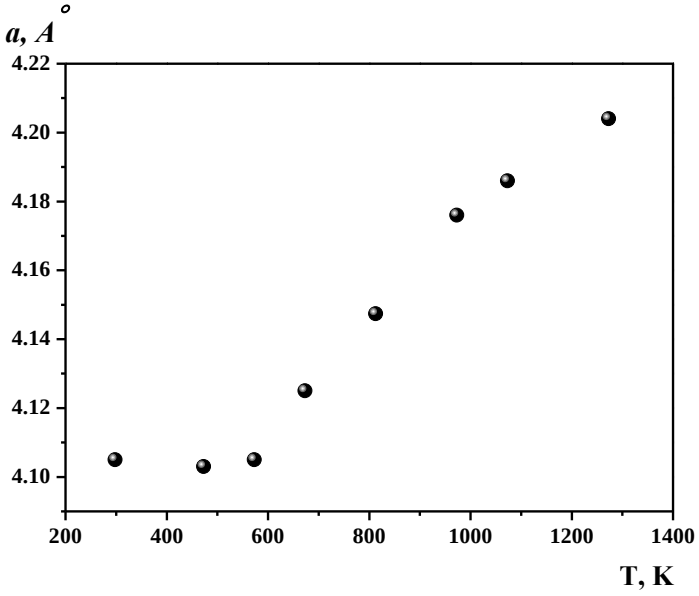


Рисунок 4.12 - Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры для состава $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$

Если преположить что в этом температурном интервале ионы железа из высокоспинового переходят в низкоспиновое состояние, то это может компенсировать эффект термического расширения, хотя данное предположение требует дополнительных экспериментальных подтверждений.

Для определения возможности замещения железа на другие *3d*-переходные металлы и образования твёрдых растворов состава $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Me_aO_{3-\delta}$, где Me = Co, Ni, Cu методом твердофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \le a \le 0.2$ с шагом 0.05.

Из рентгенографических данных установлено, что замещение железа на никель или медь в указанных условиях не приводит к образованию твердых растворов состава $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Me_xO_{3-\delta}$, где Me = Ni, Cu. На рисунке 4.13 в качестве примера представлена рентгенограмма образца $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$.

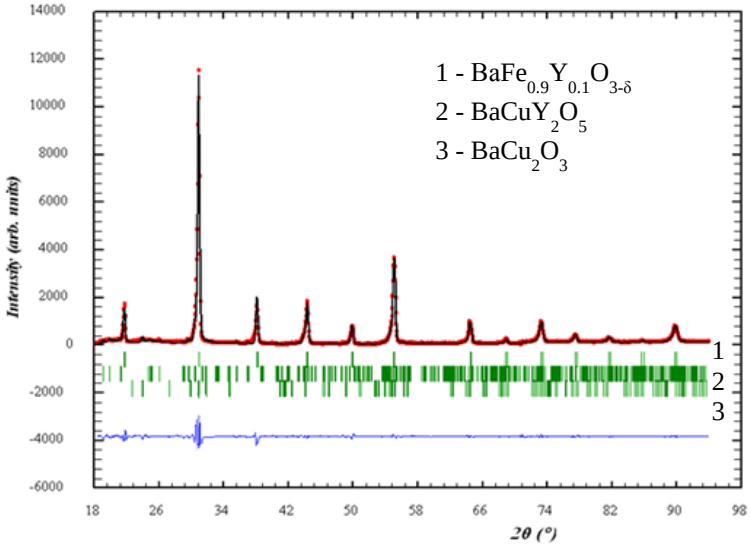


Рисунок 4.13 - Рентгенографические данные для состава $BaFe_{0.8}Cu_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, обработанные по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчётным спектром

Замещение железа на кобальт привело к образованию твердых растворов состава $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$. Область гомогенности сложных оксидов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ простирается до содержания кобальта a=0.15 (рисунок 4.14). На дифрактограммах образцов номинального состава $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ с a = 0.175, 0.2 в качестве основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к кубическому перовскиту $BaFe_{0.75}Y_{0.1}Co_{0.15}O_{3-\delta}$, и дополнительно – линии, принадлежащие $BaCoO_{3-\delta}$.

Подобно незамещенному $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, кристаллическая структура оксидов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ ($0.0 \le a \le 0.15$) была описана в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm3m*). Для

всех однофазных образцов из рентгенографических данных были вычислены параметры кристаллической решётки (таблица 4.6).

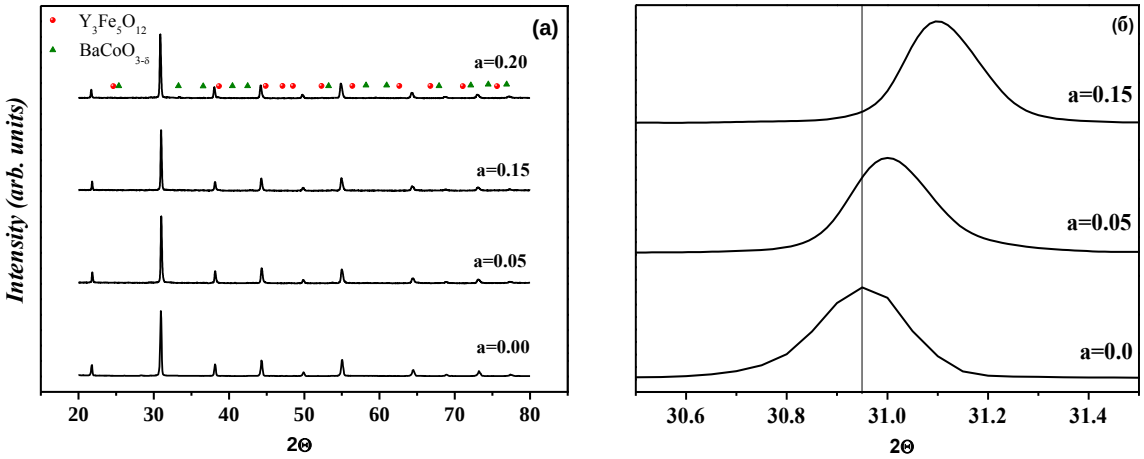


Рисунок 4.14 - Рентгенографические данные для $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ ($0.0 \le a \le 0.2$): (а) $20 \le 2\theta\ ° \le 80$; (б) $30 \le 2\theta\ ° \le 32$

Таблица 4.6 - Параметры элементарных ячеек твёрдых растворов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$

Co(a)	*a* ,Å	*V*,(Å)^3	$R_{Br,}$ %	$R_{f,}$ %	$R_{p,}$ %
0.0	4.090(1)	68.41(1)	0.77	0.77	16.30
0.05	4.086(1)	68.17(1)	2.20	2.23	11.45
0.10	4.081(1)	67.96(1)	1.17	2.30	12.90
0.15	4.078(1)	67.81(1)	2.32	3.37	11.00

На рисунке 4.15 приведены зависимости параметров и объёма элементарных ячеек $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ от содержания кобальта (а) для ряда исследуемых твёрдых растворов.

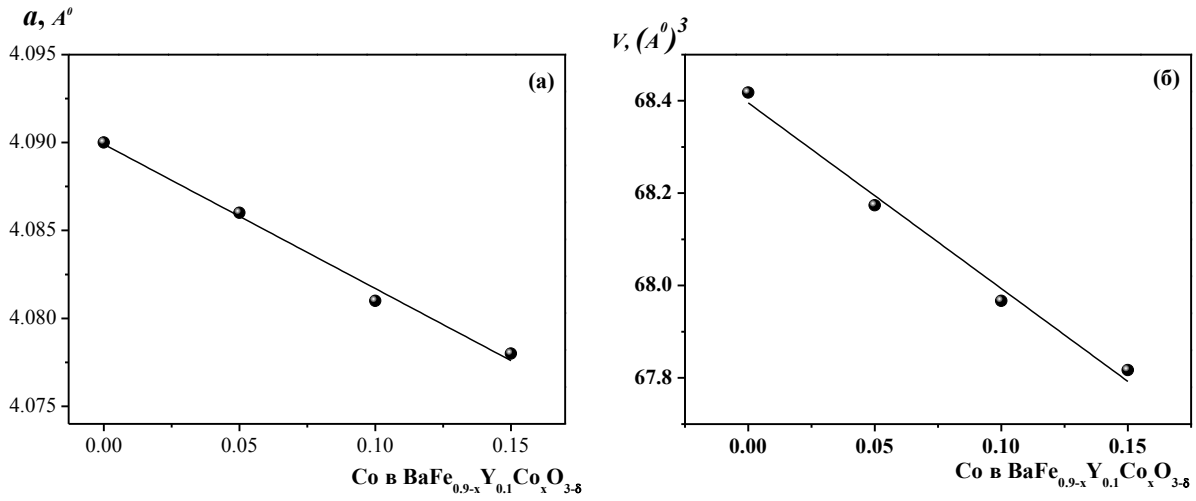


Рисунок 4.15 - Концентрационные зависимости параметров (а) и объёма (б) элементарных ячеек для $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$

При введении кобальта в подрешётку железа в $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ наблюдается монотонное уменьшение параметров и объёма ячеек твёрдых растворов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$. Такие зависимости можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. Замещение ионов железа ($r_{Fe^{3+}/Fe^{4+}}$ = 0.785 / 0.725 Å, к.ч. = 6) меньшими по размеру ионами кобальта ($r_{Co^{3+}/Co^{4+}}$ = 0.75 / 0.67 Å, к.ч. = 6) [145], приводит к постепенному уменьшению длины связи B-O и, как следствие, – к уменьшению размеров элементарной ячейки (таблица 3.14).

Кислородная нестехиометрия $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (0.0≤a≤0.15) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 298 – 1373 K) на воздухе. Для термогравиметрического эксперимента использовали навески образцов 1 – 1.5 г.

По методике, описанной в разделе 2.4, были получены экспериментальные зависимости изменения массы образцов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (0.0≤a≤0.15) от температуры при давлении кислорода Po_2 = 0.21 атм.

По формуле (2.4) были рассчитаны значения относительной кислородной нестехиометрии для $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (0.0≤a≤0.15) во всем исследованном интервале температур на воздухе. В качестве начальных условий были выбраны T = 298 K и Po_2 = 0.21 атм, т.е. точка, в которой образцы имели наибольшую массу.

Абсолютные значения кислородного индекса δ для $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке при 1373 K и методом йодометрического титрования, описанным в разделе 2.5, на образцах, медленно охлажденных до комнатной температуры. Результаты определения содержания кислорода, полученные в двух параллелях, оказались воспроизводимыми. Средние значения абсолютной нестехиометрии для железо-замещенных оксидов, полученные методом восстановления, приведены к температуре 298 K с использованием термогравиметрических данных по формуле (2.5).

В таблице 4.7 представлены значения абсолютной нестехиометрии для оксидов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (0.0≤a≤0.15). Из таблицы 3.14 видно, что данные полученные по различным методикам достаточно хорошо согласуются между собой.

Внедряемый в B-подрешетку кобальт облегчает вакансионное разупорядочение кислородной решетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов ($Co_{Fe}^{/}$) ($ЭО_{Fe}$ = 1.64; $ЭО_{Co}$ = 1.7) [146]. Для компенсации избыточного отрицательного заряда

акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок.

Таблица 4.7 - Значения абсолютной кислородной нестехиометрии для $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ ($0.0 \leq a \leq 0.15$) на воздухе при 298 К

состав	3-δ	метод
$BaFeO_{3-\delta}$	2.64±0.01	термогравиметрия
	2.58±0.04	йодометрическое титрование
$BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	2.62±0.01	термогравиметрия
	2.60±0.04	йодометрическое титрование
$BaFe_{0.85}Y_{0.1}Co_{0.05}O_{3-\delta}$	2.57±0.04	йодометрическое титрование
$BaFe_{0.80}Y_{0.1}Co_{0.10}O_{3-\delta}$	2.53±0.04	йодометрическое титрование
	2.55±0.01	термогравиметрия
$BaFe_{0.75}Y_{0.1}Co_{0.15}O_{3-\delta}$	2.51±0.04	йодометрическое титрование

Основываясь на результатах по восстановлению образцов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ в атмосфере водорода и йодометрическому титрованию оксидов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$, были рассчитаны абсолютные значения δ для всех твёрдых растворов во всем исследованном интервале температур на воздухе (рисунок 4.16). Сплошная линия – данные, полученные в динамическом режиме (скорость охлаждения 1 К/мин); точки – данные, полученные в статическом режиме (выдержка в точке при заданной температуре 10 часов).

На зависимости содержания кислорода от температуры для $BaFeO_{3-\delta}$ при 900 К наблюдается излом, связанный с переходом первого рода (изменение структуры из орторомбической в кубическую). Эти данные неплохо согласуются с результатами, полученными высокотемпературной рентгенографией (рисунок 3.3).

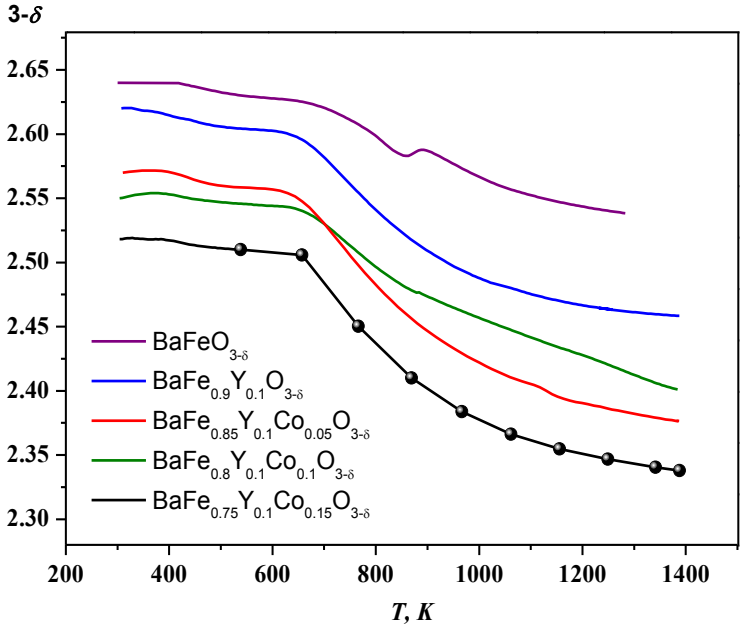


Рисунок 4.16 - Зависимости изменения содержания кислорода от температуры на воздухе для $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (0.0≤a≤0.15)

Коэффициент термического расширения оксидов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$

Измерения относительного увеличения размера образцов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ с ростом температуры проводили на дилатометре DIL 402 C на воздухе в температурном интервале 298 – 1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 5°К/мин.

Одним из важных параметров, характеризующих свойства керамики, является плотность образцов. Геометрическую плотность определяли путем деления массы образца на его объем, вычисленный из размеров. Размеры образца измеряли микрометром (±0.01мм) после шлифовки.

Рассчитанная относительная плотность спечённых ферритов бария $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (0.0≤a≤0.15) составила не менее 79 – 99 % от теоретически возможной (таблица 4.8). Видно, что увеличение содержания кобальта в составе увеличивает спекаемость.

Таблица 4.8 - Геометрическая и рентгеновская плотности для $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (0.05≤a≤0.15), $\rho_г$ – геометрическая плотность брусков; $\rho_р$ – рентгеновская плотность брусков

Co(a)	$\rho_р$, г/см^3	$\rho_г$, г/см^3	отн. пл.,%
0.05	5.789	4.628	79.941
0.1	5.795	5.736	98.969
0.15	5.804	5.657	97.468

На зависимости $\Delta L/L=f(T)$ для феррита бария $BaFeO_{3-\delta}$ (рисунок 4.17) при 706 К и 1070 К наблюдаются изломы. Сопоставление дилатометрической кривой с термогравиметрическими данными дают возможность предположить, что излом на зависимости относительного линейного расширения при температуре около 700 К связан с началом активной потери кислорода образцом (т.е. появляется вклад так называемого «химического расширения»), а излом при 1070 соответствует упомянутому выше структурному переходу.

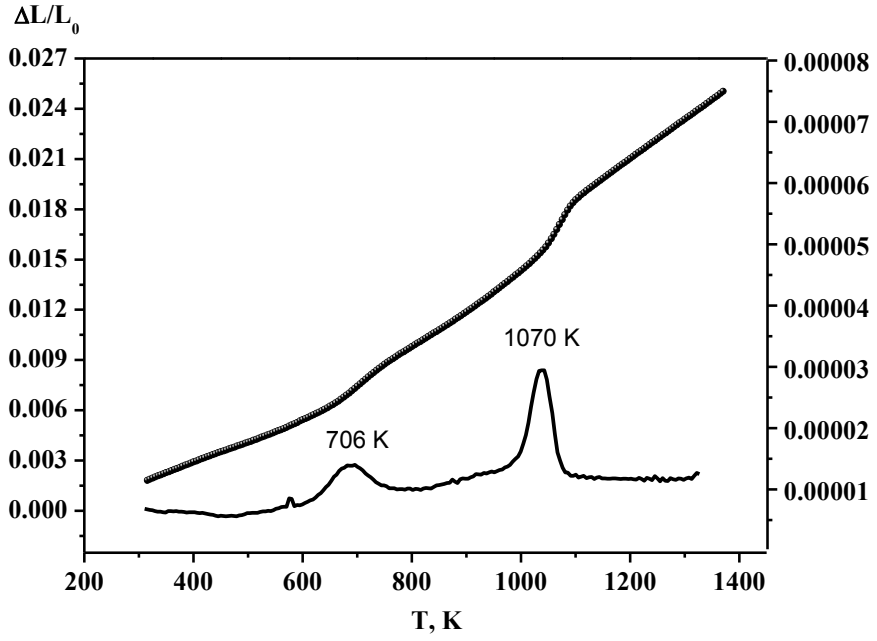


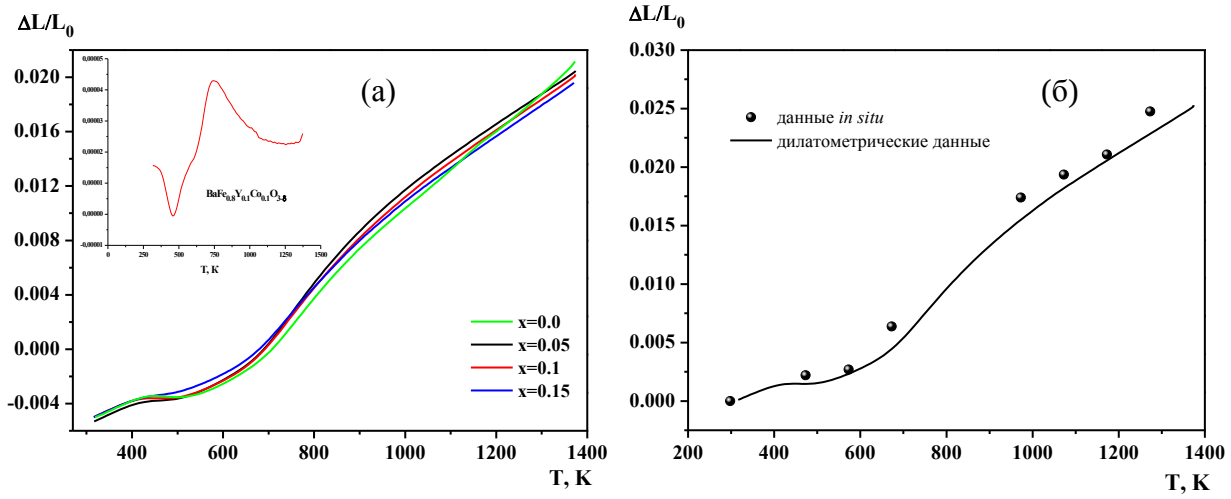
Рисунок 4.17 - Зависимости относительного линейного расширения от температуры на воздухе для $BaFeO_{3-\delta}$ (298 – 1273 К)

При T <700 К зависимость $\Delta L/L=f(T)$ для $BaFeO_{3-\delta}$ имеет линейный характер со средним значением КТР для орторомбической структуры 12.5×10^{-6}, K^{-1}, а при T > 1070 К 23.6×10^{-6}, K^{-1} – для кубической структуры. Значение КТР в интервале температур 607<T, K<1070 составляет 22.5×10^{-6}, K^{-1}.

Зависимости относительного линейного расширения $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ от температуры в интервале 298 – 1273 К на воздухе, полученные в режимах нагревания и охлаждения, полностью совпадают и представлены на рисунке 4.18.

Немонотонный характер зависимостей $\Delta L/L=f(T)$ для $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ может быть связан с теми же причинами, что и плато на зависимости параметров элемеентарной ячейки от температуры (рис. 4.12), а именно изменением спинового состояния ионов железа. При этом структура сложных оксидов остается кубической, что подтверждено высокотемпературным РФА *in situ* в интервале температур (298 – 1273 К). Интересно отметить, что ход зависимости изменения относительного удлинения образца $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$, рассчитанных из значений

параметров элементарной ячейки по данным высокотемпературной рентгеновской дифракции, хорошо совпадает с результатами дилатометрических измерений (рисунок 4.18, а).



.

Рисунок 4.18 - Зависимости относительного линейного расширения от температуры на воздухе для $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (а) и зависимость относительного линейного расширения $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ от температуры, полученная из данных высокотемпературной рентгенографии и дилатометрии (б)

Полученные значения коэффициентов термического расширения КТР для твердых растворов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (a = 0.0; 0.5; 1.5), рассчитанные из дилатометрических данных, представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Значения средних коэффициентов термического расширения $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ (x = 0.0; 0.5; 1.5)

a	интервал температур, К			
	298-400	400-500	500-800	800-1373
	КТР×10^6, K^{-1}			
0.00	15.02	1.40	24.31	27.68
0.05	14.17	3.57	28.25	24.11
0.10	13.55	12.20	27.04	24.45
0.15	14.44	5.93	25.85	24.03

Химическая совместимость ферритов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ с различными электролитами

Химическая совместимость сложных оксидов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ по отношению к материалу электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) изучена методом контактных отжигов в температурном интервале 1073 – 1373 К на воздухе.

Смеси, состоящие из $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}/Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ в массовом соотношении 1:1, тщательно перетирали в среде этилового спирта и подвергали термообработке в течение 20 часов при температурах 1173 К, 1273 К и 1373 К на воздухе.

По результатам РФА установлено, что все исследуемые оксиды не взаимодействуют с $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ во всем интервале температур (рисунок 4.19, а).

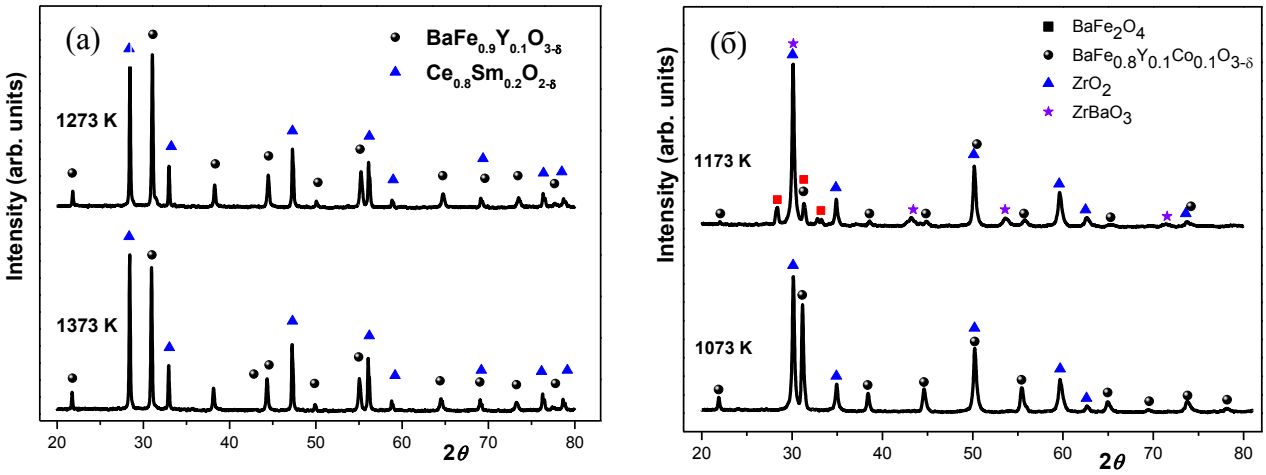


Рисунок 4.19 - Химическая совместимость $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (а) $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ (б) с электролитами $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (T=1273 К, 1373К) (а) и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ (T=1073 К, 1173 К) (б)

При контакте оксидов $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ с $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$, начиная с 1173 К, на воздухе происходит образование продуктов взаимодействия. В качестве основной фазы на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы, относящиеся к цирконату бария $BaZrO_3$ (рисунок 4.19, б).

4.5 Кристаллическая структура и физико-химические свойства $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) и $YBaFe_{2-x}Cu_xO_5$

4.5.1 Кристаллическая структура перовскитов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) и $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5\pm\delta}$

Твердые растворы $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu)

Для определения возможности замещения кобальта на другие *3d*-переходные металлы с образованием твердых растворов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$, где Me = Fe, Ni, Cu, и установления соответствующих областей гомогенности оксидов по глицерин-нитратной технологии были приготовлены образцы с $0 \le x \le 1$ для Me = Ni, Cu и с $0 \le x \le 2$ для Me = Fe с шагом 0.1.

Было установлено, что однофазные сложные оксиды $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ образуются в интервале составов $0.0 \le x \le 0.7$ (рисунок 4.20). Согласно данным [126], более широкий ряд твердых растворов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($0.0 \le x \le 1.0$) может быть получен при температурах выше 1373 K на воздухе или в атмосфере аргона. Область гомогенности медь-замещенных кобальтитов иттрия–бария $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ простирается до x = 0.6, что несколько меньше области, приведенной в работе [129]. При замещении кобальта на никель был получен единственный сложный оксид состава $YBaCo_{1.9}Ni_{0.1}O_{5+\delta}$.

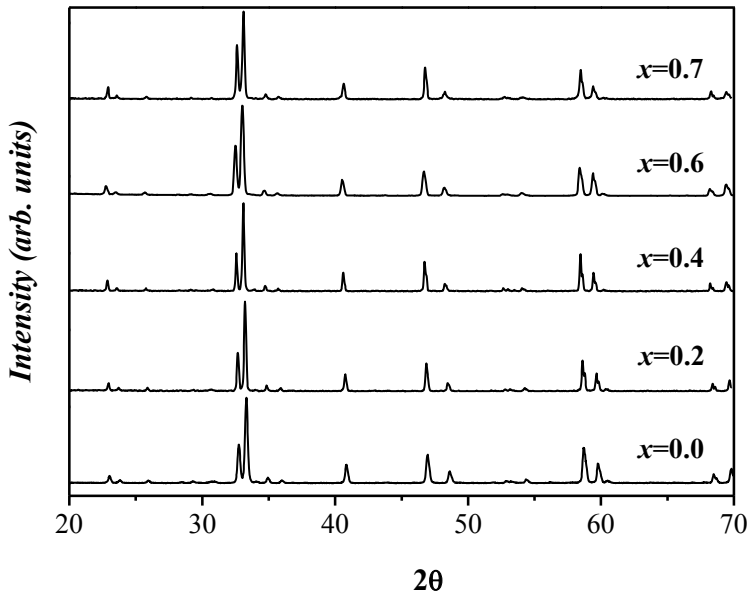


Рисунок 4.20 - Рентгенографические данные для $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$

Подобно незамещенному $YBaCo_2O_{5+\delta}$, кристаллическая структура оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ с $0<x<0.2$ была описана в рамках тетрагональной ячейки $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *P4/mmm*). Для медь- и железо-замещенных твердых растворов с большим содержанием

допанта (x>0.2) было установлено, что сложные оксиды имеют тетрагональную ячейку $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *P4/mmm*), эти данные были подтверждены методом электронной микроскопии (рисунок 3.34). Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных были вычислены параметры кристаллической решетки (таблица 4.10).

Таблица 4.10 - Параметры элементарных ячеек твердых растворов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me= Fe, Cu, Ni)

Me	x	a, Å	c, Å	V, (Å)^3	R_{Br}, %	R_f, %	R_p, %	Содержание кислорода (5+δ)
Fe	0.0	11.629(1)	7.503(1)	1014.75(1)	1.34	2.03	8.80	5.41*
	0.2	11.630(1)	7.511(1)	1016.1(1)	2.17	2.30	12.9	5.53*
	0.4	3.880(1)	7.528(1)	113.33(1)	1.56	2.20	6.78	5.64*
	0.6	3.882(1)	7.544(1)	113.69(1)	1.97	2.24	12.5	5.74*
	0.7	3.883(1)	7.558(1)	113.96(1)	2.06	3.59	12.4	5.79*
Cu	0.2	11.621(1)	7.509(1)	1014.1(1)	1.99	3.41	12.4	5.26**
	0.4	3.877(1)	7.519(1)	113.02(1)	1.94	2.60	11.6	5.19**
	0.6	3.878(1)	7.528(1)	113.21(1)	1.70	3.13	10.6	5.05**
Ni	0.1	3.876(1)	7.496(1)	112.62(1)	2.21	2.60	6.90	5.32**

* данные термогравиметрии

** данные йодометрического титрования

Методом электронной микроскопии было установлено, что два предельных состава $YBaCo_{1.3}Fe_{0.7}O_{5.79}$ и $YBaCo_{1.4}Cu_{0.6}O_{5.05}$ обладают схожими картинами электронной дифракции [001] и [010] (рисунок 4.21 (а, б)) и соответствующими [001] и [010] изображениями в высоком разрешении (рисунок 4.21 (а, б)), подтверждающими отсутствие суперячейки $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (a_p – параметр ячейки кубического перовскита) в отличие от незамещенного кобальтита иттрия-бария (рисунок 3.8, в-г), в то время как удвоение параметра c сохраняется. Структурные параметры данных оксидов, приведенные в таблице 4.11, были рассчитаны методом структурного анализа Ритвелда (рисунок 4.22).

Структура железо-замещенных оксидов (рисунок 4.21, а) в рамках полиэдрического представления может быть описана в виде сочлененных вершинами октаэдров с вакансиями кислорода, распределенными хаотически в [YO] слоях (с формулой $YBa(Co,Fe)_2O_{6-\delta}$), в то время как структура медь-замещенных перовскитов (рисунок 4.21, б) может быть представлена в виде сочлененных вершинами пирамид, но с избытком кислорода, распределенным случайным образом в слоях [Y] (с формулой $YBa(Co,Cu)_2O_{5+\delta}$).

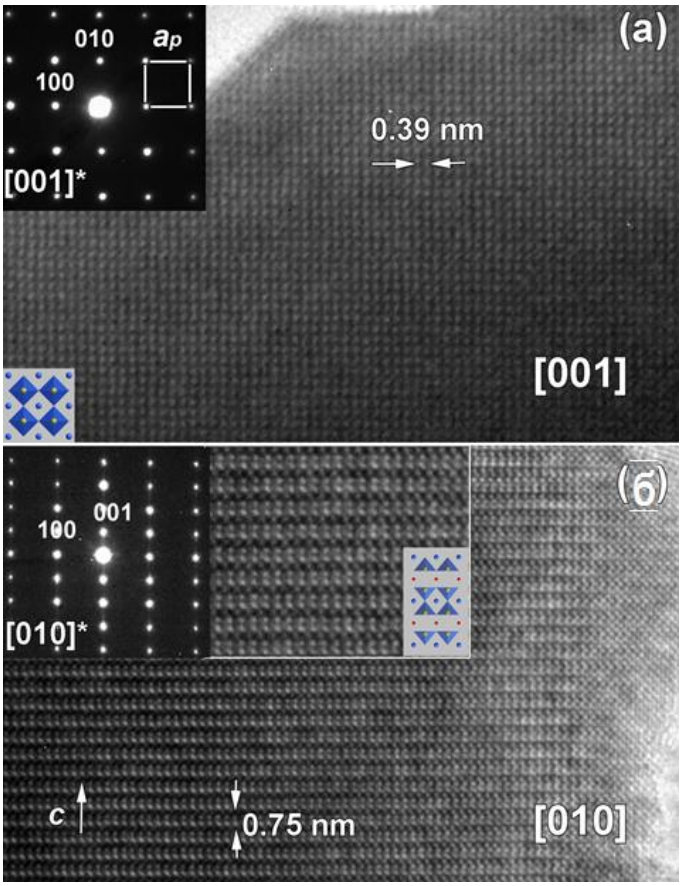


Рисунок 4.21 - микроскопия высокого разрешения вдоль осей зоны [001] – (а) и [010] – (б) сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Fe, Cu,) (x=0.2-0.7) и соответствующая электронная дифракция. Врезки – соответствующие структурные модели оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Fe, Cu,), где Y красный, Ba синий, Co желтый

Интересно отметить, что никель-замещенный кобальтит состава $YBaCo_{1.9}Ni_{0.1}O_{5.32}$ показывает также отсутствие суперячейки $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$, несмотря на низкий уровень замещения кобальта никелем, и близким содержанием кислорода к идеально требуемому для возникновения суперячейки с утроением параметра a, равного 5.44.

Таким образом, $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ суперячейка очень чувствительна к замещению кобальта на другие 3d-металлы, вследствие упорядочения кислорода/вакансий кислорода в плоскости (001).

Таблица 4.11 - Структурные параметры сложных оксидов состава $YBaCo_{1.3}Fe_{0.7}O_{5+\delta}$ и $YBaCo_{1.4}Cu_{0.6}O_{5+\delta}$

пр. гр. P4/mmm, Y(1d) (0.5; 0.5; 0.5), Ba(1c) (0.5; 0.5; 0), Co/Fe/Cu(2g) (0;0;*z*), O1(1a) (0;0;0), O2(1b) (0;0;0.5), O3(4i) (0;0.5;*z*)*		
	$YBaCo_{1.3}Fe_{0.7}O_{5+\delta}$	$YBaCo_{1.4}Cu_{0.6}O_{5+\delta}$
a, Å	3.883(1)	3.878(1)
c, Å	7.558(1)	7.528(1)
V, (Å)^3	114.01(1)	113.198(1)
z(Co/Fe/Cu)	0.258(3)	0.270(0)
z(O3)	0.232(1)	0.316(1)
Occ.	0.377(0)	0.107(1)
$d_{Y\text{-}Co}$, Å	3.298(1)	3.262(0)
$d_{Y\text{-}O3}$, Å	2.493(2)	2.383(1)
$d_{Ba\text{-}Co}$, Å	3.369(2)	3.388(0)
$d_{Ba\text{-}O3}$, Å	2.946(0)	3.069(2)
$d_{Co\text{-}O1}$, Å	1.953(0)	1.998(1)
$d_{Co\text{-}O2}$, Å	1.827(2)	1.760(0)
$d_{Co\text{-}O3}$, Å	3.908(0)	3.701(2)
R_{Br}, %	2.06	2.24
R_f, %	3.59	4.01
R_p, %	12.4	11.43

* Атомы кислорода, помеченные как O1, соответствуют кислороду в BaO плоскостях, помеченные как O2 соответствуют кислороду в плоскостях $[YO_\delta]$ (коэффициент занятости представлен в таблице), и помеченные как O3 соответствуют кислороду в плоскостях CoO2

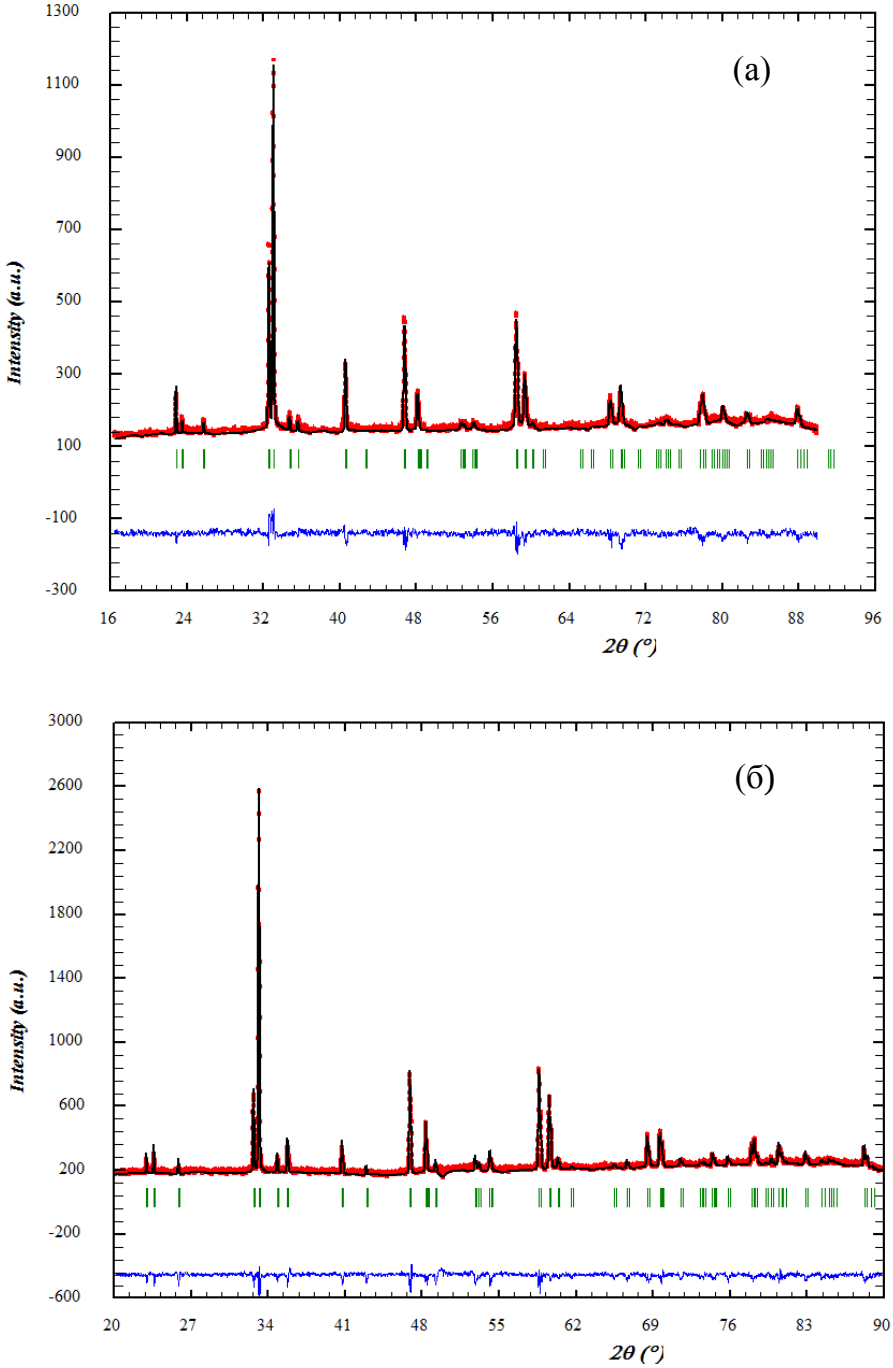


Рисунок 4.22 - Рентгенографические данные для $YBaCo_{1.3}Fe_{0.7}O_{5+\delta}$ (а), $YBaCo_{1.4}Cu_{0.6}O_{5+\delta}$ (б), обработанные по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчётным спектром

На рисунке 4.23 приведены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек от содержания железа и меди (x) для рядов твердых растворов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($0 \le x \le 0.7$) (а) и $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ ($0 \le x \le 0.6$) (б).

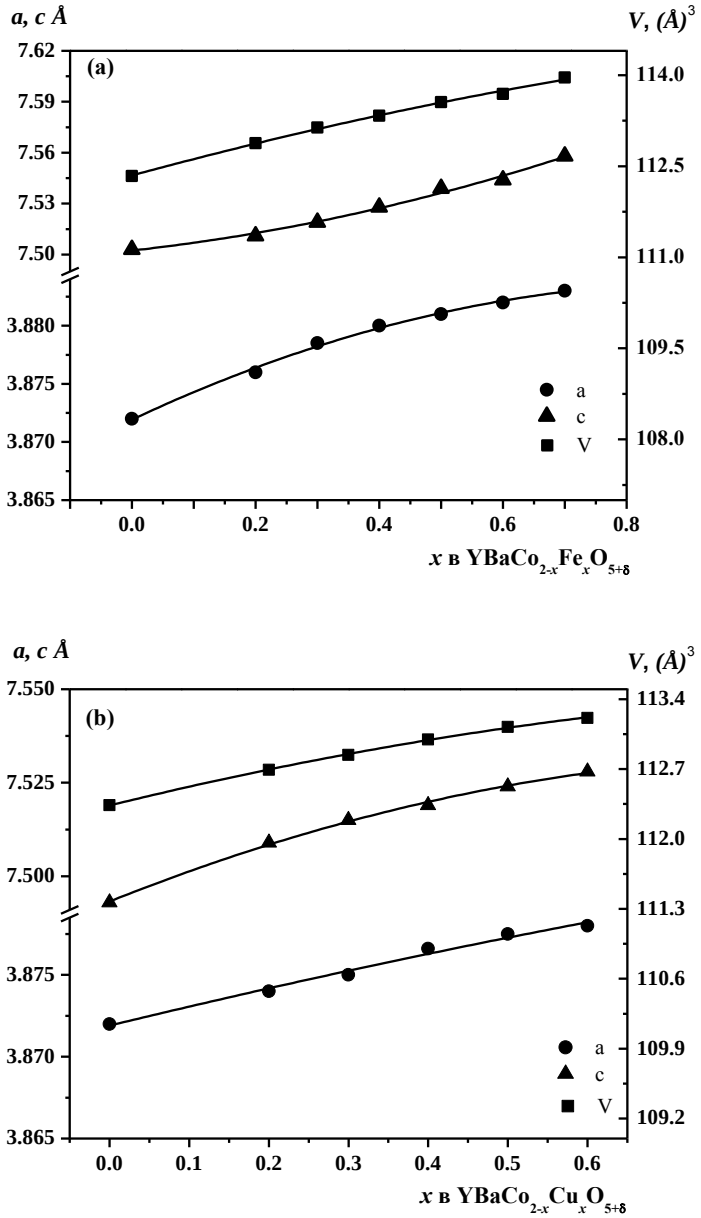


Рисунок 4.23 - Концентрационные зависимости параметров и объема элементарных ячеек для $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (а) и $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ (б)

При введении железа или меди в подрешетку кобальта в $YBaCo_2O_{5+\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$. Такие зависимости можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. Замещение ионов кобальта ($r_{Co^{3+}/Co^{4+}}$ = 0.75 / 0.67 Å, к.ч. = 6) [145] большими по размеру ионами железа ($r_{Fe^{3+}/Fe^{4+}}$ = 0.785 / 0.725 Å, к.ч. = 6) или меди ($r_{Cu^{2+}/Cu^{3+}}$ = 0.87 / 0.68 Å, к.ч. = 6) [145], приводит к постепенному увеличению длины связи B-O и, как следствие, – к увеличению размеров элементарной ячейки.

Фазовый состав образцов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), находящихся за пределами областей гомогенности, представлен в таблице 4.12.

Таблица 4.12 - Фазовый состав образцов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu)

x	фазовый состав
$YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$	
$0.7<x\leq1.0$	$Ba_{1-z}Y_zFe_{1-a}Co_aO_{3-\delta}$, $YFeO_3$, $BaCoO_{3-\delta}$, $YBaCo_{1.3}Fe_{0.7}O_{5+\delta}$
$1.0<x<2.0$	$Ba_{1-z}Y_zFe_{1-a}Co_aO_{3-\delta}$, $YFeO_3$, $BaCoO_{3-\delta}$
$x=2.0$	$BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$
$YBaCo_{2-x}Ni_xO_{5+\delta}$	
$0.1<x\leq0.6$	$YBaCo_{1.9}Ni_{0.1}O_{5+\delta}$, $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, Y_2O_3, NiO
$0.6<x\leq1.0$	NiO, $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, Y_2O_3
$YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$	
$0.6<x\leq1.0$	$YBaCo_{1.4}Cu_{0.6}O_{5+\delta}$, Y_2BaCuO_5, $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$

На дифрактограммах образцов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($1\leq x<2$) в качестве основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к кубическому перовскиту $Ba_{1-z}Y_zFe_{1-a}Co_aO_{3-\delta}$ с неупорядоченным распределением катионов в B-подрешетке. Необходимо отметить, что слоистые перовскиты $YBaFe_2O_{5+\delta}$ могут быть получены только в восстановительной атмосфере [40]. На рисунке 4.24 представлена рентгенограмма образца номинального состава “$YBaFe_2O_{5+\delta}$”, обработанная по методу Ритвелда.

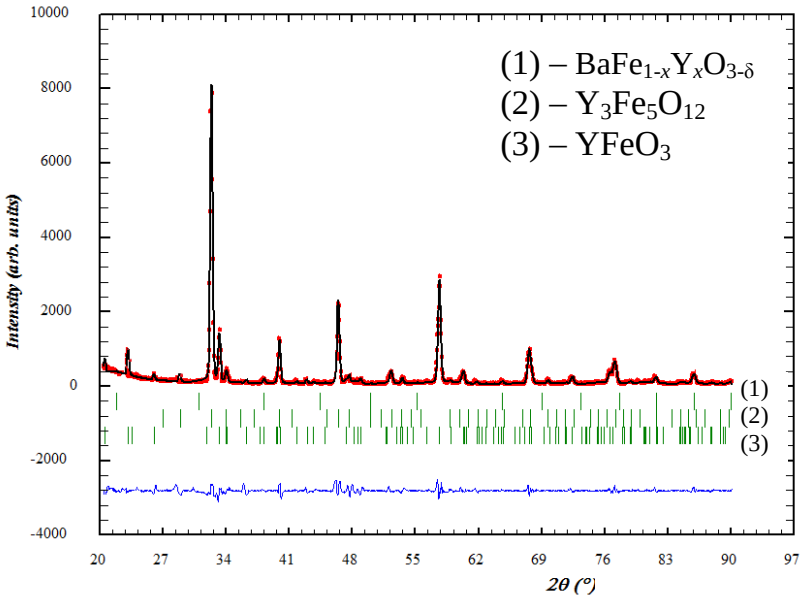


Рисунок 4.24 - Рентгенограмма образца номинального состава “$YBaFe_2O_{5+\delta}$”, обработанная по методу Ритвелда: красные точки – экспериментальные данные; сплошная черная линия – теоретический спектр; сплошная синяя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Твердые растворы $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$

Упорядоченное распределение Y и Ba в разных слоях делает менее выгодным формирование октаэдров FeO_6, по сравнению с пирамидальным окружением FeO_5. В свою очередь это приводит к тому, что кислородный индекс в двойном перовските стремиться к 5, а средняя степень окисления железа к значению 2.5+, что не характерно для железа в условиях воздушной атмосферы. Поэтому недопированный феррит иттрия и бария может быть получен лишь при очень низких давлениях кислорода в газовой фазе $Po_2=10^{-15}$ атм [40]. Введение меди в виде ионов Cu^{2+} в количестве близком 50% подрешетку железа в $YBaFe_2O_{5+\delta}$ делает возможным большей части ионов железа сохранить степень окисления равной 3+, тем самым, стабилизируя фазу со структурой двойного слоистого перовскита.

Для определения области гомогенности оксидов $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ по стандартной керамической технологии были синтезированы образцы в интервале составов $0.8 \leq x \leq 1.4$ с шагом 0.1.

По результатам РФА, установлено, что однофазные сложные оксиды $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ образуются в интервале составов $1.0 \leq x \leq 1.1$.

Кристаллическая структура оксидов $YBaFeCuO_{5+\delta}$, $YBaFe_{0.9}Cu_{1.1}O_{5+\delta}$ была описана в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *P4mm*). В качестве примера, на рисунке 4.25 представлена рентгенограмма $YBaFeCuO_{5+\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

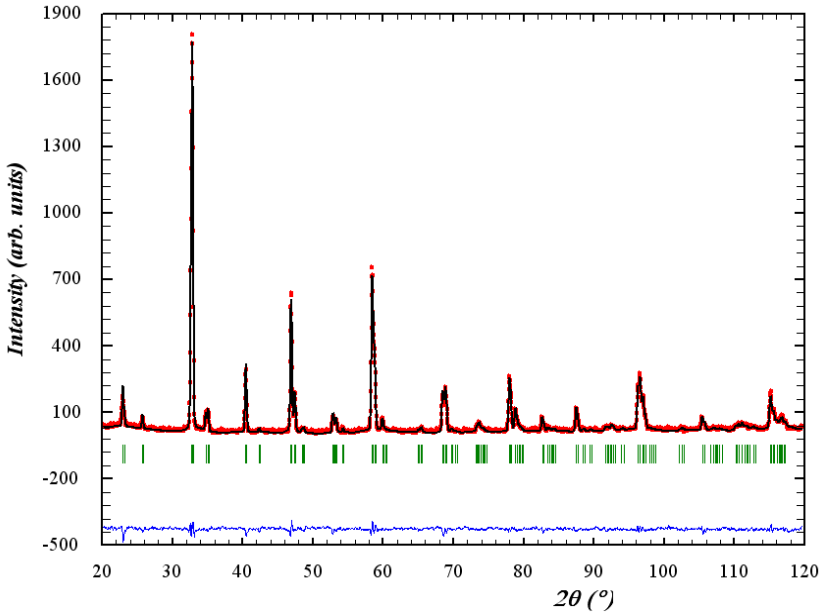


Рисунок 4.25 - Рентгенограмма $YBaFeCuO_{5+\delta}$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

В таблице 4.13 приведены параметры кристаллической решетки однофазных оксидов $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$, вычисленные из рентгенографических данных, а координаты атомов, уточненные методом Ритвелда – в таблице 4.14.

Таблица 4.13 - Параметры элементарной ячейки $YBaFe_{2-x}Cu_xO_5$

x	a, Å	c, Å	V, (Å)^3	$R_{Br,}$ %	$R_{f,}$ %	$R_{p,}$ %
1	3.866(1)	7.655(1)	114.41(1)	0.50	0.48	5.56
1.05	3.867(1)	7.656(1)	114.49(1)	2.50	3.70	5.29
1.1	3.868(1)	7.663(1)	114.65(1)	0.55	0.60	6.29

Таблица 4.14 - Координаты атомов $YBaFe_{2-x}Cu_xO_5$ (пр. гр. *P4mm)*

Y(0;0; z); Ba(0;0; z); $(Fe, Cu)_1$ (0.5;0.5;z); $(Fe, Cu)_2$ (0.5;0.5;z); O1(0.5;0.5;z); O3(0.5;0;z); O4(0.5;0;z)

z	Y	Ba	$(Fe, Cu)_1$	$(Fe, Cu)_2$	O1	O3	O4
x=1	0.5086(1)	0.0257(0)	0.2485(1)	0.7067(1)	0.0092(1)	0.3186(0)	0.7028(1)
x=1.1	0.5328(1)	0.0214(1)	0.2909(0)	0.7551(0)	0.0893(1)	0.3163(1)	0.7010(0)

При увеличении содержания меди в $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ наблюдается увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$, что связано с размерным эффектом ($r_{Fe^{3+}/Fe^{4+}}$ = 0.785 / 0.725 Å, к.ч. = 6 и $r_{Cu^{2+}/Cu^{3+}}$ = 0.87 / 0.68 Å, к.ч. = 6) [145].

Фазовый состав образцов $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$, находящихся за пределами областей гомогенности, представлен в таблице 4.15.

Таблица 4.15 - Фазовый состав образцов $YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ за пределами областей гомогенности

x	фазовый состав
$1.4 \le x < 1.1$	$YBaFe_{0.9}Cu_{1.1}O_{5+\delta}$, $BaCu_2O_3$, $BaCuY_2O_5$, CuO
$1.0 < x \le 0.8$	$YBaFeCuO_{5+\delta}$, $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$

4.5.2 Кислородная нестехиометрия $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$(Me = Fe, Ni, Cu)

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 298 – 1373 K) на воздухе.

Образцы для исследований были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Однофазность полученных оксидов подтверждена методом рентгенофазового анализа. Для термогравиметрического эксперимента использовали навески образцов 1 – 1.5 г.

По методике, описанной в разделе 2.4, были получены экспериментальные зависимости изменения массы образцов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) от температуры при давлении кислорода Po_2 = 0.21 атм.

По формуле (2.4) были рассчитаны значения относительной кислородной нестехиометрии для $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) во всем исследованном интервале температур на

воздухе. В качестве начальных условий были выбраны T = 298 K и Po_2 = 0.21 атм, т.е. точка, в которой образцы имели наибольшую массу.

Абсолютные значения кислородного индекса δ для $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.7) и $YBaFeCuO_{5+\delta}$ определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке при 1273 K, для $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Ni, Cu) определяли методом йодометрического титрования, описанным в разделе 2.6, на образцах медленно охлажденных до комнатной температуры. Результаты определения абсолютной нестехиометрии, полученные в двух параллелях, оказались воспроизводимыми. Средние значения абсолютной нестехиометрии для железо-замещенных оксидов, полученные методом восстановления, приведены к температуре 298 K с использованием термогравиметрических данных по уравнению 2.5. В таблице 4.16 представлены значения абсолютной нестехиометрии для оксидов $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me, Me' = Fe, Co, Ni, Cu). Из таблицы 3.23 видно, что данные полученные разными авторами по различным методикам достаточно хорошо согласуются между собой.

При постепенном замещении кобальта на железо содержание кислорода в образцах увеличивается. Это связано с тем, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом ($ЭО_{Fe}$ = 1.64; $ЭО_{Co}$ = 1.7) [146] является полностью или частично донором электронов ($Fe_{Co}^{\bullet}$) и, следовательно, удерживает кислород в структуре оксида, препятствуя образованию дополнительного количества вакансий кислорода ($V_O^{\bullet\bullet}$).Внедряемый в В-подрешетку никель (или медь) облегчает вакансионное разупорядочение кислородной решетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов ($Ni_{Co}^{/}, Cu_{Co}^{/}$) ($ЭО_{Ni}$ = 1.75; $ЭО_{Cu}$ = 1.75) [146]. Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок.

Таблица 4.16 - Значения абсолютной кислородной нестехиометрии и среденей степени окисления 3d-металлов для $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me, Me' = Fe, Co, Ni, Cu) на воздухе при 298 K

x	5+δ	Средняя степень окисления 3d-металлов	метод	ссылка
$YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$				
0.0	5.41±0.01	2.91	термогравиметрия	настоящая работа
	5.40±0.04	2.9	йодометрическое титрование	настоящая работа
	5.41		йодометрическое титрование	[36, 42]
0.2	5.53±0.01	3.03	термогравиметрия	настоящая работа
0.4	5.64±0.01	3.14		
0.6	5.74±0.01	3.24		

				Продолжение таблицы 4.16
0.7	5.79±0.01	3.29		
$YBaCo_{2-x}Ni_xO_{5+\delta}$				
0.1	5.32±0.04	2.82	йодометрическое титрование	настоящая работа
$YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$				
0.2	5.26±0.04	2.76	йодометрическое титрование	настоящая работа
	5.24			[121]
0.4	5.19±0.04	2.69		настоящая работа
	5.19			[121]
0.6	5.05±0.04	2.55		настоящая работа
	5.12			[121]
$YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$				
1.0	5.02±0.01	2.52	термогравиметрия	настоящая работа

На рисунке 4.26 представлена зависимость содержания кислорода и средней степени окисления 3*d*-переходных металлов от состава в $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Fe, Cu).

Основываясь на результатах по восстановлению образцов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.7) в атмосфере водорода и йодометрическому титрованию оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ δ (Me=Ni, Cu), были рассчитаны абсолютные значения δ для всех твердых растворов во всем исследованном интервале температур на воздухе (рисунок 4.27).

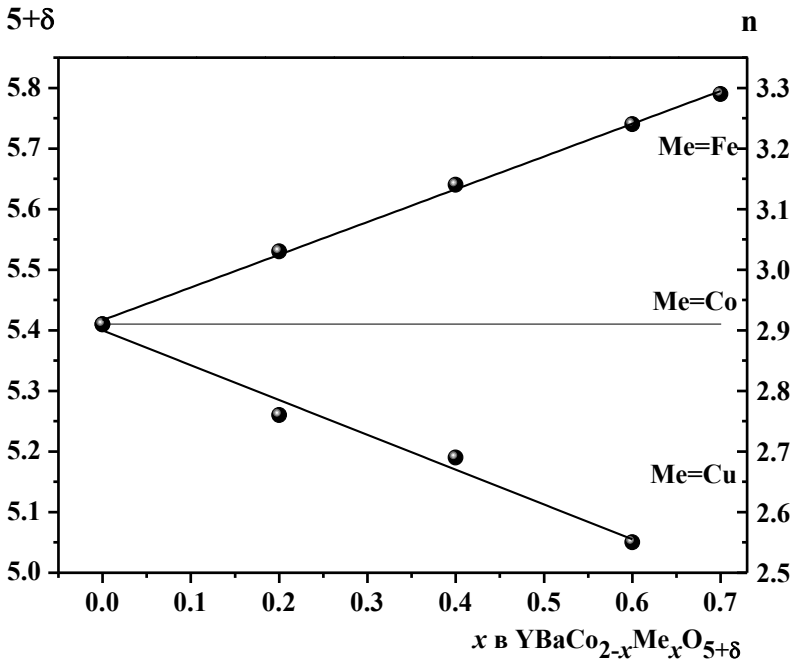


Рисунок 4.26 - Зависимость содержания кислорода и средней степени окисления 3*d*-переходных металлов от состава в $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Fe, Cu)

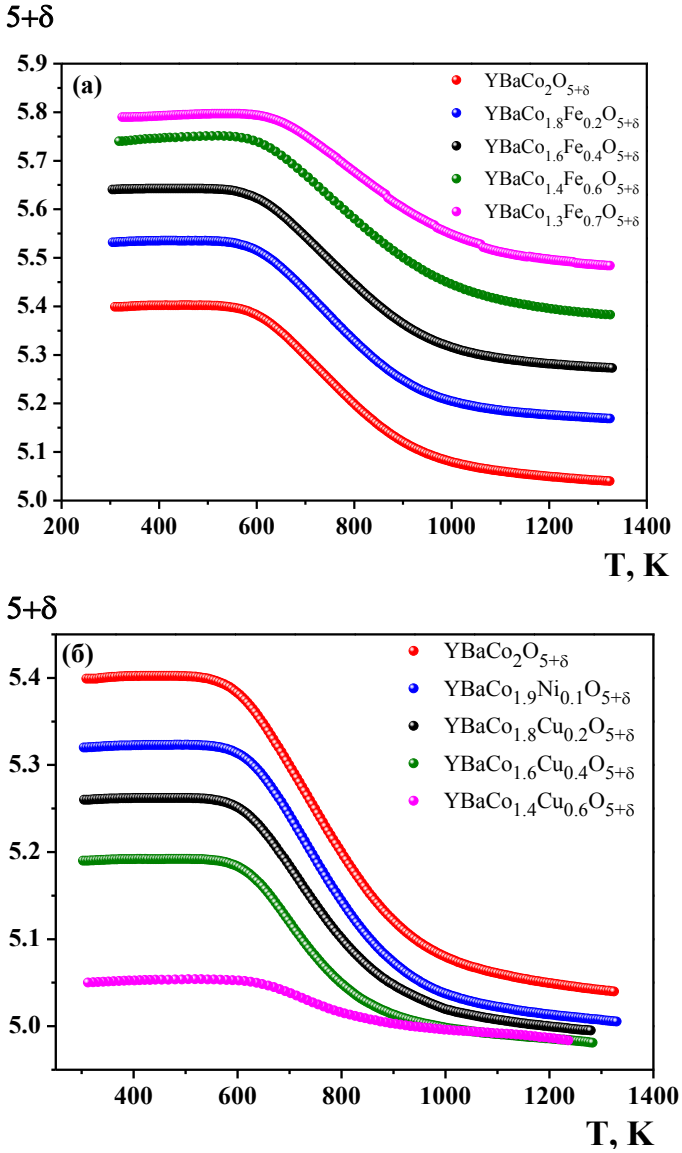


Рисунок 4.27 - Зависимости изменения содержания кислорода от температуры на воздухе для $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$: (а) Me=Fe и (б) Me = Ni, Cu

Выделение кислорода из исследуемых образцов начинается на воздухе при температуре выше 600 К.

Каждая экспериментальная кривая (5+δ) - *f*(T) может быть разделена на три части (рисунок 4.27). Первый участок: значения содержания кислорода остаются практически неизменными от комнатной температуры до приблизительно 600 К, по-видимому, данное поведение связано с кинетикой. Второй участок: значительные потери кислорода для всех образцов наблюдаются в диапазоне температур, начиная с ~ 600 К до 830-955 К. Дальнейшее увеличение температуры приводит к возникновению перегиба на кривых и наблюдется тенденция к насыщению. Как видно из рисунка 4.27, замещение кобальта на железо увеличивает содержание кислорода, в то время как замещение кобальта на никель или медь уменьшает. Такое поведение было объяснено выше. В результате, средняя степень окисления

3*d*-переходных металлов возрастает для железо-замещенных оксидов и уменьшается для медь- и никель-легированных перовскитов (таблица 4.16).

Анализируя окислительно-восстановительное равновесие

$$Co^{3+} + Me^{2+} \Leftrightarrow Me^{3+} + Co^{2+} \quad (4.1),$$

где Me=Cu, Ni

в сложных оксидах $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$, можно предположить, что оно существенным образом смещено влево, то есть степень окисления ионов 2+ для ионов меди и никеля в присутствии кобальта (Co^{2+}/Co^{3+}) более стабильна по сравнению с 3+. Так как средняя степень окисления 3*d*-металлов при комнатной температуре в данных оксидах не более 3+, то можно предположить, что практически все ионы меди и никеля будут находиться в степени окисления 2+, и следовательно, можно оценить среднюю степень окисления кобальта в оксидах $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Cu, Ni) (таблица 4.17).

Таблица 4.17 –Значения степени окисления кобальта и содержание Co^{2+} в $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me= Cu, Ni) при комнатной температуре

x	(5+δ)	Средняя степень окисления 3*d*-металлов	Средняя степень окисления Co	Содержание ионов Co^{2+}	Доля ионов Co^{2+} $\frac{Co^{2+}}{2-x}$, %
Me = Ni					
0.1	5.32	2.82	2.86*	0.26*	13.7
Me = Cu					
0.2	5.26	2.76	2.84*	0.28*	15.6
0.4	5.19	2.69	2.86*	0.22*	13.8
0.6	5.05	2.55	2.79*	0.3*	21.4

* из предположения, что вся медь и никель находятся в степени окисления 2+

Полученные результаты показывают, что, при условиях когда индекс содержания кислорода заметно больше 5.0, независимо от природы и концентрации легирующей примеси (Ni, Cu), средняя степень окисления кобальта и доля ионов Co^{2+} остаются практически неизменными: средняя степень окисления приблизительно 2.8, доля Co^{2+} около 14%. Иными словами, введение акцепторной примеси (Me'_{Co}) компенсируется изменением содержания кислорода при сохранении средней степени окисления кобальта.

Для железо-замещенных твердых растворов при комнатной температуре значения содержания кислорода больше, чем 5.5, следовательно, средняя степень окисления 3*d*-переходных металлов выше 3+, то есть присутствует смесь ионов со степенями окисления 3+ и 4+. Поскольку кобальт является более электроотрицательным элементом по сравнению с железом, можно в первом приближении предположить, что все ионы кобальта находятся в Co^{3+} тогда, ионы железа отвечают за появление степени окисления 4+. Данный подход позволил

рассчитать содержание ионов Fe^{4+} и их долю $\left(\frac{Fe^{4+}}{x}\right)$ в сложных оксидах $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, (таблица 4.18).

Таблица 4.18 –Значения степени окисления железа и содержание Fe^{4+} в $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ при комнатной температуре

x	Содержание ионов Fe^{3+}	Содержание ионов Fe^{4+}	Доля ионов Fe^{4+} $\frac{Fe^{4+}}{x}$,%
0.2	0.14*	0.06*	30
0.4	0.12*	0.28*	70
0.6	0.12*	0.48*	80
0.7	0.12*	0.58*	83

* из предположения, что весь кобальт находится в степени окисления 3+

В данном случае увеличение содержания железа в образцах приводит к увеличению доли ионов Fe^{4+}. Таким образом, введение железа приводит к заметному приросту содержания кислорода, компенсируемого увеличением степени окислениях железа.

Другой особенностью железо-замещенных оксидов, которая заслуживает внимания, является наличие высокотемпературной точки перегиба на зависимостях содержания кислорода от температуры при содержании кислорода заметно отличающемся от 5.0. В то время как такие точки перегиба для Ni- и Cu-замещенных твердых растворов, и для недопированного состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$ можно рассматривать как стремление изменения содержания кислорода до 5.0, значительное увеличение значения (5+δ) в точке перегиба на Fe-замещенных оксидах не очевидно. Поскольку во всех образцах содержание кислорода при температурах около 1325 К меньше 5.5, то значение степени окисления 3*d*-переходных металлов распределяется между 2+ и 3+ (без учета реакции диспропорционирования). Если предположить, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом, проявляет степень окисления, равную 3+, то формально можно оценить содержание кобальта в сепени окисления 2+ и 3+ (таблица 4.19).

Таблица 4.19 –Значения степени окисления кобальта и доля Co^{2+} в $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ при 1325 К

x	(5+δ) при 1325 К	Средняя степень окисления Co	Содержание ионов Co^{3+}	Содержание ионов Co^{2+}	Доля ионов Co^{2+} $\frac{Co^{2+}}{2-x}$, %
0	5.04	2.54*	1.08	0.92	46
0.2	5.17	2.63*	1.14	0.66	36.6
0.4	5.27	2.71*	1.14	0.46	28.75
0.6	5.38	2.83*	1.16	0.24	17.1
0.7	5.48	2.97*	1.26	0.04	3.1

* из предположения, что все железо находится в степени окисления 3+

Увеличение степени окисления кобальта отражает влияние увеличения содержания железа, поскольку последний способствует удержанию кислорода в решетке сильнее, чем кобальт. Другим интересным моментом является уменьшение доли ионов Co^{2+} вплоть до нулевого значения, что препятствует дальнейшему замещению кобальта на железо в твердом растворе $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, потому что, действительно, дальнейшее увеличение степени окисления ионов Co^{3+} и Fe^{3+} (при данных T, P_{O2}) является неблагоприятным, этим фактом и можно объяснить границу замещения кобальта на железо между x = 0.7 и 0.8.

4.5.3 Коэффициент термического расширения и химическая совместимость оксидов $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me, Me' = Fe, Co, Ni, Cu) с материалом электролита

Измерения относительного увеличения размера образцов $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Co, Ni, Cu) с ростом температуры проводили на дилатометре DIL 402 C на воздухе в температурном интервале 298 – 1273 К со скоростью нагрева и охлаждения 5°К/мин.

Зависимости относительного линейного расширения $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Co, Ni, Cu) от температуры в интервале 298 – 1273 К на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения, полностью совпадают и представлены на рисунке 4.28.

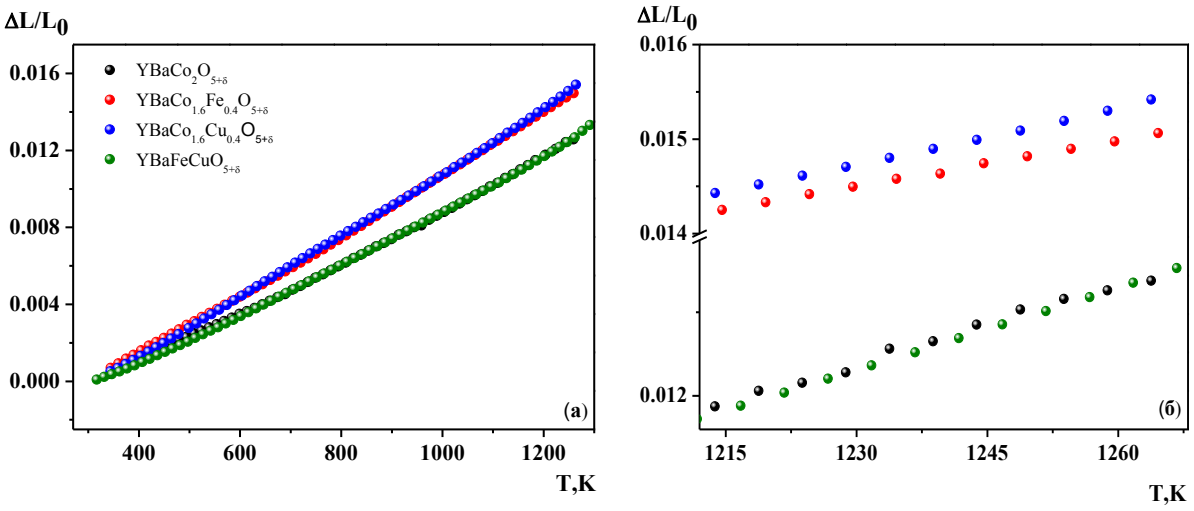


Рисунок 4.28 - Зависимости относительного линейного расширения $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Co, Cu) от температуры: (а) 298 – 1273 К; (б) 1213 – 1268 К

Монотонный характер зависимостей $\Delta L/L=f(T)$ для $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ свидетельствует об отсутствии фазовых переходов.

Изобарические зависимости $\Delta L/L=f(T)$ для $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Co, Ni, Cu) были статистически обработаны линейным уравнением в температурном интервале 298 – 1273 К. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанных из дилатометрических данных, приведены в таблице 4.20.

Поскольку частично замещенные слоистые перовскиты $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ могут потенциально применяться в качестве катодов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, то важную роль играет их термическая и химическая совместимость с материалом электролита.

Таблица 4.20 - Значения средних коэффициентов термического расширения для $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Co, Ni, Cu)

состав	x	ΔT, K	КТР×10^6, K^{-1}
$YBaCo_2O_{5+\delta}$	0.0	298–570	12.5
		570–1273	13.6
			14.5*
$YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$	0.4	298–1273	15.1
	0.6	298–830	15.3
		830–1273	10.5
$YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$	0.4	298–1273	17.3
			16.1*
$YBaCo_{2-x}Ni_xO_{5+\delta}$	0.1	298–1273	18.8
$YBaFe_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$	1.0	298–1273	13.7

* - КТР, рассчитанный из данных высокотемпературной рентгенографии

Принято, что допустимая разница в значениях КТР электролитов и материалов катодов топливных элементов составляет не более 15%. Таким образом, за исключением $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Ni, Cu), все исследованные сложные оксиды (по термическим свойствам) вполне приемлемы для использования их в качестве катодных материалов ТОТЭ с электролитами на основе диоксида церия и диоксида циркония. Согласно [147] улучшить термическую совместимость сложных оксидов с материалом электролита можно введением электролитной добавки, что при отсутствии химического взаимодействия делает возможным применение $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu) в качестве материала катодов топливных элементов.

Химическая совместимость сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu) по отношению к материалу электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) изучена методом контактных отжигов в температурном интервале 1073 – 1373 K на воздухе.

Смеси, содержащие $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (x = 0.0; 0.4; 0.6), $YBaCo_{1.6}Cu_{0.4}O_{5+\delta}$ и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}/Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ в массовом соотношении 1:1, тщательно перетирали в среде этилового спирта и подвергали термообработке в течение 20 часов при температурах 1173 K, 1273 K и 1373 K на воздухе.

По результатам РФА установлено, что все исследуемые оксиды не взаимодействуют с $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ при температурах 1173 K и 1273 K (рисунок 4.29).

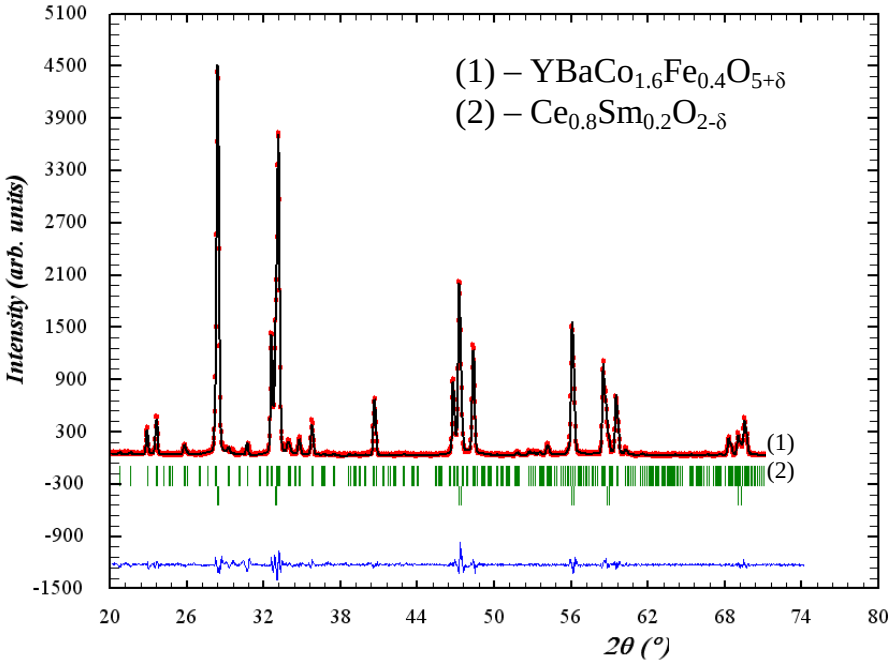


Рисунок 4.290 - Химическая совместимость $YBaCo_{1.6}Fe_{0.4}O_{5+\delta}$ с электролитом $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (Po_2=0.21 атм и T=1173 K): точки – данные эксперимента, сплошная верхняя линия – теоретический спектр, сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

При температурах, выше указанных, наблюдается взаимодействие сложных оксидов состава $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu; x = 0.0; 0.4) с материалом электролита. Оксид состава $YBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{5+\delta}$ не взаимодействует с $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ во всем исследуемом интервале температур (рисунок 4.30).

При контакте оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Fe, Cu) с $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta,}$ начиная с 1173 К, на воздухе происходит образование продуктов взаимодействия. В качестве основной фазы на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы, относящиеся к цирконату бария $BaZrO_3$ (рисунок 4.31).

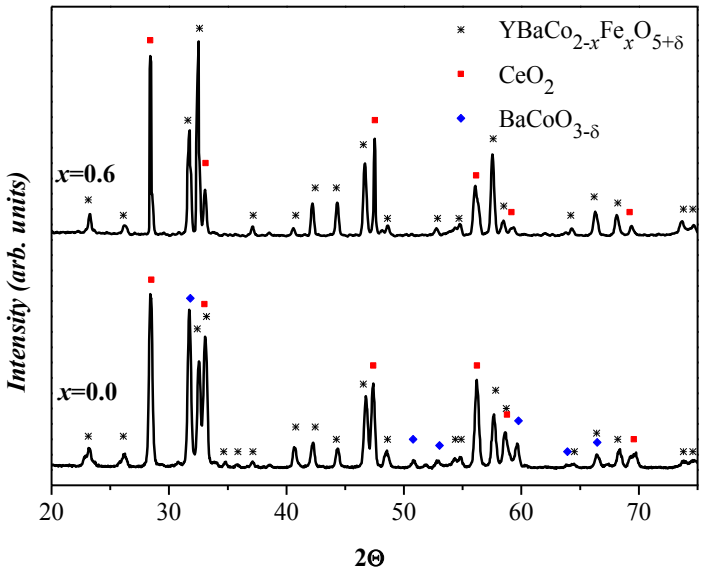


Рисунок 4.30 - Химическая совместимость $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (x=0; 0.6) с электролитом $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (T=1373 К и Po_2=0.21 атм)

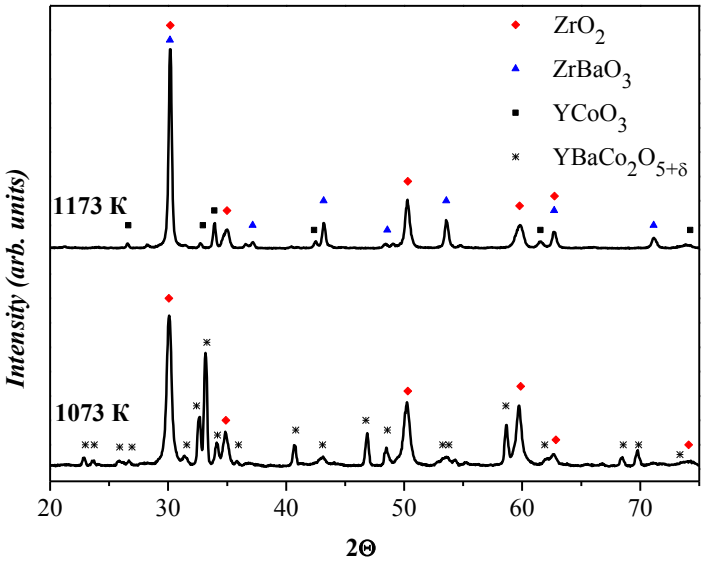


Рисунок 4.31 - Химическая совместимость $YBaCo_2O_{5+\delta}$ с электролитом $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ (T=1073 К, 1173 К и Po_2=0.21 атм)

4.5.4 Электротранспортные свойства перовскитов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu)

Общую электрическую проводимость сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) измеряли 4-х контактным методом в интервале температур 298-1373 К на воздухе.

Одним из основных критериев, характеризующих керамику, является ее плотность. Для всех исследуемых спеченных керамических образцов плотность вычисляли как частное от деления массы образца на его объем, вычисленный из размеров. Размеры образца измеряли микрометром (±0.01 мм) после шлифовки. Полученные значения плотности спеченных слоистых перовскитов иттрия-бария $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ составляли не менее 90% от рассчитанных из рентгенографических данных значений.

На рисунке 4.32 представлена температурная зависимость электропроводности сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$.

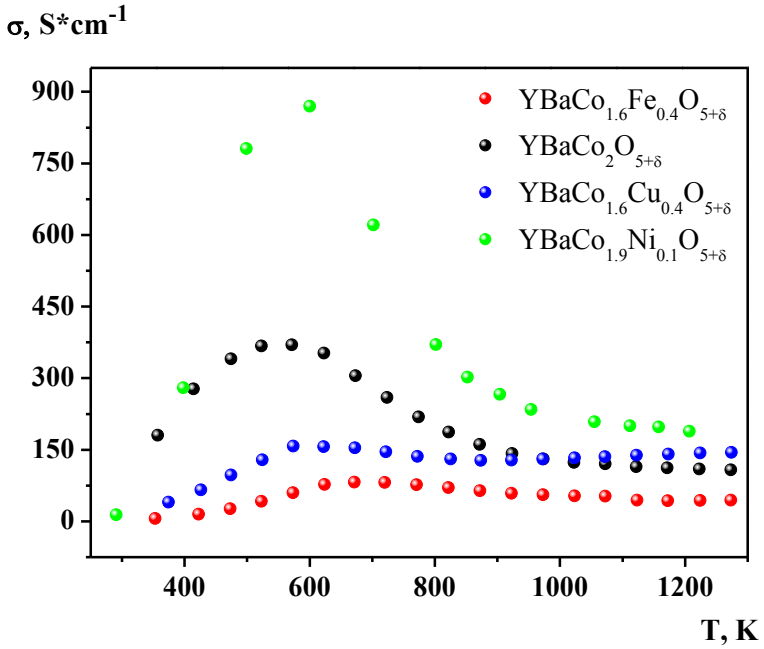


Рисунок 4.32 - Зависимость общей электропроводности $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) от темпеартуры

Видно, что примерно при 600 К на зависимостях наблюдается экстремум. В литературе показано, что носителями заряда в кобальтитах редкоземельных элементов и бария со структурой двойного перовскита являются дырки, и проводимость может быть описана по механизму полярона малого радиуса [120, 129, 148-150]. Можно выделить три основных процесса, определяющих дефектную структуру, согласно данным [148]:

$$O_O^{\times} + 2Co_{Co}^{\bullet} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^{\times} \quad (4.2)$$

$$2Co_{Co}^{\times} \Leftrightarrow Co'_{Co} + Co_{Co}^{\bullet} \quad (4.3)$$

$$V_O^{\bullet\bullet} + Ba'_{Gd} \Leftrightarrow (V_O^{\bullet\bullet} - Ba'_{Gd})^{\bullet} \quad (4.4)$$

Согласно данной модели, повышение проводимости от комнатной температуры до 600 К (рисунок 4.32), то есть при условиях пока изменение содержания кислорода в образце незначителено (рисунок 4.27), может быть связано с процессом диспропорционирования (реакция (4.3)). Дальнейшее увеличение температуры приводит к значительному увеличению количества вакансий кислорода $V_O^{\bullet\bullet}$ и, следовательно, уменьшению концентрации электронных дырок, локализованных на ионах кобальта $\left[Co_{Co}^{\bullet}\right]$ в соответствии с реакцией (4.2).

Введение железа в подрешетку кобальта в перовските $YBaCo_2O_{5+\delta}$ увеличивает содержание кислорода и приводит к образованию $Fe_{Co}^{\bullet}$, которые выступают в роли ловушек для наиболее подвижных носителей заряда (электронных дырок), тем самым уменьшая электропроводность. Небольшая добавка акцепторной примеси ($Ni_{Co}^{'}$, x=0.1) приводит к увеличению количества подвижных носителей заряда в соответствии с реакцией:

$$Co_{Co}^{\times} + Ni_{Co}^{\times} \Leftrightarrow Co_{Co}^{\bullet} + Ni'_{Co} \quad (4.5)$$

и, следовательно, наблюдается значительное увеличение проводимости (рисунок 3.43). Однако дальнейшее увеличение содержания акцепторной примеси уменьшает количество доступных мест для носителей заряда, а также способствует образованию дополнительного количества кислородных вакансий в соответствии с реакцией:

$$O_O^{\times} + 2Cu_{Co}^{\times} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Cu'_{Co} \quad (4.6),$$

что уменьшает число доступных для перескока дырок мест, а также приводит к возникновению большого количества разрывов на пути миграции носителей зарядов ($Me^{\bullet} - O - Me^{\times}$ или $Me' - O - Me^{\times}$) и, следовательно, приводит к уменьшению проводимости образца $YBaCo_{1.6}Cu_{0.4}O_{5+\delta}$ по сравнению с недопированным кобальтитом иттрия-бария.

Небольшое увеличение проводимости с температурой для $YBaCo_{1.6}Cu_{0.4}O_{5+\delta}$ при 800 К (рисунок 4.32) совпадает с плато на температурной зависимости содержания кислорода для данного оксида (рисунок 4.27).

Несмотря на то, что подвижность электронов $Me_{Co}^{'}$ меньше, по сравнению с дырками [149], их концентрация становится намного больше, когда содержание кислорода стремится к 5.

Данная тенденция прослеживалась в незамещенном кобальтите гадолиния-бария [150]. Поэтому, можно предположить, что в определенный момент электроны начинают играть существенную роль в процессе переноса заряда, особенно в оксидах с акцепторными примесями $YBaCo_{1.6}Cu_{0.4}O_{5+\delta}$. Более того, даже если концентрация электронных носителей заряда (электронов и дырок) остается без изменений, их подвижность возрастает с повышением температуры [150] и, следовательно, величина общей проводимости также увеличивается.

Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1 Построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем Y-Ba-Fe-O и Y-Ba-Co-O. Впервые получены и охарактеризованы твердые растворы состава $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ ($0.1 \le y \le 0.2$, $0.1 \le z \le 0.2$) и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ ($0.0 \le a \le 0.15$);

2 Методом рентгеновского анализа *in situ* исследовано влияние температуры на кристаллическую структуру оксидов $YBaCo_2O_{5+\delta}$ и $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$, а на $YBaCo_2O_{5+\delta}$ дополнительно и методом микроскопиии высокого разрешения. Установлено, что при повышении температуры на воздухе утроение параметра *a* в сложном оксиде $YBaCo_2O_{5+\delta}$ исчезает, и это приводит к образованию $a_p \times a_p \times 2a_p$ структуры (пр. гр. *P4/mmm*). Получено, что кристаллическая структура $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ с температурой не изменяется и во всех случаях хорошо описывается кубической ячейкой (пр. гр. *Pm3m*). Построены изобарические зависимости параметров элементарной ячейки от температуры;

3 Определены области гомогенности твердых растворов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($0 \le x \le 0.7$), $YBaCo_{2-x}Ni_xO_{5+\delta}$ ($0 \le x \le 0.1$), $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ ($0 \le x \le 0.6$) на воздухе. Показано, что увеличение содержания дополнительного 3*d*-металла приводит к монотонному увеличению параметров и объема элементарных ячеек $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$, кристаллическая структура оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ с $0<x<0.2$ была описана в рамках тетрагональной ячейки $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *P4/mmm*). Для медь- и железо-замещенных твердых растворов с большим содержанием допанта ($x>0.2$) было установлено, что сложные оксиды имеют тетрагональную ячейку $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *P4/mmm*);

4 Установлено, что постепенное увеличение содержания железа в оксидах приводит к увеличению содержания кислорода в $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$, введение меди и никеля уменьшает индекс кислородной нестехиометрии δ;

5 Получены зависимости общей электропроводности сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ от температуры на воздухе. Зависимости для всех исследуемых образцов проходят через максимум вблизи 600 К, значения проводимости уменьшаются при увеличении температуры и концентрации допанта;

6 Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) керамических образцов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$. Исследована химическая совместимость представленных оксидов с материалом твердого электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) при $1073 \le T$, К≤ 1373и $Po_2 = 0.21$ атм. Показано, что все исследуемые оксиды не взаимодействуют с $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ при температурах 1173 К и

1273 К. Сложный оксид $YBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{5+\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ не взаимодействует с $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ во всем исследуемом интервале температур. Представленные сложные оксиды взаимодействуют со стабилизированным оксидом циркония, начиная с 1173 К.

Список буквенных обозначений и принятых сокращений

РЗЭ – редкоземельный элемент;

ЩЗЭ – щелочноземельный элемент;

T – температура;

a, *b*, *c* – параметры элементарной ячейки;

V – объем элементарной ячейки;

Po_2 – парциальное давление кислорода;

M - молекулярная масса;

x – содержание 3d-металла в $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ и иттрия в $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$;

y – содержание иттрия в $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ и в $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$;

z – содержание никеля в $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$;

a – содержание кобальта в $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$;

u – содержание иттрия в $Ba_{1-u}Y_uFeO_{3-\delta}$;

РФА – рентгенофазовый анализ;

R_{Br} – брэгговский фактор сходимости;

R_f – структурный фактор сходимости;

R_p – профильный фактор сходимости;

d – межплоскостное расстояние в кристалле;

Θ – угол скольжения рентгеновского луча;

λ – длина волны, применяемого рентгеновского излучения;

I/I_0 – относительная интенсивность рассеяния рентгеновского излучения;

n – порядок отражения;

ТГА – термогравиметрический анализ;

δ, β – кислородная нестехиометрия;

r – радиус иона;

σ – общая электропроводность;

ЭО – относительная электроотрицательность;

КТР – коэффициент термического расширения.

Список литературы

1 Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J., Reaney I.M. West A.R. Structural characterization of $REBaCo_2O_{6-\delta}$ phases (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho). // J. Solid State Scien. - 2005. - V. 7. - P. 1149-1156.

2 Zhang K., Ge L., Ran R. at al. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs. // Acta Materialia. - 2008. - V. 56. - P. 4876-4889.

3 Dokiya M. SOFC system and technology. // Solid State Ionics. - 2002. - V. 152-153. - P. 383-392.

4 Bouwmeester H. J.M. Dense ceramic membranes for methane conversion. // Catal. Today. - 2003. - V. 82. - P.141-150.

5 Haoshan H., Lu Z., Yingfang W., Shijiang L., Xing H. Thermogravimetric study on oxygen adsorption/desorption properties of double perovskite structure oxides ReBaCo2O5+δ. // J. Rare Earths. - 2007. - V. 25. - P. 275-281.

6 Motin Seikh Md., Raveau B., Caignaert V., Pralong V. Switching from unusual to usual ferromagnetism in ‘‘112’’ $LnBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$: By calcium doping. // J. Magnetism and Magnetic Mater. - 2008. - V. 320. - P. 2676-2681.

7 Mendon A.R., Paraguassu W., Soares P.D., Ribeiro Correâ R., William de Araujo Paschoal C. Impedance spectroscopy analysis of $BaFe_{12}O_{19}$ M-type hexaferrite obtained by ceramic method. // Ceramics International. - 2009. - V.35. - P. 2443-2447.

8 Chen X., Tan G. Multiferroic Properties of $BaFe_{12}O_{19}$ Ceramics. // J. Magnetism Magnetic Mater. - 2013. - V. 327. - P. 87-90.

9 Rakshit S.K., Parida S.C., Singh Ziley, Prasad R., Venugopal V. Thermodynamic properties of ternary oxides in the system Ba–Fe–O using solid-state electrochemical cells with oxide and fluoride ion conducting electrolytes. // J. Solid State Chem. - 2004. - V. 177. - P. 1146-1156.

10 Yang Y., Jiang Y., Wang Y., Sun Y., Liu L., Zhang J. Influences of sintering atmosphere on the formation and photocatalytic property of $BaFe_2O_4$. // Materials Chemistry and Physics. - 2007. - V. 105. - P. 154-156.

11 Candeia R.A., Souza M.A.F., Bernardi M.I.B., Maestrelli S.C., Santos I.M.G., Souza A.G., Longo E. Monoferrite $BaFe_2O_4$ applied as ceramic pigment. // Ceramics International. -2007. - V. 33 - P. 521-525.

12 Meriani S. Polymorphism of Barium Monoferrite, $BaFe_2O_4$. // Acta Cryst. - 1972. - B28. - P. 1241-1243.

13 Aziz F., Pandey P., Chandra M., Khare A., Rana D.S., Mavani K.R. Surface morphology, ferromagnetic domains and magnetic anisotropy in $BaFeO_{3-\delta}$ thin films: Correlated structure and magnetism. // J. Magnetism and Magnetic Mater. - 2014. - V. 356. - P. 98-102.

14 Fujishiro F., Hashimoto T. Analysis of structural phase transition from monoclinic $Ba_2Fe_2O_5$ to cubic $Ba_2Fe_2O_{5+\delta}$. // Thermochimica Acta. - 2012. - V. 549. - P. 110-115.

15 Zhu X., Wang H., Yang W. Structural stability and oxygen permeability of cerium lightly doped $BaFeO_{3-\delta}$ ceramic membranes. // Solid State Ionics. - 2006. - V. 177. - P. 2917-2921.

16 Chen W., Nijmeijer A., Winnubst L. Oxygen non-stoichiometry determination of perovskite materials by a carbonation process. // Solid State Ionics. - 2012. - V. 229. - P. 54-58.

17 Kim D., Miyoshi S., Tsuchiya T., Yamaguchi S. Percolation conductivity in $BaZrO_3$–$BaFeO_3$ solid solutions. // Solid State Ionics. – 2014. – V. 262. – P. 875-878.

18 Hui X., Feng-Li L., Xin-Gang L., Xing-Wen Z., Ming M., Tian-Yong Z., Noritatsu T. Influence of preparation conditions to structure property, NOx and SO_2 sorption behavior of the $BaFeO_{3-x}$ perovskite catalyst. // Fuel Processing Technology. - 2011. - V. 92. - P. 1718-1724.

19 Kazuhiro M., Takashi K., Hisao K. Keiji I., Toshiya O., Susumu I. Local structure of $BaFeO_{3-d}$ studied by neutron scattering. // Physica B. - 2003. - V. 329–333. - P. 807-808.

20 Penwell W.D., Giorgi J.B. Conductivity of cerium doped $BaFeO_{3-\delta}$ and applications for the detection of oxygen. // Sensors and Actuators. - 2014. - B 191. - P. 171-177.

21 Yang Y., Jiang Y., Wang Y., Sun Y. Photoinduced decomposition of $BaFeO_3$ during photodegradation of methyl orange. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. - 2007. - V. 270. - P. 56-60.

22 Rakshit S.K., Parida S.C., Dash S., Singh Z., Sen B.K., Venugopal V. Heat capacities of some ternary oxides in the system Ba–Fe–O using differential scanning calorimetry. // J. Alloys and Compounds – 2007. – V. 438. – P. 279-284.

23 Kitayama K., Sakaguchi M., Takahara Y., Endo H., Ueki H. Phase equilibrium in the system Y–Fe–O at 1100 C. // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – P. 1933-1938.

24 Downie L.J., Goff R.J., Kockelmann W., Forder S.D., Parker J.E., Morrison F.D., Lightfoot P. Structural, magnetic and electrical properties of the hexagonal ferrites $MFeO_3$ (M=Y, Yb,In). // J. Solid State Chem. – 2012. – V. 190. – P. 52-60.

25 Yuan X., Sun Y., Xu M. Effect of Gd substitution on the structure and magnetic properties of $YFeO_3$ ceramics. // J. Solid State Chem. – 2012. – V. 196. – P. 362-366.

26 Jacob K.T., Rajitha G. Nonstoichiometry, defects and thermodynamic properties of $YFeO_3$, YFe_2O_4 and $Y_3Fe_5O_{12}$. // Solid State Ionics – 2012. – V. 224 – P. 32-40.

27 Shen H., Xu J., Jin M., Jiang G. Influence of manganese on the structure and magnetic properties of $YFeO_3$ nanocrystal. // Ceramics International. – 2012. – V. 38 – P. 1473-1477.

28 Ramaprasad M., Soumen B., Dipankar C. Synthesis of nanocrystalline $YFeO_3$ and its magnetic properties. // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – P. 3274-3277.

29 Kimizuka N., Katsura T. J. / Standard free energy of formation of $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, and a new compound YFe_2O_4 in the Fe---Fe_2O_3---Y_2O_3 system at 1200°C / J.Solid State Chem. – 1975. – V. 13 – P. 176-181.

30 Piekarczyk W., Wepper W., Rabenau A., Naturforsch Z. // – 1979. – 34A. – P. 430. (Piekarczyk W., Wepper W., Rabenau A., Dissosiation pressure and Gibbs energy of formation of $Y_3Fe_5O_{12}$ and $YFeO_3$. // Mat. Res. Bull. 1978, v. 13, N 10, p. 1077-1083.

31 Hiromichi A., Kenji M., Takashi N., Tsunehiro M., Hideyuki H., Yuji W. New heat generation material in AC magnetic field for $Y_3Fe_5O_{12}$-based powder material synthesized by reverse coprecipitation method. // Materials Letters. – 2011. – V. 65. – P. 1454-1456.

32 Lin Y., Yang H., Zhu J, Wang F. $Y_3Fe_5O_{12}/BaFe_{12}O_{19}$ composite with giant dielectric constant and high magnetization. // Materials Letters. – 2013. — P. 230-232.

33 Bouziane K., Yousif A., Widatallah H.M., Amighian J. Site occupancy and magnetic study of Al^{3+} and Cr^{3+} co-substituted $Y_3Fe_5O_{12}$. // J. Magnetism and Magnetic Mater. - 2008. – 320. P. 2330-2334.

34 Raneesh B., Rejeena I., Rehana P.U., Radhakrishnan P., Saha A., Kalarikkal N. Nonlinear optical absorption studies of sol–gel derived Yttrium Iron Garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) nanoparticles by Z-scan technique. // Ceramics International. – 2012. - 38 – P. 1823-1826.

35 Sánchez-De J.F., Cortés C.A., Valenzuela R., Ammar S., Bolarín-Miró A.M. Synthesis of $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) assisted by high-energy ball milling. // Ceramics International. – 2012. – V. 38 – P. 5257-5263.

36 Garskaite E, Gibson K., Leleckaite A., Glaser J., Niznansky D., Kareiva A., Meyer H.-J. On the synthesis and characterization of iron-containing garnets ($Y_3Fe_5O_{12}$, YIG and $Fe_3Al_5O_{12}$, IAG). // Chemical Physics. – 2006. – V. 323 – P. 204-210.

37 Cheng Z., Yang H., Yu L., Cui Y., Feng S. Preparation and magnetic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles doped with the gadolinium oxide. // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 2006. – V. 302 – P. 259-262.

38 Sánchez R.D., Ramos C.A., Rivas J., Vaqueiro P., López-Quintela M.A. Ferromagnetic resonance and magnetic properties of single domain particles of $Y_3Fe_5O_{12}$ prepared by sol–gel method. // Physica B. – 2004. – V. 354 - P. 104-107.

39 Cheng Z., Yang H. Synthesis and magnetic properties of Sm–$Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles. // Physica E. – 2007. – V. 39 – P. 198-202.

40 Xu H., Yang H., Xu W., Yu L. Magnetic properties of Bi-doped $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles. // Current Applied Physics. – 2008. – V. 8. - P. 1-5.

41 Ristić M., Nowik I., Popović S., Felner I., Musić S. Influence of synthesis procedure on the YIG formation. // Materials Letters. – 2003. – V. 57. – P. 2584-2590.

42 Jiaqian W., Jian Y., Yulong J., Tai Q. Effect of manganese addition on the microstructure and electromagnetic properties of YIG. // J. Rare Earths. – 2011. - V. 29, N. 6. - P. 562-566.

43 Bouguerra A., Fillion G., Hlil E.K., Wolfers P. $Y_3Fe_5O_{12}$ yttrium iron garnet and lost magnetic moment (computing of spin density). // J. Alloys and Compounds. – 2007. – V. 442. – P. 231-234.

44 Larsen P. K., Metselaalar R. Defects and the Electronic Properties of $Y_3Fe_5O_{12}$. // J. Solid State Chem. – 1975. – V. 12. - P. 253-258.

45 Nagashio K., Kuribayashi K. Phase selection in the undercooled peritectic $Y_3Fe_5O_{12}$ melt. // Acta Materialia. 2002. – V. 50. – P. 1973-1981.

46 Woodward P. M., Karen P. Mixed Valence in $YBaFe_2O_5$. // Inorg. Chem. – 2003. – V. 42. – P. 1121-1129.

47 Chen D., Wang F., Shi H., Ran R., Shao Z. Systematic evaluation of Co-free $LnBaFe_2O_{5+\delta}$ (Ln = Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. // Electrochimica Acta. – 2012. – V. 78. – P. 466-474.

48 Vidya R., Ravindran P., Knizek K., Kjekshus A., Fjellvåg H. Density Functional Theory Studies of Spin, Charge, and Orbital Ordering in $YBaT_2O_5$ (T) Mn, Fe, Co). // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47.- P. 6608-6620.

49 Spiel C., Blaha P., Schwarz K. Density functional calculations on the charge-ordered and valence-mixed modification of $YBaFe_2O_5$. // Physical Review B. – 2009. – V. 79. – P. 115123-1-115123-13.

50 Duffort V., Caignaert V., Pralong V., Barrier N., Raveau B., Avdeev M., Zheng H., Mitchell J.F. Tetragonal$YBaFe_4O_{7.0}$: A stoichiometric polymorph of the «114» ferrite family. // J. Solid State Chem. – 2012. – V. 191. – P. 225-231.

51 Duffort V., T.Sarkar, Caignaert V., Pralong V., Raveau B., Avdeev M., Cervellino A., Waerenborgh J.C., Tsipis E.V. Lifting the geometric frustration through a monoclinic distortion in “114” $YBaFe_4O_{7.0}$: Magnetism and transport. // J. Solid State Chem. – 2013. – V. 205. – P. 225-235.

52 Zhang Y., Guan X.Y., Cheng C.H., Pan M., Zhang H., Zhao Y. Comparison in the electronic structure of $YBa_2Fe_3O_8$ insulator with $YBa_2Cu_3O_7$ and $SmFeAsO_{0.8}F_{0.2}$ superconductors. // Physica C. – 2013. – V. 493. – P. 114-118.

53 Huang Q.Z., Karen V.L., Santoro A., Kjekshus A., Lindén J., Pietari T., Karen P. Substitution of Co^{3+} in $YBa_2Fe_3O_8$. // J. Solid State Chem. – 2003. – V. 172. – P. 73-80.

54 Karen P., Kjekshus A., Huang Q., Karen V.L., Lynn J.W., Rosov N., Natali Sora I., Santoro A. Neutron powder diffraction study of nuclear and magnetic structures of oxidized and reduced $YBa_2Fe_3O_{8+w}$. // J. Solid State Chem. – 2003. – V. 174 – P. 87-95.

55 Guan X., Zhao Y., Jia X. Ni doping effects in $YBa_2Fe_3O_{8+w}$. // J. Modern Transportation. – 2011. – V. 19. – P. 247-251.

56 Xu Y., Hao X., Lüb M., Wub Z., Zhou D., Meng J. Electronic and magnetic properties of $YBa_2Fe_3O_8$ from a first-principles study. // Solid State Commun. – 2008. – V. 147. – P. 130-133.

57 Кудрявцев Д.А., Милль Б.В., Ведерников Н.Ф., Шаплыгин И.С. Новые соединения в системах Ln_2O_3 – BaO – $Fe_2O_{3+\delta}$. // Ж. Неорган. Матер. – 1992. – Т. 28., №6. – С. 1197-1201.

58 Luo K., Hayward M.A. Complex cation order in anion-deficient $Ba_nYFe_{n-1}O_{2.5n}$ perovskite phases. // Inorg. Chem. – 2012. –V.51. – P. 12281-12287.

59 Liu X., Zhao H., Yang J., Li Y., Chen T., Lu X., Ding W., Li F. Lattice characteristics, structure stability and oxygen permeability of $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ceramic membranes. // J. Membrane Science. – 2011. - V. 383 – P. 235-240.

60 Nozaki H., Janoschek M., Roessli B., Roessli B., Sugiyama J., Keller L., Brewer J.H., Ansaldo E.J., Morris G.D., Takami T., Ikuta H. Antiferromagnetic spin structure in $BaCoO_3$ below 15K determined by neutron and μ+SR. // J. Phys. Chem. Solids. - 2007. - V. 68. - P. 2162-2165.

61 Parras M., Varela A., Seehofer H., Seehofer H., González-Calbet J. M. HREM study of the $BaCoO_{3-y}$ system: evidence for a new 5H phase. // J. Solid State Chem. - 1995. - V. 120. - P. 327-331.

62 Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. Синтез и свойства дефектных фаз $BaCoO_{3-x}$. // Изв. АН СССР. Сер. химия. - 1982. - Т. 14, № 8. - С. 58-60.

63 Taguchi H., Shimada M., Kanamaru F., Koizumi M. Magnetic properties in the system $BaCo_{1-x}Mn_xO_3$ and $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ ($0 \le x \le 1$). // J. Solid State Chem. - 1976. - V. 18. - P. 299-302.

64 Varela A., Parras M., Boulahya K., Gonzales-Calbet J.M. Ordering of anionic vacancies in the $BaCoO_{2.94}$ hexagonal related perovskite. // J. Solid State Chem. - 1997. - V. 128. - P. 130-136.

65 Botta P.M., Pardo V., de la Calle C., Baldomir D., Alonso J.A., Rivas J. Ferromagnetic clusters in polycrystalline $BaCoO_3$. // J. Magnetism and Magnetic Mater. - 2007. - V. 316. - P. 670-673.

66 Pardo V., Iglesias M., Baldomir D., Castro J., Arias J.E. Geometry optimization and electronic structure of $BaCoO_3$. // Solid State Comm. - 2003. - V. 128. - P. 101-106.

67 Felser C., Yamaura K., Cava R. J. The Electronic Structure of Hexagonal $BaCoO_3$. // J. Solid State Chem. - 1999. - V. 146. - P. 411-417.

68 Jacobson A.J., Hutchison J.L. An investigation of the structure of $12HBaCoO_{2.6}$ by electron microscopy and powder neutron diffraction. // J. Solid State Chem. - 1980. - V. 35. - P. 334-340.

69 Годжиева О.В., Поротникова Н.В., Никифорова Г.Е., Тищенко Э.А. Синтез и физико-химичексое исследование соединений $BaCoO_{3-x}$ и $SrCoO_{3-x}$. // Ж. неорган. хим. - 1990. - Т. 35, №1. - С. 44-48.

70 Sun M., Jiang Y., Li F. Xia M., Xue B., Liu D. Effect of oxygen vacancy variation on the photo-assisted degradation and structural phase transition of oxygen defective $Ba(Fe,Co)O_{3-x}$. // Mat. Res. Bull. - 2011. - V. 46, №6. - P. 801-809.

71 Boulahya K., Parras M., Vegas A., Gonza lez-Calbet J. A comparative crystal chemical analysis of Ba_2CoO_4 and $BaCoO_3$. // Solid State Sciences. - 2000. - V. 2. - P. 57-64.

72 Buassi-Monroy O.S., Luhrs C.C., Chavez-Chavez A., Michel C.R. Synthesis of crystalline $YCoO_3$ perovskite via sol-gel method. // Mater. Lett. -2004. - V. 58. - P. 716-718.

73 Uhlenbruck S., Tietz F. High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites:potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells. // Mater. Science and Eng. B. - 2004. - V. 107. - P. 277-282.

74 Feng G., Xue Y., Snen H. Sol-gel synthesis, solid sintering, and thermal stability of single-phase $YCoO_3$. // Phys. Status Solid. – 2012. – V. 209, № 7. – P. 1219-1224.

75 Zhu Z., Guo J., Jia Yu., Hu X. Electronic structure and evolution of spin state in $YCoO_3$. // Physica B. - 2010. - V. 405. - P. 359-362.

76 Jadhao V.G., Singru R.M., Rama Rao G. Bahadur D., Rao C. N. R. Effect of the Rare Earth Ion on the Spin State Equilibria in Perovskite Rare Earth Metal Cobaltates. // J. Chem. Soc. - 1975. – V. 71. - P. 1885-1893.

77 Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коршунов М.М. Ерёмин И.М., Казак Н.В. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочения в кобальтитах. // Успехи физических наук. - 2009. - Т. 179, №8. - С. 832-860.

78 Knizek K., Jirak Z., Hejtmanek J., Veverka M., Maryško M., Hauback B. C., Fjellvåg H. Structure and physical properties of $YCoO_3$ at temperatures up to 1000 K. // Phys. Rev. B. - 2006. - V. 73. - P. 214443-1-214443-6.

79 Knížek K., Jirák Z., Hejtmánek J., Veverka M., Maryško M., Maris G., Palstra T. T. M. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in $LnCoO_3$. // Eur. Phys. J. B. - 2005. - V. 47. - P. 213-220.

80 Liu Y., Qin X.Y. Temperature dependence of electrical resistivity for Ca-doped perovskite-type $Y_{1-x}Ca_xCoO_3$ prepared by sol-gel process. // J. Phys. Chem. Solids. - 2006. - V. 67. - P. 1893-1898.

81 Hejtmánek J., Jirák Z., Knížek K., Maryško M., Veverka M., Fujishiro H. Magnetism, structure and transport of $Y_{1-x}Ca_xCoO_3$ and $La_{1-x}Ca_xCoO_3$. // J. Magnetism and Magnetic Mater. - 2004. - P.272-276.

82 Balamurugan S., Takayama-Muromachi E. Structural and magnetic properties of high-pressure/high-temperature synthesized $(Sr_{1-x}R_x)CoO_3$ (R=Y and Ho) perovskites. // J. Solid State Chem. - 2006. - V. 179. - P. 2231-2236.

83 Michel C.R., Gagoa A.S., Guzmán-Colín H., López-Mena E.R., Lardizábal D., Buassi-Monroy O. S. Electrical properties of the perovskite $Y_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$ prepared by a solution method. // Mat. Res. Bull. - 2004. - V. 39. - P. 2295-2302.

84 Wong-Ng W., Roth R. S., Vanderah T. A., McMurdie H. F. Phase Equilibria and crystallography of ceramic oxides. // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. - 2001. - V. 106. - P. 1097-1134.

85 Kale J. M., Jacob K.T. Phase relations and thermodynamic properties of compounds in the pseudobinary system $BaO-Y_2O_3$. // Solid State Ionics. – 198. – V. 34. – P. 247-252.

86 Maekawa Takuji, Kurosaki Ken, Yamanaka Shinsuke. Thermophysical properties of BaY2O4: A new candidate material for thermal barrier coatings. // Materials Letters. - 2007. - V. 61. - P. 2303-2306.

87 Kwestroo W., van Hal H.A.M., Langereis C. Compounds in the system $BaO-Y_2O_3$. // Mat. Res. Bull. - 1974. - V. 9. - P. 1631-1638.

88 Zhang Wei and Osamura Kozo. Phase equilibrium in Y-Ba-O system. // Materials Transaction. - 1991. - V. 32. - P. 1048-1052.

89 Szymanik B., Buckley R.G., Trodahl H.J., Davis R.L. Structure and decomposition of ceramic $Ba_3Y_4O_9$. // Solid State Ionics. - 1998. - V. 109. - P. 223-228.

90 Akahoshi D., Ueda Y. Oxygen nonstoichiometry, structures and physical properties of $YBaCo_2O_{5+\delta}$ ($0.00\leq\delta\leq0.52$). // J. Solid State Chem. - 2001. - V. 156. - P. 355-363.

91 Liu Y. $YBaCo_2O_{5+\delta}$ as a new cathode material for zirconia-based solid oxide fuel cells. // J. Alloys and Comp. - 2009. - V. 477. - P. 860-862.

92 Itoh M., Nawata Y, Kiyama T., Akahoshi D., Fujiwara N., Ueda Y. Local magnetic properties and spin state of $YBaCo_2O_{5.5}$:^{59}Co NMR study. // Physica B. - 2003. - V. 329-333. - P. 751-752.

93 Kim J.-H., Manthiram A. $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. // J. Electrochem. Soc. - 2008. - V. 155. - P. 385-390.

94 Rautama E-L., Karppinen M. R-site variedseriesof $RBaCo_2O_{5.5}$ ($R_2Ba_2Co_4O_{11}$) compoundswithprecisely controlled oxygencontent. // J. Solid State Chem. - 2010. - V. 183. - P. 1102-1107.

95 Songa H., Qin Z., Gao F., Jia J., Yang D., Hu X. High temperature oxygen sensing properties of oxygen deficient $RBaCo_2O_{5+\delta}$ thick films. // Sensors and Actuators B. - 2013. - V. 177. - P. 50-54.

96 Bobrovskii V., Kazantsev V., Mirmelstein A., Mushnikov N., Proskurnina N., Voronin V., Pomjakushina E., Conder K., Podlesnyak A. Spontaneous and field-induced magnetic transitions in$YBaCo_2O_{5.5}$ // J. Magnetism and Magnetic Mater. - 2009. - V. 321. - P. 429-437.

97 Hao H., Zheng L., Wang Y., Liu S., Hu X. Thermogravimetric study on oxygen adsorption desorption properties of double perovskite structure oxides $REBaCo_2O_{5+\delta}$ (RE = Pr, Gd, Y). // J. Rare Earths. - 2007. - V. 25. - P. 275-281.

98 Zhou W., Lin C., Liang W. Synthesis and structural studies of the perovskite-related compound $YBaCo_2O_{5+\delta}$. // Adv. Mater. - 1993. - №. 5. - P. 735-738.

99 Zhang K., Ge L., Ran R., Shao Z., Liu S. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $LnBaCo_2O_{5+d}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs. // Acta Materialia. - 2008. - V. 56. - P. 4876-4889.

100 Seddon J., Suard E., Hayward M.A. Topotactic Reduction of $YBaCo_2O_5$ and $LaBaCo_2O_5$:Square-Planar Co(I) in an Extended Oxide. // J. Amer. Chem. Society. - 2010. - V. 132. - P. 2802-2810.

101 Zheng Kun, Świerczek Konrad, Bratek Joanna, Klimkowicz Alicja. Cation-ordered perovskite-type anode and cathode materials for solid oxide fuel cells. // Solid State Ionics. – 2014 – V. 262. – P. 354-358.

102 Khalyavin D.D., Argyriou D.N., Amann U., Yaremchenko A.A., Kharton V.V. Spin-state ordering and magnetic structures in $YBaCo_2O_{5.5/5.44}$. // Phys. Rev. B. - 2007. - V. 75. - P. 134407-134422.

103 Kim J-H, Nam K. Y., Bi Z., Manthiram A., Paranthaman M. P., Huq A. Overcoming phase instability of $RBaCo_2O_{5+\delta}$ (R = Y and Ho) by Sr substitution for application as cathodes in solid oxide fuel cells. // Solid State Ionics. - 2013. - V. 253. - P. 81-87.

104 Motin Seikh Md., Raveau B., Caignaert V., Pralong V. Switching from unusual to usual ferromagnetism in ‘‘112’’ $LnBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$: By calcium doping. // J. Magnetism and Magnetic Materials. - 2008. - V. 320. - P. 2676-2681.

105 Aurelio G., Curiale J., Sanchez R.D. Effects of oxygen non-stoichiometry on the physical properties of the $YBaCo_2O_{5+\delta}$ layered cobaltites. // Physica B. - 2006. - V. 384. - P. 106-109.

106 Gómez A., Fuchs D., Morán O. Growing of $YBaCo_4O_{7+\delta}$ thin films on α-Al_2O_3 and $SrTiO_3$ substrates by means of the pulsed laser deposition technique. // Thin Solid Films. - 2013. - V. 545. - P. 140-144.

107 Rui Z., Ding J., Fang L., Lin Y.S., Li Y. $YBaCo_4O_{7+d}$ sorbent for oxygen-enriched carbon dioxide stream production at a low-temperature. // Fuel - 2012. - V. 94. - P. 191-196.

108 Chmaissema O., Zhenga H., Huq A., Stephens P.W., Mitchell J.F. Formation of Co^{3+} octahedra and tetrahedra in $YBaCo_4O_{8.1}$. // J. Solid State Chem. - 2008. - V. 181. - P. 664-672.

109 Räsänen S., Motohashi T., Yamauchi H., Karppinen M. Stability and oxygen-storage characteristics of Al-substituted $YBaCo_4O_{7+\delta}$. // J. Solid State Chem. - 2010. - V. 183. - P. 692-695.

110 Maignan A., Hébert S., Caignaert V., Pralong V., Pelloquin D. Nickel substitution in $YBaCo_4O_7$: Effect on the physical properties. // Solid State Commun. - 2008. - V. 147. - P. 470-473.

111 Hao H., Cui J., Chen C., Pan L., Hu J., Hu X. Oxygen adsorption properties of $YBaCo_4O_7$-type compounds. // Solid State Ionics. - 2006. - V. 177. - P. 631-637.

112 Jia Y., Jiang H., Valkeapää M., Dai R., Yamauchi H., Karppinen M., Kauppinen E. I. Geometrical analysis of superstructures in $YBaCo_4O_{8.5}$ by electron diffraction. // Solid State Ionics. - 2011. - V. 204-205. - P. 7-12.

113 Tsipis E.V., Khalyavin D.D., Shiryaev S.V., Redkina K.S., Núñnez P. Electrical and magnetic properties of $YBaCo_4O_{7+\delta}$. // Materials Chemistry and Physics. - 2005. - V. 92. - P. 33-38.

114 Hao H., Chen C., Pan L., Gao J., Hu X. Electronic transport and thermoelectric properties of $RBaCo_4O_7$ (R=Dy, Ho, Y, Er). // Physica B. - 2007. - V. 387. - P. 98-102.

115 Hao H., Shao L., Hu J., Hu X., Hou H. Oxygen adsorption/desorption behavior of $YBaCo_4O_{7+\delta}$ and its application to oxygen removal from nitrogen. // J. Rare Earths. - 2009. - V. 27. - P. 815-818.

116 Zhu B., Hao H., Zhang Y., Jia J., Hu X. Clarification of the oxygen adsorption properties of $YBaCo_4O_7$ at high temperature by thermogravimetry. // J. Rare Earths. - 2010. - V. 28. - P. 84-87.

117 Valldor M., Andersson M. The structure of the new compound $YBaCo_4O_7$ with a magnetic feature. // Solid State Sciences. - 2002. - V. 4. - P. 923-931.

118 Komiyama T., Motohashi T., Masubuchi Y., Kikkawa S. Synthesis, thermal stability, and oxygen intake/release characteristics of $YBa(Co_{1-x}Al_x)_4O_{7+\delta}$. // Mat. Res. Bull. - 2010. - V. 45. - P. 1527-1532.

119 Juarez-Arellano E. A., Avdeev M., Yakovlev S., Lopez-de-la-Torre L., Bayarjargal L., Winkler B., Friedrich A., Kharton V.V. High-pressure behavior and equations of state of the cobaltates $YBaCo_4O_7$, $YBaCo_4O_{7+\delta}$, $YBaCoZn_3O_7$ and $BaCoO_{3-x}$. // J. Solid State Chem. - 2012. - V. 196. - P. 209-216.

120 Tsipis E. V., Kharton V.V., Frade J.R. Transport properties and electrochemical activity of $YBa(Co,Fe)_4O_7$ cathodes. // Solid State Ionics. - 2006. - V. 177. - P. 1823-1826.

121 Izquierdo J.L., Montoya J.F., Gómez A., Paucar C., Morán O. Aspects of electronic transport in $YBaCo_4O_{7+\delta}$ pellets. // Solid State Scien. – 2010. V. 12. – P. 2073-2078.

122 Matsumoto Y., Hombo J. Electrical conductivities of $YBa_2M_3O_y$ (M: Fe, Co) system. // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 23. – P. 395-402.

123 Lomakov M.V., Istomin S.Ya., Abakumov A.M., Van Tendeloo G., Antipov E. V. Synthesis and characterization of oxygen-deficient oxides $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-y}$, x=0.15, 0.25 and 0.33, with the perovskite structure. // Solid State Ionics. - 2008. - V. 179. - P. 1885-1889.

124 Yoshiya M., Fisher C.A.J., Iwamoto Y., Asanuma M., Ishii J., Yabuta K. Phase stability of $BaCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ by first principles calculations. // Solid State Ionics. – 2004. – V. 172. – P. 159-163.

125 Krén E., Pardavi M., Pokó Z., Sváb E., Zsoldos É. Study of the Spin Reorientation in Co- and Cr-Substituted $YFeO_3$. // AIP Conf. Proc. 10. – 1973. – V. 10. – P. 1603-1606.

126 Zhang X., Hao H., He Q., Hu X. High-temperature electronic transport properties of Fe-doped $YBaCo_2O_{5+\delta}$. // Physica B. – 2007. – V. 394. – P. 118-121.

127 Xue J., Shen Y., He T. Double-perovskites $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. // J. Power Sources. – 2011. – V. 196. – P. 3729-3735.

128 Zhang X., Hao H., Hu X. Electronic transport properties of $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) at high temperature. // Physica B. – 2008. – V. 403. – P. 3406-3409.

129 Zhou W. Solid Solution of $YBaCu_xCo_{2-x}O_5$ ($0 \leq x \leq 1$) and Its Intergrowth with $YBa_2Cu_3O_7$. // Chem. Mater. – 1994. – V. 6. – P. 441-447.

130 Barbey L., Nguyen N., Caignaert V., Studer F., Raveau B. Spin State and variation of the spin orientation of Co(III) in the 112-type phase $YBa(Co_{2-x}Cu_x)O_5$. // J. Solid State Chem. – 1994. – V. 112. – P. 148-156.

131 Barbey L., Nguyen N., Caignaert V., Hervieu M., Raveau B. Mixed oxides of cobalt and copper with a double pyramidal layer structure. // Mat. Res. Bull. - 1992. - V. 27. – P. 295-301.

132 Клындюк А.И., Чижова Е.А. Структура и электротранспортные свойства катиондефецитных образцов перовскитных феррокупратов $RBaCuFeO_{5+\delta}$ (R=Y, La). // Физика твердого тела. - 2008. - Т. 50, №4. - С. 583-588.

133 Er-Rakho L., Michel C., Lacorre Ph., Raveau B. $YBaCuFeO_{5+\delta}$: A novel oxygen-deficient perovskite with a layer structure. // J. Solid State Chem. - 1988. - V. 73. - P. 531-535.

134 Rentschler T. Thermal reactivity of the Co-substituted perovskite-related phase $YBaFeCuO_{5+\delta}$. // Thermochim. Acta. - 1996. - V. 284. - P. 367-378.

135 Kundys B., Maignan A., Simon Ch. Multiferroicity with high-*TC* in ceramics of the $YBaCuFeO_5$ ordered perovskite. // Appl. Phys. Lett. – 2009. - V. 94. - P. 1-3.

136 Lehmus K., Kochi M., Karppinen M., Yamauchi H., Niinistö L. Variation of oxygen stoichiometry in Ba*RE*$(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_2O_{5+\delta}$ double perovskites upon heat treatments under ambient and high pressure. // J. Inorg. Mater. – 2000. – V. 2 – P. 203-208.

137 Klyndyuk A.I., Chizhova E.A. Properties of $RBaCuFeO_{5+\delta}$ (R = Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu). // J. Inorg. Mater. - 2006. - V. 42. №5. - P. 550-561.

138 Mombru A. W., Cbristides C., Lappas A. Magnetic Structure of the Oxygen-Deficient Perovskite $YBaCuFeO_{5+\delta}$. // Inorg. Chem. - 1994. - V. 33. - P. 1255-1258.

139 Caignaert V., Mirebeau I., Bourée F., Nguyen N., Ducouret A., Greneche J-M., Raveau B. Crystal and magnetic structure of $YBaCuFeO_{5+\delta}$. // J. Solid State Chem. - 1995. - V. 114. - P. 24-35.

140 Yuan Y.H., Ying X.N. Mechanical spectrum and interstitial oxygen in $YBaCuFeO_{5+\delta}$. // Solid State Scien. – 2012. – V. 14. – P. 84-88.

141 Barbey L., Nguyen N., Ducouret A., Caignaert V., Grenèche J.M., Raveau B. Magnetic behavior of the «112» type substituted cuprate $YBaCoCu_{1-x}Fe_xO_5$. // J. Solid State Chem. – 1995. – V. 115. – P. 514-520.

142 Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Yanushkevich K. I. Structure and Properties of Solid Solutions in the System $YBaCuFeO_5$-$YBaCuCoO_5$. // J. Applied Chem. – 2005. - V. 78, N. 5. - P. 702-706.

143 Rentschler T., Sazama U. Reversible cycling of the oxygen content in the Co-substituted $YBaFeCuO_{5+\delta}$. // J. Thermal Analysis. – 1996. – V. 47 – P. 349-355.

144 Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Makhnach L. V. Properties of $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ ($0<x\leq0.3$) Solid Solutions. // Inorg. Mater. – 2004. - V. 40, N. 12. - P. 1331-1335.

145 Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Cryst. – 1976. – A. 32. – P. 751-767.

146 Оллред А., Рохов Е.В. Взаимосвязь электроотрицательности и строения элементов. // Ж. неорган. хим. – 1958. – Т. 5., № 6. – С. 264.

147 Lu S., Long G., Ji Y., Meng X., Sun C. Characterization of $SmBaCoFeO_{5+\delta}$ – $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. // J. Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – P. 7930-7935.

148 Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Defect structure and charge transfer in the double perovskite $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. // Solid State Ionics. – 2011. – V. 192. – P. 215-219.

149 Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Crystal structure and oxygen content of the double perovskites $GdBaCo_{2-x}FexO_{6-\delta}$. // J. Solid State Chem. – 2013. – V. 199. – P. 154-159.

150 Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. // Solid State Ionics. – 2010. – V. 180. – P. 1620-1625.