

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
Институт естественных наук и математики  
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи

Брюзгина Анна Владимировна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ И  
КОБАЛЬТИТОВ ИТТРИЯ И БАРИЯ**

специальность 1.4.4. Физическая химия

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Черепанов Владимир Александрович

Екатеринбург – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
1 Литературный обзор .....	10
1.1 Структура и свойства оксидов $YFe_{1-x}Co_xO_3$ .....	10
1.2 Структура и свойства оксидов $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ .....	14
1.3 Структура и свойства сложных оксидов на основе $YBaMe_2O_{5+\delta}$ (Me=Fe, Co) .....	18
1.4 Структура и свойства сложного оксида $YBaFeO_{4+\delta}$ .....	28
1.5 Структура и свойства сложных оксидов $YBa_2Me_3O_{8+\delta}$ (Me=Fe, Co).....	29
1.6 Структура и свойства сложных оксидов $Ln_{2-y}Ba_{3+y}Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ (Ln = Y, Sm, Gd, Eu, Nd, Pr,)33	
2 Постановка задачи исследования .....	37
3. Характеристика материалов и методики эксперимента .....	39
3.1 Характеристика исходных материалов и предварительная подготовка образцов для синтеза39	
3.2 Методы синтеза .....	40
3.2.1 Керамический метод получения образцов.....	40
3.2.2 Растворный метод синтеза .....	40
3.2.3 Метод соосаждения.....	40
3.3 Методика гомогенизации и закалки образцов при пониженных парциальных давлениях кислорода .....	41
3.4 Методика рентгеновских исследований .....	42
3.5 Метод просвечивающей электронной микроскопии .....	44
3.6 Термогравиметрический анализ .....	44
3.7 Методика определения абсолютной нестехиометрии прямым восстановлением образца в токе водорода.....	45
3.8 Методика определения абсолютной нестехиометрии йодометрическим титрованием.....	46
3.9 Методика измерения линейного коэффициента термического расширения .....	47
3.10 Методика измерения термо-ЭДС и общей электропроводности 4-х электродным методом48	
3.11 Методика проверки химической совместимости.....	49
4 Фазовые равновесия и свойства оксидов в системе $\frac{1}{2} Y_2O_3 - \frac{1}{2} Fe_2O_3 - CoO$ .....	50
4.1 Подготовка образцов для исследования и квазибинарные составляющие системы .....	50
4.2 Диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} Y_2O_3 - \frac{1}{2} Fe_2O_3 - CoO$ при 1373 К на воздухе.....	55
4.3 Диаграмма состояния системы $YFeO_3 - YCoO_3$ на воздухе .....	62
4.4 Фазовые равновесия в системе $YFeO_3 - YCoO_3$ при пониженных $P_{O_2}$ .....	74
4.5 Физико-химические свойства твердых растворов $YFe_{1-x}Co_xO_3$ .....	78
4.5.1 Кислородная нестехиометрия $YFe_{1-x}Co_xO_3$ .....	78
4.5.2 Коэффициент термического расширения $YFe_{1-x}Co_xO_3$ .....	79

4.5.3 Электротранспортные свойства оксидов $YFe_{1-x}Co_xO_3$ .....	82
4.5.4 Химическая совместимость оксидов $YFe_{1-x}Co_xO_3$ с твердыми электролитами .....	84
5 Фазовые равновесия и свойства оксидов в системе $\frac{1}{2} Y_2O_3 - BaO - \frac{1}{2} Fe_2O_3 - CoO_x$ .....	86
5.1 Подготовка образцов для исследования .....	86
5.2 Уточнение фазовых равновесий в системе $Y_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$ .....	87
5.2.1 Химический состав трехслойного перовскита (123-фазы) .....	87
5.2.2 Особенности кристаллической структуры нестехиометрической 123-фазы .....	95
5.2.3 Сложный оксид в ряду $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$ ( $0.9 < s < 1.0$ ) .....	98
5.2.4 Скорректированная диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} Y_2O_3 - BaO - \frac{1}{2} Fe_2O_3$ .....	100
5.3 Образование пятислойных и трехслойных перовскитов в системе $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ .....	105
5.4 Особенности кристаллической структуры оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ .....	108
5.4.1 Пятислойные оксиды $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ .....	108
5.4.2 Трехслойные оксиды $Y_{1+\epsilon}Ba_{2-\epsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ .....	110
5.5 Физико-химические свойства оксидов в системе $\frac{1}{2} Y_2O_3 - \frac{1}{2} Fe_2O_3 - BaO - CoO$ .....	117
5.5.1 Кислородная нестехиометрия $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ .....	117
5.5.2 Коэффициент термического расширения оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ .....	120
5.5.3 Электротранспортные свойства оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ .....	123
5.5.4 Химическая совместимость $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ с твердыми электролитами .....	125
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>128</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	<b>130</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>132</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Сложные оксиды со структурой перовскита  $ABO_{3\pm\delta}$ , содержащие в узлах А РЗЭ или ЦЗЭ, в узлах В –  $3d$ -металл (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) являются перспективными материалами для использования в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран, пигментов и прочее [1–15]. Широкое применение этих соединений обусловлено высокой стабильностью структуры перовскита, что позволяет в широких пределах варьировать состав по кислороду и проводить легирование катионами в А- и/или В-позициях решетки с минимальным изменением структуры и целенаправленным изменением требуемых целевых свойств. При этом свойства оксидов, образованных относительно крупными РЗЭ (La, Pr) и небольшими (Ho, Y) могут заметно различаться.

Особый интерес представляют материалы на основе кобальтитов и ферритов иттрия и бария. На основе кобальтита иттрия  $YCoO_{3-\delta}$  разработана искусственная система «обоняния» для обнаружения высокотоксичных газов в воздухе [2]. Кобальтит иттрия  $Y_{0.96}CoO_{3-\delta}$  рассматривается как новый катодный материал для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [9]. Y-замещенный феррит бария  $BaFe_{1-x}Y_xO_3$  показал наличие проницаемости кислорода в среднетемпературной области и хорошую структурную стабильность при низком содержании кислорода [16],  $BaFeO_3$  обладает высокой устойчивостью к  $SO_2$  и  $NO_x$  [17]. Кобальтит иттрия и его производные  $YCo_{1-\epsilon}O_3$ ,  $Y_{1-\epsilon}CoO_3$ ,  $YCo_{1-x}Fe_xO_3$  характеризуются удовлетворительной чувствительностью, селективностью, каталитической активностью и стабильностью по отношению к CO и  $NO_x$  [2, 18]. Ферриты иттрия  $Y_3Fe_5O_{12-\delta}$ ,  $YFeO_3$  и твердые растворы  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ ,  $YCo_{1-x}Fe_xO_3$ ,  $Y_{1-x}CaCo_{1-x}Fe_xO_3$  проявляют каталитическую активность в реакциях окисления углеводородов, хлорид-ионов, метанола и могут использоваться в качестве датчиков или катодных материалов для топливных элементов с протон-проводящим электролитом [6, 18–20]. Материалы на основе  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  показали себя как наиболее перспективный порошковый материал для применения термокоагуляционной терапии при лечении раковых тканей [6]. Порошкообразные материалы на основе  $YFeO_3$ , обладают хорошей термической стабильностью и высокими отражающими свойствами в инфракрасной области спектра, что позволяет рассмотреть их в качестве пигментов для экранирования зданий в системах охлаждения помещений [13].

Особый интерес для применения в высоко- и среднетемпературных электрохимических устройствах вызывают оксиды со структурой перовскита, содержащие в решетке одновременно Fe и Co [20–22]. Введение Fe увеличивает стабильность, а частичное замещение его на Co увеличивает электронную и ионную проводимость [8, 23].

Одновременное присутствие большого по размеру бария и существенно меньшего по размеру иттрия приводит к формированию упорядоченных слоистых фаз  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , которые обладают высокой электронно-ионной проводимостью и подвижностью ионов в кислородной подрешетке [24, 25]. Особенности кристаллической структуры и совокупность физико-химических свойств сложных оксидов с перовскитоподобной структурой позволяют использовать их в качестве электродов ТОТЭ, работающих в области умеренных температур [26–28].

Кристаллическая структура, так называемых, тройных перовскитов  $\text{YBa}_2\text{Me}_3\text{O}_{8+\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}$ ) аналогична высокотемпературному сверхпроводнику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [29]. Феррит иттрия бария  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$  проявляет свойства антиферромагнитного полупроводника, температура Нееля которого, выше, чем у сверхпроводящего аналога  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [29, 30].

Описанный недавно сложный оксид состава  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{15-\delta}$  обладает слоистой структурой с уникальным распределением катионов в А- и В- подрешетках перовскитной структуры, приводящей к наноразмерному чередованию блоков “ $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ” и “ $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ” [31].

Для получения и успешной эксплуатации, описанных и родственных им оксидов с перовскитоподобной структурой необходимо обладать информацией о фазовых равновесиях в соответствующих системах, оптимальных методах синтеза, структуре, содержании кислорода, физико-химических свойствах. В связи с этим информация о методах получения, термодинамической стабильности и основных функциональных целевых характеристиках подобных соединений является актуальной.

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ , а также изучению кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств допированных ферритов иттрия  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  и иттрия-бария  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-n}\text{Co}_n\text{O}_{13+\delta}$  и  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$ .

**Степень разработанности темы исследования.** Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию кристаллической структуры и физико-химических свойств бинарных оксидов: ферритов и кобальтитов бария  $\text{BaMeO}_{3-\delta}$  и иттрия  $\text{YMeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ), а также отдельных работ о тройных оксидах, например,  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  и  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13+\delta}$ , сведения, касающиеся методов синтеза, кристаллической структуры и физико-химических свойств твёрдых растворов на основе соответствующих ферритов не столь обширны, а в ряде случаев противоречивы и требуют уточнения. На момент начала выполнения работ в литературе полностью отсутствовала информация о фазовых равновесиях в системе  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ , а также сведения о пределах термодинамической стабильности оксидов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . Сведения о возможности получения сложных оксидов в системе  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  указывали на

необходимость корректировки имеющейся диаграммы состояния. Информация об условиях получения  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  являлась противоречивой и требовала уточнения. Информация о других слоистых перовскитах за исключением  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  практически отсутствует. Влияние варьирования иттрия и бария и/или кобальта и железа на структуру пятислойного оксида  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13-\delta}$  не было изучено.

**Целью работы** явилось определение фазовых равновесий и установление взаимосвязи между кристаллической структурой, кислородной нестехиометрией, электротранспортными и термомеханическими свойствами сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, образующихся в системе  $\frac{1}{2}Y_2O_3 - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - BaO - CoO$ . Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие конкретные задачи:

1. Изучить фазовые равновесия в системе  $YFeO_3 - YCoO_3$  при различных температурах на воздухе, определить границы устойчивости образующихся твердых растворов в зависимости от температуры на воздухе, подробно изучить фазовые равновесия в системе  $\frac{1}{2}Y_2O_3 - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - CoO$  при 1373 К и построить соответствующие диаграммы состояния;

2. Определить границы существования и кристаллическую структуру твердых растворов  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  при 1373 К на воздухе;

3. Выявить влияние температуры на кристаллическую структуру и параметры элементарной ячейки сложных оксидов  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ ,  $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.66}Co_{0.34})_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$  на воздухе;

4. Получить температурные зависимости кислородной нестехиометрии  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  на воздухе;

5. Получить зависимость относительного линейного расширения сложных оксидов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{3-n}Co_nO_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  от температуры на воздухе и определить химическую совместимость исследуемых оксидов с материалом электролита  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  и  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ ;

6. Измерить значения общей электропроводности оксидов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  в зависимости от температуры.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые систематически исследованы фазовые равновесия и построена изобарно-изотермическая диаграмма состояния квазитройной системы  $\frac{1}{2}Y_2O_3 - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - CoO$  при 1373 К на воздухе;

2. Впервые определена граница термодинамической стабильности твёрдого раствора  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  от температуры на воздухе;

3. Впервые получены и кристаллографически охарактеризованы не описанные ранее твердые растворы  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $1.9 \leq u \leq 2.1$ ) и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $0.34 \leq n \leq 0.36$ ) и

методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что они относятся к упорядоченным слоистым структурам типа  $a_p \times a_p \times 5a_p$  и  $a_p \times a_p \times 3a_p$ , соответственно;

4. Впервые получены температурные зависимости содержания кислорода в  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 0, 0.35, 0.45$ ),  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $1.9 \leq u \leq 2.1$ ),  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $0.34 \leq n \leq 0.36$ ) на воздухе;

5. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) для твердых растворов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  в широком интервале температур на воздухе;

6. Получены температурные зависимости проводимости и коэффициентов термо-ЭДС для твердых растворов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ;

7. Впервые исследована термическая и химическая совместимость  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  с материалами электролитов  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ ,  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_2$ .

**Теоретическая и практическая значимость.** Построенные изобарно-изотермические диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ - $CoO$  являются фундаментальным справочным материалом и могут быть использованы при анализе других возможных сечений и более сложных систем.

Полученные результаты могут быть использованы при выборе конкретного химического состава и условий синтеза сложных оксидов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  для создания электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожига выхлопных газов, газовых сенсоров и др.

Результаты исследования электротранспортных свойств, КТР оксидов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ , 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  $2\Theta = 20^\circ - 70^\circ$ , с шагом  $0.01 - 0.04^\circ$ , с выдержкой в точке 10 сек), Equinox 3000 с позиционно-чувствительным детектором ( $Cu_{K\alpha}$  и  $Fe_{K\alpha}$ -излучение, (интервал углов  $2\Theta = 10^\circ - 80^\circ$ , выдержка 60 мин) и Shimadzu XRD 7000 ( $Cu_{K\alpha}$ -излучение, в интервале углов  $2\Theta = 10^\circ - 90^\circ$ , шагом  $0.02^\circ$  и выдержкой в точке 2–10 секунд) при 298 К на воздухе. Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ проводили на Shimadzu XRD-7000, оснащенном высокотемпературной камерой НТК 1200N (Anton Paar, Австрия), в интервале температур 298 – 1373 К на воздухе. Закалку образцов при пониженных парциальных

давлениях кислорода проводили в установке оригинальной конструкции. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Freak” (ИЕНиМ, УрФУ). Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы “Fullprof 2014–2019”. 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 (HRTEM) и электронной дифракции (ЭД/ED), а также методы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Исследования проводились на микроскопе Tescan G2 30 UT производства фирмы FEI с гексаборидовым термоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении 300 кВ и оснащенный EDAX EDX детектором. Электронная микроскопия выполнена в лаборатории CRISMAT, Кан, Франция. Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) в интервале температур 298–1373 К на воздухе.

Абсолютную кислородную нестехиометрию определяли двумя независимыми методами: окислительно-восстановительного титрования с использованием автоматического титратора Аквилон АТП-02 и прямого восстановления оксидов в потоке водорода в термогравиметрической установке. Измерения общей электропроводности проводили 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур 298 – 1273 К. Измерения термического расширения керамических образцов проводили на dilatометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH (Netzsch, Германия) на воздухе в интервале температур 298 – 1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 2 К/мин. Химическую совместимость сложных оксидов по отношению к материалу электролита изучали методом контактных отжигов в температурном интервале 1073 – 1373 К на воздухе.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментально построенная изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO при 1373 К на воздухе и смоделированные диаграммы при других температурах;
2. Диаграмма состояния системы  $YFeO_3$ - $YCoO_3$  в координатах «Т-состав» на воздухе и « $lgP_{O_2}$ -состав» при 1373 К;
3. Значения ширины областей гомогенности и структурные параметры твердых растворов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ;
4. Температурные зависимости содержания кислорода в  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 0, 0.35$ ),  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $1.9 \leq u \leq 2.1$ ),  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $0.34 \leq n \leq 0.36$ );



5. Зависимости относительного линейного расширения и рассчитанные значения КТР для  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.45$ ),  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $1.9 \leq u \leq 2.1$ ),  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $0.34 \leq n \leq 0.36$ ) в широком интервале температур на воздухе и результаты по химическому взаимодействию с твердыми электролитами  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  и  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ ;

6. Зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС сложных оксидов  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u=1.9, 2.1$ ),  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n=0.34, 0.36$ ).

**Достоверность результатов и апробация работы.** Работа выполнена на современном высокоточном оборудовании, результаты, полученные разными методами, совпадают или хорошо коррелируют между собой.

Основные результаты, полученные в работе, доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: Российская молодежная научная конференция “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 2017–2019; International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2015, RCCT 2017), Novosibirsk, Russia, 2015, 2017; Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), 2016–2020, Нижний Новгород; XII, XIV, XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2015, 2017, 2019; 16<sup>th</sup> IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), Ekaterinburg, Russia, 2018; Всероссийская конференция с международным участием и 12-ый Всероссийский симпозиум с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы», Санкт Петербург, 2018; 17th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC17), Lille/Villeneuve d’Ascq, France, 2019; VI-VIII Международная молодежная научная конференция ФТИ, Екатеринбург, 2019-2021.

Работа выполнялась в рамках грантов РФФИ (№ 18-33-01283мол\_a) и РНФ (№ 18-73-00030), а также поддержана Стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2019) № СП-3689.2019.1.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей и более 15 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и литературы. Материал изложен на 145 страницах, работа содержит 42 таблицы, 105 рисунков, список литературы – 179 наименований.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Структура и свойства оксидов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Ферриты и кобальтиты РЗЭ  $\text{AB}'_{1-x}\text{B}''_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) описываются в литературе как простые неупорядоченные перовскиты.

Феррит иттрия  $\text{YFeO}_3$  был получен твердофазным взаимодействием простых оксидов [13, 32–34], по цитратной технологии [35–37] или через жидкие прекурсоры [38]. Экзотермический пик при 1009 К (736°C) на кривой ДТА процесса получения феррита иттрия  $\text{YFeO}_3$ , протекающего без значительной потери массы (рисунок 1.1 а), по мнению авторов работ [13, 37], соответствует фазовому переходу из гексагональной в орторомбическую структуру. Рентгенограммы  $\text{YFeO}_3$ , отожженного при различных температурах (рисунок 1.1 б) подтверждают наличие фазового перехода, и орторомбическая структура феррита иттрия фиксируется уже при 1023 К (750°C) [13, 37].

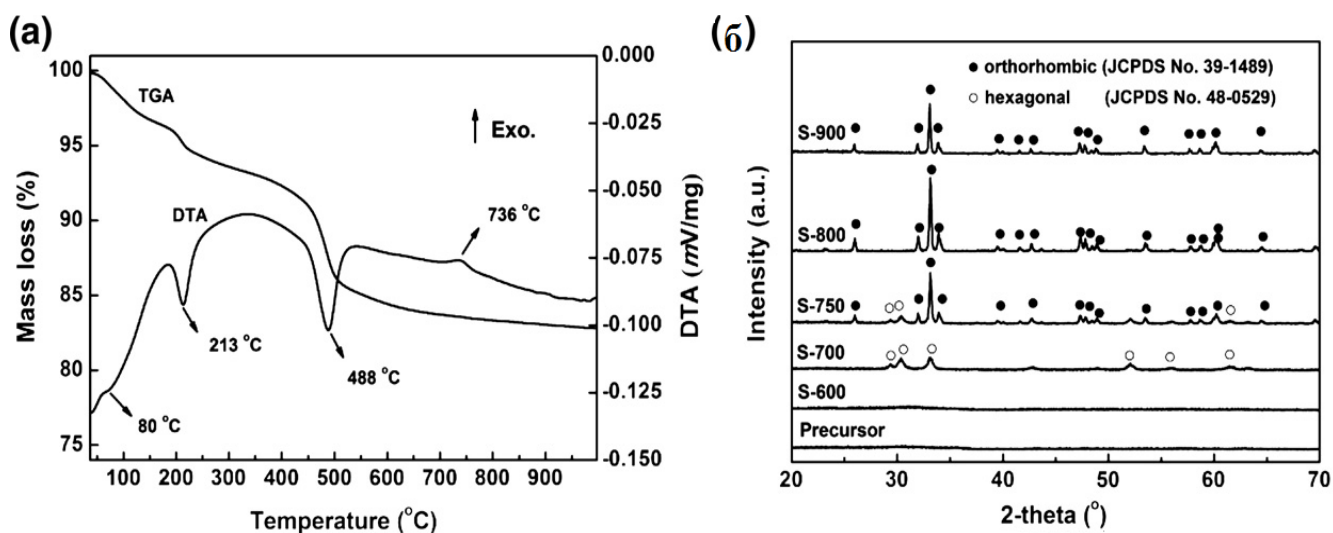


Рисунок 1.1 – Термограмма процесса получения  $\text{YFeO}_3$  (а) и рентгенограммы (б) при различных температурах [37]

Параметры элементарной ячейки  $\text{YFeO}_3$  гексагональной структуры, вычислены в рамках различных пространственных групп:  $a = 6.0728(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7450(4) \text{ \AA}$  (пр. гр.  $P6_3cm$ ) [35] или  $a = 3.3381(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.72(1) \text{ \AA}$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) [37]. Параметры элементарной ячейки орторомбической структуры, например,  $a = 5.584 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.597 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.274 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $Pnma$ ) [33, 38], достаточно хорошо совпадают с результатами других авторов [36, 37].

Значения кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) в  $\text{YFeO}_{3-\delta}$ , полученные методом термогравиметрического анализа при 1373 К, невелики и не превышают 0.02 при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-13}$  атм. [34]. С увеличением парциального давления дефицит кислорода ( $\delta$ ) в  $\text{YFeO}_{3-\delta}$  уменьшается, и при атмосферном давлении  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  атм. оксид имеет практически стехиометрический состав (рисунок 1.2) [34].

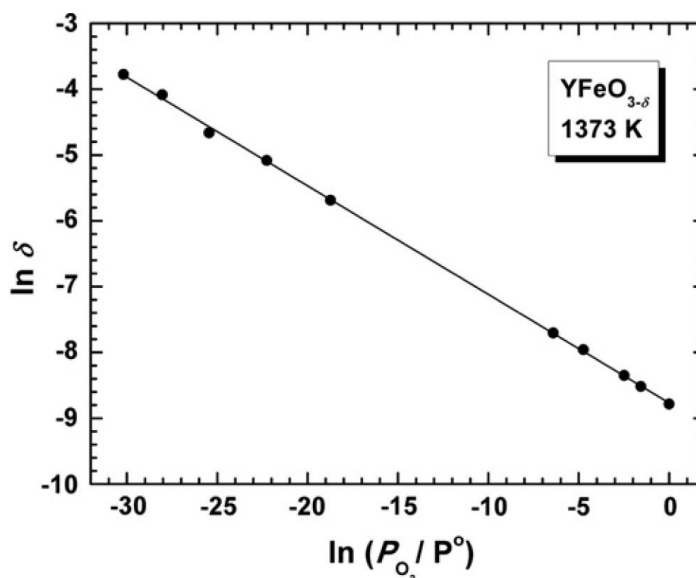


Рисунок 1.2 – Зависимость нестехиометрии ( $\delta$ ) от парциального давления кислорода при 1373 К для  $YFeO_{3-\delta}$  [34]

Кобальт-замещенные ферриты иттрия  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  получали по стандартной керамической технологии при 1573 К [39], золь-гель методом при 1073 – 1273 К [18, 40] с использованием лимонной кислоты и мочевины в качестве органического прекурсора, с помощью метода соосаждения с использованием 5% водного раствора КОН в качестве осаждающего агента и заключительным отжигом при 1073 К [41] на воздухе и разложением комплексов цианометаллов  $Y[Fe_{1-x}Co_x(CN)_6] \times 4H_2O$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) при 1223 К в течение 6 часов [42].

Полученные методом твердофазного синтеза  $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  с  $x = 0; 0,005; 0,01; 0,05$  и  $0,1$  [39], кроме основной фазы содержали примесь феррита иттрия со структурой граната  $Y_3Fe_5O_{12}$ , а в работе [42] сообщается, что все образцы  $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  с  $x = 0, 0,3, 0,5, 0,7$  и  $1$  содержали примесь оксида иттрия. Рентгенографические данные для  $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  с  $x = 0; 0,33; 0,5; 0,67$  (таблица 1.1) [40] хорошо описывались в рамках орторомбической ячейки (пр. гр.  $Pnma$ ), что согласуется с результатами, полученными в работах [18, 41]. Установлено, что по мере уменьшения содержания кобальта значения параметров элементарной ячейки возрастают, что согласуется со значениями ионных радиусов  $3d$ -переходных металлов:  $r_{(Fe^{3+})} = 0,645 \text{ \AA HS}$ ,  $r_{(Co^{3+})} = 0,545 \text{ \AA LS}$  [40, 41].

Кобальтит иттрия  $YCoO_{3-\delta}$  был получен золь-гель методом при 573–1223 К на воздухе [2, 43–46], по реакции твердофазного синтеза при 1173–1273 К в потоке кислорода [45, 47–50] и разложением цианидов соответствующих элементов при 1000 К [51]. На рисунке 1.3 представлены рентгенограммы образца номинального состава  $YCoO_3$ , последовательно отожженного при различных температурах в течение 10 часов на воздухе (а) и в потоке кислорода (б) [45].

По результатам РФА установлено, что полученный  $YCoO_3$  имел перовскитоподобную

структуру с орторомбическими искажениями (пр. гр. *Pbnm*) [43–45, 47–51]. Параметры элементарной ячейки:  $a = 5.132 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.417 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.367 \text{ \AA}$  [43], что хорошо согласуется с данными статей [45–47, 49–51].

Таблица 1.1 – Параметры элементарной ячейки, координаты атомов и факторы сходимости для  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0; 0.33; 0.5; 0.67$ ) [40].

$x$		<b>0.67</b>	<b>0.5</b>	<b>0.33</b>	<b>0</b>
$a/\text{\AA}$		5.4770(3)	5.5087(1)	5.53905(18)	5.59245(7)
$b/\text{\AA}$		7.4396(3)	7.4807(2)	7.5222(1)	7.60387(10)
$c/\text{\AA}$		5.1874(2)	5.2133(1)	5.23740(16)	5.28056(7)
<b>Y</b>	$x$	0.06797(16)	0.06816(14)	0.06880(8)	0.06800(10)
	$z$	0.9829(3)	0.9829(2)	0.9826(2)	0.98212(18)
	$B$	0.42(3)	0.47(2)	0.33(2)	0.397(20)
<b>Co/Fe</b>	$B$	0.22(4)	0.19(3)	0.15(4)	0.18(2)
<b>O1</b>	$x$	0.4647(11)	0.4663(9)	0.4643(6)	0.4606(7)
	$z$	0.0980(11)	0.0999(9)	0.1037(9)	0.1092(7)
	$B$	1.36(19)	1.18(16)	1.18(15)	0.89(11)
<b>O2</b>	$x$	0.3034(9)	0.3041(7)	0.3058(7)	0.3062(5)
	$y$	0.0543(5)	0.0539(4)	0.0560(4)	0.0582(3)
	$z$	0.6967(9)	0.6959(6)	0.6951(7)	0.6936(5)
	$B$	0.35(16)	0.85(14)	1.04(8)	1.39(10)
<b>RI</b>	$R_p$ :	16.7	15.1	14.6	11.8
	$R_{wp}$ :	11.9	10.9	10.8	9.74
	$R_{exp}$ :	10.69	9.95	9.95	8.43
	$\chi^2$ :	1.24	1.21	1.19	1.34
	$R_B$ :	2.98	2.83	2.94	3.07

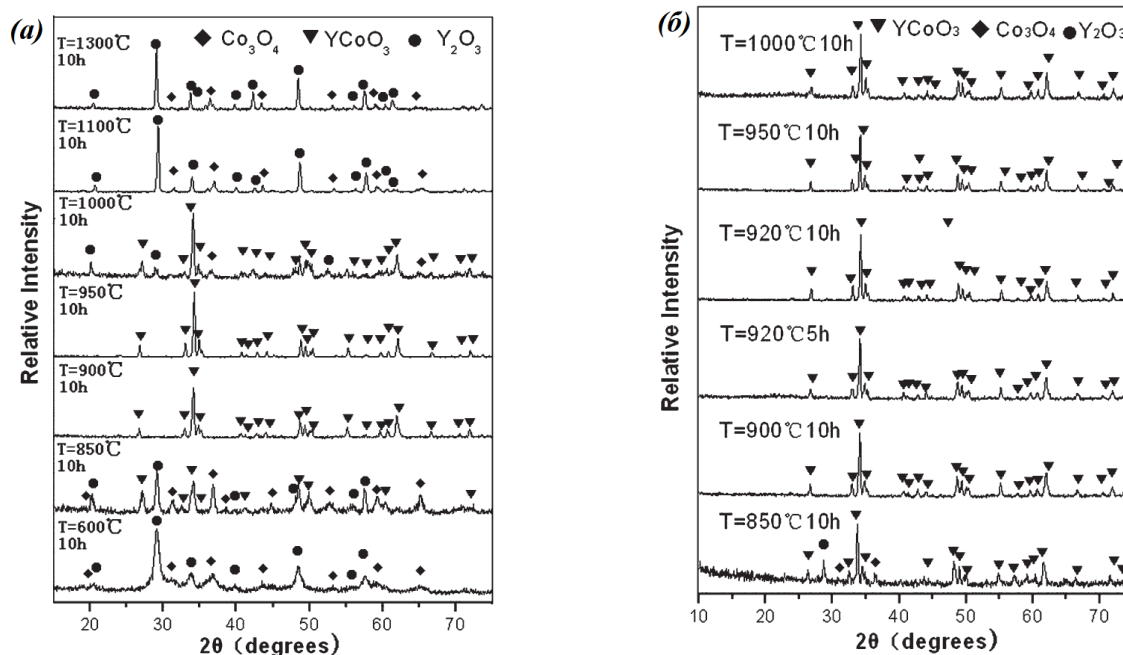


Рисунок 1.3 – Рентгенограммы прекурсоров  $\text{YCoO}_3$ , отожженных при различных температурах на воздухе (а) и в потоке кислорода (б) [45]

Авторами работы [51] была установлена температура разложения оксида  $\text{YCoO}_{3-\delta}$ , составляющая 1323 К, что согласуется с данными, представленными в [45] (рисунок 1.4). Изменение наклона температурной зависимости параметров элементарных ячеек при 500 К объясняется наличием фазового перехода второго рода [51], что также подтверждалось авторами этой работы наличием эндотермического пика вблизи 550 К, полученного методом дифференциального термического анализа. Небольшой пик также был 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 [51].

При измерении относительного удлинения образца  $\text{YCoO}_{3-\delta}$  с повышением температуры было показано, что в интервале 473-773 К данная зависимость изменяет наклон (рисунок 1.5), а кобальтит иттрия обладает самым низким значением КТР при температуре ниже 573 К по сравнению с кобальтитами лантана и европия [44].

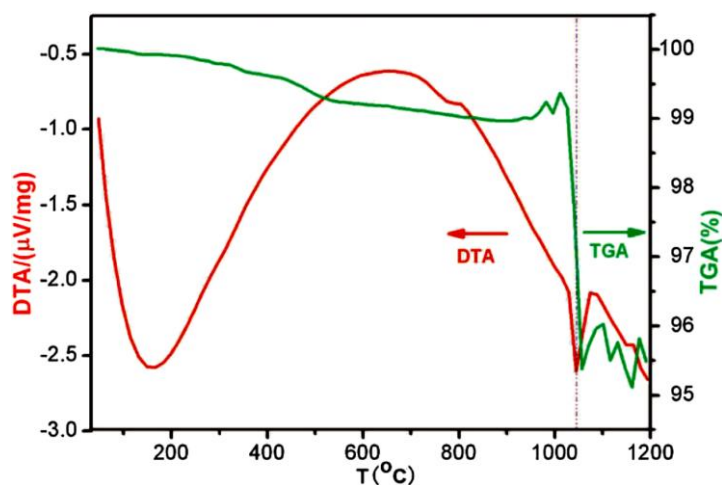


Рисунок 1.4 – ТГ и ДТА кривые для кобальтита иттрия  $\text{YCoO}_3$  [45]

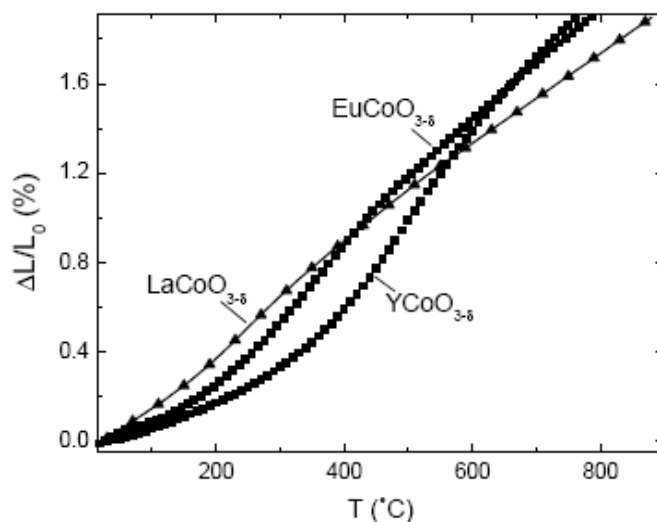


Рисунок 1.5 – Зависимости относительного линейного расширения образцов  $\text{LnCoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Eu}$ ) от температуры на воздухе [44]

## 1.2 Структура и свойства оксидов $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$

Феррит бария  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  может быть получен по стандартной керамической технологии при 1173–1473 К [16, 52–61], золь-гель методом при 873 – 1573 К [17, 62–66] на воздухе. Заключительный отжиг образцов проведен при 1173–1573 К в потоке  $\text{N}_2$  [53, 55–58] и в  $\text{O}_2$  [52, 54, 55, 58, 59], в смеси озона и кислорода [65]. Структура феррита бария  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  существенно зависит от содержания кислорода и, следовательно, от внешних термодинамических параметров ( $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ). Условия синтеза, кристаллическая структура, параметры, а также содержание кислорода для  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Условия синтеза и кристаллическая структура оксида  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$

условия, $T, ^\circ\text{K}$	$3-\delta$	кристаллическая структура	параметры	источник
473, $\text{O}_3$ и $\text{O}_2$	3	кубическая, пр. гр. $Pm-3m$	$a=3.971 \text{ \AA}$ ,	[65]
623, воздух	-	моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$ ,	$a = 6.966 \text{ \AA}$ , $b = 11.712 \text{ \AA}$ , $c = 23.421 \text{ \AA}$ , $\beta = 98.82^\circ$	[55]
873-1173, воздух	2.64- 2.56	$\text{BaFe}_2\text{O}_4$ (орторомбическая, пр. гр. $Pnma$ + $\text{BaCO}_3$ (орторомбическая, пр. гр. $Pm\bar{c}n$ )		[62, 64]
973, воздух	-	гексагональная	$a^\circ = 5.676^\circ \text{ \AA}$ , $c^\circ = 13.934^\circ \text{ \AA}$	[64]
1073, воздух	-	гексагональная	-	[65]
1073, $10^{-4}$ Па	2.5	гексагональная	-	[65]
1073, воздух	2.67	триклинная	$a^\circ = b^\circ = 4.061^\circ \text{ \AA}$ , $c^\circ = 4.028^\circ \text{ \AA}$	[64]
1073, воздух	2.79	гексагональная, пр. гр. $P6_3/mmc$	$a^\circ = 5.677^\circ \text{ \AA}$ $c^\circ = 13.977^\circ \text{ \AA}$	[60, 65]
1173, $\text{O}_2$	-	гексагональная, пр. гр. $P6_3/mmc$	$a^\circ = 5.656^\circ \text{ \AA}$ $c^\circ = 13.880^\circ \text{ \AA}$	[54]
1223, воздух	-	гексагональная, пр. гр. $P6_3/mmc$	$a^\circ = 5.674^\circ \text{ \AA}$ $c^\circ = 13.990^\circ \text{ \AA}$	[55, 66]
1223-1273, воздух	2.56- 2.54	орторомбическая	$a^\circ = 7^\circ \text{ \AA}$ , $b^\circ = 5.7^\circ \text{ \AA}$ , $c^\circ = 10^\circ \text{ \AA}$	[62]
1273, воздух	2.52- 2.5	моноклинная+ орторомбическая		[62]
1373, $\text{N}_2$	-	кубическая	-	[53]
1373, $\text{N}_2$	-	моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$	$a = 6.919 \text{ \AA}$ , $b = 11.726 \text{ \AA}$ , $c = 23.623 \text{ \AA}$ , $\beta = 98.89^\circ$	[55, 56]
1373, $\text{N}_2$	2.5	моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$ ,	$a = 6.975 \text{ \AA}$ , $b = 11.728 \text{ \AA}$ , $c = 23.451 \text{ \AA}$ , $\beta = 98.831$	[57]
1373, $\text{O}_2$	-	гексагональная, пр. гр. $P6_3/mmc$	$a^\circ = 5.673^\circ \text{ \AA}$ , $c^\circ = 13.921^\circ \text{ \AA}$	[55]
1473 воздух, $\text{N}_2$	2.5	моноклинная, пр. гр. $P2_1/c$ ,	$a = 6.977 \text{ \AA}$ , $b = 11.745 \text{ \AA}$ , $c = 23.437 \text{ \AA}$ , $\beta = 98.71^\circ$	[53]
1573, воздух	2.62	гексагональная	-	[16]

В восстановительных условиях феррит бария приобретает структуру браунмиллерита  $\text{BaFeO}_{2.5} \rightarrow \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Исследования кристаллической структуры  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  методом высокотемпературного РФА в атмосфере азота ( $P_{\text{O}_2} 1.3 \times 10^{-4}$  атм.) [53] показали, что с ростом температуры происходит увеличение параметров элементарной ячейки (рисунок 1.6). Дифрактограммы, полученные при температурах ниже 1073 К, были проиндексированы в рамках моноклинной структуры, а при температурах выше 1273 К – кубической структуры перовскита. Структурные фазовые переходы для  $\text{BaFeO}_{2.5+\delta}$  в зависимости от  $T$  и  $P_{\text{O}_2}$  подробно изучены в работе [53] (рисунок 1.7).

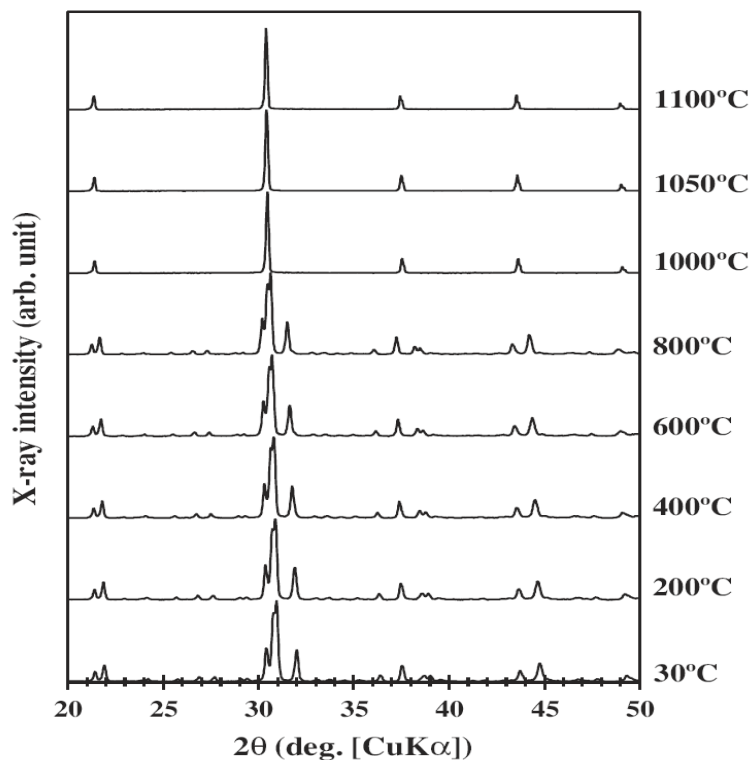


Рисунок 1.6 – Высокотемпературные рентгенограммы  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  в атмосфере  $\text{N}_2$  с  $P_{\text{O}_2} 1.3 \times 10^{-4}$  атм [53]

Схематическое изображение структуры  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ , полученного на воздухе авторами [55], представлено на рисунке 1.8, структурные данные хорошо согласуются с работами [54, 56, 57, 60].

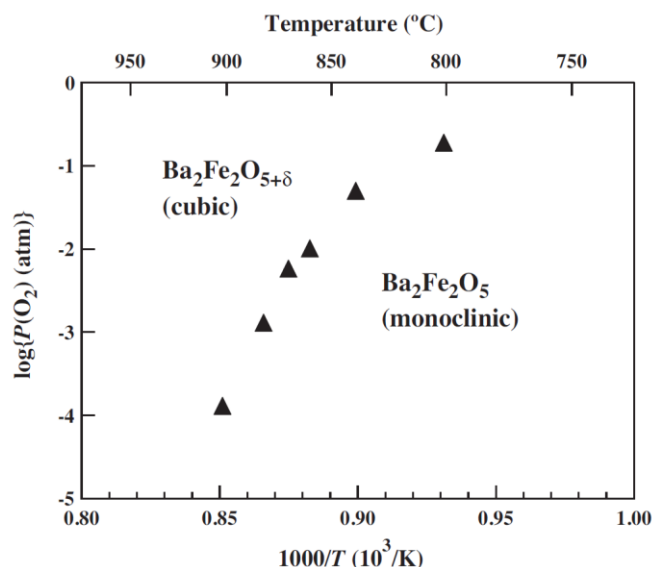


Рисунок 1.7 – Структурная фазовая диаграмма  $\text{BaFeO}_{2.5+\delta}$  [53]

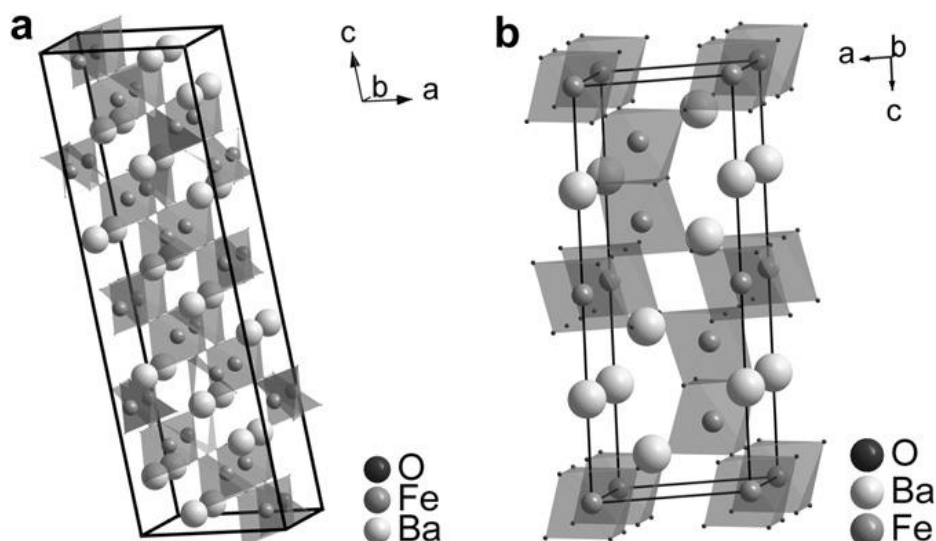


Рисунок 1.8 – Кристаллическая структура: (а) –  $\text{BaFeO}_{2.5}$  (пр. гр.  $P2_1/c$ ); (б) –  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) [55]

Было показано, что небольшой по размеру ион иттрия может замещать железо в феррите бария, стабилизируя кубическую перовскитовую структуру (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) уже при стандартной температуре 298 К на воздухе [16, 67, 68]. Ряд твердых растворов  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.2$ ) был получен по стандартной керамической технологии [16] при различных температурах и в интервале  $0.075 < x < 0.125$  по глицерин-нитратной технологии для медленно охлаждённых образцов с 1373 К [67] (таблица 1.3). Для 1373 К область гомогенности определяется интервалом  $0 \leq x < 0.125$  [67]. Образцы  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.15 \leq x \leq 0.2$ ) [67], находящиеся за пределами области гомогенности, были двухфазными и представляли собой смесь  $\text{BaFe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) и  $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$  (пр. гр.  $P2/c$ ).



Диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$  при 1373 К на воздухе приведена на рисунке 1.9, ряд твердых растворов  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  при 1373К выделен зеленым цветом.

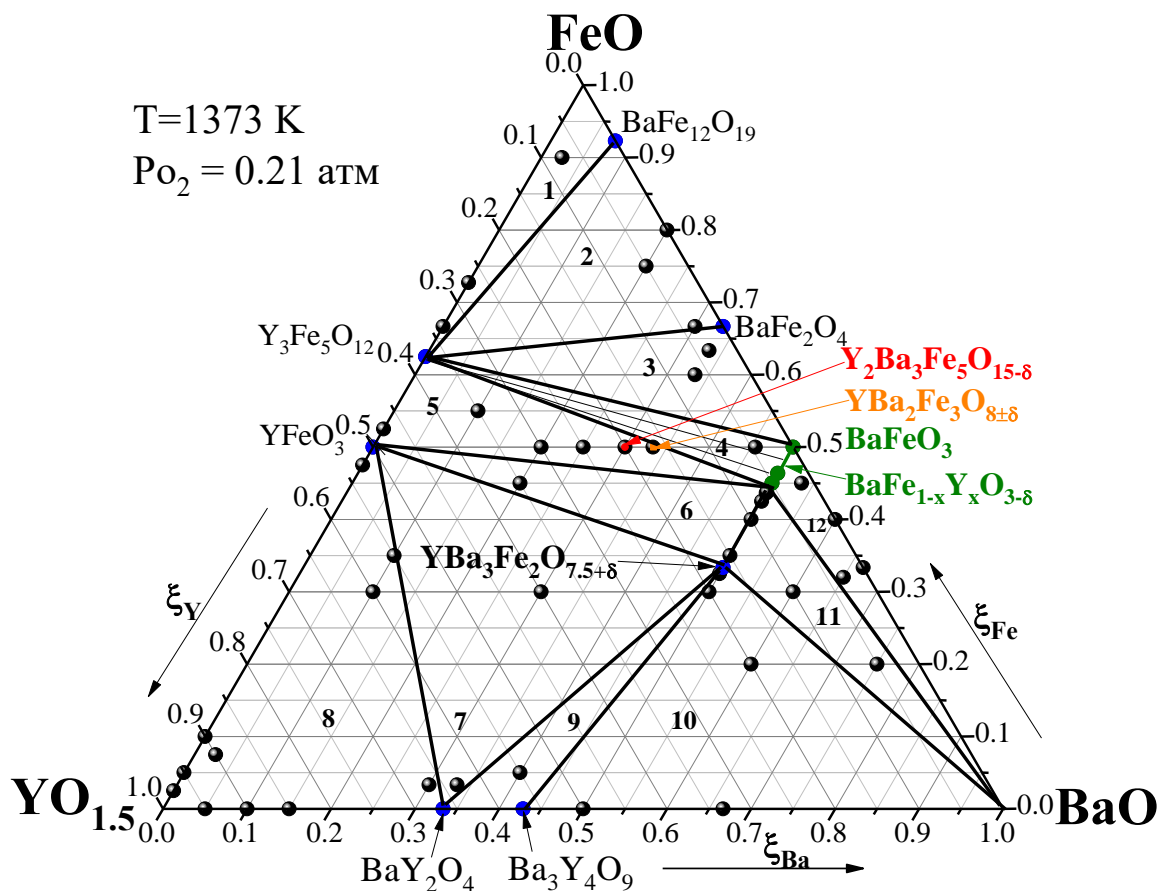


Рисунок 1.9 – Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$  при 1373 К на воздухе [67]

Содержание кислорода в оксидах  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ , медленно охлажденных до комнатной температуры со скоростью 2-3 К/мин, определенное методом йодометрического титрования (И) и ТГ, при увеличении содержания допанта практически не изменяется (таблица 1.3).

Было установлено, что введение иттрия в  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  увеличивает устойчивость сложных оксидов в восстановительной атмосфере (5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) при 1073 К (рисунок 1.10) [16].

Таблица 1.3 – Температура отжига (синтеза) и кислородная нестехиометрия сложных оксидов  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$

x	температура отжига, К	содержание кислорода при 298 К	источник
0.0	1573	2.62 <sup>И</sup>	[16]
	1373	2.64(1) <sup>ТГ</sup>	[67]
2.61(3) <sup>И</sup>			
0.05	1593	2.613 <sup>И</sup>	[16]
0.10	1623	2.601 <sup>И</sup>	[16]
	1373	2.62(1) <sup>ТГ</sup>	[67]
		2.60(2) <sup>И</sup>	
0.15	1673	2.562 <sup>И</sup>	[16]

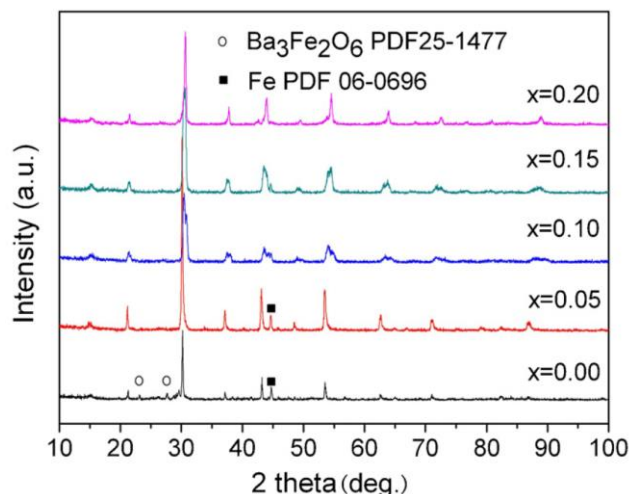


Рисунок 1.10 – Рентгенограммы образцов  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.2$ ) после отжига в среде 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  при 1173 К в течение 10 часов [16]

Иттрий-замещенные  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  демонстрируют  $p$ -тип проводимости в температурном интервале 473 – 1073 К на воздухе. Перенос осуществляется по механизму полярона малого радиуса. С увеличением содержания иттрия в  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  электропроводность постепенно уменьшается, что связывают с уменьшением концентрации носителей заряда (рисунок 1.11) [16].

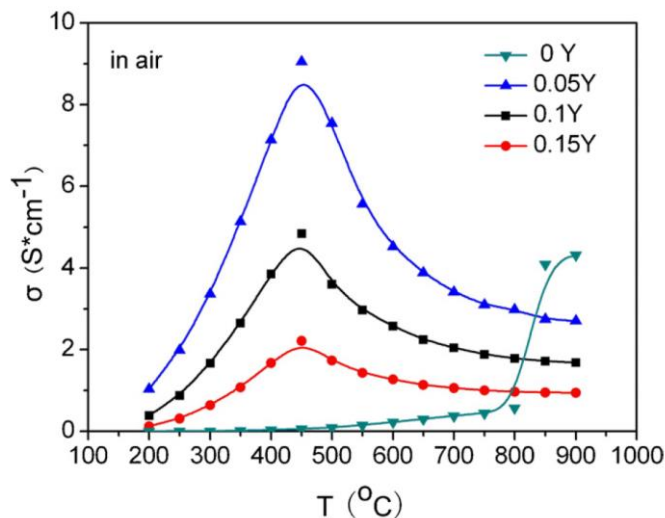


Рисунок 1.11 – Температурные зависимости электропроводности  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.15$ ) на воздухе [16]

### 1.3 Структура и свойства сложных оксидов на основе $\text{YBaMe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}$ )

Кобальтиты и ферриты иттрия-бария  $\text{YBaMe}_2\text{O}_{5+\delta}$  относятся к двойным перовскитам с послойным упорядочением иттрия и бария вдоль оси  $c$ , а твердый раствор образуется путем замещения в В-подрешетке со случайным распределением Fe и Co.

Феррит иттрия-бария  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  получали золь-гель методом [69–71] и по стандартной керамической технологии [72], с заключительным отжигом при 873 К в восстановительной

атмосфере [69], при 1273 К и 1473 К [72] на воздухе или при 1273 К при пониженных давлениях кислорода [71].

По результатам РФА установлено, что после отжига при 873 К в восстановительной атмосфере в течение 7 дней [69, 71]  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  был получен однофазным. Полученный оксид имел перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями [69]. Значения параметров элементарной ячейки (при  $20 \leq T, K \leq 300$ ):  $a = 8.016 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.852 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.554 \text{ \AA}$  (пр. гр. *Pmma*) [69], неплохо согласуются с результатами [70, 73, 74]. Из данных нейтронной порошковой дифракции [69] установлено, что с увеличением температуры ( $320 \leq T, K \leq 340$ ) происходит уменьшение параметров элементарной ячейки:  $a = 3.933 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.913 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.568 \text{ \AA}$  (пр. гр. *Pmmm*). Информация о синтезе  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  при 1473 К на воздухе [72] является крайне сомнительной, так как во многих работах упоминается о невозможности его синтеза в воздушной атмосфере [69–71] и он отсутствует на построенной ранее диаграмме состояния (рисунок 1.9) [67].

Кислородную нестехиометрию  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  определяли методом цериметрического [69] и йодометрического [70] титрования. Отклонение от стехиометрии составило  $\delta=0.028$  [69] и  $\delta=0.48$  [70].

Для однофазного  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  была установлена структурная модель [69, 71, 73, 74], уточненные позиции атомов представлены в таблице 1.4.  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  имеет структуру двойного перовскита, в котором иттрий и барий распределены в чередующихся вдоль оси *c* слоях, а весь дефицит кислорода находится в слоях Y, расположенных между бипирамид  $\text{Fe}_2\text{O}_9$ .

Таблица 1.4 – Координаты атомов в структуре  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  (пр. гр. *Pmma*) [74]

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

Средний коэффициент термического расширения для  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  в интервале температур  $473 \leq T, K \leq 1173$  на воздухе равен  $14.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [70].

Температурная зависимость электропроводности была измерена при разных парциальных давлениях кислорода в работе [70] в интервале температур  $573 \leq T, K \leq 1173$ . Максимальное значение электропроводности достигается в атмосфере кислорода при 873 К  $\sigma_{\text{max}}=2 \text{ См/см}$ . Феррит иттрия-бария проявляет полупроводниковые свойства *p*-типа. Рассчитанное значение энергии активации составляет  $E_a=144.5 \text{ кДж/моль}$  [70].

Кобальтит состава  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  получали в интервале температур 1273–1423 К на воздухе [24, 25, 75–92] и в кислороде [86–88] по стандартной керамической технологии [24, 25, 75–82, 87–89], с помощью золь-гель метода [87–91] и методом

соосаждения [92]. В качестве исходных реактивов для синтеза использовались  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Co_3O_4$  [25, 79–82, 86, 89–91],  $CoO$  [25],  $Co$  [90, 91].

Авторы работы [25] подробно исследовали связь  $\delta$  со структурными и физическими параметрами, синтезировав  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  с различным содержанием кислорода  $0.00 \leq \delta \leq 0.52$  в атмосферах кислорода и аргона при разных температурах. В зависимости от содержания кислорода возможно образование структур с разным типом кристаллической решетки. При  $\delta \geq 0.50$  образуется орторомбическая сверхструктура типа  $2a_p \times a_p \times 2a_p$ , при  $0.25 \leq \delta \leq 0.44$  – тетрагональная сверхструктура типа  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ , при небольших значениях индекса кислородной нестехиометрии  $0.00 \leq \delta \leq 0.19$  не происходит образование сверхструктуры, а образуются примитивная тетрагональная и орторомбическая структуры [25]. В таблице 1.5 представлены параметры элементарной ячейки  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  при комнатной температуре в зависимости от условий термической обработки [25, 78, 83, 87–90].

Таблица 1.5 – Условия синтеза и параметры элементарной ячейки  $YBaCo_2O_{5+\delta}$

$\delta$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	температура отжига, режим охлаждения и состав атмосферы	источник
<i>ячейка <math>2a_p \times a_p \times 2a_p</math></i>					
0.52	$2 \times 3.923$	3.819	7.516	573 К, медленное охлаждение в $O_2$	[25]
0.50	$2 \times 3.923$	3.819	7.516	1273 К, медленное охлаждение в $O_2$	[25]
<i>ячейка <math>3a_p \times 3a_p \times 2a_p</math></i>					
0.51	$3 \times 3.872$	-	7.493	1373 К, охлаждение на воздухе	[89]
0.44	$3 \times 3.872$	-	7.502	Закалка с 563 К в $O_2$	[25]
0.40	$3 \times 3.872$	-	7.503	1123-1373 К, охлаждение на воздухе	[90]
0.40	$3 \times 3.872$	-	7.499	553 К, медленное охлаждение в Ar	[25]
0.35	$3 \times 3.874$	-	7.497	563 К, медленное охлаждение в Ar	[25]
0.25	$3 \times 3.875$	-	7.498	593 К, медленное охлаждение в Ar	[25]
Орторомбическая или тетрагональная ( <i>ячейка <math>a_p \times a_p \times 2a_p</math></i> ) структура					
0.41	3.874	-	7.483	1373 К, охлаждение на воздухе	[77]
0.41	3.846	3.854	7.485	1173 К, охлаждение на воздухе	[83]
0.31	3.878	-	7.498	1343-1398 К, охлаждение на воздухе	[87]
0.19	3.878	-	7.495	613 К, медленное охлаждение в Ar	[25]
0.15	3.881	-	7.492	633 К, медленное охлаждение в Ar	[25]
0.08	3.886	3.885	7.480	693 К, медленное охлаждение в Ar	[25]
0.03	3.889	3.886	7.481	973 К, медленное охлаждение в Ar	[25]
0.00	3.892	3.887	7.476	1023 К, медленное охлаждение в Ar	[25]
Орторомбическая ( <i>ячейка <math>a_p \times 2a_p \times 2a_p</math></i> ) структура					
0.5	3.821	$2 \times 3.9255$	$2 \times 3.7595$	1423 К, медленное охлаждение на воздухе	[88]
0.495	3.8482	$2 \times 3.9094$	$2 \times 3.7511$	1373 К, медленное охлаждение в $O_2$	[78]

В основном полученные результаты неплохо согласуются между собой [24, 25, 80, 82, 86, 88]. В работах [87, 89–92] для образцов с тетрагональной ячейкой  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  значения параметров и кислородного индекса несколько больше:  $a = b = 3 \times 3.876(3) \text{ Å}$ ,  $c = 7.503(1) \text{ Å}$  и  $\delta = 0.4 \pm 0.1$ .

Кристаллическая структура кобальтитов состава  $YBaCo_2O_5$  и  $YBaCo_2O_{5.5}$ , представлена

на рисунке 1.12 [25]. Структура  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  образована из последовательно расположенных слоев  $\text{BaO}$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{YO}_8$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{BaO}$ , чередующихся вдоль оси  $c$ . Пирамиды  $\text{CoO}_5$  соединяются через апикальные атомы кислорода, образуя двумерные блоки  $\text{Co}_2\text{O}_9$ . Средняя степень окисления ионов кобальта составляет  $2.5+$  ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) (рисунок 1.12 а). В оксиде  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  половина атомов кобальта находится в октаэдрической координации, другая половина – в пирамидальной. Данная сверхструктура образуется за счет одномерных октаэдров  $\text{CoO}_6$  и цепей тетраэдров  $\text{CoO}_5$ , вытянутых вдоль оси  $b$ . Средняя степень окисления ионов кобальта  $3+$  (рисунок 1.12 б).

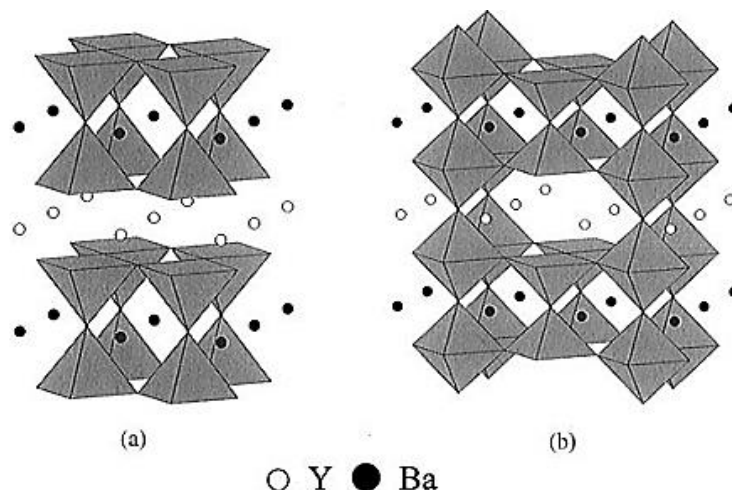


Рисунок 1.12 – Кристаллическая структура: а –  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ ; б –  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [25]

Методом дифференциального термического анализа [25] были получены зависимости ДСК сигналов от температуры для  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  с различным содержанием кислорода в интервале  $0.0 \leq \delta \leq 0.5$  (рисунок 1.13). В таблице 1.6 представлены температуры структурных переходов в  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

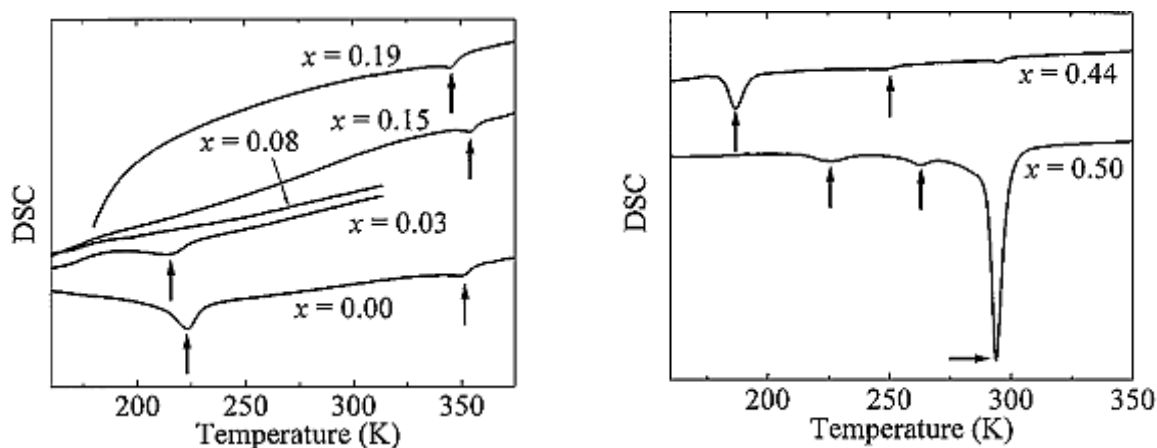


Рисунок 1.13 – ДСК сигнал  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  в режиме нагревания [25]

Акахоши с соавторами [25], обобщая сведения о взаимосвязи кристаллической и магнитной структур для оксидов с известным содержанием кислорода, построили фазовую диаграмму для  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (рисунок 1.14). Два типа сверхструктур  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$   $2a_p \times a_p \times a_p$  и

$3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ , возникающие за счет упорядочения избыточных атомов кислорода в слое  $YO_\delta$ , формируются при  $\delta \geq 0.50$  и  $0.25 \leq \delta \leq 0.44$  соответственно. Фаза  $2a_p \times a_p \times a_p$  показывает переход металл-изолятор, сопровождающийся большим искажением решетки и магнитным переходом.

Таблица 1.6 – Структурные переходы в  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  ( $0.0 \leq \delta \leq 0.5$ ) [25]

$\delta$	температура перехода, К	структурные переходы
0.00	220	тетрагональная-орторомбическая структура
0.15	290	тетрагональная-орторомбическая структура
0.19	250	тетрагональная-орторомбическая структура
0.44	70	тетрагональная-орторомбическая структура
0.50	295	переход металл – изолятор

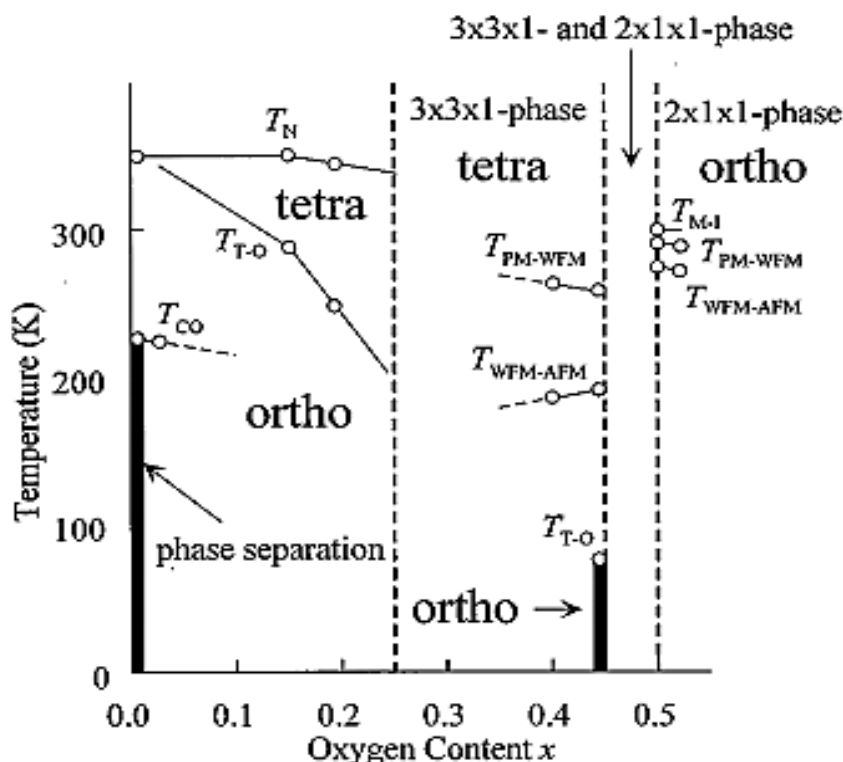


Рисунок 1.14 – Фазовая диаграмма  $YBaCo_2O_{5+x}$  [25]

Согласно данным [87] кобальтит иттрия-бария  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  устойчив в интервале температур  $298 \leq T, K < 1073$  на воздухе (рисунок 1.15).

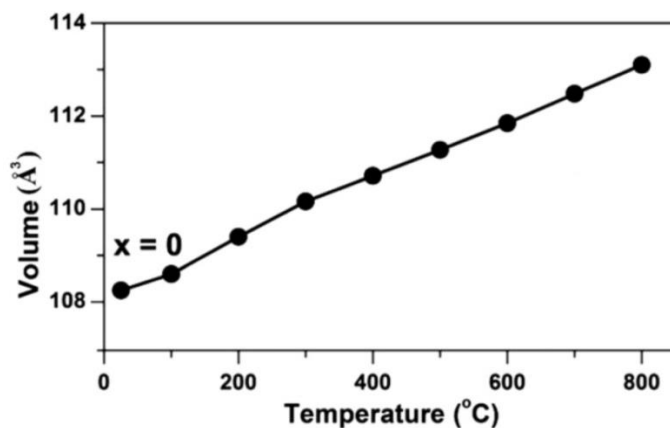
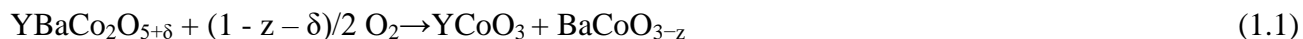


Рисунок 1.15 – Зависимость объема элементарной ячейки  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  от температуры [87]

Было установлено [87], что на воздухе  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  является термодинамически стабильным только при относительно высокой температуре. При отжиге на 1073 К на рентгенограмме зафиксированы рефлексы кобальтитов иттрия  $\text{YCoO}_{3-\delta}$  и бария  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$  (рисунок 1.16), а при отжиге в течение 3 суток кобальтит иттрия-бария полностью разлагается по реакции (1.1):



Термодинамическая стабильность  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при изменении  $P_{\text{O}_2}$  была изучена с использованием метода кулонометрического титрования [91]. Установлено, что  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  является термодинамически стабильным на воздухе при 1123 К и более высоких температурах, а при 1173 К его термодинамическая стабильность ограничена диапазоном  $-3.56 \leq \log(P_{\text{O}_2}/\text{атм}) \leq -0.14$ . При увеличении  $P_{\text{O}_2}$  происходит окислительное разложение в соответствии с реакцией (1.1), а при понижении  $P_{\text{O}_2}$  реализуется процесс восстановления [91]:

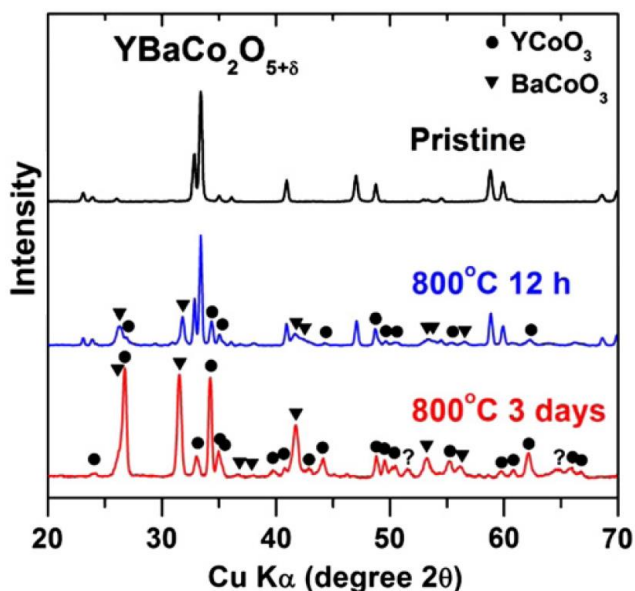
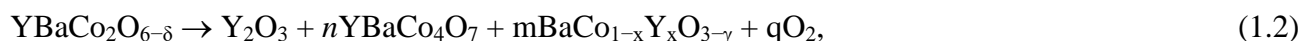


Рисунок 1.16 – Рентгенограммы  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при 1073 К на воздухе [87]

Термические свойства  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  изучены при  $473 \leq T, \text{K} \leq 1073$  и давлении  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  атм. в работах [75, 77] (рисунок 1.17 (а)). Рассчитанное среднее значение коэффициента термического расширения в исследованном температурном интервале на воздухе составило  $14.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [75], что неплохо согласуется с данными при  $773 \leq T, \text{K} \leq 1173$  –  $14.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [77].

Лу с соавторами [75] измерили электропроводность кобальтита  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  в температурном интервале 373 – 1073 К на воздухе (рисунок 1.17 (б)). Электропроводность уменьшается с увеличением температуры, что свидетельствует о металлическом характере проводимости  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Наибольшее значение электропроводности достигается при 373 К  $\sigma_{\text{max}} = 155 \text{ См/см}$ .

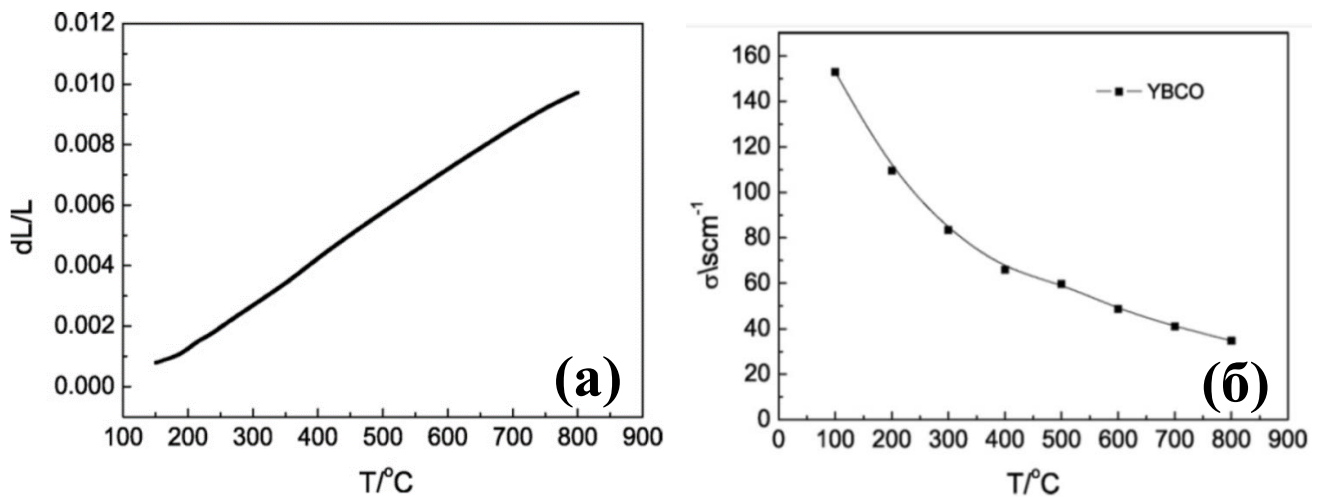


Рисунок 1.17 – Температурные зависимости для  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ : а – относительного линейного расширения образца; б – электропроводности на воздухе [75]

#### *Твердый раствор $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$*

Феррокобальтиты состава  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  с различным содержанием железа ( $0 \leq x \leq 2$ ) были исследованы авторами работ [93–97]. Синтез образцов проводился на воздухе при температурах 1273–1373 К [93–95], 1173–1473 К [96], 1523 К [97] с последующим охлаждением до комнатной температуры. Смешанные феррокобальтиты были синтезированы по керамической технологии с использованием в качестве исходных компонентов оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и карбоната бария  $\text{BaCO}_3$  [94, 95], и раствором методом с использованием оксида иттрия, растворимых солей соответствующих металлов, металлического кобальта, глицерина [93] и лимонной кислоты [97].

Ширина области гомогенности твердых растворов  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  различается по данным разных авторов [93–96], максимальный интервал соответствует  $0 \leq x \leq 0.8$  [95]. Кристаллическая структура  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  при  $0 \leq x \leq 0.8$  была описана в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр.  $P4/mmm$ ). Попытки получить оксид с  $x=1.0$ , соответствующий номинальной формуле  $\text{YBaCoFeO}_{5+\delta}$  [96, 97], привели к неоднозначному результату. В работе [97]  $\text{YBaCoFeO}_{5+\delta}$  был получен только с примесью оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , авторами статьи [96] был получен однофазный оксид с тетрагональной структурой (пр. гр.  $P4/mmm$ ). Расчитанные из рентгенографических данных параметры элементарных ячеек представлены в таблице 1.7.

Установлено, что бедные по содержанию железа оксиды с  $0 \leq x \leq 0.2$ , подобно  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , обладают сверхструктурой  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  [93, 95], в то время как увеличение содержания железа в  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  приводит к формированию тетрагональной ячейки  $a_p \times a_p \times 2a_p$  [93, 94, 96]. Утроение параметров  $a$  и  $b$  происходит в результате упорядочения кислородных вакансий в слое  $[\text{YO}_\delta]$  [93, 95], а введение железа увеличивает содержание кислорода и разрушает сверхструктуру.



Таблица 1.7 – Параметры элементарной ячейки, физико-химические свойства  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  (пр. гр.  $P4/mmm$ )

<b>x</b>	<b>a, Å</b>	<b>c, Å</b>	<b>V, (Å)<sup>3</sup></b>	<b>5+δ</b>	<b><math>\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}</math> 298–1373 K</b>	<b>E<sub>a</sub>, eV</b>	<b>источник</b>
<b>0.0</b>	11.616	7.493	1011.15	5.51 <sup>II</sup>	13.8	-	[89]
	11.629	7.503	1014.75	5.40 <sup>II</sup> 5.41 <sup>II</sup>	13.8 14.5 <sup>PA</sup>	-	[90] [93]
	11.611	7.485	1009.09	-	-	-	[91]
	3.879	7.509	112.98	-	16.3	0.49 <sup>(970–1123K)</sup>	[94]
	11.615	7.496	1011.36	-	-	0.145 <sup>(298–473K)</sup>	[95]
<b>0.2</b>	11.630	7.511	1016.1	5.53 <sup>II</sup>	-	-	[93]
	3.881	7.519	113.23	-	17.3	0.52 <sup>(970–1123K)</sup>	[94]
	11.623	7.529	1017.12	-	-	0.209 <sup>(298–473K)</sup>	[95]
<b>0.4</b>	3.880	7.528	113.33	5.64 <sup>II</sup>	15.1	-	[93]
	3.885	7.535	113.74	-	18.0	0.53 <sup>(970–1123K)</sup>	[94]
	11.636	7.532	1019.87	-	-	0.235 <sup>(298–473K)</sup>	[95]
<b>0.6</b>	3.882	7.544	113.69	5.74 <sup>II</sup>	-	-	[93]
	3.893	7.555	114.52	-	-	-	[94]
	11.637	7.554	1022.86	-	-	0.244 <sup>(298–473K)</sup>	[95]
<b>0.7</b>	3.883	7.558	113.96	5.79 <sup>II</sup>	-	-	[93]
<b>0.8</b>	11.632	7.566	1023.85	-	-	0.246 <sup>(298–473K)</sup>	[95]
<b>1.0</b>	3.9029	7.5538	115.065	5.25 <sup>I</sup>	14.8	0.345 <sup>(298–1373K)</sup>	[96]

Показано, что в сложных оксидах состава  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  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 [94]. Рентгенограммы образцов  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  с различным содержанием железа представлены на рисунке 1.18.

На рисунке 1.19 (а) представлены зависимости относительного линейного расширения керамических брусков феррокобальтита иттрия-бария с  $x=0.0, 0.4$  от температуры [93]. Среднее значение КТР для  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  с различным  $x$  варьируется в интервале  $13.8 \times 10^{-6}$  до  $18.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  (таблица 1.7). При увеличении содержания железа в сложном оксиде наблюдается увеличение значения КТР, что связано с увеличением параметров элементарной ячейки [93, 94].

Температурные зависимости содержания кислорода в  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7$ ), полученные методом ТГА, представлены на рисунке 1.19 (б) [93]. Значительная потеря кислорода начинается около 600 К [93], что согласуется с данными [95].

Железо-замещенные оксиды  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  демонстрируют  $p$ -тип проводимости в температурном интервале 298 – 573 К на воздухе [93, 95, 96]. Перенос осуществляется по механизму полярона малого радиуса. В температурном интервале 573–673 К для исследуемых оксидов наблюдается переход полупроводник-металл [95].

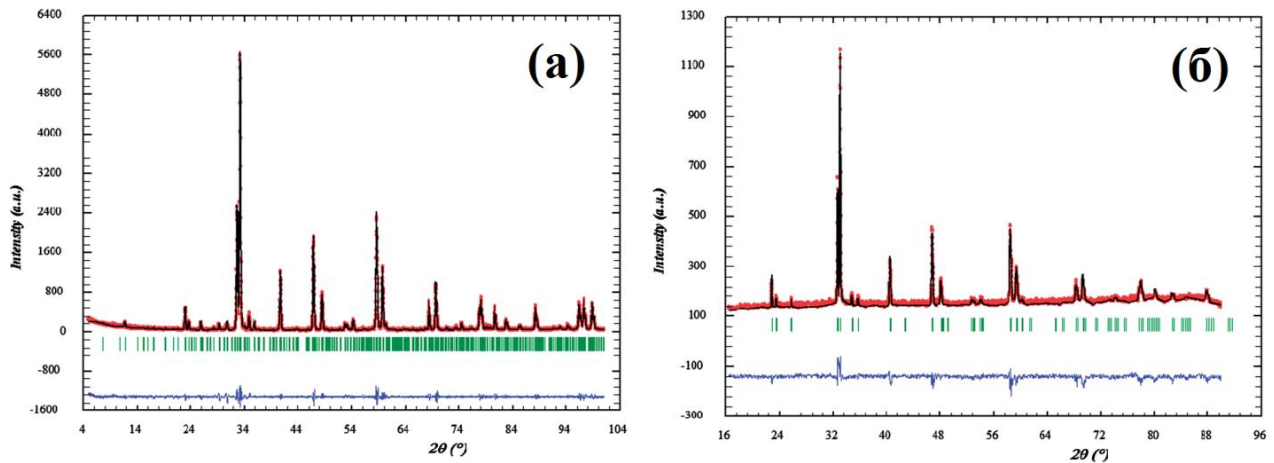


Рисунок 1.18 – Рентгенограммы медленно охлажденных оксидов  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ : а –  $x=0.0$ ; б –  $x=0.7$  [93]

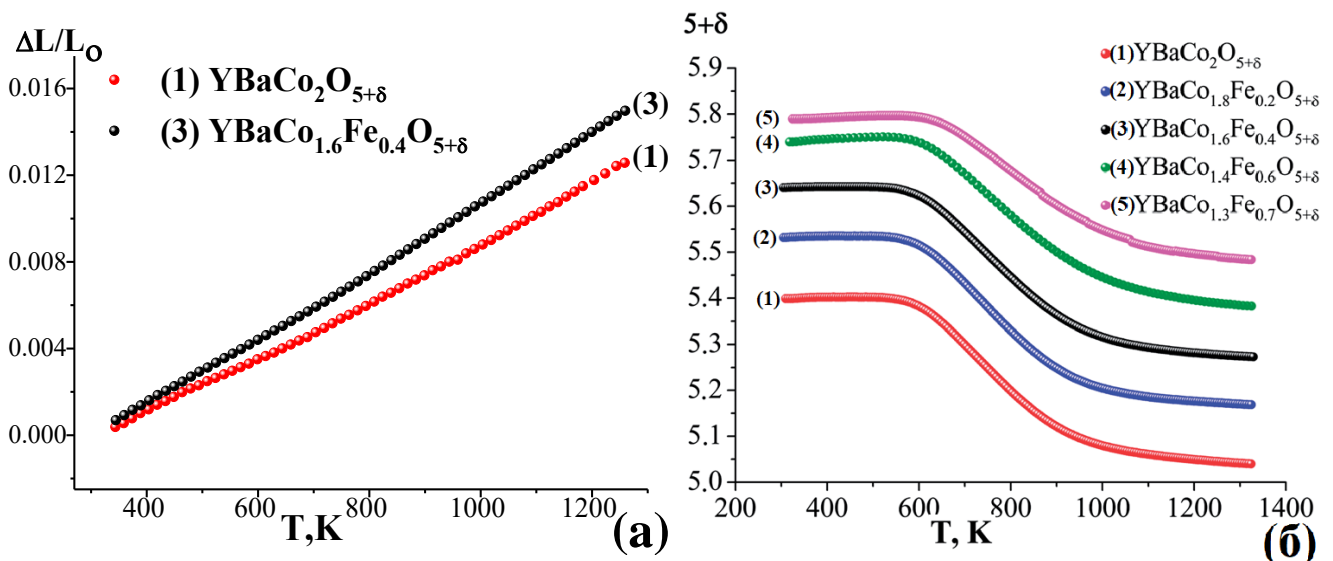


Рисунок 1.19 – Температурные зависимости для  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ : а – относительного линейного расширения для  $x=0.0, 0.4$ ; б – содержание кислорода для  $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7$  на воздухе [93]

На рисунке 1.20 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для ряда твердых растворов  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ , полученные с использованием 4-х контактного метода. Электропроводность уменьшается с увеличением температуры и с уменьшением . Наибольшее значение электропроводности достигается при 373 К  $\sigma_{\text{max}}=155$  См/см.

По тангенсу угла наклона прямолинейных зависимостей  $\ln(\rho)=f(1000/T)$  (рисунок 1.21) для низкотемпературного интервала 298 – 473 К были рассчитаны значения энергий активации проводимости  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ , представленные в таблице 1.7. С увеличением концентрации железа значения энергии активации возрастают [95]. Положительные значения коэффициента термо-ЭДС (рисунок 1.21) свидетельствуют, что носителями заряда являются дырки [93, 95]. При увеличении степени замещения кобальта железом наблюдается увеличение значения

коэффициента Зеебека исследуемых оксидов, что связано с изменением концентрации носителей заряда [95].

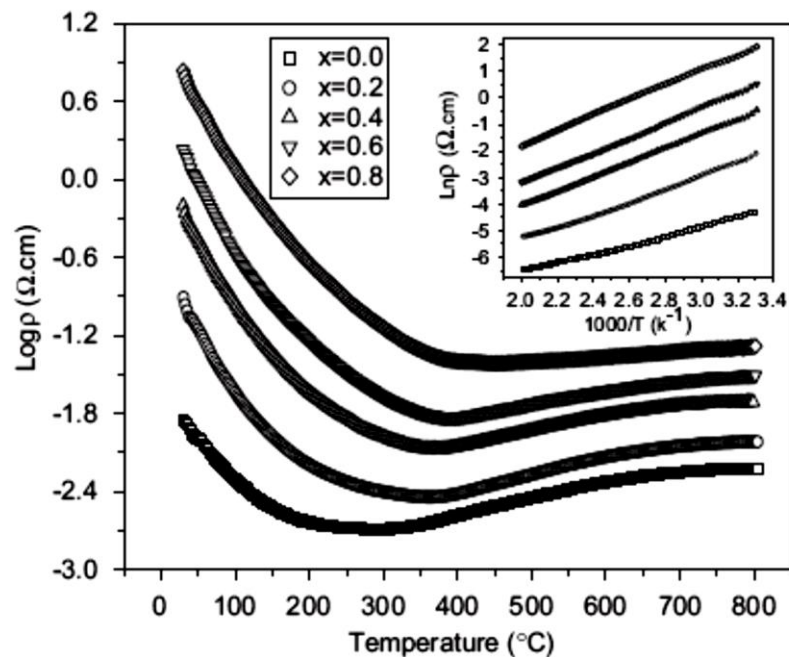


Рисунок 1.20 – Зависимости удельного сопротивления для ряда твердых растворов  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  от температуры на воздухе, на врезке зависимость  $\ln(\rho)=f(1000/T)$  в интервале температур 298 – 473 К [95]

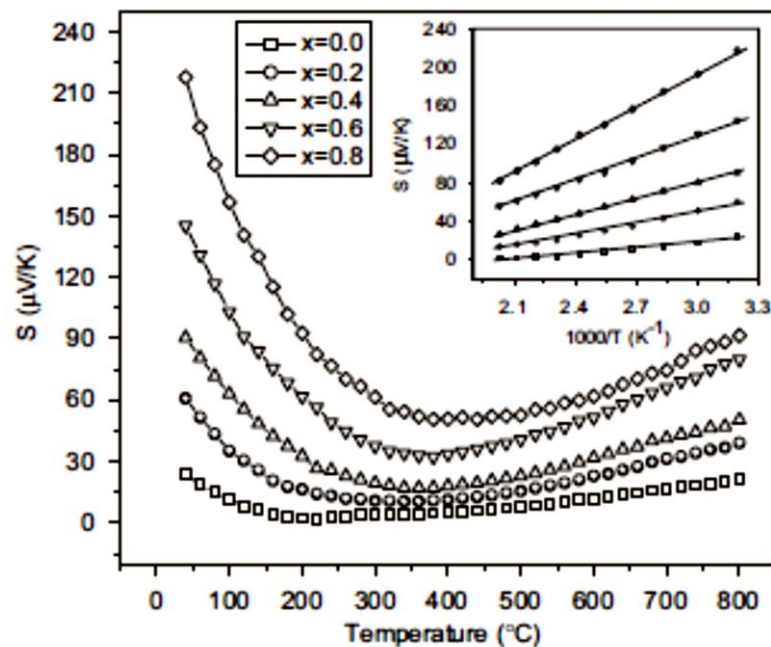


Рисунок 1.21 – Зависимости коэффициента Зеебека для ряда твердых растворов  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  от температуры на воздухе, на врезке коэффициент Зеебека от  $1000/T$  в интервале температур 298 – 473 К [95]

### 1.4 Структура и свойства сложного оксида $\text{YBaFeO}_{4+\delta}$

Сложный оксид  $\text{YBaFeO}_{4+\delta}$  получали по стандартной керамической технологии при 1473–1570 К [98–103] на воздухе, в ряде случаев порошки в процессе синтеза прессовали [99, 102, 103].

Большинству исследователей [99–102] не удалось получить однофазный оксид  $\text{YBaFeO}_4$ . Различные типы примесей, такие как:  $\text{BaFeO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{YFeO}_3$  [99],  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [100],  $\text{YFeO}_3$  [101] или  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{YO}_{10}$  [102] сосуществуют вместе с основным оксидом. С целью получения однофазного  $\text{YBaFeO}_4$  авторы [101] добавили избыточное количество  $\text{BaO}$ , что привело к удалению  $\text{YFeO}_3$ , но образец содержал другую неидентифицированную примесную фазу.

Однофазный  $\text{YBaFeO}_{4+\delta}$  был синтезирован с использованием  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [98]. Реагенты измельчали и отжигали при 1173°К в течение 12 ч. Последующие отжижки проводили на воздухе при температуре 1523°К в течение 24 ч. Этот процесс повторяли несколько раз, пока не был получен однофазный  $\text{YBaFeO}_4$ .

$\text{YBaFeO}_4$  имеет орторомбическую структуру [98] и кристаллизуется в пространственной группе  $Pnma$  с параметрами:  $a=13.148(1)$  Å,  $b=5.6978(5)$  Å,  $c=10.250(1)$  Å [98], что хорошо согласуется с результатами [99, 101–103]. Рентгенограмма однофазного  $\text{YBaFeO}_4$  представлена на рисунке 1.22 [98].

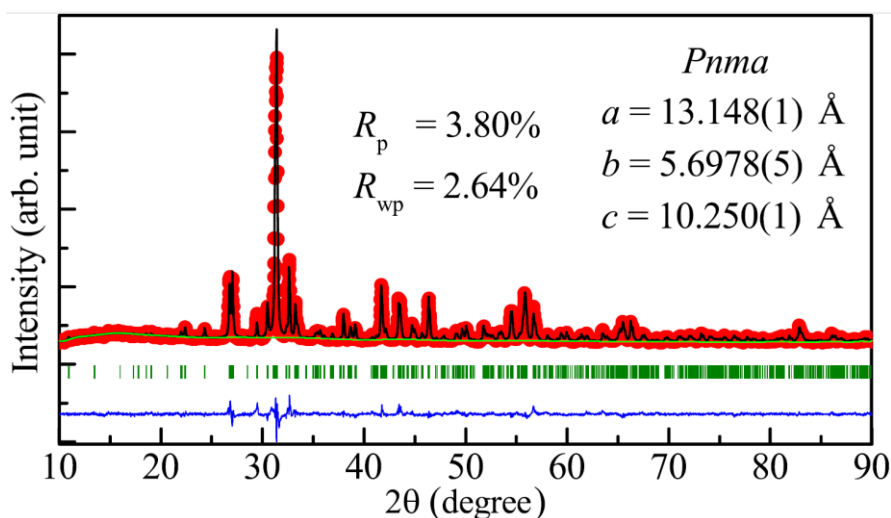


Рисунок 1.22 – Рентгенограмма оксида  $\text{BaYFeO}_4$  при комнатной температуре [98]

В структуре  $\text{YBaFeO}_4$  (рисунок 1.23 (а)) ионы  $\text{Fe}^{3+}$  располагаются в двух различных полиэдрах: пирамиды  $\text{FeO}_5$  и октаэдры  $\text{FeO}_6$ . Смежные пирамиды  $\text{FeO}_5$  и октаэдры  $\text{FeO}_6$  имеют общий кислород, образуя четырехчленное кольцо  $\text{Fe}_4\text{O}_{18}$  (рисунок 1.23 (б)). Эти кольца складываются вдоль оси  $b$ , образуя полые колонны (рисунок 1.23(б)), которые отделены друг от друга немагнитными атомами  $\text{Ba}$  и  $\text{Y}$ , что приводит к образованию магнитных структур низкой плотности [98].

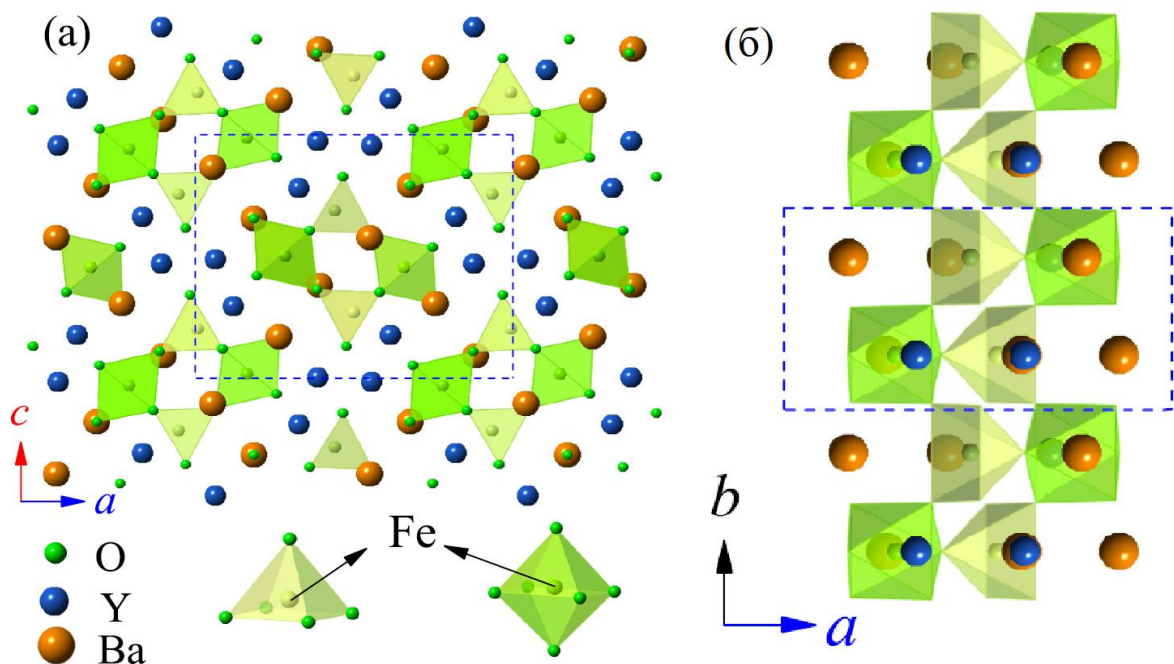


Рисунок 1.23 – Кристаллическая структура BaYFeO<sub>4</sub>: а – вдоль оси *b*; в – вдоль оси *c* [98]

### 1.5 Структура и свойства сложных оксидов YBa<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> (Me=Fe, Co)

Структура этих оксидов, как и двойных перовскитов, является слоистой, в которой иттрий и барий располагаются в чередующихся вдоль оси *c* плоскостях: (YO) – (BaO) – (BaO) – (YO).

Феррит иттрия-бария YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> получали по стандартной керамической технологии при 1273–1423 К [29, 104, 105], золь-гель методом при 1033 – 1473 К [68, 106–113]. Отжиг образцов проведен на воздухе [104, 112], в потоке N<sub>2</sub> [29, 104] и в O<sub>2</sub> [68, 106–111], в атмосфере сухого Ar с  $P_{O_2}=20$  Па с последующим отжигом в O<sub>2</sub> [105].

По данным [68, 105–111] феррит YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> образуется только в атмосфере кислорода, но в работах [29, 104] при комбинации отжигов при различных температурах в потоке азота образцы также были однофазными.

Большинство исследователей сходятся во мнении, что YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> имеет тетрагональную структуру [104–113] и кристаллизуется в пространственной группе *P4/mmm* (ячейка  $a_p \times a_p \times 3a_p$ ) с параметрами:  $a=b=4.06$  Å,  $c=4.04$  Å [104],  $a=b=3.9098$ – $3.9179$  Å,  $c=11.8106$ – $11.8244$  Å [106–112]. Однако, ряд авторов описывает YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> орторомбической структурой (пр. гр. *Pmmm*) с параметрами  $a=3.9087$ – $3.9110$  Å,  $b=3.9406$ – $3.9222$  Å,  $c=11.7297$ – $11.7916$  Å [29, 108],  $a=3.94$  Å,  $b=3.92$  Å,  $c=3.90$  Å [104] или в кубической симметрии (пр. гр. *Pm3m*) с параметром  $a=3.9958$  Å [68]. Очевидно, что структура YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> существенно зависит от содержания кислорода.

Стехиометрический оксид YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> был подробно изучен авторами [105, 106, 110, 113]. Уточненные позиции атомов YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, рассчитанные методом

Ритвелда для тетрагональной симметрии, приведены в таблице 1.8. Модель кристаллической структуры стехиометрического оксида с пр. гр.  $P4/mmm$  представлена на рисунке 1.24.

Таблица 1.8 – Уточненные структурные параметры  $YBa_2Fe_3O_8$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ) [110]

атом	x	y	z	заселенность
Y (1a)	0	0	0	1
Ba (2g)	0	0	0.33644(4)	1
Fe1(1d)	½	½	½	1
Fe2 (2h)	½	½	0.15992(7)	1
O1 (2h)	½	½	0.31558(14)	1
O2 (4i)	0	½	0.11832(8)	1
O3 (2e)	0	½	½	0.985(2)
O4 (1c)	½	½	0	0.030(4)

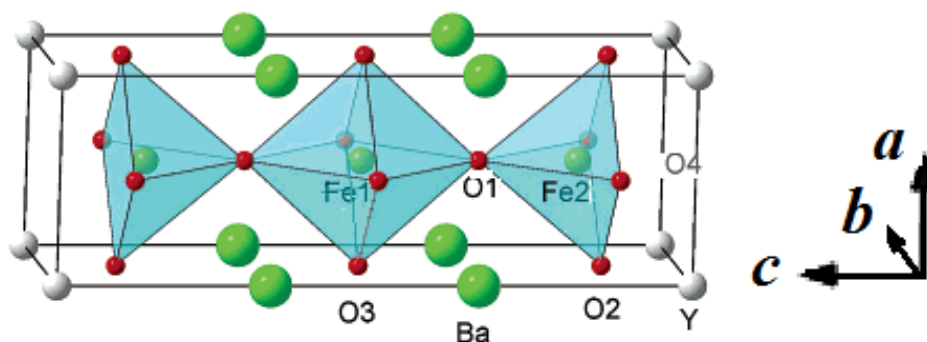
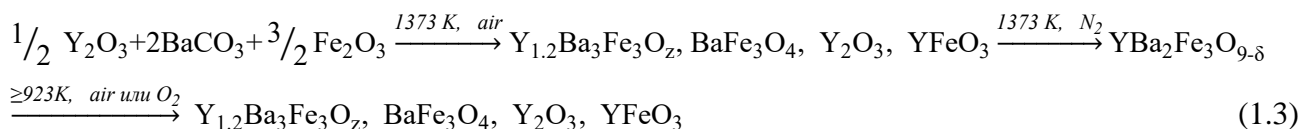


Рисунок 1.24 – Структурная модель для  $YBa_2Fe_3O_8$ , пр. гр.  $P4/mmm$  [110]

Тетрагональная структура феррита при комнатной температуре сохраняется в интервале значений кислородной нестехиометрии  $-0.14 < \delta \leq 0.12$ , при меньших значениях содержания кислорода  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  кристаллизуется в орторомбической ячейке (пр.гр.  $Pmmm$ ) [108], что согласуется с результатами [29].

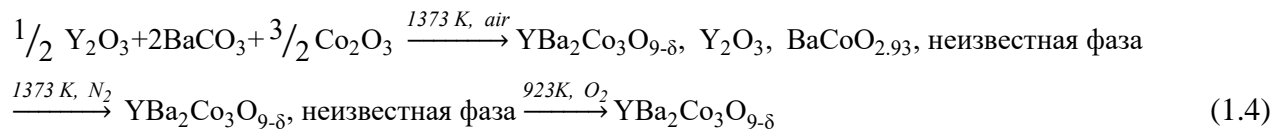
В работе [104] авторы исследовали устойчивость феррита иттрия-бария  $YBa_2Fe_3O_8$  на воздухе. По данным РФА после отжига при 1373 К на воздухе сложный оксид представлял собой смесь фаз:  $Y_{1.2}Ba_2Fe_3O_z$ ,  $BaFe_2O_4$ ,  $Y_2O_3$ ,  $YFeO_3$ , при дальнейшем отжиге в атмосфере азота была получена фаза  $YBa_2Fe_3O_{9-\delta}$ , кристаллизующаяся в орторомбической симметрии с  $a=3.94 \text{ \AA}$ ,  $b=3.92 \text{ \AA}$ ,  $c=3.90 \text{ \AA}$ . При нагревании однофазного  $YBa_2Fe_3O_{9-\delta}$  выше 923 К на воздухе происходит его обратное разложение на  $Y_{1.2}Ba_2Fe_3O_z$ ,  $BaFe_2O_4$ ,  $Y_2O_3$ ,  $YFeO_3$  по реакции:



Установлено, что  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  является полупроводником  $p$ -типа, коэффициент Зеебека положителен во всем измеряемом диапазоне (323–923 К). Энергия активации составляла 0.32 эВ (в азоте) в интервале температур от 473 до 673 К [104]. В работе [106] было показано, что  $YBa_2Fe_3O_{8.08}$  является полупроводником при комнатной температуре ( $\sigma=4 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ ), и

выше 800–820 К электропроводность практически не зависит от температуры, даже когда состав становится практически стехиометричным, но при понижении кислородного индекса ниже 8.0  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8-\delta}$  становится полупроводником  $n$ -типа.

Сложный оксид  $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{9-\delta}$  был получен последовательным отжигом на воздухе при 1373 К, в атмосфере азота при 1373 К и в кислороде при 923 К (рисунок 1.25) [104]. Процесс можно проиллюстрировать уравнением:



В работе [114]  $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_y$  был получен в результате серии отжигов при пониженных давлениях при 1200 К и при давлении кислорода 0.106 Мпа при 1100–1320 К.

С учетом того, что структура  $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{9-\delta}$  является слоистой не вполне понятным остается описание его в кубической ячейке с параметром  $a=4.14 \text{ \AA}$  [104] и  $a=2.4 \text{ \AA}$  [114]. Длительная термическая обработка однофазного кубического  $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_y$  [114] приводит к образованию тетрагонального  $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_y$  с параметрами  $a=12.2 \text{ \AA}$ ,  $c=12.5 \text{ \AA}$  при 1100 К, или орторомбического  $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_y$  с параметрами  $a=3.89 \text{ \AA}$ ,  $b=3.65 \text{ \AA}$ ,  $c=12.53 \text{ \AA}$  при 1200 К, или к тетрагонального  $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_y$  (+неизвестные примесные фазы) с параметрами  $a=3.9 \text{ \AA}$ ,  $c=11.3 \text{ \AA}$  при 1320 К [114].

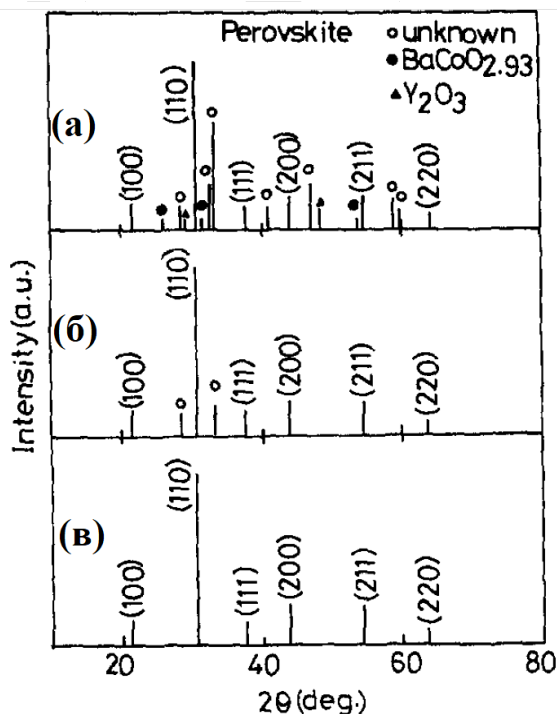


Рисунок 1.25 – Рентгенографические данные для  $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{9-\delta}$ : а – отжиг на воздухе при 1373 К; б – последовательный отжиг в атмосфере азота при 1373 К; в – последовательный отжиг в кислороде при 923 К [104]

На рисунке 1.26(а) представлена зависимость нестехиометрии ( $\delta$ ) кобальтита иттрия-бария  $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$  от температуры. Обмен кислородом между образцом и газовой фазой начинается выше 523 К. Сложный оксид состава  $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$  является полупроводником  $p$ -типа на воздухе, в атмосфере кислорода, азота и кислорода (рисунок 1.26 (б, в)). Значение коэффициента Зеебека положительно во всем исследуемом интервале ( $323 \leq T, K \leq 923$ ), следовательно, основными носителями заряда являются дырки. Рассчитанные значения энергии активации представлены в таблице 1.9 [104]

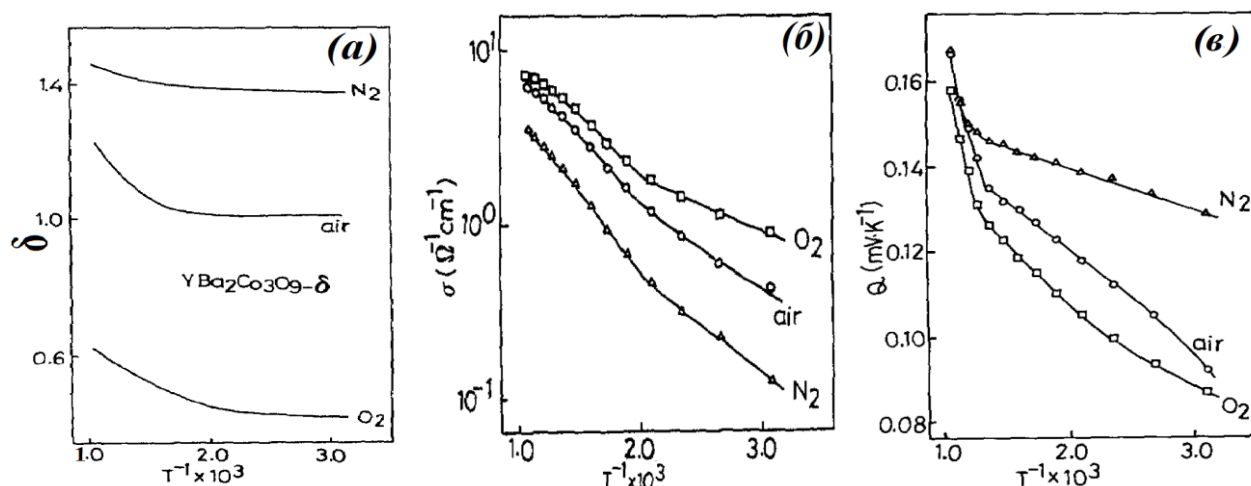


Рисунок 1.26 – Температурные зависимости: а – нестехиометрии; б – электропроводности; в – коэффициента Зеебека  $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$  в азоте, на воздухе и в кислороде [104]

Таблица 1.9 – Электрические свойства  $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$  в азоте, на воздухе и в кислороде [104]

Т, К	$E_a, eV$	
	323–523	573–923
в кислороде	0.06	0.11
на воздухе	0.09	0.14
в азоте	0.12	0.18

#### Твердый раствор $YBa_2(Fe_{1-x}Co_x)_3O_{8+\delta}$

Ряд твердых растворов  $YBa_2(Fe_{1-x}Co_x)_3O_{8+\delta}$  был получен золь-гель методом при 1173–1223 К [109]. Отжиг спрессованных в таблетки образцов был проведен в атмосфере проточного  $O_2$  в течение 100 часов с промежуточными перетираниями. Последней стадией синтеза было длительное (без промежуточных перетираний 100 часов) окисление в атмосфере  $O_2$  с  $P_{O_2}=1$  Бар.

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что область гомогенности ограничивается составом  $x=0.47$ . Однофазные оксиды кристаллизуются в тетрагональной ячейке пр. гр.  $P4/mmm$  (ячейка  $a_p \times a_p \times 3a_p$ ). Структурная модель и координаты ячейки для твердого раствора аналогичны таковым для  $YBa_2Fe_3O_8$ . Данные нейтронографии показывают, что атомы Fe и Co случайным образом распределены по двум структурным позициям, которые при  $\delta=0$  будут иметь октаэдрическую и квадратно-пирамидальную координацию. Параметры ячейки, кислородный индекс и фазовый состав образцов представлены в таблице 1.10 [109].



Таблица 1.10 – Параметры элементарной ячейки и кислородная нестехиометрия твердого раствора  $YBa_2(Fe_{1-x}Co_x)_3O_{8+\delta}$  [109]

x	номинальный состав	фазовый состав	параметры для $YBa_2(Fe_{1-x}Co_x)_3O_{8+\delta}$			
			a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	δ
0.0	$YBa_2Fe_3O_8$	$YBa_2Fe_3O_8$	3.9152	11.8106	181.04	0.068
0.2	$YBa_2Fe_{2.4}Co_{0.6}O_8$	~98 мас.% $YBa_2Fe_{2.4}Co_{0.6}O_8$ , ~2 мас.% ss-(Ba,Y)(Co,Fe,Y)O <sub>3</sub> [68]	3.9122	11.7704	180.15	0.034
0.3	$YBa_2Fe_{2.1}Co_{0.9}O_8$	~98 мас.% $YBa_2Fe_{2.1}Co_{0.9}O_8$ , ~2 мас.% ss-(Ba,Y)(Co,Fe,Y)O <sub>3</sub> [68]	3.9087	11.7555	179.60	0.033
0.4	$YBa_2Fe_{1.8}Co_{1.2}O_8$	~98% $YBa_2Fe_{2.1}Co_{0.9}O_8$ , ~2 мас.% ss-(Ba,Y)(Co,Fe,Y)O <sub>3</sub> [68]	3.9061	11.7279	179.24	0.026
0.5	$YBa_2Fe_{1.5}Co_{1.5}O_8$	~98 мас.% $YBa_2Fe_{2.1}Co_{0.9}O_8$ , ~2 мас.% ss-(Ba,Y)(Co,Fe,Y)O <sub>3</sub> [68]	3.9049	11.7168	178.82	0.047
0.6	$YBa_2Fe_{1.2}Co_{1.8}O_8$	~94 мас.% $YBa_2Fe_{1.2}Co_{1.8}O_8$ , ~6 мас.% ss-(Ba,Y)(Co,Fe,Y)O <sub>3</sub> [68]	-	-	~178.82	-
0.8	$YBa_2Fe_{0.6}Co_{2.4}O_8$	~22.5 мас.% $YBa_2Fe_{0.6}Co_{2.4}O_8$ , ~50мас.% ss-(Ba,Y)(Co,Fe,Y)O <sub>3</sub> [68] , ~22.5 мас.% n-BaCoO <sub>3-w</sub> [115], ~5 мас.% Me <sub>1-n</sub> Co <sub>n</sub> O <sub>β</sub>	-	-	~178.82	-
1.0	$YBa_2Co_3O_8$	~70 мас.% n-BaCoO <sub>3-w</sub> [115], ~20 мас.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ~10 мас.% MeO <sub>β</sub>	-	-	-	-

В литературе отсутствуют сведения о пятислойных упорядоченных фазах без кобальта  $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+\delta}$  в системе  $\frac{1}{2}Y_2O_3 - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - BaO$  на воздухе. Условия получения однофазного  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  и его Co-замещенных аналогов остаются не выясненными.

### 1.6 Структура и свойства сложных оксидов $Ln_{2-y}Ba_{3+y}Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ (Ln = Y, Sm, Gd, Eu, Nd, Pr,)

*Сложные оксиды  $Ln_{2-y}Ba_{3+y}Fe_5O_{15-\delta}$*

Впервые пятислойно упорядоченные перовскиты были описаны на примере феррита самария и бария  $Sm_{2-\epsilon}Ba_{3+\epsilon}Fe_5O_{15-\delta}$  ( $\epsilon=0.125$ ) [116]. Было показано, что распределение самария и бария в плоскостях перпендикулярных оси *c* может быть представлено следующим образом: «Sm-Ba-(Ba/Sm)-(Ba/Sm)-Ba-Sm (рисунок 1.27).

Оксиды  $Ln_{2-y}Ba_{3+y}Fe_5O_{15-\delta}$  с самарием и другими РЗЭ получали методом глицерин-нитратного синтеза при 1373 К [116, 117] и по стандартной керамической [118] на воздухе в течение 120 ч с промежуточными перетираниями с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью около 100 К/ч.

По данным РФА структура  $Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15-\delta}$  описывается кубической ячейкой (пр. гр. *Pm3m*) с параметром ячейки  $a=3.934(1)$  Å [116].

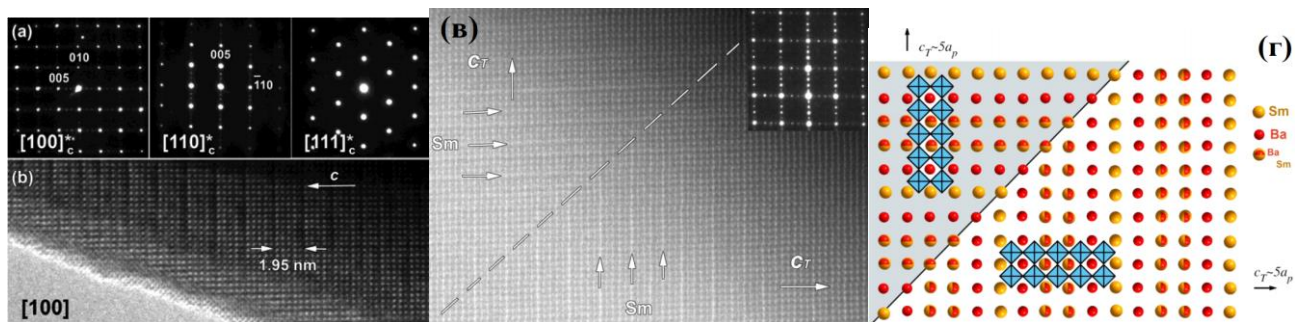


Рисунок 1.27 – Электронные дифракции и HRTEM-изображение  $\text{Sm}_{2-y}\text{Ba}_{3+y}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$  ( $y=0.125$ ): а – вдоль оси зон  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[111]$ ; б – HRTEM-изображение структуры вдоль оси зоны  $[100]$ ; в – HRTEM-STEM-изображение структуры; г – схематическое изображение упорядоченной структуры  $\text{Sm}_{2-y}\text{Ba}_{3+y}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$  [116]

Температурная зависимость электрической проводимости  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{14.25}$  (рисунок 1.28 а) сначала возрастает, достигает своего максимума при 653 К ( $\sigma_{\text{макс}} = 14$  См/см), и затем убывает. Увеличение проводимости в области низких температур связано с реакцией диспропорционирования ионов железа



Понижение проводимости с увеличением температуры связано с ростом концентрации кислородных вакансий ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ). Значение энергии активации проводимости составило 20 эВ [116], что коррелирует с данными, полученными в работе [118]. Такое значение энергии активации характерно для прыжкового механизма проводимости.

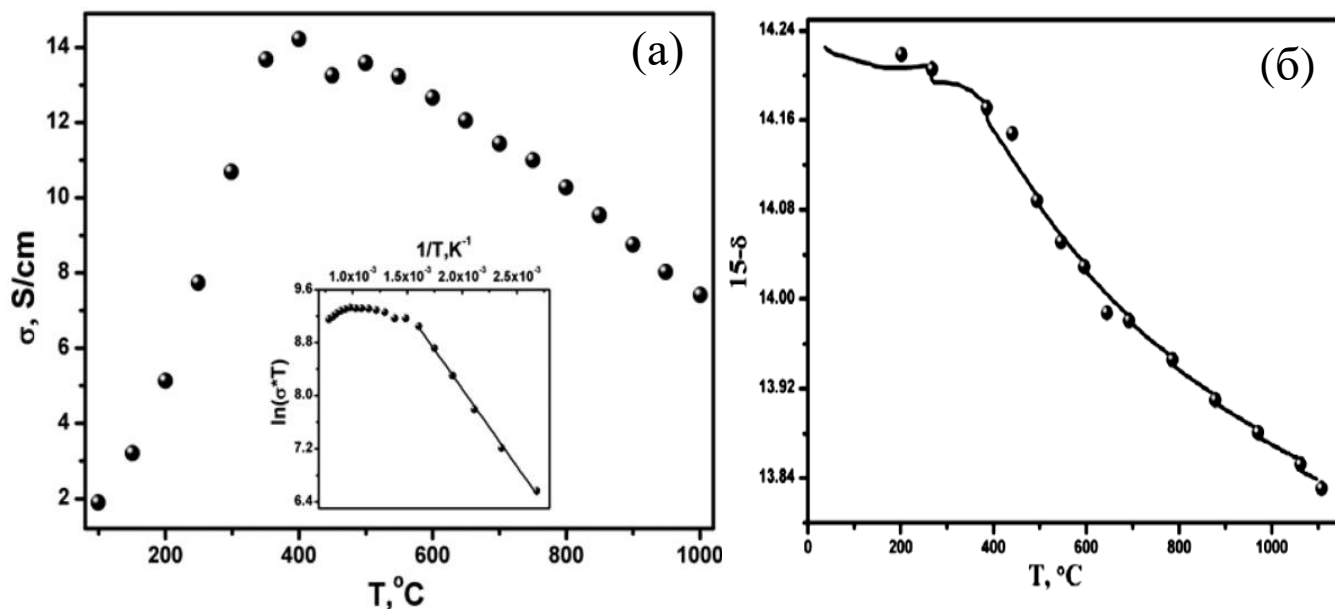


Рисунок 1.28 – Температурные зависимости для  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{14.25}$  на воздухе: а – общей проводимости; б – содержания кислорода (точки – изотермичная выдержка 10 ч, линия – динамический режим, скорость нагрева 5К/мин)

Изменение содержания кислорода при варьировании температуры определяли методом ТГА (рисунок 1.28 б). Среднее значение КТР для  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{14.25}$  в интервале температур  $303 \leq T, \text{K} \leq 1273$  составляет около  $17.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [118].

Возможность образования подобных фаз  $\text{Ln}_{2-y}\text{Ba}_{3+y}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$  с другими РЗЭ ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) изуча в работах [117, 119]. В системе с  $\text{Ln}=\text{Nd}$  при  $y=0$  обнаружено формирование пятислойной структуры в отдельных зернах, распределенных в матрице неупорядоченного перовскита, а для  $\text{Ln}=\text{Pr}$  только неупорядоченные твердые растворы типа  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . В системах с РЗЭ меньшими по размеру образцы были получены неоднородными.

*Твердые растворы  $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr-Gd}$ )*

Образцы  $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  были получены методом глицин-нитратного синтеза при 1373 К в течение 120 ч [117, 119] и по керамической технологии, с отжигом в таблетках, при 1273–1373 К в течение 72 ч [31, 120] на воздухе с промежуточными перетираниями и медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью около 100 К/ч.

Установлено [31, 117, 120], что в образцах состава  $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dd}$ ) образуются различного типа сверхструктуры, за исключением системы с  $\text{Ln}=\text{Pr}$  в которой образуется преовскит с идеальной кубической структурой (пр. гр. *Pm-3m*). В случае с  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$  оксиды кристаллизуются в тетрагональной ячейке, с формированием в плоскостях перпендикулярных оси *c* чередующихся слоев «Ln», «Ba», «(Ba/ Ln)», но при этом железо и кобальт статистически распределены в решетке.

$\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13-\delta}$  кристаллизуется в тетрагональной структуре, пр. гр. *P4/mmm* (ячейка  $a_p \times a_p \times 5a_p$ ), в которой железо и кобальт занимают различные позиции [31]. Большая разница радиусов бария и иттрия препятствует образованию смешанных слоев. В результате этого происходит формирование слоистой структуры, которая состоит из упорядоченного чередования ячеек  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  и  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  (рисунок 1.29). В  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13-\delta}$  происходит распределение Y и Ba в А-позиции, с образованием слоев Ba – Y – Ba – Ba – Y – Ba и распределение Fe и Co в В-позиции, с образованием слоев Co – Fe – Fe – Fe – Co [31].

Структурная модель  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13-\delta}$ , соответствующая данному распределению атомов, и положения тяжелых атомов (Y-красный; Ba, желтый; Co, зеленый; и Fe, серый) и легких атомов (O, синий) показанные на HAADF-STEM и ABF-STEM изображениях, соответственно, представлены на рисунке 1.29(е). Кислородные вакансии расположены между столбцами Y вдоль оси *a* и положения кислорода рядом с столбцами Y сильно смещены относительно стандартных положений октаэдрической симметрии вдоль оси *c* [31].

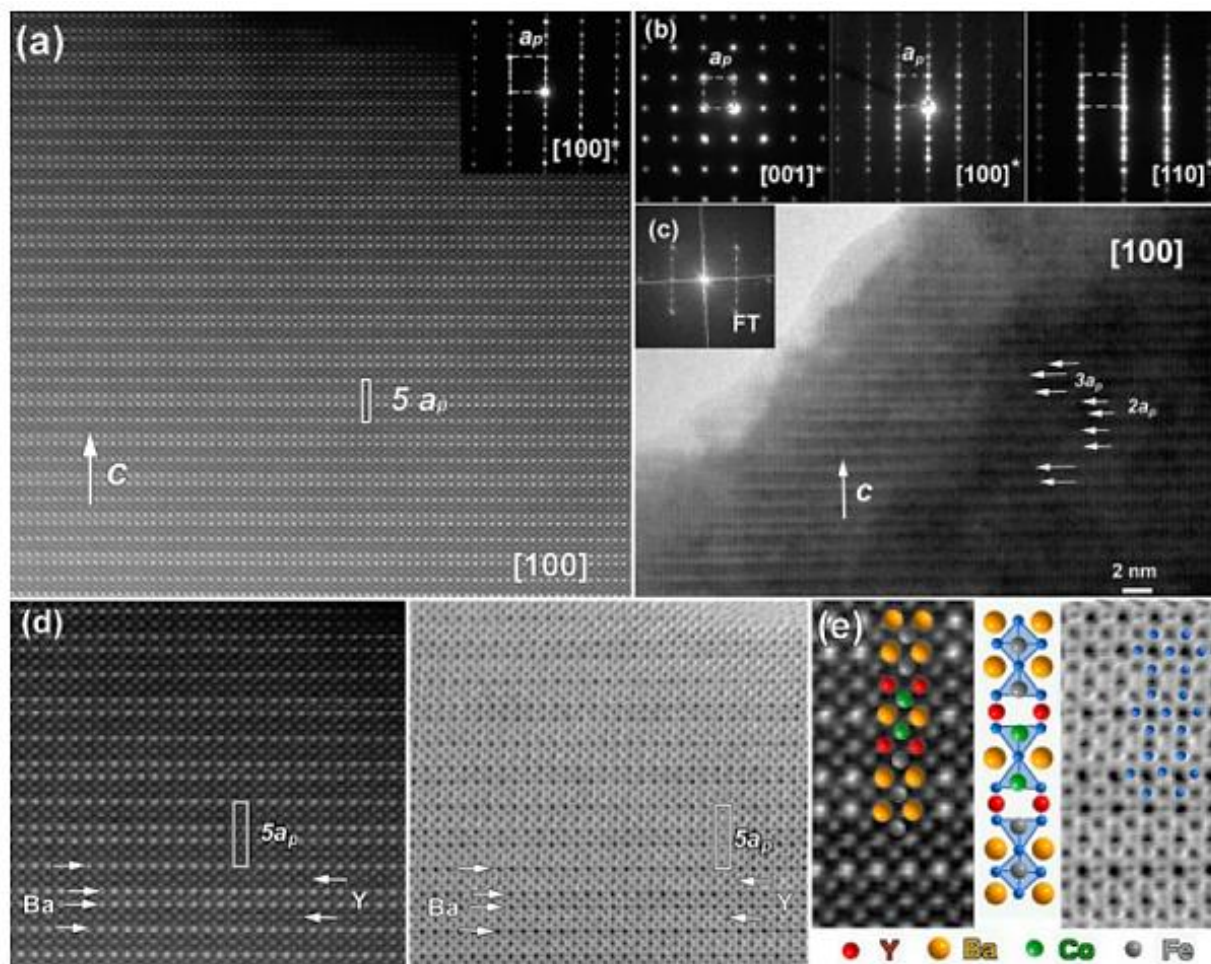


Рисунок 1.29 –  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13+\delta}$ : а - [100] HAADF-STEM-изображение идеально упорядоченной структуры  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13.5}$  и соответствующая ему электронная дифракция; б – электронные дифракции вдоль оси главной зоны неупорядоченной структуры  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13.36}$ ; с - [100] HRTEM-изображение и соответствующая FT-изображение неупорядоченной структуры  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13.36}$ ; д - HAADF-STEM и одновременно полученные ABF-STEM-изображения вдоль зоны [100] упорядоченного  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13.5}$ ; е - увеличенные изображения HAADF-STEM и ABF-STEM с указанием положения тяжелых и легких атомов на HAADF-STEM и ABF-STEM изображениях соответственно [31]

Состав  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13-\delta}$  в литературе описывается как единственный в кристаллической структуре которого упорядочены и железо и кобальт, а также иттрий и барий. Влияние варьирования иттрия и бария и/или кобальта и железа на структуру типа- $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13-\delta}$  изучено не было и сведения в литературе отсутствуют.

## 2 Постановка задачи исследования

Анализ результатов, описанных в литературе на момент начала работы, показал, что в системе  $Y_2O_3 - BaO - Fe_2O_3 - CoO$  довольно подробно изучены бинарные оксиды: ферриты и кобальтиты бария  $BaMeO_{3-\delta}$  и иттрия  $YMeO_{3-\delta}$  ( $Me = Fe, Co$ ). Имеются сведения об их кристаллической структуре и многих свойствах в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Информация, касающаяся стабильности и физико-химических свойств твёрдых растворов  $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ , не столь обширна и требует дополнительного изучения.

Хотя ранее была показана возможность формирования пятислойной перовскитоподобной упорядоченной сверхструктуры  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$ , существенно отличающейся от полученных пятислойных ферритов  $Ln_2Ba_3Fe_5O_{15-\delta}$ , где  $Ln = Nd, Sm, Eu$ , невыясненным оставался вопрос о возможности получения пятислойного феррита иттрия и бария  $Y_2Ba_3Fe_5O_{15-\delta}$ . Противоречивыми остаются сведения о возможности и условиях формирования однофазного трехслойного перовскита  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ . Кроме того, открытым оставался вопрос о возможности варьирования отношения  $Y/Ba$  и  $Fe/Co$  в пятислойном сложном оксиде состава  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$ .

С целью получения базовых фундаментальных и ряда прикладных сведений об оксидных материалах, образующихся в оксидных системах на основе иттрия, бария и  $3d$  переходных металлов ( $Fe, Co$ ), 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 системе  $YFeO_3 - YCoO_3$  при различных температурах на воздухе, определить границы устойчивости образующихся твердых растворов в зависимости от температуры на воздухе, подробно изучить фазовые равновесия в системе  $\frac{1}{2}Y_2O_3 - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - CoO$  при 1373 К и построить соответствующие диаграммы состояния;
2. Определить границы существования и кристаллическую структуру твердых растворов  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  при 1373 К на воздухе;
3. Выявить влияние температуры на кристаллическую структуру и параметры элементарной ячейки сложных оксидов  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ ,  $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.66}Co_{0.34})_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$  на воздухе;
4. Получить температурные зависимости кислородной нестехиометрии  $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  на воздухе;
5. Получить зависимости относительного линейного расширения сложных оксидов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  от температуры на воздухе и изучить химическую совместимость исследуемых оксидов с материалом электролита  $Se_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  и  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ ;

6. Измерить общую электропроводность оксидов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$  в зависимости от температуры.

### 3. Характеристика материалов и методики эксперимента

#### 3.1 Характеристика исходных материалов и предварительная подготовка образцов для синтеза

Для приготовления образцов в качестве исходных веществ использовали оксиды иттрия  $Y_2O_3$ , кобальта  $Co_3O_4$ , железа  $Fe_2O_3$ , карбонат бария  $BaCO_3$ , предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, оксалат железа  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  и металлические кобальт  $Co$  и железо  $Fe$ . При синтезе через прекурсоры использовали азотную кислоту  $HNO_3$  (квалификация ч.д.а.) и глицерин  $C_3H_8O_3$ , глицин и лимонную кислоту (квалификация ч.д.а.). Металлический кобальт  $Co$  и железо  $Fe$  получали восстановлением из соответствующих оксидов при 673 – 873 К в токе водорода [100]. После прокаливания оксид иттрия, вследствие его высокой гигроскопичности, вынимали из разогретой печи, охлаждали в эксикаторе и взвешивали в закрытых бюксах известной массы. Остальные исходные компоненты также предварительно прокаливали при температурах, указанных в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Квалификация и режимы отжига исходных компонентов

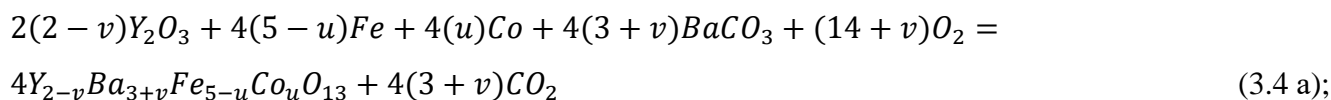
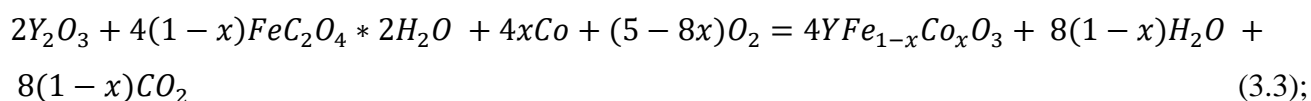
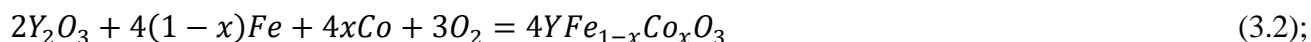
Реактив	Квалификация	$T_{\text{прокаливания, К}}$	Время прокаливания, ч
$Y_2O_3$	ИтО-В	1373	12
$Co_3O_4$	о.с.ч.	973	3
$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$	ч.д.а.	-	-
$Fe_2O_3$	о.с.ч.	823	4
$BaCO_3$	о.с.ч.	823	4
$Ce(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$	ч.д.а.	-	-
$Zr(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$	ч.д.а.	-	-

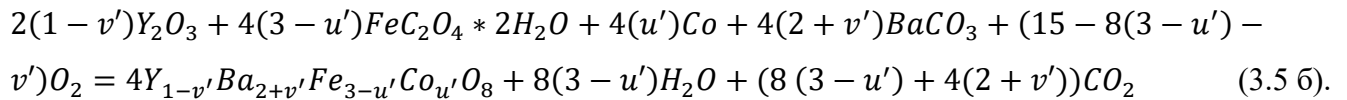
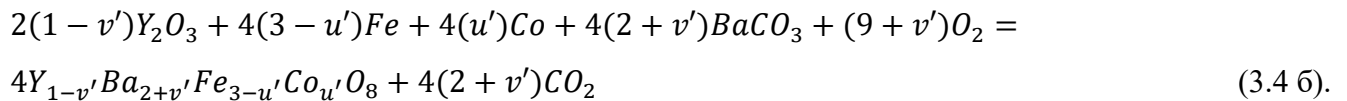
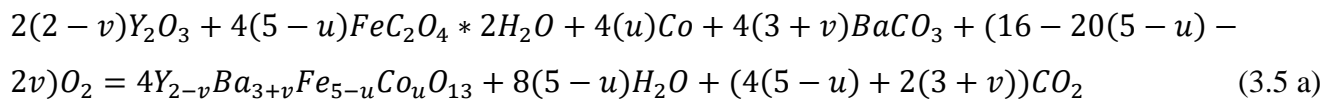
Навески необходимых компонентов рассчитывали по известной массе  $Y_2O_3$  по формуле:

$$m_x = \frac{n_x M_x m_{Y_2O_3}}{n_{Y_2O_3} M_{Y_2O_3}}, \quad (3.1)$$

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;  $n_{Y_2O_3}$  – число молей  $Y_2O_3$ ;  $n_x$  – число молей компонента  $x$ .

Расчёт навесок реакционных смесей осуществляли в соответствии со схемами реакций:





Синтез образцов осуществляли по стандартной керамической технологии и/или растворному методу. Сложные оксиды  $Se_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  и  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$  были получены по глицерин-нитратной технологии и методом соосаждения, соответственно.

## 3.2 Методы синтеза

### 3.2.1 Керамический метод получения образцов

Смесь исходных веществ с необходимым соотношением перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта и подвергали ступенчатой термообработке. Образцы отжигали в течение 10 – 15 часов при температурах 1123 К, 1223 К и при 1373 К в течение 120 – 240 часов, с промежуточными перетираниями через 10 – 15 часов. По окончании отжига образцы в зависимости от поставленных задач были или закалены на комнатную температуру (скорость ~ 400°/мин) для построения изобарно-изотермического разреза диаграммы состояния системы  $Y_2O_3$ – $FeO$ – $CoO$  и в качестве завершающей стадии синтеза для  $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ , или медленно охлаждены до комнатной температуры со скоростью 100°/час для проведения дополнительных исследований [121–124].

### 3.2.2 Растворный метод синтеза

Навески исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании. Затем к раствору добавляли эквимолярное количество глицерина/глицина/лимонной кислоты и раствор выпаривали. Полученный сухой остаток медленно нагревали в интервале температур 873 – 1373 К. Дальнейший обжиг образцов был проведен аналогично описанному в методе твердофазного синтеза [121, 123].

### 3.2.3 Метод соосаждения

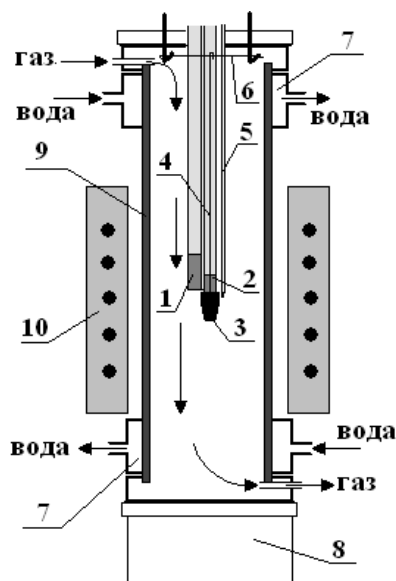
Для получения оксида  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$  навески исходных веществ  $Zr(OH)_2CO_3 \times H_2O$  и  $Y_2O_3$  растворяли в небольшом избытке азотной кислоты при нагревании. К раствору добавляли осадитель –  $NH_4OH$  в избытке. Полученный аморфный осадок тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали при 373 К в течение 6 часов. После высушивания проводили окончательную термическую обработку в течение 10 часов при 973 К [121, 123].



### 3.3 Методика гомогенизации и закалки образцов при пониженных парциальных давлениях кислорода

Гомогенизацию образцов  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$ ,  $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_{3-\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_5O_{15-\delta}$ , с последующей закалкой их на комнатную температуру проводили в специальной установке, снабженной герметичной циркуляционной газовой системой и водяным охлаждением [124]. Схема установки представлена на рисунке 3.1. Установка позволяет производить отжиг и закалку порошкообразных и спеченных образцов от требуемой температуры (в настоящей работе 1223 и 1323 К) при фиксированном парциальном давлении кислорода, которое задается с помощью электрохимического насоса (1) и контролируется датчиком (2), изготовленных из твердого электролита ( $0.85ZrO_2+0.15Y_2O_3$ ). С помощью микропроцессорного регулятора Zirconia-318 задавали требуемую скорость нагрева/охлаждения, поддерживали температуру отжига и парциальное давление кислорода.

Тигель из  $BeO$  с образцом (3) помещали вблизи датчика парциального давления кислорода (2) и термопары (5) с помощью платинового подвеса (4), изолированного от контактов кислородного сенсора (2) алундовой соломкой. Подвес в верхней холодной части ячейки крепили на тонкой медной проволоке (6). После герметизации внутреннего пространства установки образцы выдерживали при заданной температуре и требуемом парциальном давлении кислорода в течение 20 часов. Закалку образцов производили пережиганием проволоки (6), пропуская через неё импульс постоянного тока ( $I \sim 10$  А и  $U \sim 50$  В) от автотрансформатора ЛАТР-2.5. В результате тигель с образцом (3) падал в стакан (8), который охлаждали снаружи с помощью воды.



- 1 – кислородный насос;
- 2 – датчик парциального давления кислорода;
- 3 – тигель из оксида бериллия ( $BeO$ ) с образцом;
- 4 – платиновый подвес в алундовой соломке;
- 5 – термопара ПР 6/30;
- 6 – медная проволока;
- 7 – фланец с водяным охлаждением;
- 8 – стакан для закалки образца;
- 9 – алундовая трубка;
- 10 – высокотемпературная печь.

Рисунок 3.1 – Схема установки для закалки образцов

### 3.4 Методика рентгеновских исследований

Определение фазового состава и кристаллической структуры исследуемых образцов проводили методом рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа.

РФА основан на том, что каждой индивидуальной фазе соответствует свой набор межплоскостных расстояний ( $d$ ) и относительных интенсивностей рассеяния рентгеновского излучения ( $I/I_0$ ). Межплоскостные расстояния рассчитывали по формуле Вульфа-Бреггов:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3.6)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей,  $n$  – порядок отражения ( $n = 1$ ),  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.

Съемку исследуемых образцов проводили на дифрактометрах Дрон-6 ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, в интервале углов  $2\theta=20^\circ-70^\circ$ , с шагом  $0.01-0.04^\circ$ , с выдержкой в точке 10 сек), Equinox 3000 с позиционно-чувствительным детектором ( $\text{Cu}_{K\alpha}$  и  $\text{Fe}_{K\alpha}$ -излучение, (интервал углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , выдержка 60 мин) и Shimadzu XRD 7000 ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, в интервале углов  $2\theta=10^\circ-90^\circ$ , шагом  $0.02^\circ$ ). Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ (ВТ РСА) проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000, оснащённом высокотемпературной камерой НТК 16N (Anton Paar, Австрия) и блоком подачи газа для регулирования парциального давления кислорода в атмосфере, в интервале температур 298 – 1373 К. Образец в виде пасты, приготовленной из порошка и этилового спирта, наносили на платиновый нагреватель печи. Толщина слоя пасты составляла примерно 0.5 мм. Нагрев и охлаждение образца до исследуемой температуры в атмосфере с заданным парциальным давлением кислорода проводили со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{час}$ . Точность поддержания  $T$  и  $lg(p\text{O}_2/\text{атм})$  составляла  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  и  $\pm 0.01$  соответственно. При каждой исследованной температуре перед началом съемки образец выдерживали не менее 2 часов. Эксперименты проводили сначала в режиме нагрева, а затем охлаждения образца, для того чтобы удостовериться в обратимости получаемых данных.

Идентификацию фазового состава проводили при помощи программного обеспечения Match! [125], базы данных PDF-2 2010 [126], картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕН, УрФУ). Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе «Celref 3» и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда или бесструктурного по методу Ле Бейла в программах «Fullprof 2014–2019» или «Rietica 2004» [127–133].

Метод Ритвелда основан на сравнении экспериментального профиля дифрактограммы с теоретически рассчитанным для данной структуры [122, 132, 133]. 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) [128, 130, 134].

Критериями качества уточнения являлись факторы сходимости:

$$\text{профильный } R_p = (\sum |y_{ie} - ky_{it}|) / \sum y_{ie} \quad (3.7 \text{ а}),$$

$$\text{взвешенный профильный } R_{wp} = (\sum w_i (y_{ie} - ky_{it})^2 / \sum w_i y_{ie}^2)^{1/2} \quad (3.7 \text{ б}),$$

$$\text{брэгговский } R_B = (\sum |I_{it} - cI_{kt}|) / \sum I_{ke} \quad (3.7 \text{ в}),$$

$$\text{структурный } R_f = (\sum |F_{it} - cF_{kt}|) / \sum F_{ke} \quad (3.7 \text{ г}),$$

$$\text{ожидаемый } R_{exp} = \{ (N - P) / \sum w_i y_{ie}^2 \}^{1/2} \quad (3.7 \text{ д}),$$

где  $y_{ie}$ ,  $y_{it}$  – экспериментальные и теоретические интенсивности для каждого угла,  $I_{it}$ ,  $I_{kt}$  – экспериментальные и теоретические интегральные интенсивности рефлексов;  $F_{it}$ ,  $F_{kt}$  – экспериментальные и теоретические структурные амплитуды;  $k$ ,  $c$  – масштабные множители;  $N$  – число экспериментальных точек;  $P$  – число уточняемых параметров;  $w_i = 1/y_{ie}$  – весовой множитель.

Угловая зависимость полуширины линии описывали функцией в виде:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (3.8)$$

где  $\theta$  – угол рассеяния,  $H_k$  – полная ширина на половине максимума  $k$ -того брэгговского рефлекса.

Уточнение кристаллической структуры было выполнено методом Ритвелда с использованием профильной функции Томсона-Кокса для дифрактометров Дрон-6 и Shimadzu XRD 7000 и функции Псевдо Войта для Equinox 3000. В качестве примера на рисунке 3.1 представлена дифрактограмма  $Y_2O_3$ , после синтеза при комнатной температуре на воздухе.

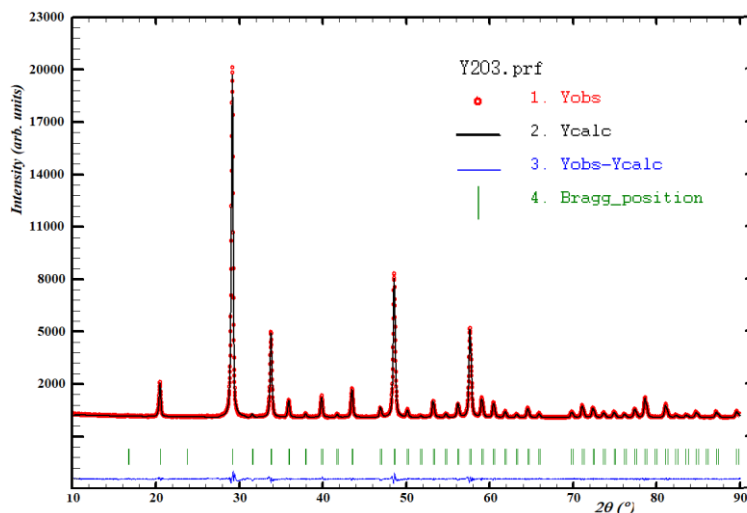


Рисунок 3.2 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм образца  $Y_2O_3$ , обработанные по методу Ритвелда: точки – данные эксперимента; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой, вертикальные штрихи – положение разрешенных рефлексов для данной фазы

### 3.5 Метод просвечивающей электронной микроскопии

С целью уточнения структуры, определенной методами рентгеновского анализа, и в частности, выявления возможных сверхструктурных упорядочений, а также дефектной структуры сложных оксидов использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [121, 135–137]. Исследования проводились на микроскопе Tescan G2 30 UT производства фирмы FEI с гексаборидовым термоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении 300 кВ. 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 микропористую пленку, нанесенную на поддерживающую медную сетку.

*Все исследования проведены на оборудовании в лаборатории CRISMAT, Кан, Франция.*

### 3.6 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе STA 409 PC, позволяющем фиксировать изменения массы образца в зависимости от температуры и парциального давления кислорода [121, 124]. В состав прибора входят весы непрерывного взвешивания, печь, устройства, регистрирующие температуру, и программный регулятор температуры. На рисунке 3.3 показана схема термоанализатора STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH.

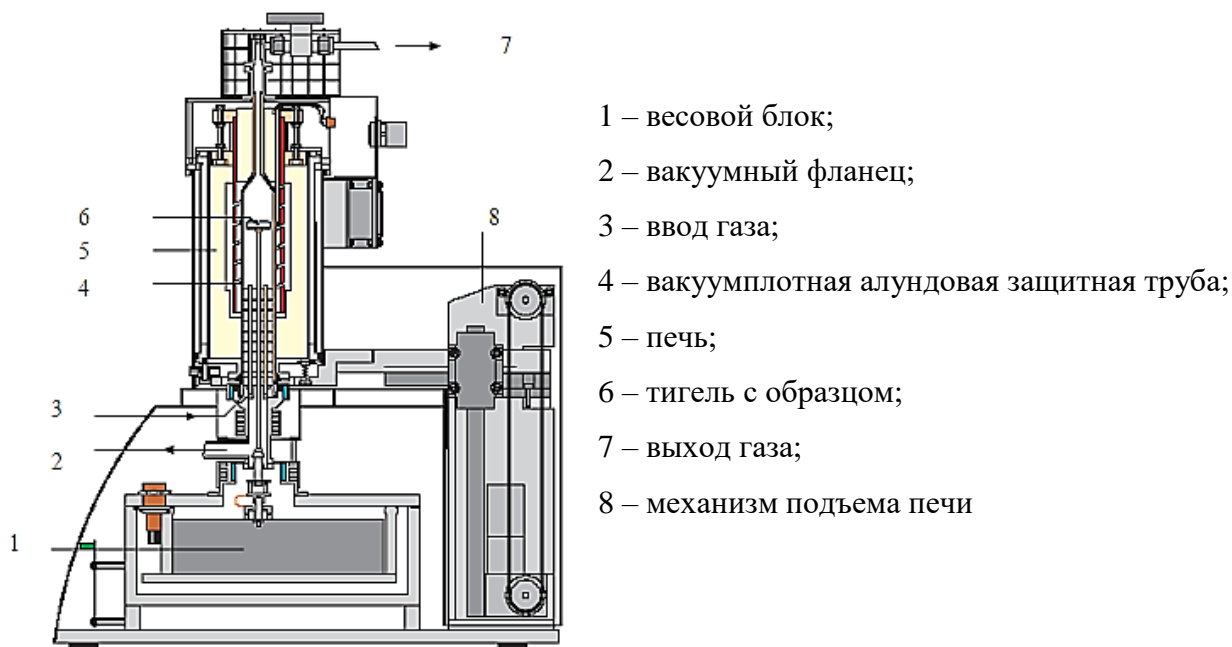


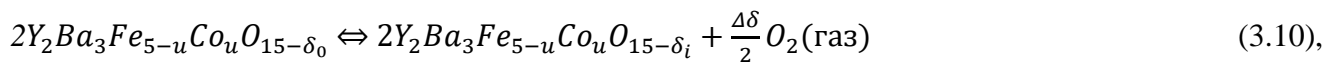
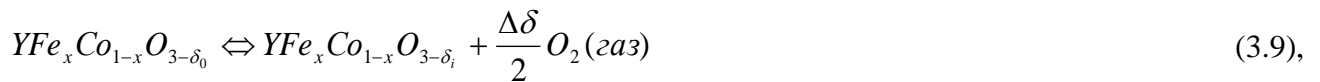
Рисунок 3.3 – Схема термоанализатора Netzsch STA 409 PC

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 8 – 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 фазами происходит только по кислороду, например, по реакциям:



где  $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$ ,  $\delta_0$  – значение отклонения от стехиометрии по кислороду при начальных условиях  $T^\circ$ ,  $P_{O_2}^\circ$ ;  $\Delta\delta$  – относительная кислородная нестехиометрия;  $\delta_i$  – абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при текущих  $T_i$ ,  $(P_{O_2})_i$ .

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

$$\Delta\delta = \delta_i - \delta_0 = \frac{\Delta m \times M}{m_0 \times M_O}, \quad (3.11),$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образцов при переходе от начальных условий к текущим;  $m_0$  – масса образца при фиксированных параметрах  $T^\circ$ ,  $P_{O_2}^\circ$ , принятых за начало отсчета;  $M$  – молекулярная масса оксида  $YFe_{x-1}Co_xO_{3-\delta_0}$  или  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{15-\delta_0}$ ;  $M_O$  – атомная масса кислорода.

### 3.7 Методика определения абсолютной нестехиометрии прямым восстановлением образца в токе водорода

Для перехода от шкалы относительных значений нестехиометрии к абсолютным необходимо получить точку отсчета, т.е. хотя бы одно абсолютное значение  $\delta_i$  при любых фиксированных  $T_i$  и  $(P_{O_2})_i$ . Определение содержания кислорода проводили методом полного восстановления образцов в токе водорода по завершении термогравиметрических измерений [121, 124]. Восстановление  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{15-\delta}$  проходило до оксидов  $Y_2O_3$ ,  $BaO$  и металлических кобальта  $Co$ , железа  $Fe$ ; оксиды  $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  ( $x=0.35, 0.45, 0$ ) восстанавливались до оксида иттрия  $Y_2O_3$ , металлических кобальта  $Co$ , железа  $Fe$  в двух/трех параллелях. Водород, участвующий в реакции, получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода «СПЕКТР 2.000.002 РЭ». Пропуская водород в ячейку, контролировали изменение массы образцов во времени. При достижении постоянства массы образцов в течение

12 часов, реакцию считали законченной. Фазовый состав продуктов восстановления подтверждали РФА.

Абсолютные значения кислородной нестехиометрии  $\delta$  рассчитывали по формуле:

$$\delta = \frac{M}{15.9994} - \frac{m_0 \times M_{\text{Red}}}{15.9994 \times m_{\text{Red}}}, \quad (3.12)$$

где  $M$  – молекулярная масса стехиометричных  $YFe_xCo_{1-x}O_3$  или  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{15}$ ;  $M_{\text{Red}}$  – суммарная молекулярная масса твердых продуктов реакции восстановления с учетом стехиометрических коэффициентов;  $m_0$  – навеска  $YFe_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$  или  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{15-\delta}$  при  $T^\circ$  на воздухе;  $m_{\text{Red}}$  – масса образца после восстановления при  $T^\circ$  в атмосфере водорода; 15.9994 – атомная масса кислорода.

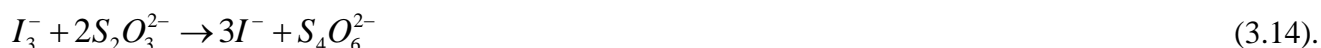
### 3.8 Методика определения абсолютной нестехиометрии йодометрическим титрованием

Йодометрический метод (косвенный) основан на титровании йода, выделившегося при взаимодействии окислителя с избытком йодида (KI). Титрование выделившегося йода проводили раствором тиосульфата натрия [121, 123, 138].

Рабочие растворы тиосульфата натрия готовили из перекристаллизованного препарата  $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$  с последующим установлением точной концентрации по дихромату калия. Для этого точную навеску дихромата калия (~0.01 г) растворяли в растворе хлороводородной кислоты (1:2), содержащей иодид калия.



Образовавшийся йод (в виде иона  $I_3^-$ ) титровали раствором тиосульфата натрия (концентрация  $Na_2S_2O_3$  ~0,01 н).



Конечную точку титрования определяли потенциметрически с использованием автоматического потенциметрического титратора Аквилон АТП-02.

Нормальную концентрацию раствора  $Na_2S_2O_3$  вычисляли по формуле:

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{g_{K_2Cr_2O_7} \times 1000}{\mathcal{E}_{K_2Cr_2O_7} \times V_{Na_2S_2O_3}} \quad (3.15)$$

где  $g_{K_2Cr_2O_7}$  – навеска  $K_2Cr_2O_7$ ;  $\mathcal{E}_{K_2Cr_2O_7}$  – эквивалентная масса дихромата калия;  $V_{Na_2S_2O_3}$  – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование данной навески  $K_2Cr_2O_7$ .

Точные навески исследуемых образцов ( $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{15-\delta}$  ( $1.7 \leq u \leq 2.1$ ) или  $YCoO_{3-\delta}$ ) растворяли в растворе хлороводородной кислоты, в присутствии йодида калия. Далее проводили титрование выделившегося йода тиосульфатом натрия.

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



где  $Z^+$  - средняя степень окисления 3d-металлов.

Уравнение электронейтральности для исследованных оксидов можно записать следующим образом:

$$Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{15-\delta}: 12 + 5z = 2(15 - \delta) \quad (3.17),$$

$$YCoO_{3-\delta}: 3 + z = 2(3 - \delta) \quad (3.18).$$

Используя уравнения электронейтральности и законы химической эквивалентности можно получить выражения для расчета абсолютной нестехиометрии по кислороду:

$$\text{для } Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{15-\delta}: \delta = 1/2 - \frac{M_{\text{Э0}} \times (N \times V)_{Na_2S_2O_3 \times 5H_2O}}{2 \times 1000 \times m_0} \quad (3.19),$$

$$\text{для } YCoO_{3-\delta}: \delta = 4 - \frac{M_{\text{Э0}} \times (N \times V)_{Na_2S_2O_3 \times 5H_2O}}{400 \times m_0} \quad (3.20),$$

где  $N$  – нормальность  $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ ;  $V$  – объем  $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ ;  $m_0$  – навеска оксида,  $M_{\text{Э0}}$  – молярная масса соответственного оксида.

### 3.9 Методика измерения линейного коэффициента термического расширения

Порошки исследуемых однофазных оксидов перетирали в ступке с добавлением 2–3 капель этилового спирта до полусухого состояния и прессовали под давлением 50–70 бар в форме брусков размером 5×5×25 мм с помощью гидравлического пресса. Полученные бруски спекали на воздухе при 1473 К в течение 20 часов и затем медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100°/час. Рассчитанная относительная плотность спечённых образцов составила не менее 85 % от теоретически возможной. Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL 402 С фирмы Netzsch GmbH на воздухе и при пониженном давлении кислорода в температурном интервале 298 – 1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин (рисунок 3.4) [139, 140]. 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 из наклона экспериментальных зависимостей  $\Delta L/L = f(T)$  в соответствии с уравнением:

$$\text{ЛКТР} = \sqrt[3]{\alpha_p} = \sqrt[3]{\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = \frac{1}{L_0} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad (3.21),$$

где  $\alpha_p$  – коэффициент термического расширения,  $L_0$  – длина образца при комнатной температуре,  $\Delta L$  – текущее изменение длины образца,  $T$  – температура.

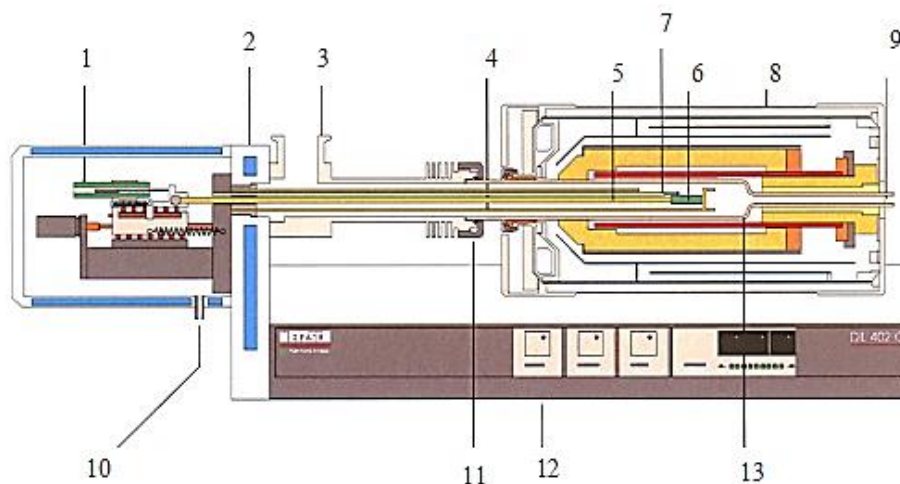


Рисунок 3.4 – Схема дилатометра DIL 402 C: 1 – датчик перемещения; 2 – термостатируемый корпус; 3 – вакуумный фланец; 4 – держатель образца; 5 – толкатель; 6 – образец; 7 – термопара; 8 – печь; 9 – выход газа на анализ; 10 – вход газа; 11 – фиксирующая гайка; 12 – основание дилатометра; 13 – вакуумплотная алундовая труба

### 3.10 Методика измерения термо-ЭДС и общей электропроводности 4-х электродным методом

Так как все исследуемые образцы являются высокопроводящими ( $R < 1$  Ом) для измерения электропроводности использовали 4-х электродный метод [123, 138]. Образцы для измерений готовили по методике, описанной в разделе 3.9.

Сопротивление образца определяли по формуле:

$$R_S = \frac{R_e U_S}{U_e} \quad (3.22),$$

где  $U_S$ ,  $U_e$  – падения напряжения на образце и на эталонном резисторе, соответственно.

Значение удельной электропроводности  $\sigma$  (См/см) рассчитывали из сопротивления с учетом размера образца по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{R_S S} \quad (3.23),$$

где  $R_S$ ,  $l$  и  $S$  – сопротивление (Ом), длина (см) и площадь поперечного сечения (см<sup>2</sup>) образца, соответственно.

Коэффициент Зеебека измеряли в поле естественного температурного градиента печи. Возникающий на образце градиент температуры (3-5 градусов), измеряли двумя термопарами ПП, прижатыми к образцу, а разность потенциалов (термо-ЭДС) используя платиновые контакты термопар с помощью высокоомного вольтметра, встроенного в универсальный комплекс Zirconia-318.

В образце, электропроводность которого обусловлена преимущественно переносом положительных носителей заряда, в условиях градиента температуры горячий конец заряжается отрицательно, а холодный – положительно, что соответствует диффузии положительных



носителей заряда из горячей области в холодную. Такую термо-ЭДС принято считать положительной. В образце с доминирующими отрицательными носителями заряда наблюдается обратная картина.

Парциальное давление кислорода при необходимости задавали электрохимическим кислородным насосом и контролировали кислородным датчиком, вмонтированных в экспериментальную ячейку в виде керамических пробирок из  $ZrO_2(Y_2O_3)$ . Точную регулировку парциального давления кислорода в реакторе осуществляли автоматически, используя многофункциональный регулятор Zirconia-318.

### **3.11 Методика проверки химической совместимости**

Для изучения химической совместимости исследуемых оксидов и твердых кислород-проводящих электролитов  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$  и  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  готовили порошкообразные смеси, состоящие из электролита и исследуемого сложного оксида в соотношении 1:1 по массе [123]. Смеси после тщательного перетирания в агатовой ступке помещали в алундовый тигель и отжигали при температуре 1173 К, 1273 К, 1373 К в течение 12 часов при каждой температуре на воздухе. До и после отжига порошковые смеси были проанализированы методом РФА. Идентификация фазового состава результирующих порошковых смесей была выполнена с использованием базы данных PDF-2, ICDD 2010, Math! [125, 126].

#### 4 Фазовые равновесия и свойства оксидов в системе $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$

##### 4.1 Подготовка образцов для исследования и квазибинарные составляющие системы

Для изучения фазовых равновесий в системе  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  был приготовлен 61 образец с различным соотношением металлических компонентов  $N_{Me}=n_{Me}/(n_{Fe}+n_{Y}+n_{Co})$ . Составы образцов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Состав образцов, выраженный в мольных долях по металлическим компонентам

$$N_{Me}=n_{Me}/(n_{Fe}+n_{Y}+n_{Co})$$

№	$N_{Fe}$	$N_Y$	$N_{Co}$	№	$N_{Fe}$	$N_Y$	$N_{Co}$
1	0.5	0.5	0	32	0.2	0.1	0.7
2	0.475	0.5	0.025	33	0.634	0.033	0.333
3	0.45	0.5	0.05	34	0.825	0	0.175
4	0.425	0.5	0.075	35	0.3	0.6	0.1
5	0.4	0.5	0.1	36	0.15	0.5	0.35
6	0.375	0.5	0.125	37	0.025	0.6	0.375
7	0.35	0.5	0.15	38	0.1	0.7	0.2
8	0.325	0.5	0.175	39	0.538	0.375	0.087
9	0.3	0.5	0.2	40	0.438	0.375	0.187
10	0.275	0.5	0.225	41	0.05	0.1	0.85
11	0.25	0.5	0.25	42	0.15	0.375	0.475
12	0.625	0.375	0	43	0.8	0.1	0.1
13	0.667	0	0.333	44	0.3	0.375	0.325
14	0.19	0	0.81	45	0.938	0.05	0.012
15	0.13	0	0.87	46	0.075	0.375	0.55
16	0.7	0	0.3	47	0.05	0.8	0.15
17	0.8	0	0.2	48	0.225	0	0.775
18	0.55	0	0.45	49	0.95	0	0.05
19	0	0.5	0.5	50	0.25	0	0.75
20	0.97	0	0.03	51	0.525	0	0.475
21	0.5	0.2	0.3	52	0.725	0	0.275
22	0.2625	0.5	0.2375	53	0.025	0.5	0.475
23	0.85	0	0.15	54	0.075	0.5	0.425
24	0.5	0	0.5	55	0.225	0.5	0.275
25	0.727	0.273	0	56	0.213	0.5	0.287
26	0.667	0.333	0	57	0.188	0.5	0.312
27	0.15	0.8	0.05	58	0.175	0.5	0.325
28	0.5	0.375	0.125	59	0.163	0.5	0.337
29	0.375	0.375	0.25	60	0.1	0.5	0.4
30	0.667	0.033	0.3	61	0.05	0.5	0.45
31	0.595	0.375	0.030	-	-	-	-

Предварительно была проведена проверка имеющихся сведений о фазовых равновесиях в бинарных системах.

По результатам РФА образцов, закаленных на комнатную температуру, было установлено, что в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  при 1373 К на воздухе кобальтит иттрия  $\text{YCoO}_3$  не образуется. Это согласуется с имеющейся в литературе информацией [45, 90].

Синтезированный при 1173 К однофазный  $\text{YCoO}_3$ , рентгенограмма которого приведена на рисунке 4.1, устойчив на воздухе до температуры примерно 1223 К, что подробнее будет рассмотрено ниже (раздел 4.1.2). Это хорошо согласуется с результатами работы [45].

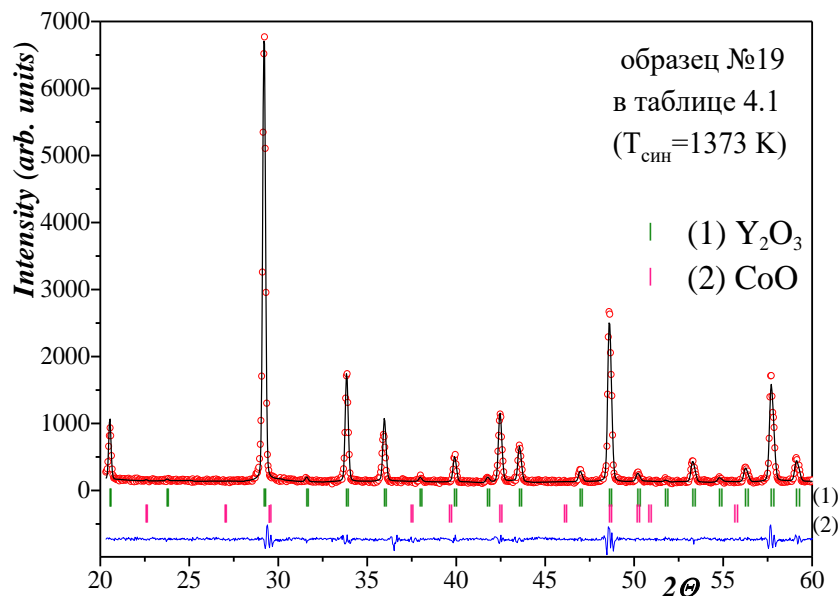


Рисунок 4.1 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца номинального состава, соответствующего “ $\text{YCoO}_3$ ” (№19 в таблице 4.1), отожженного при 1373 К и закаленного на комнатную температуру

В системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  при 1373 К на воздухе было подтверждено образование твердых растворов на основе термодинамически стабильных в этих условиях оксида кобальта (II)  $\text{Co}_{1-k}\text{Fe}_k\text{O}$   $0.0 \leq k \leq 0.19$  и оксида железа (III)  $\text{Fe}_{2-r}\text{Co}_r\text{O}_3$   $0.0 \leq r \leq 0.03$ , что согласуется с литературой [141, 142]. Кроме этих твердых растворов, при тех же условиях подтверждено образование фазы переменного состава со структурой шпинели  $\text{Co}_p\text{Fe}_{3-p}\text{O}_4$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) с широкой областью гомогенности ( $0.60 \leq p \leq 1.35$ ). Параметр кубической элементарной ячейки, рассчитанный из рентгенограммы образца с  $p=1$   $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (рисунок 4.2) составляет  $a=8.3839(9)\text{Å}$ , что хорошо согласуется с приведенными в литературе [141–146]. Структурная модель оксида  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , построенная с помощью программы «Diamond 3.2», приведена на рис. 4.3. Структурные параметры  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  были уточнены по методу Ритвелда, координаты атомов приведены в таблице. 4.2.

Таблица 4.2 – Структурные параметры  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , уточненные методом Ритвелда, и факторы сходимости

пр. гр. $Fd\bar{3}m$ : $\text{Fe}1(8a)(0; 0; 0)$ ; $\text{Fe}2/\text{Co}1(16d)(0.625; 0.625; 0.625)$ ; $\text{O}1(32e)(x; x; x)$			
$a, \text{Å}$	8.3839(2)	$R_p, \%$	9.18
$V, (\text{Å})^3$	589.302(1)	$R_{wp}, \%$	14.2
$x(\text{O}1)$	0.262(5)	$R_{exp}, \%$	9.05
$d_{(\text{Fe}1)-(\text{O}1)}, \text{Å}$	1.99(4)	$R_{Br}, \%$	3.17
$d_{(\text{Fe}2/\text{Co}1)-(\text{O}1)}, \text{Å}$	2.00(1)	$R_f, \%$	5.79
$\rho, \text{г/см}^3$	7.876	$\chi^2$	1.569

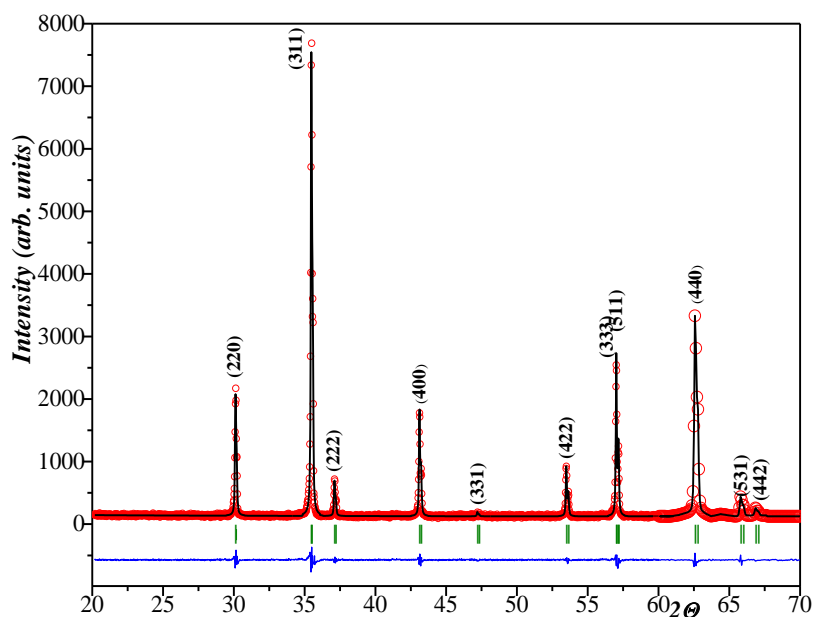


Рисунок 4.2 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , отожженного при 1373 К и закаленного на комнатную температуру

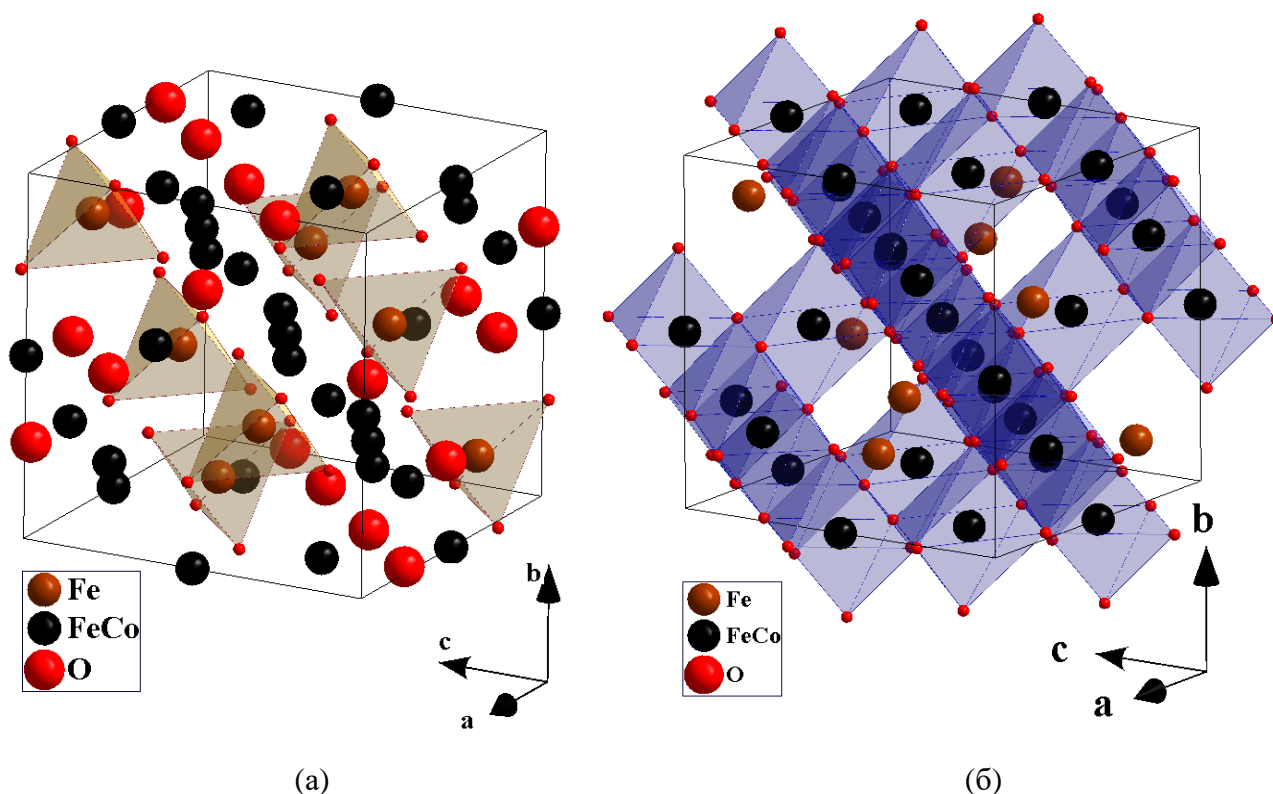


Рисунок 4.3 – Структурная модель для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , построенная с помощью программы «Diamond 3.2»: а – с выделенным окружением для атома  $\text{Fe}_1(8a)$ , б – с выделенным окружением для атома  $\text{Fe}_2/\text{Co}_1(16d)$

В системе  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  при 1373 К на воздухе подтверждено образование двух оксидов:  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{YFeO}_3$ , что хорошо согласуется с имеющимися в литературе сведениями [6, 32–41, 147–151].

Рентгенограмма  $Y_3Fe_5O_{12}$ , полученного по реакции твердофазного синтеза, была проиндексирована в рамках кубической структуры граната с параметром  $a=12.3765(1) \text{ \AA}$  (пр. гр.  $Ia3d$ ) (рисунок 4.4), что хорошо согласуется с результатами [147, 148]. На рисунке 4.5 приведена структурная модель  $Y_3Fe_5O_{12}$ , построенная в программе «Diamond 3.2». Уточненные координаты атомов для сложного оксида  $Y_3Fe_5O_{12}$  представлены в таблице 4.3.

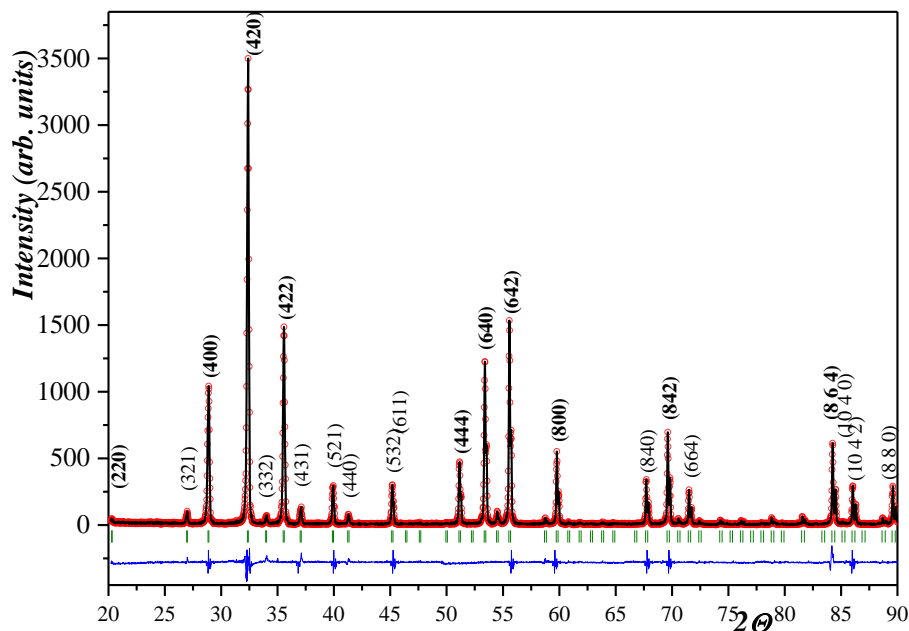


Рисунок 4.4 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для  $Y_3Fe_5O_{12}$ , отожженного при 1373 К и закаленного на комнатную температуру

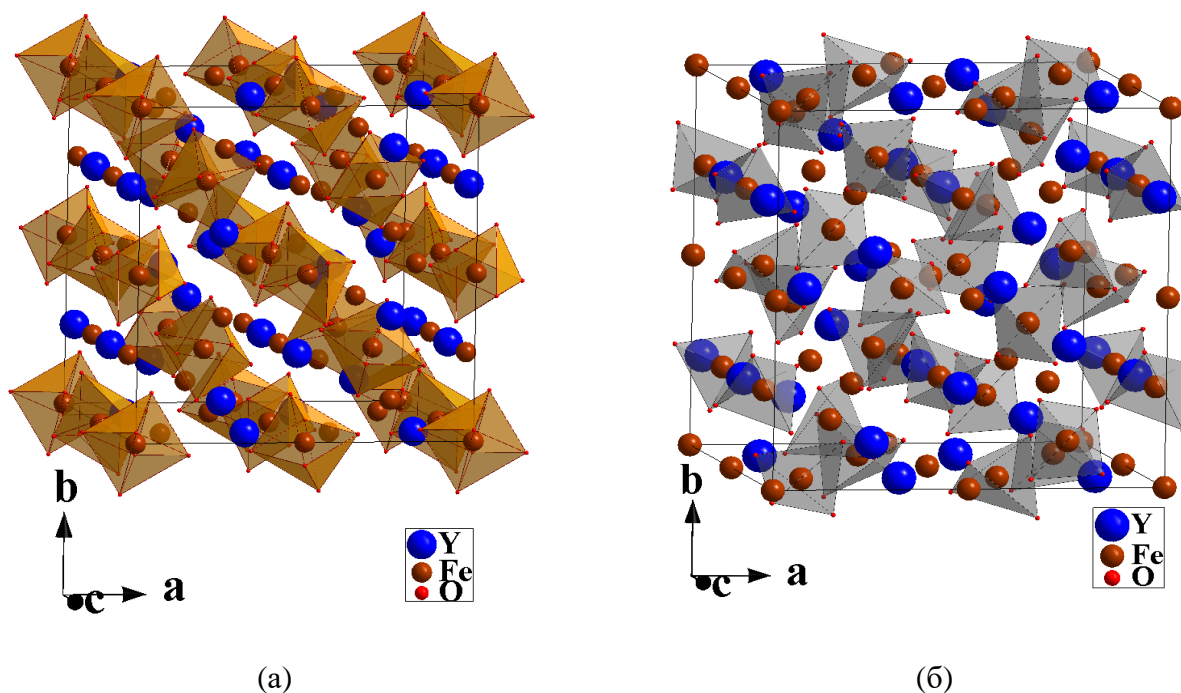


Рисунок 4.5 – Структурная модель для  $Y_3Fe_5O_{12}$ , построенная с помощью программы «Diamond 3.2»: а – с выделенным окружением для атома  $Fe_1(16a)$ , б – с выделенным окружением для атома  $Fe_2(24d)$

Таблица 4.3 – Структурные параметры для  $Y_3Fe_5O_{12}$ , уточненные методом Ритвелда, и факторы сходимости

пр. гр. $Ia3d$ : $Y(24c)(0.125; 0; 0.25)$ ; $Fe1(16a)(0; 0; 0)$ ; $Fe2(24a)(0.375; 0; 0.25)$ ; $O1(96h)(x;y;z)$			
$a, \text{Å}$	12.368(4)	$\rho, \text{г/см}^3$	5.174
$V, (\text{Å})^3$	1891.794(2)	$R_p, \%$	10.3
$x(O1)$	0.102(5)	$R_{wp}, \%$	15.8
$y(O1)$	0.197(2)	$R_{exp}, \%$	10.1
$z(O1)$	0.278(5)	$R_{Br}, \%$	9.18
$d_{(Y1)-(O1)}, \text{Å}$	2.40(1)	$\chi^2$	1.564
$d_{(Fe1)-(O1)}, \text{Å}$	2.03 (4)		
$d_{(Fe2)-(O1)}, \text{Å}$	1.86 (4)		

По результатам РФА закаленных с 1373 К на комнатную температуру образцов установлено, что незамещенный феррит иттрия  $YFeO_3$  является однофазным и обладает орторомбической структурой с параметрами элементарной ячейки:  $a=5.5915(1) \text{ Å}$ ,  $b=7.6025(1) \text{ Å}$ ,  $c=5.2802(1) \text{ Å}$  (пр. гр.  $Pnma$ ), что согласуется с литературными данными [32, 34, 36, 37]. На рисунке 4.6 представлена рентгенограмма  $YFeO_3$ , закаленного с 1373 К, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. Структура  $YFeO_3$ , построенная в программе «Diamond 3.2», представлена на рисунке 4.7.

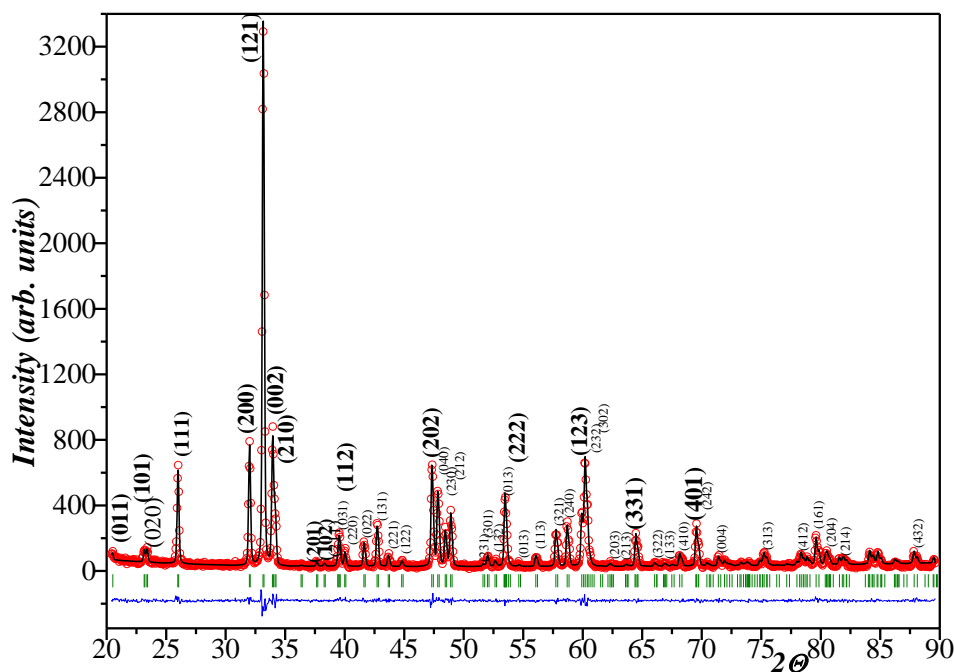


Рисунок 4.6 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для  $YFeO_3$ , отожженного при 1373 К и закаленного на комнатную температуру

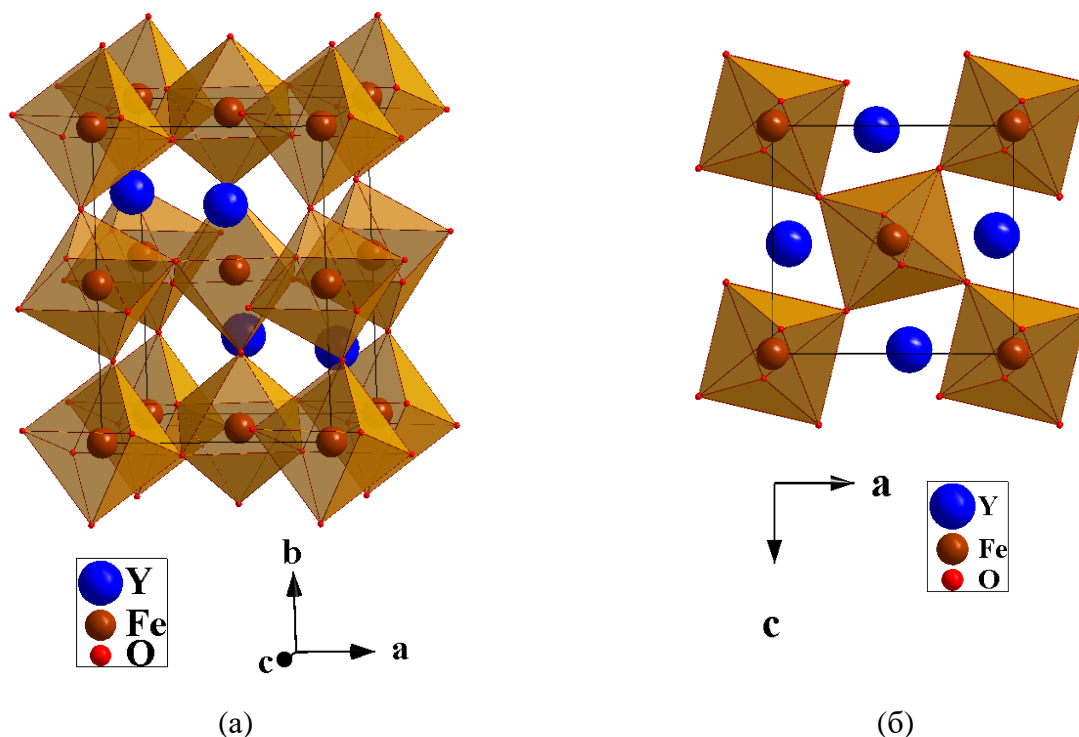


Рисунок 4.7 – Структурная модель для  $YFeO_3$ , построенная с помощью программы «Diamond 3.2»: а – общий вид; б – вид вдоль оси  $b$

#### 4.2 Диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} Y_2O_3 - \frac{1}{2} Fe_2O_3 - CoO$ при 1373 К на воздухе

Фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы ( $Y - Fe - Co - O$ ) в изобарно-изотермических условиях должна быть представлена в виде объемного тетраэдра. Более наглядный метод разрезов, позволяющий изображать диаграмму в плоскости в виде треугольника, не применим в системах, в которых один и тот же компонент находится в различных степенях окисления в сосуществующих фазах. Для таких систем часто используют метод проекции на одну из граней тетраэдра – треугольник, составы образцов в котором выражены через мольную долю по металлическим компонентам системы. При трактовке такой диаграммы вершины треугольника соответствуют простым термодинамически стабильным в данных условиях оксидам  $\frac{1}{2}Y_2O_3$ ,  $CoO$  и  $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ . Содержание кислорода в конденсированных фазах при этом не определяется из диаграммы, а приписывается соответствующему термодинамически равновесному значению. Таким образом, получается проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы  $Y-Fe-Co-O$ , имеющей форму тетраэдра, на грань  $Y-Fe-Co$ . В последующем для простоты будем называть эту проекцию диаграммой состояния системы  $\frac{1}{2} Y_2O_3 - \frac{1}{2} Fe_2O_3 - CoO$ .

Постепенное замещение железа на кобальт в феррите иттрия при 1373 К на воздухе приводит к образованию твердого раствора  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  с областью гомогенности  $0.0 \leq x \leq 0.45$  (№ 1 – 10 здесь и далее в этом разделе нумерация образцов соответствует таблице 4.1). На рентгенограммах образцов номинального состава  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  с  $x = 0.475, 0.5, 0.7$  (№ 22; 11, 36),

обнаружено сосуществование фазы орторомбического перовскита граничного состава ( $\text{YFe}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_3$ ) и дополнительно –  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_{1-k}\text{Fe}_k\text{O}$  (пример рентгенограммы образца с  $x=0.5$  представлен на рисунке 4.8). Начиная с  $x=0.85$  (№ 54) на дифрактограммах зафиксированы рефлексы, относящиеся только к оксиду иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и твердому раствору на основе оксида кобальта (II)  $\text{Co}_{1-k}\text{Fe}_k\text{O}$ .

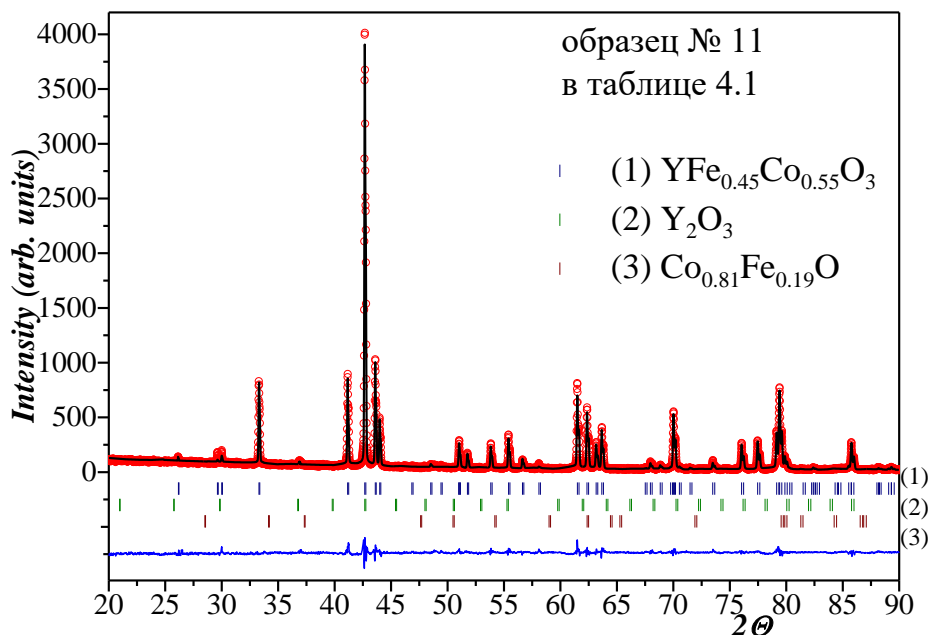


Рисунок 4.8 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца номинального состава “ $\text{YFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ” (№ 11 в таблице 4.4), обработанная как смесь трех фаз, отожженной при 1373 К и закаленной на комнатную температуру

С помощью пакета «FullProf» программы «Check Group» было произведено уточнение пространственной группы однофазного граничного твердого раствора  $\text{YFe}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_3$ .

Было установлено, что предполагаемые пространственные группы:  $Pnca$ ,  $Pnaa$ ,  $Pnma$  равновероятны; однако,  $Pnma$  обладает более высокой симметрией и приводит к лучшей оптимизации при расчетах. При подробном анализе электронно-дифракционных картин (рисунок 4.9) и по результатам обработки рентгенограмм  $\text{YFe}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_3$  в программе «FullProf» (рисунок 4.10) было установлено, что однофазные образцы  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  соответствуют орторомбической симметрии пр. гр.  $Pnma$ . Полученные результаты сходятся с большинством литературных данных. Таким образом, дальнейший структурный анализ  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , как и незамещенного феррита иттрия, был проведен в рамках орторомбической ячейки пр. гр.  $Pnma$ . Данные рентгенофазового анализа (рисунок 4.10) и электронно-дифракционной микроскопии (рисунок 4.9) полностью согласуются.

На основе экспериментальных данных методом Ритвелда были уточнены позиции атомов в  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.45$ ) и с использованием программы «Diamond 3.2» построена структурная модель (рисунок 4.11).



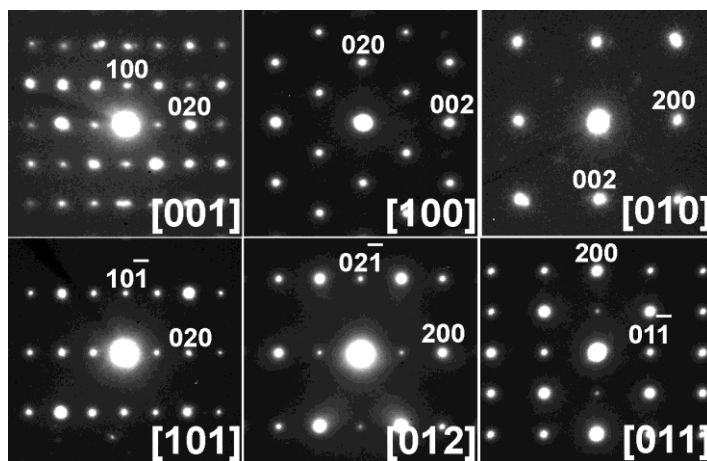


Рисунок 4.9 – Электронно-дифракционные картины с осями зон [001], [100], [010], [101], [012] и [011] оксида  $\text{YFe}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_3$  (пр. гр.  $Pnma$ )

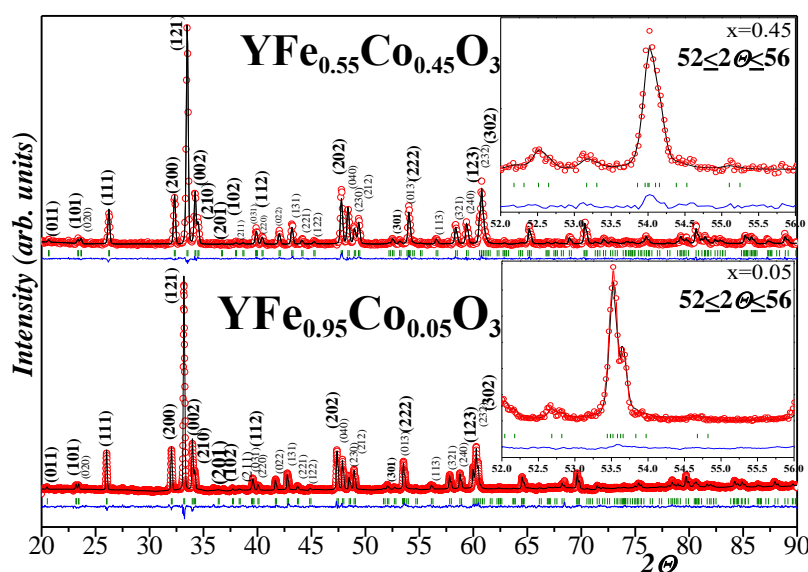


Рисунок 4.10 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  с  $x=0.05$  и  $0.45$ , отожженных при 1373 К и закаленных на комнатную температуру

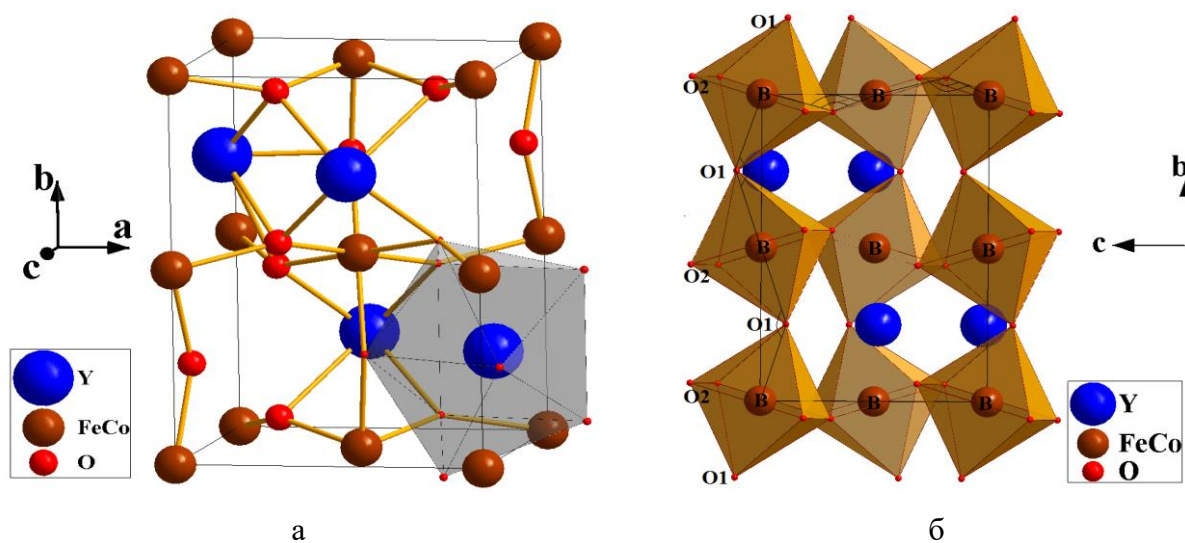


Рисунок 4.11 – Структурная модель для  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.45$ ), построенная с помощью программы «Diamond 3.2»: а – общий вид с выделенным окружением для одного атома иттрия  $\text{Y}(4c)$ , б – вид вдоль оси  $a$  с выделенным окружением для атомов  $\text{Fe/Co}(4a)$

Для всех однофазных образцов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.45$ ) из рентгенографических данных были вычислены параметры орторомбической кристаллической решётки и из них рассчитан параметр псевдокубической ячейки  $a_p$  (таблица 4.4, рисунок 4.12).

Таблица 4.4 – Структурные параметры твердых растворов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ , закаленных с 1373К, и факторы сходимости

пр. гр. <i>Pnma</i> : Y(4c)(x; 0.25; z); Fe/Co(4a)(0; 0; 0); O1(4c)(x; 0.25; z); O2(8d)(x; y; z)										
x	0.0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45
a, Å	5.5915 (2)	5.5855 (2)	5.5746 (2)	5.5687 (1)	5.5570 (1)	5.5526 (2)	5.5404 (1)	5.5309 (1)	5.5363 (2)	5.5161 (1)
b, Å	7.6025 (2)	7.5931 (2)	7.5770 (3)	7.5652 (2)	7.5520 (2)	7.5445 (2)	7.5245 (2)	7.5112 (2)	7.5180 (2)	7.4895 (2)
c, Å	5.2802 (2)	5.2765 (2)	5.2684 (2)	5.2617 (1)	5.2550 (1)	5.2519 (3)	5.2392 (2)	5.2316 (1)	5.2365 (2)	5.2197 (1)
V, (Å) <sup>3</sup>	224.458 (4)	223.784 (4)	222.529 (4)	221.666 (4)	220.532 (4)	220.012 (3)	218.415 (3)	217.339 (2)	217.952 (4)	215.640 (3)
x(Y)	0.4314 (3)	0.4317 (4)	0.4316 (3)	0.4310 (4)	0.4315 (3)	0.4317 (2)	0.4311 (6)	0.4316 (4)	0.4322 (4)	0.4312 (6)
z(Y)	0.0178 (4)	0.0177 (3)	0.0179 (1)	0.0182 (3)	0.0192 (5)	0.0176 (1)	0.0200 (4)	0.0181 (2)	0.0183 (2)	0.0179 (3)
x(O1)	0.537(2)	0.539(3)	0.536(4)	0.537(2)	0.537(2)	0.539(5)	0.537(4)	0.534(3)	0.530(3)	0.532(4)
z(O1)	0.609(3)	0.605(3)	0.611(4)	0.608(3)	0.595(2)	0.611(5)	0.592(4)	0.603(3)	0.606(3)	0.607(4)
x(O2)	0.193(1)	0.194(2)	0.194(3)	0.193(2)	0.191(1)	0.190(4)	0.203(3)	0.196(3)	0.197(2)	0.198(3)
y(O2)	0.058(1)	0.055(1)	0.057(2)	0.054(1)	0.055(1)	0.053(2)	0.054(2)	0.054(1)	0.054(1)	0.052(2)
z(O2)	0.312(1)	0.307(2)	0.310(3)	0.307(2)	0.309(1)	0.306(4)	0.305(3)	0.307(2)	0.311(2)	0.306(3)
$d_{(Y)-(O1), \text{Å}}$	2.31(1)	2.29(1)	2.31(2)	2.29(1)	2.27(1)	2.28(2)	2.25(2)	2.29(1)	2.32(2)	2.31(2)
$d_{(Y)-(O2), \text{Å}}$	2.52(1)	2.50(1)	2.50(1)	2.49(1)	2.508(9)	2.51(2)	2.45(2)	2.48(1)	2.49(1)	2.48(2)
$d_{(O2), \text{Å}}$	2.25(1)	2.28(1)	2.29(2)	2.27(1)	2.25(9)	2.27(2)	2.30(2)	2.27(1)	2.26(1)	2.28(2)
$d_{(O2), \text{Å}}$	2.67(1)	2.67(1)	2.66(2)	2.65(1)	2.64(8)	2.63(2)	2.66(2)	2.63(1)	2.63(1)	2.61(2)
$d_{(Fe/Co)-(O1), \text{Å}}$	2.00(5)	1.99(5)	1.99(7)	1.99(5)	1.96(3)	1.97(8)	1.95(6)	1.96(5)	1.96(5)	1.96(6)
$d_{(Fe/Co)-(O2), \text{Å}}$	2.02(1)	1.99(1)	2.01(2)	1.99(1)	1.98(9)	1.96(2)	1.99(2)	1.98(1)	1.99(1)	1.98(2)
$d_{(Fe/Co)-(O2), \text{Å}}$	2.03(1)	2.03(1)	2.02(2)	2.03(1)	2.03(8)	2.04(2)	1.98(2)	2.00(2)	2.00(1)	1.99(2)
$R_p, \%$	13.9	15.5	16.6	15.2	15.3	20.7	20.0	11.8	19.2	16.0
$R_{wp}, \%$	16.9	18.6	20.2	17.8	17.9	25.8	21.6	15.0	21.2	18.0
$R_{exp}, \%$	15.0	15.6	17.1	16.4	15.7	23.1	18.6	10.6	19.0	16.2
$R_B, \%$	3.85	4.05	4.86	4.32	3.99	6.96	6.29	4.25	6.53	4.06
$R_f, \%$	4.15	4.27	5.67	5.07	4.77	7.97	6.87	3.43	6.12	6.40
$\chi^2$	1.28	1.419	1.391	1.180	1.300	1.246	1.353	1.985	1.250	1.231

Из приведенных концентрационных зависимостей параметров и объема видно, что с увеличением концентрации ионов кобальта наблюдается уменьшение параметров и объема элементарной ячейки. Это связано с размерным фактором: ион железа  $Fe^{3+}$ , который в подобных оксидах находится преимущественно высокоспиновом состоянии ( $0.645 \text{ \AA}$ , HS, к.ч.=6), больше иона кобальта  $Co^{3+}$  ( $0.545 \text{ \AA}$ , LS,  $0.61 \text{ \AA}$ , HS, к.ч. = 6) [152].

Увеличение концентрации введенного кобальта не приводит к изменению типа орторомбической структуры (далее в разделе 4.2.1 будет показано, что оксиды являются

стехиометричными по кислороду). Связь между параметрами элементарной ячейки во всем полученном интервале составов твердого раствора  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  соответствует О-типу орторомбической структуры ( $a > b/\sqrt{2} > c$ ). Такое соотношение параметров указывает на то, что основной причиной отклонения от идеальной структуры перовскита является наклон октаэдров типа  $a^+b^-b^-$ , согласно классификации А.М. Глазера [153].

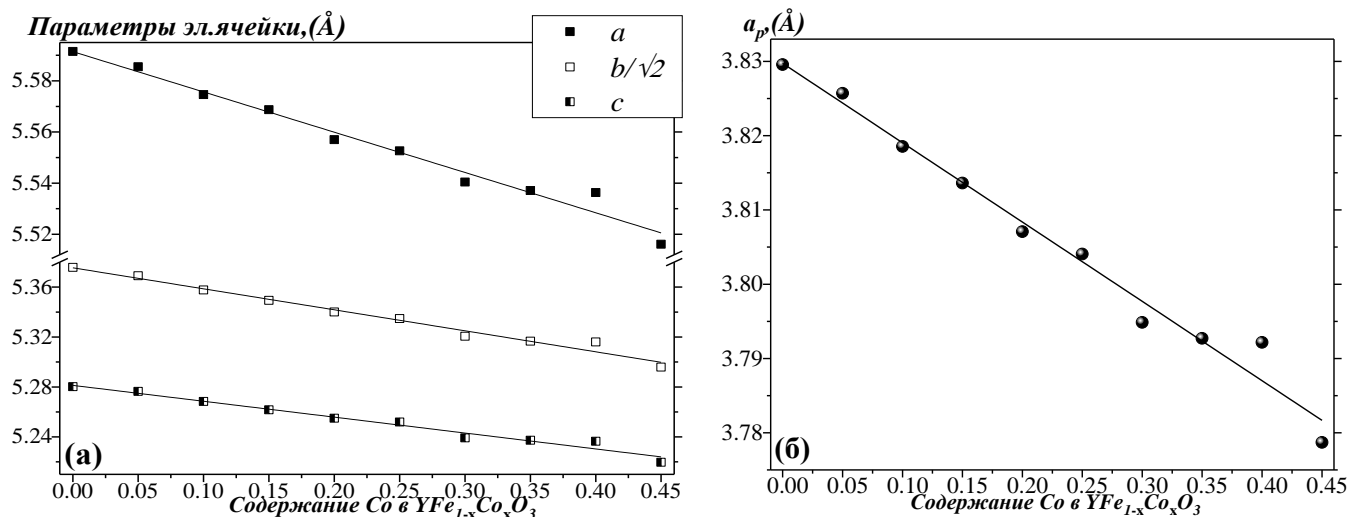


Рисунок 4.12 – Зависимости параметров элементарной ячейки  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  от содержания кобальта: а – орторомбическая ячейка ( $a$ ,  $b/\sqrt{2}$ ,  $c$ ); б – псевдо-кубическая ячейка ( $a_p$ )

Для определения возможности замещения железа кобальтом в феррите иттрия со структурой граната были приготовлены образцы номинального состава  $Y_3Fe_{5-q}Co_qO_{12}$  с  $q=0.25, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 2.6, 3.8, 4.4$  (№31, 39, 28, 40, 29, 44, 42, 46).

Установлено, что замещение железа кобальтом в феррит-гранате иттрия  $Y_3Fe_5O_{12}$  не происходит и твердого раствора  $Y_3Fe_{5-q}Co_qO_{12}$ , по крайней мере, с  $q \geq 0.25$  при 1373 К на воздухе не образуется. На рисунке 4.13 приведены рентгенограммы образцов номинального состава  $Y_3Fe_{5-q}Co_qO_{12}$   $0.0 \leq q \leq 2.6$ , закаленных с 1373 К. Образец с  $q=0.25$  состоял из  $YFeO_3$ ,  $Y_3Fe_5O_{12}$ ,  $Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ . Образцы номинального состава  $Y_3Fe_{5-q}Co_qO_{12}$  с  $0.7 \leq q \leq 2.0$  являлись двухфазными и представляли собой смесь оксида со структурой шпинели  $Co_pFe_{3-p}O_4$  и орторомбического перовскита  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ . Образец номинального состава  $Y_3Fe_{2.4}Co_{2.6}O_{12}$  содержал в равновесии три фазы:  $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$ , насыщенный железом твердый раствор со структурой каменной соли  $Co_{0.8}Fe_{0.2}O$  и обогащенной по кобальту шпинели  $Co_{1.35}Fe_{1.65}O_4$ . Здесь и далее, составы оксидов в системе Fe – Co – O, приведены в соответствии с результатами из [141, 142]. В образце номинального состава  $Y_3Fe_{1.2}Co_{3.8}O_{12}$  в качестве основной фазы зафиксированы рефлексы насыщенного Co-замещенного орторомбического перовскита  $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$ , и также оксида иттрия  $Y_2O_3$ , оксида кобальта (II) замещенного железом  $Co_{0.8}Fe_{0.2}O$ . Образец номинального состава  $Y_3Fe_{5-q}Co_qO_{12}$  с  $q=4.4$  представлял собой смесь оксида иттрия  $Y_2O_3$  и оксида кобальта (II), замещенного железом  $Co_{0.87}Fe_{0.13}O$ .

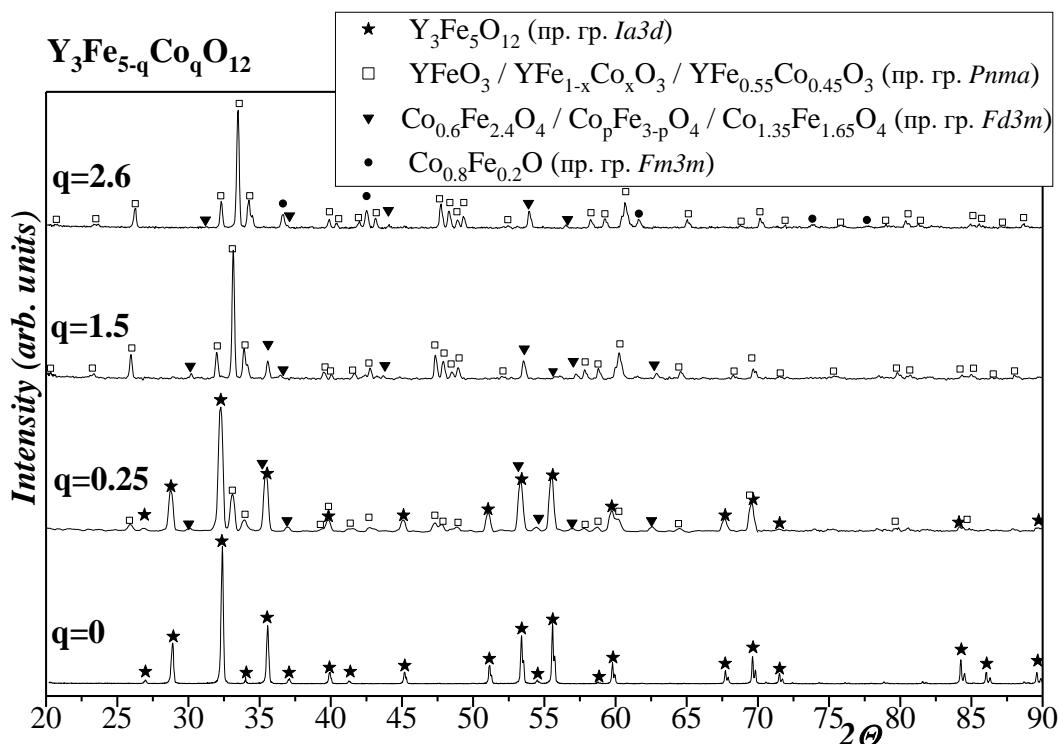


Рисунок 4.13 – Рентгенограммы образцов номинального состава  $Y_3Fe_{5-q}Co_qO_{12}$  с различным содержанием кобальта  $0.0 \leq q \leq 2.6$

Для проверки возможности образования твердых растворов при замещении 3d металла на иттрий в фазе шпинели, о которых сообщалось ранее в работе [146], были приготовлены образцы номинального состава  $Co_{0.9}Y_{0.1}Fe_2O_4$  или  $CoFe_{1.9}Y_{0.1}O_4$  (№ 30, 33).

По результатам РФА образцов, закаленных с 1373 К на воздухе, установлено, что оба они оказались двухфазными, и помимо шпинели, содержали в качестве примеси фазу со структурой перовскита  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ . Это соответствует фазовому составу поля № 5 на диаграмме  $\frac{1}{2}Y_2O_3 - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - CoO$ . Таким образом, предполагаемые твердые растворы при 1373 К на воздухе не образуются, либо их область гомогенности узка, и доля замещения 3d металла (Fe, Co) на иттрий не превышает значения 0.1 в соответствующих формулах.

По результатам РФА всех исследованных образцов, закалённых на комнатную температуру, построена изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2}Y_2O_3 - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - CoO$  при 1373 К на воздухе (рисунок 4.14).

В качестве примера проведения триангуляции системы рассмотрим образцы № 27 и № 38. На дифрактограмме образца № 27 (рисунок 4.15) в качестве основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к орторомбическому перовскиту  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  и дополнительные линии, принадлежащие  $Y_2O_3$ . На дифрактограмме образца № 38 (рисунок 4.16) зафиксированы рефлексы, относящиеся к орторомбическому перовскиту  $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$ , оксиду иттрия  $Y_2O_3$  и оксиду кобальта, замещенному железом  $Co_{0.8}Fe_{0.2}O$ .

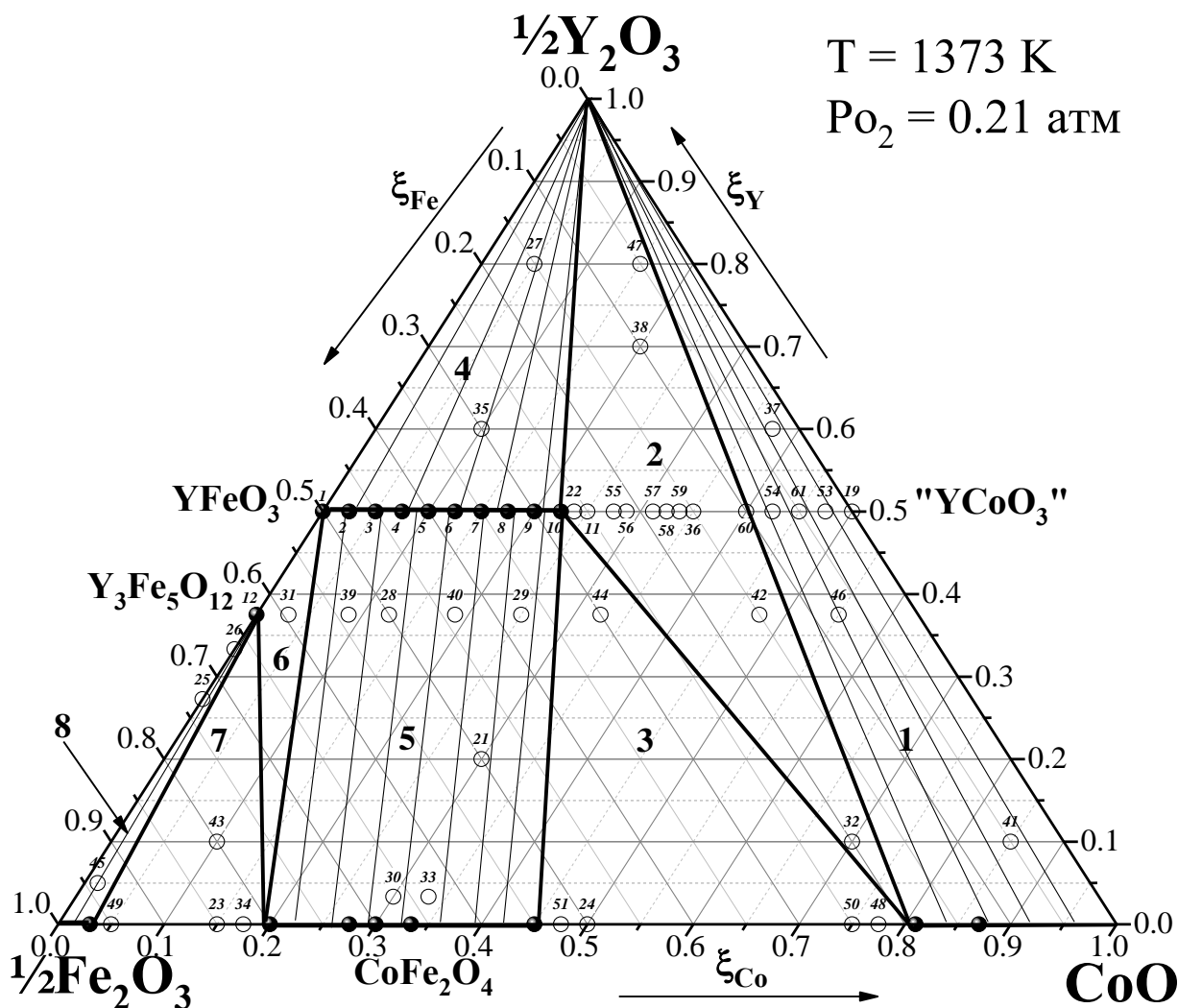


Рисунок 4.14 – Диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  при 1373 К на воздухе

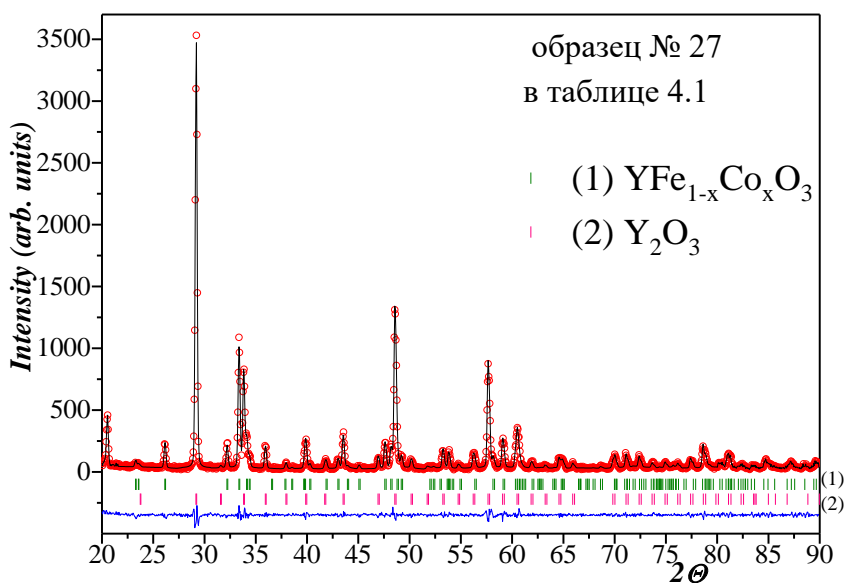


Рисунок 4.15 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца №27 из поля № 4 (таблица 4.1), отожженного при 1373 К и закаленного на комнатную температуру

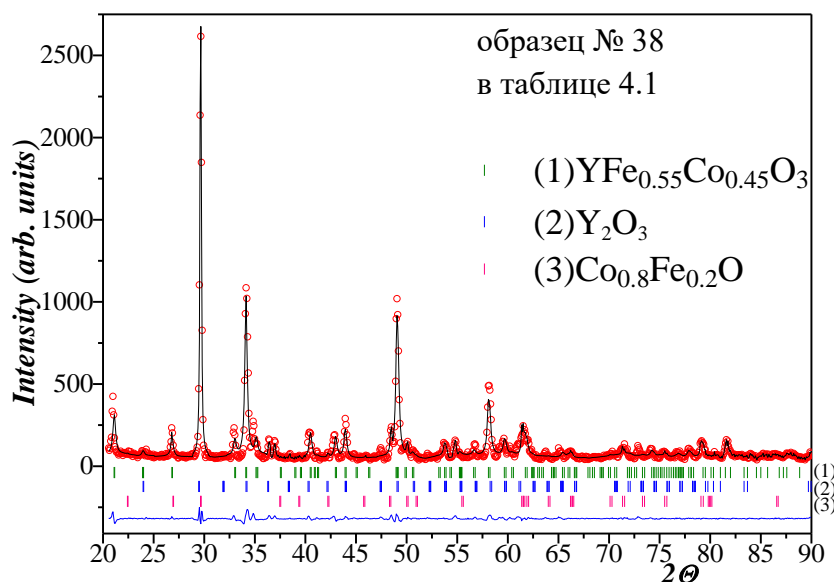


Рисунок 4.16 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца № 38 из поля № 2 (таблица 4.1), отожженного при 1373 К и закаленного на комнатную температуру

Диаграмма состояния была разделена на 8 фазовых полей. Составы фазовых полей представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Состав фазовых полей диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2} Y_2O_3 - \frac{1}{2} Fe_2O_3 - CoO$  при 1373 К на воздухе

№ поля	фазовый состав	№ поля	фазовый состав
1	$Y_2O_3, Co_{1-k}Fe_kO (0.0 \leq k < 0.2)$	5	$YFe_{1-x}Co_xO_3 (0.00 \leq x \leq 0.45), Co_pFe_{3-p}O_4 (0.60 \leq p \leq 1.35)$
2	$Y_2O_3, Co_{0.8}Fe_{0.2}O, YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$	6	$YFeO_3, Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4, Y_3Fe_5O_{12}$
3	$YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3, Co_{0.8}Fe_{0.2}O, Co_{1.35}Fe_{1.65}O_4$	7	$Y_3Fe_5O_{12}, Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4, Fe_{2.91}Co_{0.09}O_3$
4	$Y_2O_3, YFe_{1-x}Co_xO_3 (0.00 \leq x \leq 0.45)$	8	$Y_3Fe_5O_{12}, Fe_{2-r}Co_rO_3 (0.0 \leq r \leq 0.09)$

Таким образом, согласно результатам РФА закаленных образцов, в системе  $\frac{1}{2} Y_2O_3 - \frac{1}{2} Fe_2O_3 - CoO$  при 1373 К на воздухе образуется четыре ряда твердых растворов: твердые растворы на основе  $CoO$ , на основе  $Fe_2O_3$ , на основе  $CoFe_2O_4$  и на основе феррита иттрия  $YFeO_3$ .

#### 4.3 Диаграмма состояния системы $YFeO_3 - YCoO_3$ на воздухе

Для построения диаграммы состояния системы  $YFeO_3 - YCoO_3$  на воздухе в координатах «Т – состав» было приготовлено 74 образца, с различным соотношением металлических компонентов, соответствующих формуле  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  в интервале  $0 \leq x \leq 1$ . Синтез проводили по глицерин-нитратной технологии, описанной в разделе 3.1, с использованием различных конечных температур отжига  $T = 973, 1173, 1273, 1323, 1373, 1423, 1473$  К.

По результатам РФА закаленных на комнатную температуру образцов установлено, что феррит иттрия  $YFeO_3$  имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями

во всем исследуемом интервале температур (973 – 1473 К), что согласуется с данными высокотемпературного РФА и литературой [32, 34, 36, 37]. На рисунке 4.17 приведены рентгенограммы образцов  $\text{YFeO}_3$ , отожжённых в течение 120 часов при температурах (1173 и 1373 К) закаленных на комнатную температуру (а, б) и медленно охлаждённого образца от 1373 до 298 К (в).

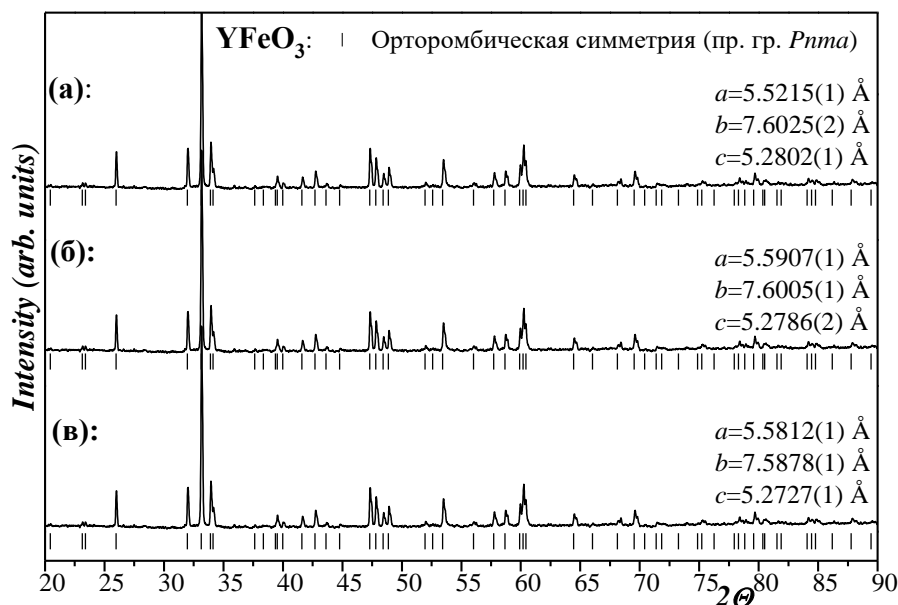


Рисунок 4.17 – Рентгенограммы образцов  $\text{YFeO}_3$ : (а) – закаленного с 1173 К; (б) – закаленного с 1373 К; (в) – медленно охлажденного от 1373 до 298 К

Незамещенный кобальтит иттрия  $\text{YCoO}_{3-\delta}$ , обладающий орторомбической структурой (пр. гр. *Pnma*), был получен только при температурах, не превышающих 1223 К. На рисунке 4.18(а) представлена рентгенограмма  $\text{YCoO}_{3-\delta}$ , закаленного с 1173 К на комнатную температуру, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, а уточненные структурные параметры  $\text{YCoO}_{3-\delta}$ , приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Структурные параметры и факторы сходимости для образцов  $\text{YCoO}_{3-\delta}$ , закаленных с 1173 и 1223 К

пр. гр. <i>Pnma</i> : Y(4c)(x; 0.25; z); Co(4a)(0; 0; 0); O1(4c)(x; 0.25; z); O2(8d)(x; y; z)							
T = 1173 K				T = 1223 K			
a, Å	5.41656(5)	$d_{\text{(Y)-(O1)}}$ , Å	2.234(8)	a, Å	5.41784(5)	$d_{\text{(Y)-(O1)}}$ , Å	2.227(7)
b	7.36230(7)	$d_{\text{(Y)-(O2)}}$ , Å	2.437(6)	b	7.36195(7)	$d_{\text{(Y)-(O2)}}$ , Å	2.439(6)
c, Å	5.13591(5)	$d_{\text{(Y)-(O2)}}$ , Å	2.266(6)	c, Å	5.13604(5)	$d_{\text{(Y)-(O2)}}$ , Å	2.263(6)
V, (Å) <sup>3</sup>	204.811(1)	$d_{\text{(Y)-(O2)}}$ , Å	2.558(6)	V, (Å) <sup>3</sup>	204.855(3)	$d_{\text{(Y)-(O2)}}$ , Å	2.557(6)
x(Y)	0.4316(2)	$d_{\text{(Co)-(O1)}}$ , Å	1.911(2)	x(Y)	0.4315(2)	$d_{\text{(Co)-(O1)}}$ , Å	1.913(2)
z(Y)	0.0183(3)	$d_{\text{(Co)-(O2)}}$ , Å	1.939(6)	z(Y)	0.0184(3)	$d_{\text{(Co)-(O2)}}$ , Å	1.933(6)
x(O1)	0.5287(1)	$d_{\text{(Co)-(O2)}}$ , Å	1.941(7)	x(O1)	0.5285(2)	$d_{\text{(Co)-(O2)}}$ , Å	1.949(6)
z(O1)	0.5956(2)	$R_p$ , %	10.7	z(O1)	0.5972(1)	$R_p$ , %	13.2
x(O2)	0.2002(1)	$R_{wp}$ , %	12.3	x(O2)	0.1988(1)	$R_{wp}$ , %	15.5
y(O2)	0.0487(8)	$R_{exp}$ , %	9.18	y(O2)	0.0487(8)	$R_{exp}$ , %	11.3
z(O2)	0.3051(2)	$R_{Br}$ , %	3.58	z(O2)	0.3047(1)	$R_{Br}$ , %	3.10
$\chi^2$	1.783	$R_f$ , %	6.85	$\chi^2$	1.877	$R_f$ , %	3.11

Структура данного оксида, построенная в программе «Diamond 3.2», представлена на рисунке 4.18(б).

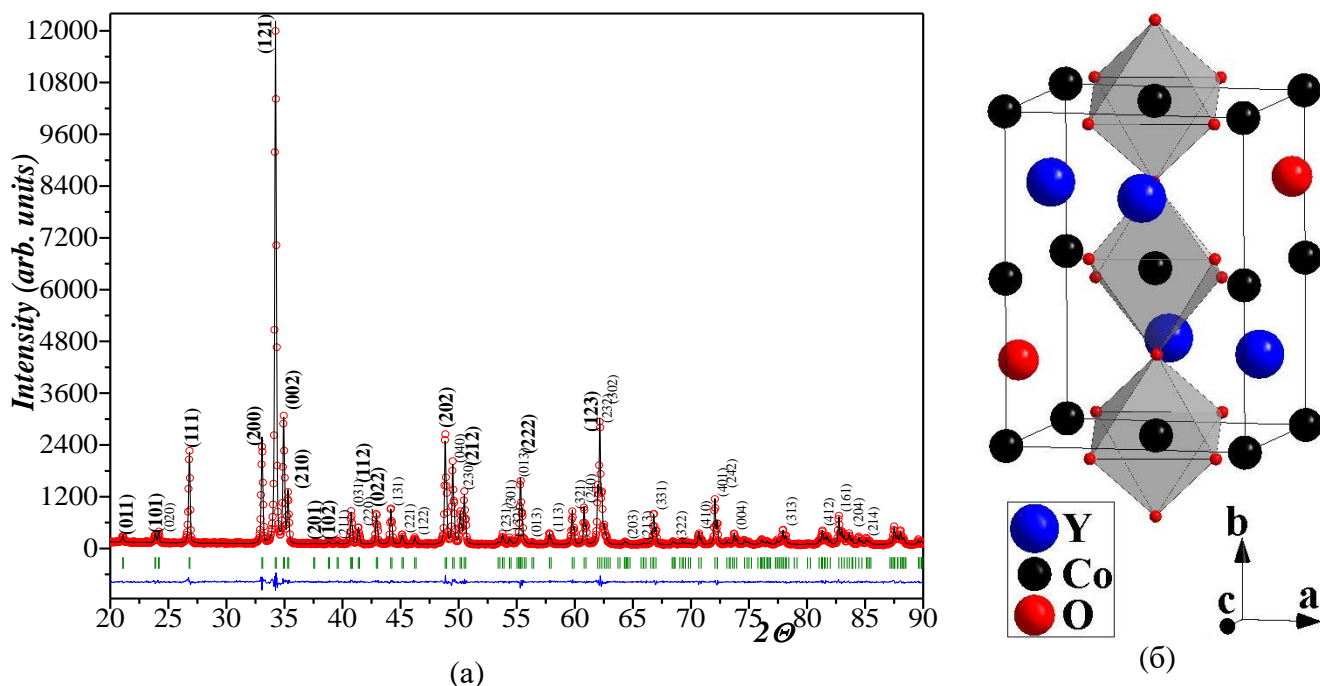


Рисунок 4.18 – Данные для  $\text{YCoO}_{3-\delta}$ : а – экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм, отожженного при 1373 К и закаленного на комнатную температуру; б – структурная модель, построенная с помощью программы «Diamond 3.2» общий вид с выделенным окружением для центрального атома  $\text{Co}(4a)$

Для предварительной оценки температуры разложения  $\text{YCoO}_3$  были проведены ТГ-измерения в динамическом режиме со скоростью нагрева 3.2 град/мин. Резкое уменьшение массы образца зафиксировано при 1300 К (рисунок 4.19).

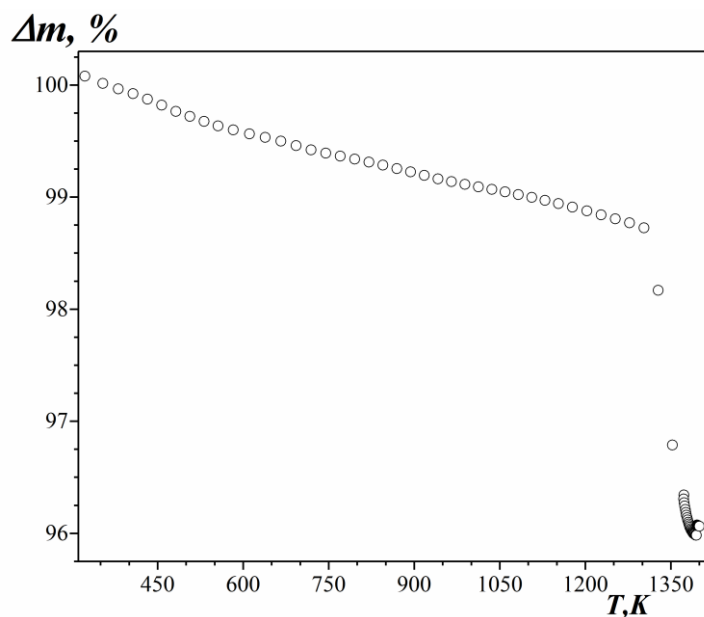


Рисунок 4.19 – Зависимость относительного изменение массы (кривая ТГ) от температуры на воздухе для  $\text{YCoO}_{3-\delta}$ , измеренная в динамическом режиме со скоростью нагрева 3.2 град/мин



Для уточнения температуры разложения применяли статический режим при ТГ-измерениях, в котором однофазный образец нагревали со скоростью 1 К / мин до 1110 К и уравнивали при этой температуре в течение 8 часов. Затем температуру увеличивали с шагом 20 К и образец выдерживали при фиксированной температуре до тех пор, пока не установилась постоянная масса. Никаких значительных изменений массы не было обнаружено до  $T=1260$  К. Следующий шаг к 1280 К приводит к резкой потере массы.

РФА образца, закаленного после отжига при 1273 К, который изначально был однофазным  $YCoO_3$ , показал присутствие значительных количеств оксида иттрия и оксида кобальта (II) в качестве вторичных фаз (рисунок 4.20). Следует отметить, что небольшое количество  $Co_3O_4$  образуется из-за частичного окисления  $CoO$  при охлаждении, поскольку последний является термодинамически стабильной формой оксида кобальта при 1273 К на воздухе.

Таким образом, можно сделать вывод, что  $YCoO_3$  разлагается по реакции:



в диапазоне  $1260 < T_{разл}, K < 1273$ , что приводит к усредненному значению температуры разложения  $T_{разл}(YCoO_3) = 1266 \pm 6$  К. Длительный отжиг образца номинального состава, соответствующего  $YCoO_3$ , при 1373 К выявляет сосуществование двух бинарных оксидов  $Y_2O_3$  и  $CoO$ . Эти результаты хорошо согласуются фактами, приведенными в [45, 90].

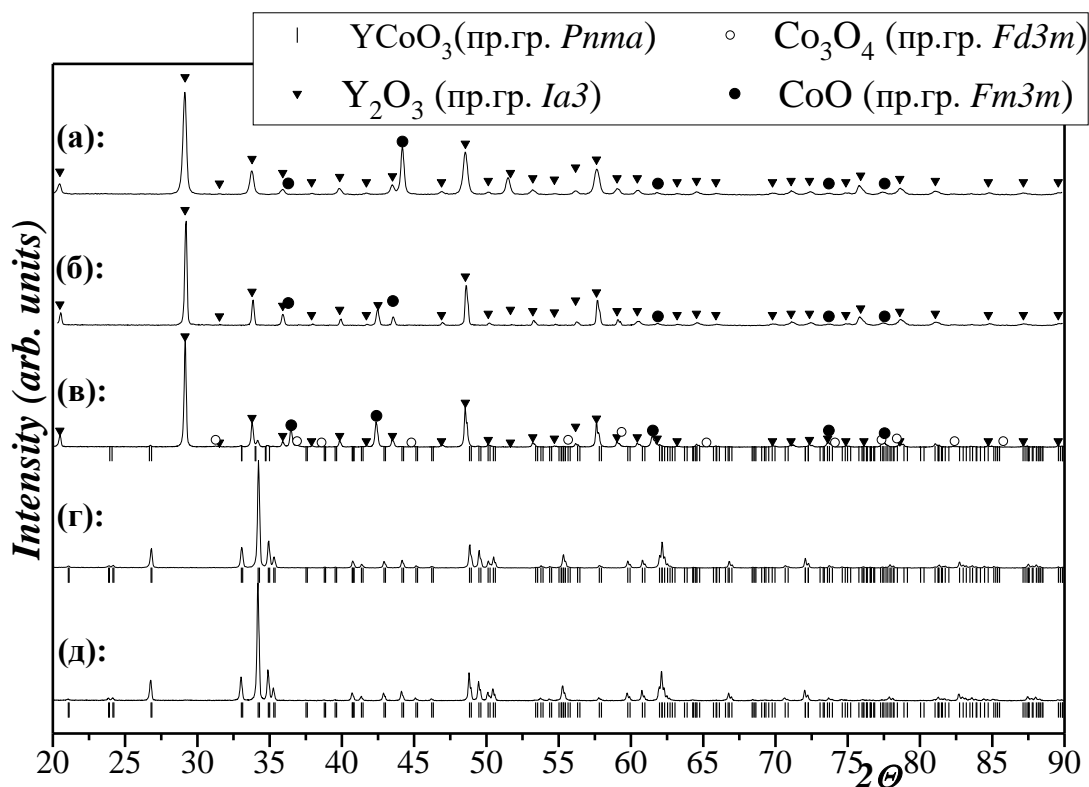


Рисунок 4.20 – Рентгенографические данные для  $YCoO_{3-x}$ , закаленного с различных температур: (а) – с 1373 К; (б) – с 1323 К; (в) – с 1273 К; (г) – с 1223 К; (д) – с 1173 К

Абсолютные значения кислородного индекса  $\delta$  для  $YCoO_{3-\delta}$  определяли методом йодометрического титрования образца, медленно охлажденного до комнатной температуры. Содержание кислорода в образцах составило  $(3-\delta) = 2.97 \pm 0.04$ .

Кристаллическая структура  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 0.35$  и  $0.45$ ) на воздухе в интервале  $298 \leq T, K \leq 1373$  изучена методом высокотемпературного РФА *in situ*. При всех исследованных температурах образцы хорошо описываются орторомбической ячейкой (пр. гр. *Pnma*). Для  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$  и  $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$  при всех исследуемых температурах из рентгенографических данных были вычислены параметры кристаллической решетки, объем элементарной ячейки и структурные параметры (таблицы 4.7–4.8, рисунок 4.21). Из приведенных температурных зависимостей параметров и объема видно некоторое нарушение линейного характера.

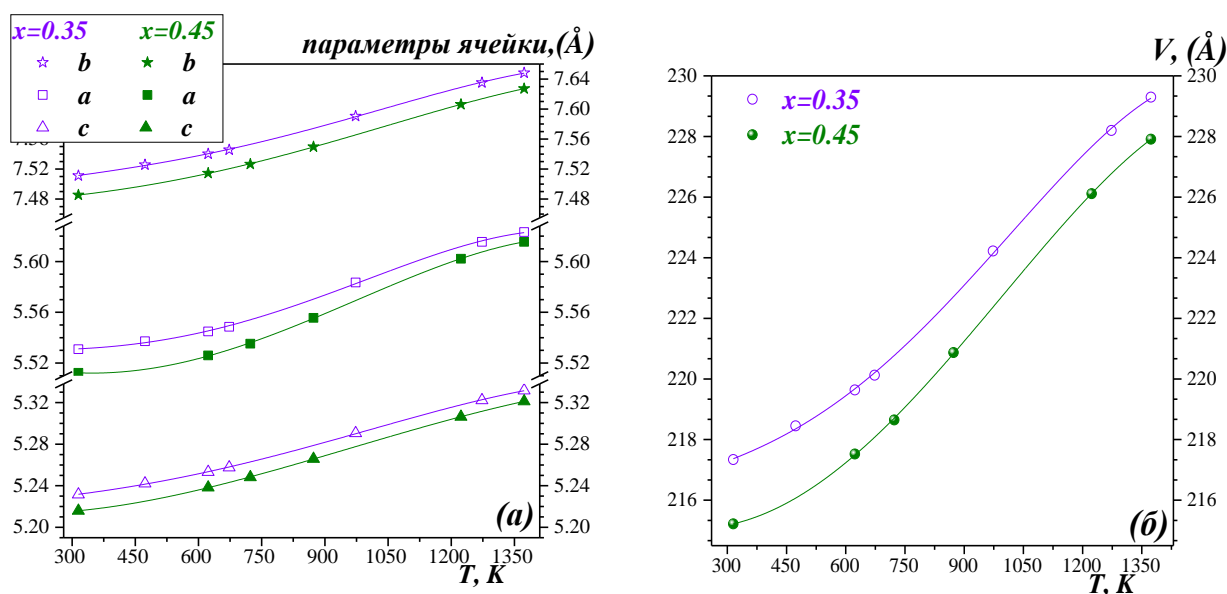


Рисунок 4.21 – Зависимости параметров элементарной ячейки и объема ( $b$ ,  $a$ ,  $c$ ,  $V$ ) от температуры для  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 0.35$  и  $0.45$ )

Соотношение параметров элементарной ячейки во всем исследованном интервале температур остается неизменным, характерным для О-типа структуры орторомбически искаженного перовскита:  $a > b/\sqrt{2} > c$ . Анализ межатомных расстояний металл-кислород (таблица 4.7–4.8) показал, что с увеличением температуры они увеличиваются, так же как и параметры ячейки в зависимости от температуры. В отличие от идеальной структуры перовскита, расстояния  $Y - O$  в координационном многограннике  $YO_n$  ( $n=12$  для идеальных перовскитов) не равны друг другу – восемь атомов кислорода находятся на более коротких, а четыре на больших расстояниях, как следствие, координационный многогранник вокруг иона  $Y^{3+}$  значительно искажается. Это позволяет уменьшить координационное число  $Y$  с 12 до 8, что хорошо видно на структурной модели, построенной на основе экспериментальных данных (рисунки 4.11, 4.18(a)).

Таблица 4.7 – Структурные параметры и факторы сходимости для  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ , при различных температурах, рассчитанные из результатов высокотемпературного РФА

<i>пр. гр. Pnma : Y(4c)(x; 0.25; z); Fe/Co(4a)(0; 0; 0); O1(4c)(x; 0.25; z); O2(8d)(x; y; z)</i>							
<b>T, K</b>	<b>298</b>	<b>473</b>	<b>623</b>	<b>673</b>	<b>973</b>	<b>1273</b>	<b>1373</b>
<b>a, Å</b>	5.53089(6)	5.53716(4)	5.54493(4)	5.54861(4)	5.58349(4)	5.61551(6)	5.62316(5)
<b>b, Å</b>	7.51120(8)	7.52574(5)	7.54017(6)	7.54575(6)	7.59046(6)	7.63524(8)	7.64818(6)
<b>c, Å</b>	5.23159(6)	5.24225(4)	5.25323(4)	5.25755(4)	5.29060(4)	5.32228(6)	5.33169(4)
<b>V, (Å)<sup>3</sup></b>	217.339(4)	218.451(3)	219.636(3)	220.125(3)	224.222(3)	228.197(4)	229.300(3)
<b>x(Y1)</b>	0.4316(2)	0.4324(2)	0.4332(2)	0.4330(2)	0.4339(2)	0.4347(2)	0.4350(2)
<b>z(Y1)</b>	0.0181(3)	0.0182(3)	0.0174(3)	0.0174(3)	0.0172(3)	0.0165(3)	0.0163(3)
<b>x(O1)</b>	0.534(1)	0.533(1)	0.532(1)	0.531(1)	0.533(1)	0.531(2)	0.5329(2)
<b>z(O1)</b>	0.603(1)	0.605(2)	0.604(2)	0.605(2)	0.605(2)	0.606(2)	0.606(2)
<b>x(O2)</b>	0.196(1)	0.195(1)	0.195(1)	0.194(1)	0.193(1)	0.192(1)	0.192(1)
<b>y(O2)</b>	0.054(7)	0.053(7)	0.053(7)	0.053(7)	0.055(7)	0.054(7)	0.054(7)
<b>z(O2)</b>	0.307(1)	0.306(1)	0.307(1)	0.309(9)	0.309(1)	0.308(1)	0.307(1)
<b>d<sub>(Y)-(O1)</sub>, Å</b>	2.287(7)	2.307(7)	2.314(7)	2.323(7)	2.331(7)	2.360(8)	2.371(8)
<b>d<sub>(Y)-(O2)</sub>, Å</b>	2.479(5)	2.490(5)	2.503(5)	2.512(6)	2.529(6)	2.553(6)	2.557(6)
<b>d<sub>(Y)-(O2)</sub>, Å</b>	2.270(5)	2.271(5)	2.272(6)	2.267(6)	2.268(6)	2.282(6)	2.287(6)
<b>d<sub>(Y)-(O2)</sub>, Å</b>	2.633(5)	2.634(5)	2.635(5)	2.633(5)	2.657(6)	2.666(6)	2.672(6)
<b>d<sub>(Fe/Co)-(O1)</sub>, Å</b>	1.963(2)	1.969(2)	1.971(2)	1.973(2)	1.985(2)	1.997(2)	2.002(3)
<b>d<sub>(Fe/Co)-(O2)</sub>, Å</b>	1.980(5)	1.976(5)	1.982(5)	1.987(5)	2.004(6)	2.003(6)	2.004(6)
<b>d<sub>(Fe/Co)-(O2)</sub>, Å</b>	2.002(5)	2.010(5)	2.012(6)	2.016(5)	2.030(6)	2.052(6)	2.056(6)
<b>(Fe/Co)-(O1)-(Fe/Co)<sub>o</sub></b>	146.09(3)	146.25(2)	146.07(7)	146.00(1)	145.92(3)	145.8(2)	145.61(7)
<b>(Fe/Co)-(O2)-(Fe/Co)<sub>o</sub></b>	145.91(6)	145.62(2)	145.92(2)	145.47(9)	144.92(6)	145.15(4)	145.25(7)
<b>R<sub>p</sub>, %</b>	11.8	12.2	12.5	12.9	13.4	13.8	14.0
<b>R<sub>wp</sub>, %</b>	15.0	15.2	15.2	15.7	15.8	16.0	16.2
<b>R<sub>exp</sub>, %</b>	10.6	10.6	10.7	10.7	11.0	11.3	11.4
<b>R<sub>Br</sub>, %</b>	4.25	4.83	4.98	4.91	5.01	5.38	5.09
<b>R<sub>f</sub>, %</b>	3.43	3.87	4.05	3.89	4.26	4.80	4.91
<b>χ<sup>2</sup></b>	1.985	2.057	2.036	2.148	2.043	2.002	2.019

Как правило, с ростом температуры степень симметричности кристаллической решетки увеличивается, а искажения уменьшаются. Для структуры перовскита существует целый ряд параметров, описывающих степень искаженности структуры. Значения углов наклона октаэдров  $BO_6$  ( $\phi$ ), ответственных за орторомбические искажения, могут быть рассчитаны с использованием углов связей (Fe/Co)-(O1,2)-(Fe/Co) по уравнению:

$$\phi = \frac{(180 - (B-O-B))}{2} \quad (4.2).$$

Спонтанные напряжения решетки ( $s$ ), которые являются показателем отклонения орторомбической структуры от идеальной кубической [40, 154, 155], рассчитываются по уравнению:

$$s = \frac{2(a-c)}{(a+c)} \quad (4.3).$$

Таблица 4.8 – Структурные параметры и факторы сходимости для  $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$ , при различных температурах, рассчитанные из результатов высокотемпературного РФА

<i>np. гр. Pnma : Y(4c)(x; 0.25; z); Fe/Co(4a)(0; 0; 0); O1(4c)(x; 0.25; z); O2(8d)(x; y; z)</i>						
<b>T, K</b>	<b>298</b>	<b>623</b>	<b>723</b>	<b>873</b>	<b>1223</b>	<b>1373</b>
<b>a, Å</b>	5.51229(9)	5.52600(9)	5.53528(9)	5.55559(9)	5.60219(9)	5.61552(9)
<b>b, Å</b>	7.48536(13)	7.51456(13)	7.52654(13)	7.54977(13)	7.60614(13)	7.62717(13)
<b>c, Å</b>	5.21595(9)	5.23834(9)	5.24821(9)	5.26589(9)	5.30639(9)	5.32121(8)
<b>V, (Å)<sup>3</sup></b>	215.218(2)	217.524(4)	218.648(7)	220.869(6)	226.111(7)	227.910(7)
<b>x(Y1)</b>	0.4324(3)	0.4343(3)	0.4343(3)	0.4345(3)	0.4349(3)	0.4356(3)
<b>z(Y1)</b>	0.0178(4)	0.0170(4)	0.0168(5)	0.0166(4)	0.0164(5)	0.0158(5)
<b>x(O1)</b>	0.5328(18)	0.5319(18)	0.5304(18)	0.5319(18)	0.5332(18)	0.5340(19)
<b>z(O1)</b>	0.6004(19)	0.5999(20)	0.5984(20)	0.6031(20)	0.6030(20)	0.602(2)
<b>x(O2)</b>	0.1935(15)	0.1929(15)	0.1926(15)	0.1952(15)	0.1925(15)	0.1948(16)
<b>y(O2)</b>	0.0547(10)	0.0530(9)	0.0524(10)	0.0527(10)	0.0538(10)	0.0541(10)
<b>z(O2)</b>	0.3050(15)	0.3045(15)	0.3062(15)	0.3039(15)	0.3070(15)	0.3053(16)
<b>d<sub>(Y)-(O1)</sub>, Å</b>	2.25(1)	2.25 (1)	2.26(1)	2.24 (1)	2.26(1)	2.27(1)
<b>d<sub>(Y)-(O1)</sub>, Å</b>	2.287(1)	2.306(1)	2.316 (1)	2.324(1)	2.338(1)	2.341(2)
<b>d<sub>(Y)-(O2)</sub>, Å</b>	2.4729(8)	2.4979(8)	2.512(8)	2.505(8)	2.540(8)	2.537(9)
<b>d<sub>(Y)-(O2)</sub>, Å</b>	2.250(8)	2.260(8)	2.263(8)	2.284(8)	2.278(8)	2.293(9)
<b>d<sub>(Y)-(O2)</sub>, Å</b>	2.629(8)	2.630(7)	2.626(8)	2.645(8)	2.662(8)	2.678(8)
<b>d<sub>(Fe/Co)-(O1)</sub>, Å</b>	1.952(3)	1.958(3)	1.959(3)	1.972(3)	1.987(3)	1.992(3)
<b>d<sub>(Fe/Co)-(O2)</sub>, Å</b>	1.959(8)	1.959(8)	1.968(8)	1.974(8)	1.996(8)	2.002(9)
<b>d<sub>(Fe/Co)-(O2)</sub>, Å</b>	2.014 (8)	2.022(8)	2.021(8)	2.023(8)	2.046(8)	2.0447(9)
<b>(Fe/Co)-(O1)-(Fe/Co), °</b>	147.017(6)	147.24(2)	147.798(6)	146.33(2)	146.222(6)	146.418(6)
<b>(Fe/Co)-(O2)-(Fe/Co), °</b>	145.537(6)	145.995(6)	145.861(6)	146.534(6)	145.349(6)	145.868(6)
<b>R<sub>p</sub>, %</b>	15.3	15.4	15.4	15.6	15.8	16.7
<b>R<sub>wp</sub>, %</b>	18.2	18.2	18.3	18.3	18.5	19.4
<b>R<sub>exp</sub>, %</b>	11.7	11.5	11.5	11.6	11.9	12.3
<b>R<sub>Br</sub>, %</b>	4.38	4.56	4.53	4.76	5.19	5.36
<b>R<sub>f</sub>, %</b>	3.53	3.92	3.81	4.53	4.99	5.30
<b>χ<sup>2</sup></b>	2.429	2.503	2.528	2.471	2.398	2.481

Другой показатель искажения орторомбической структуры ( $d$ ) [40, 155, 156] рассчитывается по формуле:

$$d = \frac{((a/\sqrt{2} - a_p)^2 + (b/2 - a_p)^2 + (c/\sqrt{2} - a_p)^2)}{3 a_p^2} \times 10^4 \quad (4.4),$$

где  $a_p$  – параметр орторомбической элементарной ячейки приведенный к кубической по уравнению:

$$a_p = \frac{(a/\sqrt{2} + b/2 + c/\sqrt{2})}{3} \quad (4.5).$$

И наконец, еще один показатель – степень отклонения орторомбически искаженной структуры от идеальной кубической ( $D_{orth}$ ) [40, 157] выражается следующей формулой:

$$D_{orth} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left| \frac{a_i - \bar{a}}{\bar{a}} \right| \times 100\% \quad (4.6).$$

Для расчета приведенных выше показателей искажения и углов наклона октаэдров (см. таблицу 4.9) были использованы значения структурных параметров из таблиц 4.7–4.8.

Рассчитанные углы наклона октаэдров и показатель орторомбического искажения ( $D_{orth}$ ) представлены на рисунке 4.22. Зависимости показателей искажения ( $s$ ,  $d$ ,  $D_{orth}$ ) от температуры имеют схожий вид.

Таблица 4.9 – Значения показателей орторомбических искажений для  $YFe_{1-x}Co_xO_3$

$x$	T, К	$\phi_{(Fe/Co-O1-Fe/Co)}$	$\phi_{(Fe/Co-O2-Fe/Co)}$	$s$	$d$	$D_{orth}\%$
0.35	298	16.9535	17.042	0.05562	5.58045	0.0277
	473	17.071	16.9975	0.05473	5.39455	0.02678
	623	16.9615	17.039	0.05403	5.25416	0.02608
	673	16.9995	17.2605	0.05386	5.22454	0.02594
	973	17.0385	17.537	0.05387	5.2474	0.02605
	1273	17.09	17.423	0.05361	5.19877	0.02581
	1373	17.1905	17.371	0.05322	5.11971	0.02541
0.45	298	16.4915	17.2315	0.05524	5.52663	0.02743
	623	16.38	17.0025	0.05345	5.16546	0.02564
	723	16.101	17.0695	0.05324	5.13991	0.02551
	873	16.835	16.733	0.05354	5.22041	0.02591
	1223	16.889	17.3255	0.05423	5.38253	0.0267
	1373	16.791	17.066	0.05382	5.29574	0.02627

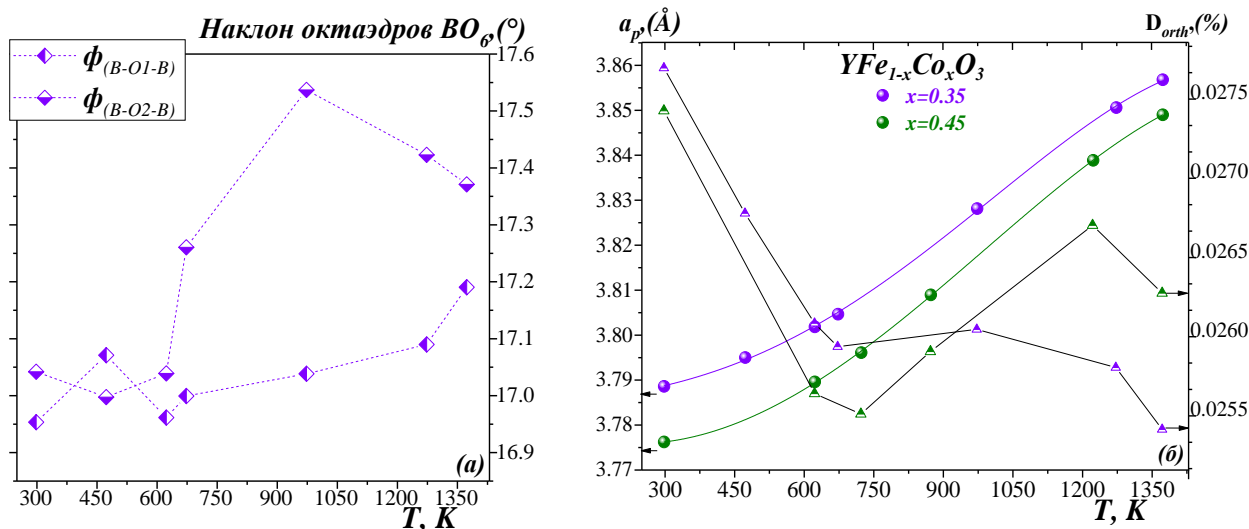


Рисунок 4.22 – Зависимости параметров от температуры: а – значения углов наклона октаэдров  $VO_6$  ( $\phi_{(Fe/Co)-(O1,2)-(Fe/Co)}$ ) для  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ ; б – псевдо-кубического параметра ячейки ( $a_p$ ) для  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ ,  $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$  и орторомбического искажения ( $D_{orth}$ ) для  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$

Можно видеть, что в интервале температур от комнатной до 600 К углы наклона октаэдров практически не изменяются, а орторомбические напряжения монотонно уменьшаются, вследствие изменений длин связей. При  $T > 600$  К наблюдается anomalous поведение, показывающее увеличение искажений структуры перовскита с ростом температуры вплоть до  $T = 1200-1250$  К. На температурной зависимости псевдокубического параметра ячейки ( $a_p$ ) для  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $x=0.35, 0.45$ ) (рисунок 4.22 (б)) также наблюдается заметное

изменение наклона вблизи 600 К. Принимая во внимание, что кислородная нестехиометрия в этих оксидах невелика и слабо изменяется с температурой, можно предположить, что причиной такого поведения может быть изменение спинового состояния 3d металлов.

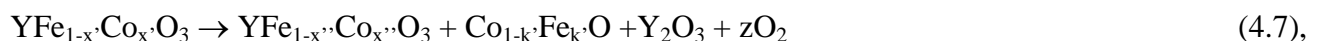
Из литературы известно [42, 158–163], что в перовскитах  $\text{LnCoO}_3$  ион  $\text{Co}^{3+}$  может претерпевать изменения спинового состояния, обусловленные температурой. Происходит переход от немагнитного низкоспинового состояния ( $t^6_{2g}$ ) к парамагнитному промежуточному состоянию ( $t^5_{2g}e^1_g$ ) и, наконец, к парамагнитному высокоспиновому состоянию ( $t^4_{2g}e^2_g$ ). У иона  $\text{Fe}^{3+}$  спаривание спинов на уровне  $d$  происходит только при наличии связи с лигандами, характеризующимися относительно сильными полями [159]. Но вопрос о спиновом переходе иона  $\text{Fe}^{3+}$  при повышении температуры остается спорным [164–166], по данным [165] из-за отсутствия 4f-электронов в ионе Y спиновая переориентация подрешеток Fe может быть вызвана только приложенным магнитным полем, а не температурой.

Таким образом, причиной изменения наклона зависимости псевдокубического параметра решётки и аномального поведения параметров искажения может быть переход части ионов  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновое состояние, радиус которого значительно больше ( $r_{\text{Co}^{3+}}=0.61\text{Å}$ , HS, и  $0.545\text{Å}$ , LS, к.ч. = 6).

Влияние замещения железа на кобальт на параметры элементарных ячеек значительнее, чем влияние температуры, что видно из концентрационных зависимостей объема от состава для разных температур (рисунок 4.23). Уменьшение параметров элементарной ячейки с увеличением содержания кобальта в  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , наблюдаемое при всех температурах, связано с размерным фактором: радиус ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$  ( $0.545\text{Å}$ , LS;  $0.61\text{Å}$ , HS; к.ч. = 6) меньше, чем ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.645\text{Å}$ , HS, к.ч.=6).

Термическая стабильность твердых растворов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  зависит от содержания кобальта. Очевидно, что область существования непрерывного ряда твердых растворов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  с  $0 \leq x \leq 1$  ограничена температурой устойчивости кобальтита иттрия  $\text{YCoO}_3$ , и увеличение температуры приводит к сужению области гомогенности.

С повышением температуры термическое разложение насыщенного кобальтом твердого раствора может быть проиллюстрировано следующей реакцией:



где  $x' > x''$  и  $k'$  соответствует твердым растворам при фиксированной температуре.

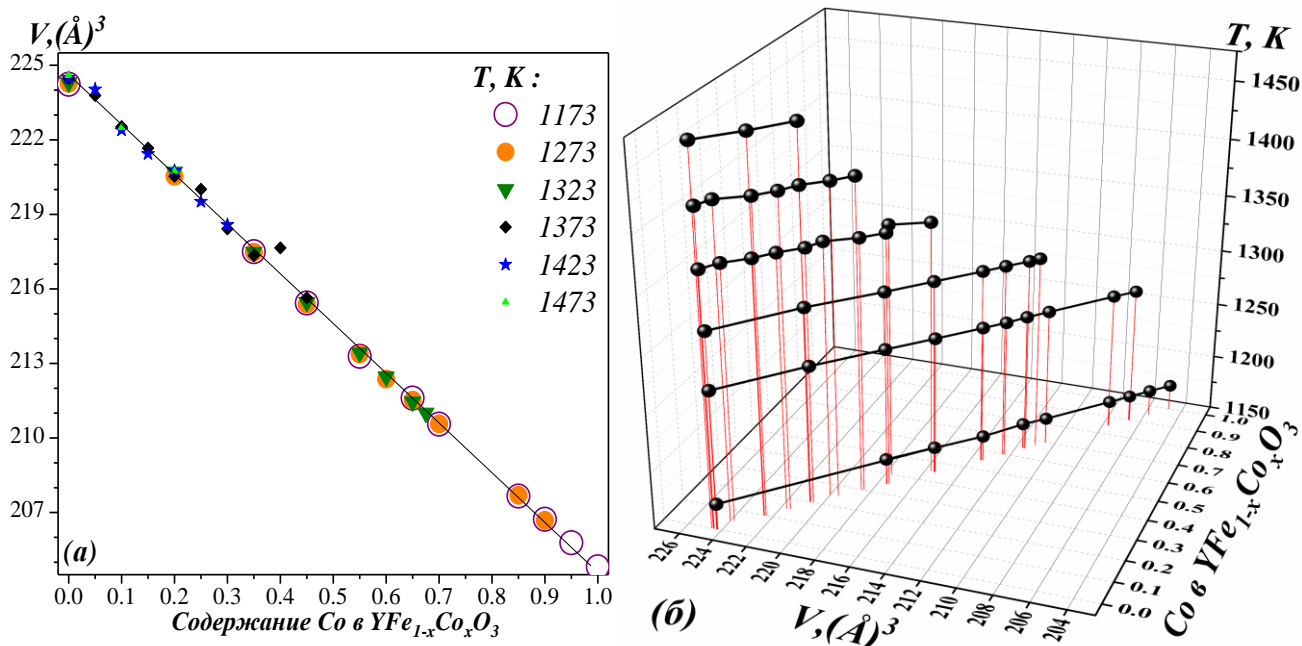


Рисунок 4.23 – Объем элементарной ячейки в зависимости от температуры и содержания кобальта ( $x$ ) в  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Стоит отметить, что процесс, описываемый уравнением (4.7), принципиально отличается от того, который происходит согласно уравнению (4.1). Последнее соответствует неинвариантному термодинамическому равновесию, когда все участвующие фазы сосуществуют при фиксированных  $T$  и  $P_{\text{O}_2}$ . Схема (4.7) представляет ситуацию, когда Co-насыщенный однофазный твердый раствор  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  в левой части находится при  $T'$ , а правая часть соответствует  $T''$ . Повышение температуры до  $T''=T'+\Delta T$  вызывает обеднение твердого раствора по кобальту, т. е. изменение его состава до  $\text{YFe}_{1-x'}\text{Co}_{x'}\text{O}_3$ , и как результат, появляются две примесные фазы, а именно  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_{1-k}\text{Fe}_k\text{O}$ . Левая и правая части схемы (4.7) представляют фазовый состав в системе при различных температурах  $T'$  и  $T''=T'+\Delta T$ , соответственно. Таким образом, схема (4.7) описывает неравновесный процесс, происходящий при изменении термодинамического параметра, в данном случае температуры. Аналогичный процесс может происходить при фиксированной температуре как результат уменьшения  $P_{\text{O}_2}$ .

В качестве примера на рисунке 4.24 представлены рентгенограммы  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x=0.9, 0.95$ ) при 1273 К. На дифрактограмме образца номинального состава  $\text{YFe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_3$  в качестве основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к орторомбическому перовскиту  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  и дополнительно – линии, принадлежащие оксидам  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_{1-k}\text{Fe}_k\text{O}$ . Образец состава  $\text{YFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_3$  остался однофазным. Таким образом, температура разложения  $\text{YFe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_3$  на воздухе, как и для  $\text{YCoO}_3$ , не превышает 1273 К, а граница области гомогенности  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  в этих условиях (1273 К, воздух) лежит в интервале  $0.9 < x < 0.95$ .

Определенные методом РФА значения протяженности области гомогенности твердых растворов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  при различных температурах на воздухе представлены в таблице 4.10.

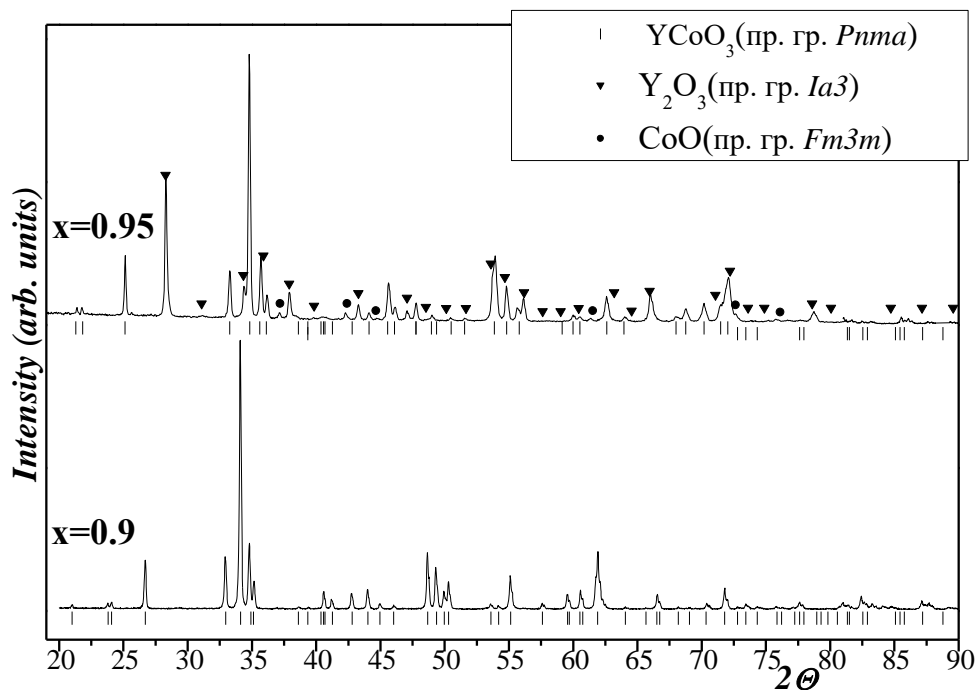


Рисунок 4.24 – Рентгенограммы образцов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $x=0.9, 0.95$ ), синтезированных при температуре 1273 К

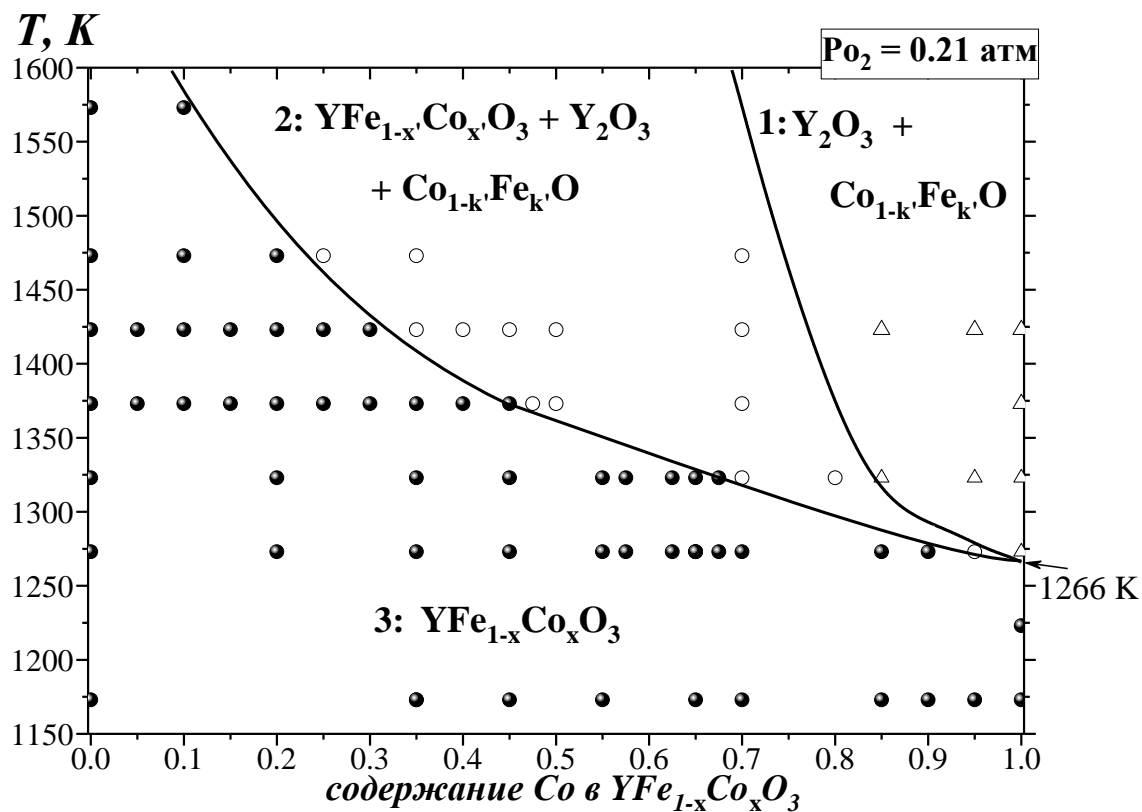
Таблица 4.10 – Область гомогенности твёрдых растворов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  при различной температуре синтеза

$T_{\text{синтеза}}$ , К	область гомогенности	$T_{\text{синтеза}}$ , К	область гомогенности	$T_{\text{синтеза}}$ , К	область гомогенности
1173	$0 \leq x \leq 1$	1323	$0 \leq x \leq 0.68$	1473	$0 \leq x \leq 0.2$
1223	$0 \leq x \leq 1$	1373	$0 \leq x \leq 0.45$	1573	$0 \leq x \leq 0.1$
1273	$0 \leq x \leq 0.9$	1423	$0 \leq x \leq 0.3$		

Используя совокупность результатов по определению областей гомогенности твердых растворов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ , а также фазового состава неоднородных образцов закаленных с различных температур на воздухе, с привлечением литературных данных для  $T=1573$  К [39], была построена диаграмма состояния системы  $YFeO_3 - YCoO_3$  в координатах «Т – состав» (рисунке 4.25).

Фазовый состав каждого из полей диаграммы представлен в таблице 4.11.



Рисунок 4.25 – Фазовая диаграмма  $YFeO_3 - YCoO_3$  на воздухеТаблица 4.11 – Фазовый состав полей диаграммы состояния системы  $YFeO_3 - YCoO_3$  на воздухе

№ области	фазовый состав области	№ области	фазовый состав области
1	$Y_2O_3, Co_{1-k'}Fe_k'O$	2	$Y_2O_3, Co_{1-k'}Fe_k'O, YFe_{1-x}Co_xO_3$
3	$YFe_{1-x}Co_xO_3$		

Уточнение местоположения границы между полями 1 и 2 на диаграмме системы  $YFeO_3 - YCoO_3$  (на рисунке 4.25), было проведено путем моделирования диаграмм состояния системы  $\frac{1}{2}Y_2O_3 - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - CoO_x$  для различных температур, полагая, что общий вид этих диаграмм выше точки разложения  $YCoO_3$  остается неизменным. Для построения были использованы наши данные о границе области стабильности твердого раствора  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  и литературные данные о границах областей гомогенности фаз в системе  $\frac{1}{2}Fe_2O_3 - CoO_x$  при различных температурах на воздухе [141] и [39] (рисунок 4.26). Стрелками на рисунках 4.27 (б–ж) указано положение границы между полем №1 ( $Y_2O_3, Co_{1-k'}Fe_k'O$ ) и №2 ( $Y_2O_3, Co_{1-k'}Fe_k'O, YFe_{1-x}Co_xO_3$ ) при разных температурах.

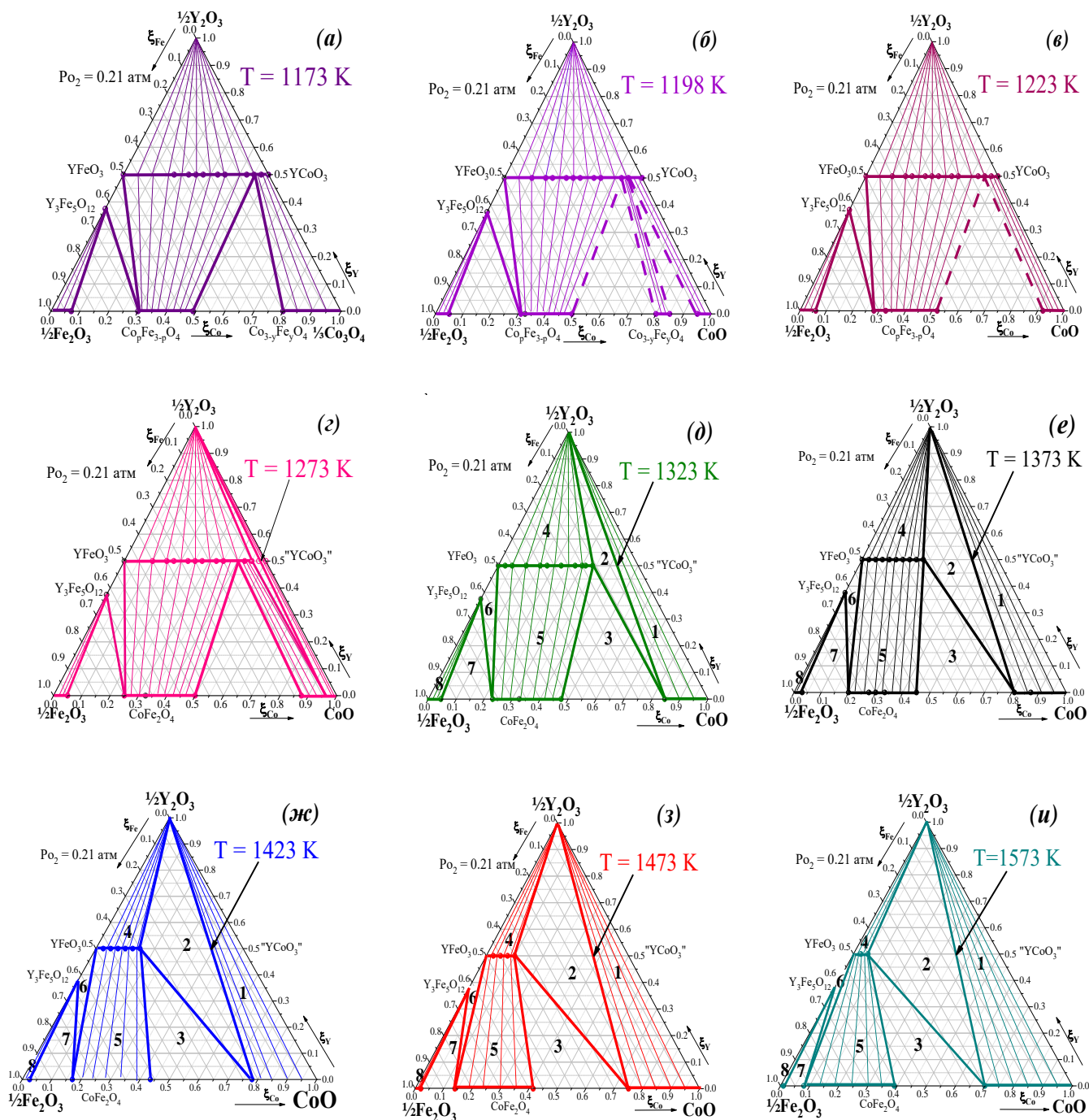
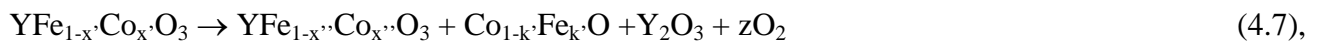


Рисунок 4.26 – Изобарно-изотермические разрезы диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}_x$  на воздухе при различных температурах

#### 4.4 Фазовые равновесия в системе $\text{YFeO}_3 - \text{YCoO}_3$ при пониженных $P_{\text{O}_2}$

Понижение парциального давления кислорода аналогично повышению температуры, т. е. создает более восстановительные условия, и во многих случаях, приводит к похожим изменениям фазовых равновесий. Иными словами, если зафиксировать  $T=1373 \text{ K}$ , то понижение парциального давления кислорода должно приводить к уменьшению области гомогенности твердого раствора  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  в соответствии с реакцией:



в ходе которой твердый раствор  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  обедняется по кобальту ( $x' > x$ ) за счет выделения, обогащенного кобальтом (относительно начального состава перовскита)  $Co_{1-k}Fe_kO$ . При этом общая картина фазовых равновесий и их изменения при понижении  $P_{O_2}$  будут аналогичны представленным на рисунках 4.26 (е)–(и) с учетом некоторого изменения границ твердых растворов в системе  $Fe_2O_3-CoO$ . В пределе состав фазы перовскита будет стремиться к незамещенному  $YFeO_{3-\delta}$ . Граница термодинамической стабильности  $YFeO_{3-\delta}$  хорошо изучена [32, 167], а реакция разложения при понижении парциального давления кислорода при  $T < 1391$  К может быть представлена уравнением:



Реакция разложения твердого раствора (4.7) принципиально отличается от реакций разложения незамещенных оксидов (4.8) и (4.1) тем, что она представляет процесс, протекающий в системе с одной степенью свободы, в отличие от невариантных равновесий при разложении  $YFeO_{3-\delta}$  и  $YCoO_3$ . Именно поэтому его гораздо более сложно зафиксировать с использованием известных методов, как например, метод измерения ЭДС гальванического элемента с твердым электролитом или термогравиметрическим методом. Процесс начала разложения с изменением фазового состава образца можно выявить путем измерения физических свойств, которые заметно отличаются у продуктов реакции и исходных веществ, например, электропроводность или термическое расширение в процессе изменения  $P_{O_2}$ . Эти методы были использованы для оценки границы стабильности  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ .

На рисунке 4.27 представлена изотермическая зависимость ( $T=1373$  К) электропроводности  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$  от парциального давления кислорода при его постепенном уменьшении. Скачок электропроводности в интервале давлений кислорода  $\lg(P_{O_2}/\text{атм}) = -12 \dots -14$  соответствует полному разложению перовскита. Рентгенограмма образца, отожжённого при 1373 К и  $P_{O_2}=10^{-16}$  атм., показывает полное отсутствие перовскита и наличие сосуществующих  $Y_2O_3$  и металлических железа и кобальта, либо их сплава (рисунок 4.28). Заметное уменьшение наклона зависимости вблизи  $\lg(P_{O_2}) = -3.9$  можно трактовать началом процесса разложения по реакции 4.7. Интересно, что полученное значение  $P_{O_2}$  начала разложения  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$  ложится на линию соединяющую границу области гомогенности на воздухе ( $x=0.45$ ) с точкой разложения  $YFeO_{3-\delta}$ , полученной в ряде работ [32, 167] на диаграмме “ $\lg(P_{O_2})$ –состав” (рисунок 4.29). Границы разложения твердого раствора со структурой каменной соли  $Co_{1-k}Fe_kO$  взяты из работы [168], а для системы Fe-O из [169]. Интересно отметить, что давление диссоциации FeO практически совпадает с давлением диссоциации для  $YFeO_{3-\delta}$ .

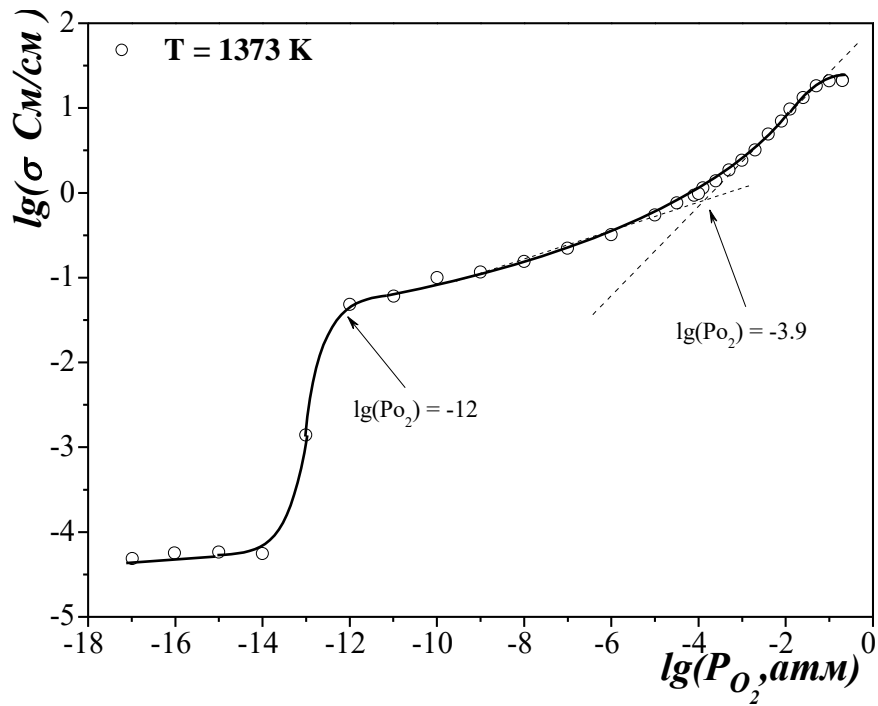


Рисунок 4.27 – Зависимость электропроводности  $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$  от парциального давления кислорода

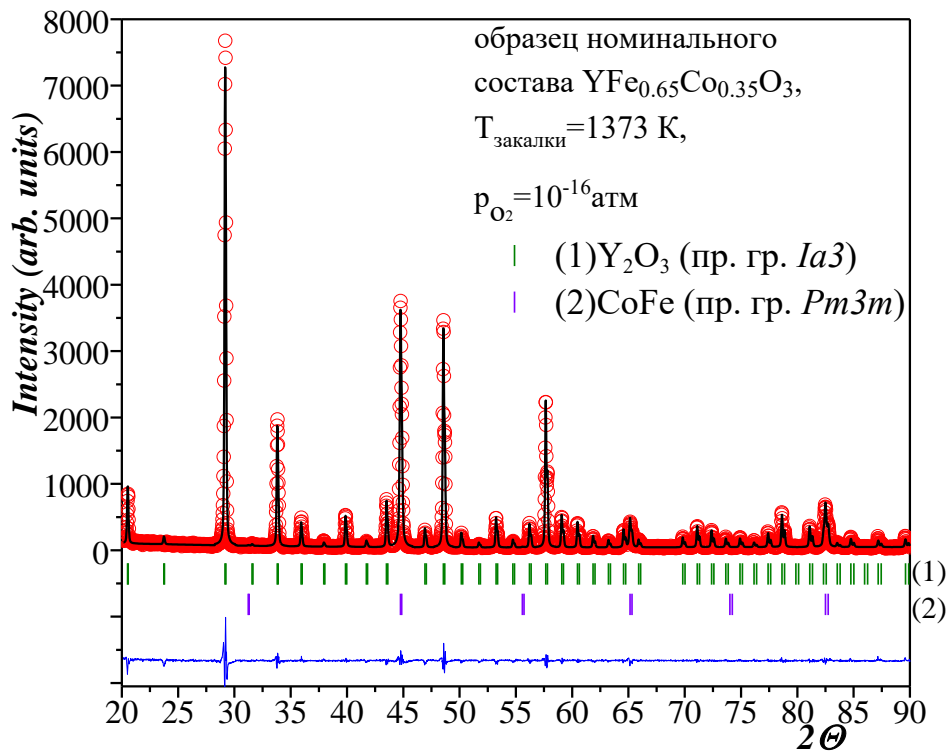


Рисунок 4.28 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца номинального состава  $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$ , закаленного с 1373 К при  $p_{O_2} = 10^{-16} \text{ атм}$

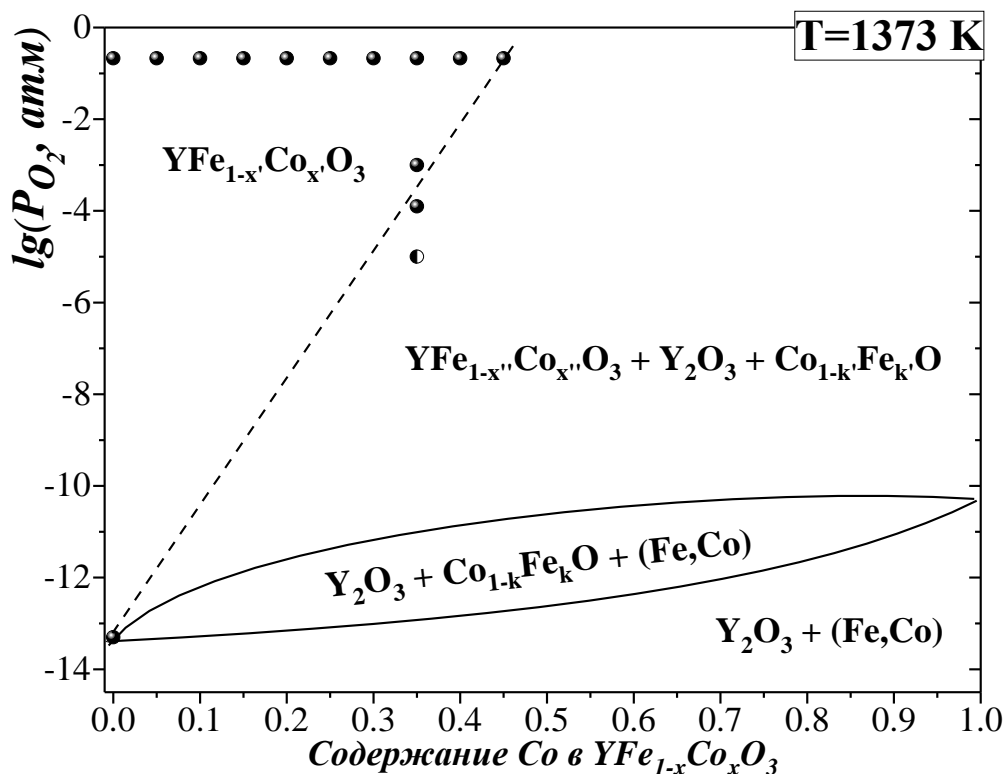


Рисунок 4.29 – Фазовая диаграмма системы  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  в координатах “lg (P<sub>O<sub>2</sub>)– состав”</sub>

Таблица 4.12 – Фазовый состав полей диаграммы состояния системы  $YFeO_3 - YCoO_3$  в координатах “lg (P<sub>O<sub>2</sub> – состав)” при 1373 К</sub>

№ области	фазовый состав области	№ области	фазовый состав области
1	$YFe_{1-x}Co_xO_3$	3	$Y_2O_3, Co_{1-k}Fe_kO, (Fe,Co)$
2	$Y_2O_3, Co_{1-k}Fe_kO, YFe_{1-x}Co_xO_3$	4	$Y_2O_3, (Fe,Co)$

Из температурных зависимостей относительного линейного расширения  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ , полученных на воздухе и в атмосфере азота ( $P_{O_2} \approx 10^{-5}$  атм), видно, что они практически совпадают до 1250 К (рисунок 4.30), однако выше этой температуры аномалии на кривой образца, нагреваемого в азоте, по-видимому, связаны с началом процесса разложения оксида.

Для подтверждения границы  $P_{O_2}$  стабильности  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$  при 1373 К был проведен гомогенизирующий отжиг однофазного оксида при  $P_{O_2}=10^{-5}$  атм в установке, снабженной герметичной циркуляционной газовой системой и водяным охлаждением. РФА закаленного образца (рисунок 4.31) подтверждает фазовый состав соответствующей области на диаграмме состояния системы  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  в координатах “lg (P<sub>O<sub>2</sub>)–состав” (рисунок 4.29).</sub>

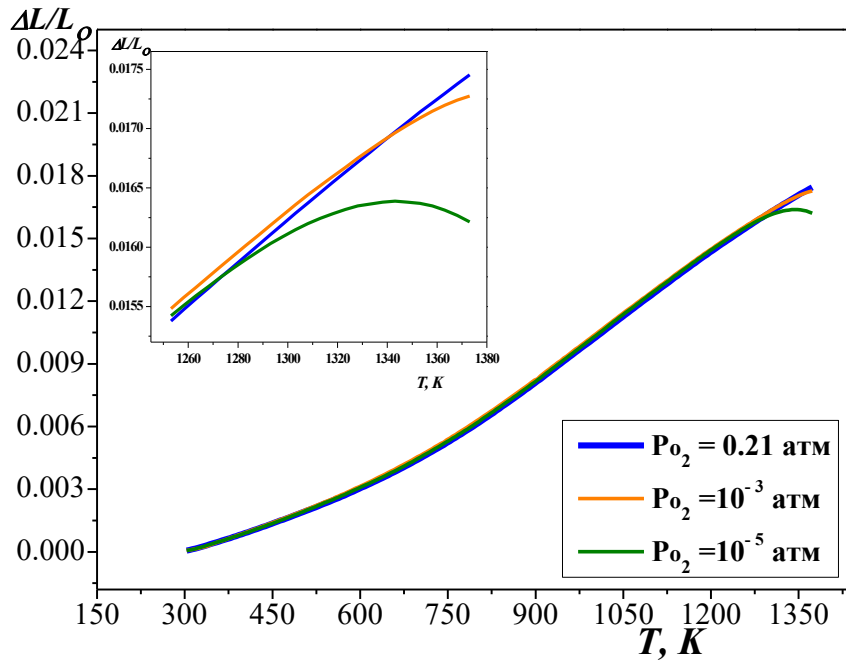


Рисунок 4.30 – Зависимости относительного линейного расширения  $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$  от температуры при различных давлениях кислорода

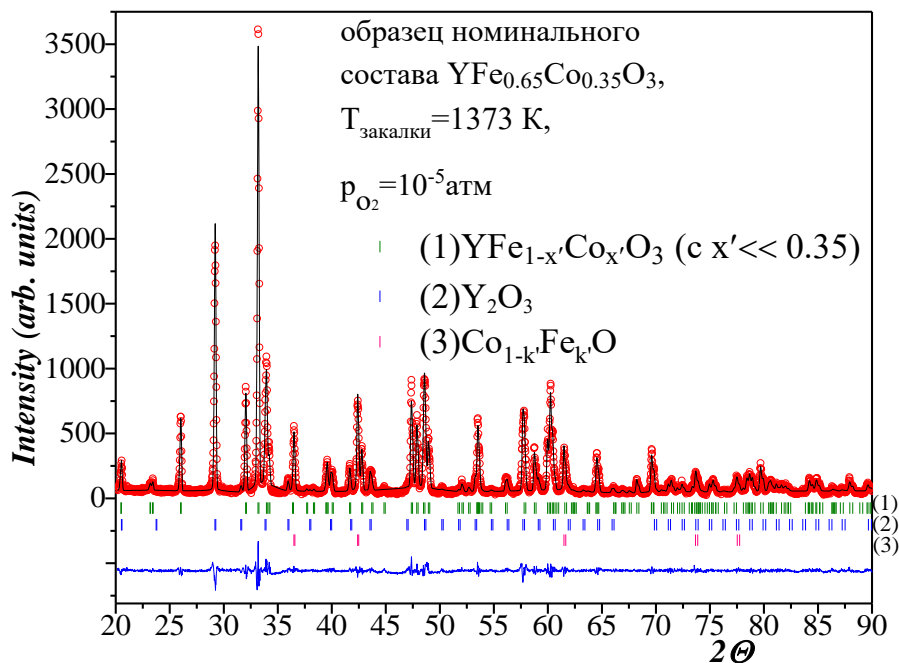


Рисунок 4.31 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца номинального состава  $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$ , закаленного с 1373 К при  $P_{\text{O}_2}=10^{-5}$

#### 4.5 Физико-химические свойства твердых растворов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

##### 4.5.1 Кислородная нестехиометрия $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) сложных оксидов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.45$ ) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 298 – 1373 К) на воздухе. Абсолютные значения кислородного индекса  $\delta$  для  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке

при 1373 К. Результаты определения содержания кислорода, полученные в двух параллелях, были воспроизводимыми. Средние значения абсолютной нестехиометрии для кобальт-замещенных оксидов, полученные методом восстановления, приведены к температуре 298 К с использованием термогравиметрических данных.

Термогравиметрические измерения незамещенного  $\text{YFeO}_3$  и частично замещенного  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x=0.35, 0.45$ ) показали, что при нагревании вплоть до 1373 К, масса образца оставалась практически постоянной, возникающий дефицит кислородного индекса не превышал  $\delta = 0.03$  и  $0.02$ , соответственно, что сопоставимо с погрешностью измерения абсолютного значения нестехиометрии. Таким образом,  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x=0.35, 0.45$ ) можно считать практически стехиометричными по кислороду на воздухе оксидами во всем исследованном температурном интервале.

#### 4.5.2 Коэффициент термического расширения $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Измерения относительного увеличения длины керамических образцов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  с ростом температуры проводили методом дилатометрии. Зависимость  $\Delta L/L_0=f(T)$  для феррита иттрия  $\text{YFeO}_3$  (рисунок 4.32) имеет преимущественно линейный характер во всем исследуемом температурном интервале. Значение КТР для  $\text{YFeO}_3$  (298 – 1373 К) составило  $10.53 \times 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ . Зависимости относительного линейного расширения твердых растворов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.25, 0.35$  и  $0.45$ ) от температуры в интервале 298 – 1273 К на воздухе, полученные в режимах нагревания и охлаждения, полностью совпадают и представлены на рисунке 4.32.

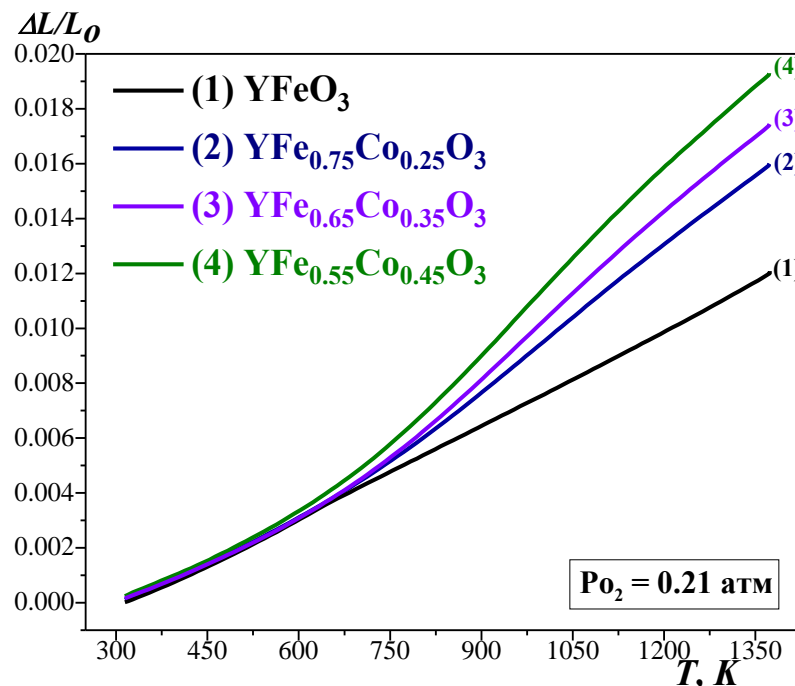


Рисунок 4.32 – Зависимости относительного линейного расширения  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  от температуры на воздухе

Видно, что изобарические зависимости  $\Delta L/L_0=f(T)$  для  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.45$ ) имеют нелинейный характер. Для описания полученных кривых  $\Delta L/L_0=f(T)$  были использованы уравнения полиномов 5-ей степени (4.9) и линейной функции (4.10) при разделении зависимости на отрезки:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 * T + b_2 * T^2 + b_3 * T^3 + b_4 * T^4 + b_5 * T^5 \quad (4.9),$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b * T \quad (4.10),$$

где  $T$  – абсолютная температура, К;  $a, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$  – некоторые постоянные.

Изобарические коэффициенты линейного термического расширения ( $\alpha_p$ ) определяли в соответствии с уравнениями:

$$\alpha_p = \frac{1}{L_0} \left( \frac{d\Delta L}{dT} \right) = b_1 + 2 * b_2 * T + 3 * b_3 * T^2 + 4 * b_4 * T^3 + 5 * b_5 * T^4 \quad (4.11),$$

$$\alpha_p = \frac{1}{L_0} \left( \frac{d\Delta L}{dT} \right) = b \quad (4.12).$$

Полученные значения коэффициентов линейного термического расширения для твердых растворов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 0.25, 0.35$  и  $0.45$ ), рассчитанные из дилатометрических данных, представлены в таблице 4.13. Значения КТР в низкотемпературном интервале  $298 \leq T, K \leq 673$  для всей серии образцов лежат в диапазоне  $(10.94-11.42) \times 10^6 K^{-1}$ , при увеличении температуры у кобальт-замещенных образцов происходит заметное увеличение значений КТР до  $17.45-21.90 \times 10^6 K^{-1}$ .

Заметное изменение наклона зависимостей  $\Delta L/L_0=f(T)$  для  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 0.25, 0.35$  и  $0.45$ ) в интервале температур  $600-700$  К не связано с фазовыми переходами, по крайней мере такими, которые могут быть зафиксированы рентгеноструктурным анализом. Высокотемпературные рентгенографические измерения в исследуемом интервале температур не показали изменения структуры для образца  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$  (рисунки 4.21 – 4.22, таблица 4.8).

Изменение наклона зависимостей  $\Delta L/L_0=f(T)$  в родственных Со-замещенных перовскитах, например  $Nd_{1-y}Sr_yFe_{1-x}Co_xO_3$  и  $Pr_{1-y}Sr_yCo_{1-x}Fe_xO_3$  [8, 10, 21–23] связано с химическим расширением образца, которое вызвано заметным уменьшением содержания кислорода с ростом температуры. Так как в  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  подобного выделения кислорода не наблюдается, то химическое расширение не может служить причиной изменения наклона зависимости  $\Delta L/L_0=f(T)$ .

Похожее изменение наклона зависимостей  $\Delta L/L_0=f(T)$  наблюдаемое для  $SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  [170] было объяснено перераспределением электронной плотности между Со и Fe из-за разницы их электроотрицательности. Уменьшение значений КТР от  $21.6 \times 10^6 K^{-1}$  до  $16.2 \times 10^6$



$K^{-1}$  с увеличением содержания железа при неизменном содержании кислорода можно объяснить более высокой энергией связи для Fe-O (409 кДж/моль) по сравнению с Co-O (368 кДж/моль) [170].

Таблица 4.13 – Коэффициенты уравнений, описывающих изобарические зависимости  $\Delta L/L_0=f(T)$ , и средние значения КТР оксидов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.45$ ) на воздухе в разных температурных интервалах

$YFe_{1-x}Co_xO_3$		x			
		0	0.25	0.35	0.45
$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 * T + b_2 * T^2 + b_3 * T^3 + b_4 * T^4 + b_5 * T^5$					
Коэффициенты	a	$7.3202 \times 10^{-4}$	-0.00628	-0.00844	-0.01048
	$b_1$	$-1.75501 \times 10^{-5}$	$3.7771 \times 10^{-5}$	$5.65664 \times 10^{-5}$	$7.3481 \times 10^{-5}$
	$b_2$	$6.94812 \times 10^{-8}$	$-8.76511 \times 10^{-8}$	$-1.45792 \times 10^{-7}$	$-1.95998 \times 10^{-7}$
	$b_3$	$-7.85023 \times 10^{-11}$	$1.21876 \times 10^{-10}$	$2.01112 \times 10^{-10}$	$2.7021 \times 10^{-10}$
	$b_4$	$4.1791 \times 10^{-14}$	$-7.13787 \times 10^{-14}$	$-1.18729 \times 10^{-13}$	$-1.60685 \times 10^{-13}$
$b_5$	$-8.38818 \times 10^{-18}$	$1.51297 \times 10^{-17}$	$2.5497 \times 10^{-17}$	$3.4838 \times 10^{-17}$	
$\alpha_p \times 10^6, K^{-1}$					
298 ≤ T <sub>1</sub> , K ≤ 673		<b>9.35</b>	<b>12.46</b>	<b>13.34</b>	<b>14.83</b>
673 ≤ T <sub>2</sub> , K ≤ 1373		<b>12.28</b>	<b>15.03</b>	<b>16.20</b>	<b>17.74</b>
298 ≤ T, K ≤ 1373		<b>10.53</b>	<b>13.70</b>	<b>14.70</b>	<b>16.17</b>
$R^2$		0.99998	0.99998	0.99998	0.99998
$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b * T$					
Коэффициенты при T <sub>1</sub>	a	-0.00355	-0.00344	-0.00337	-0.0035
	b	$1.09404 \times 10^{-5}$	$1.09078 \times 10^{-5}$	$1.07678 \times 10^{-5}$	$1.14223 \times 10^{-5}$
$\alpha_p \times 10^6, K^{-1}$					
298 ≤ T <sub>1</sub> , K ≤ 673		<b>10.94</b>	<b>10.91</b>	<b>10.77</b>	<b>11.42</b>
$R^2$		0.99717	0.99681	0.99445	0.9929
Коэффициенты при T <sub>2</sub>	a	-0.00388	-0.00794	-0.00941	-0.01057
	b	$1.14775 \times 10^{-5}$	$1.74488 \times 10^{-5}$	$1.96268 \times 10^{-5}$	$2.18952 \times 10^{-5}$
$\alpha_p \times 10^6, K^{-1}$					
673 ≤ T <sub>2</sub> , K ≤ 1373		<b>11.47</b>	<b>17.45</b>	<b>19.63</b>	<b>21.90</b>
$R^2$		0.9996	0.99957	0.99933	0.99903

Вид зависимости относительного удлинения образца  $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ , полученного из высокотемпературной рентгеновской дифракции, хорошо совпадает с данными дилатометрии (рисунок 4.33). Это подтверждает то, что полученные аномалии не связаны с инструментальными либо случайными погрешностями измерений, а их причины определяются более тонкими эффектами.

Температура при которой происходит изменение наклона относительного линейного расширения оксидов примерно совпадает с той при которой наблюдается изменение наклона зависимости параметра псевдокубической ячейки и объема. Причиной увеличения наклона зависимостей  $\Delta L/L_0=f(T)$  для  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  в интервале температур 600 – 700 К может быть начало перехода  $Co^{3+}$  из низкоспинового в высокоспиновое состояние, что согласуется с

результатами [42]. Подробно о термическом возбуждении иона  $\text{Co}^{3+}$  и связанного с этим перехода из низкоспиновой в высокоспиновую конфигурацию в подобных соединениях описано в работе [42].

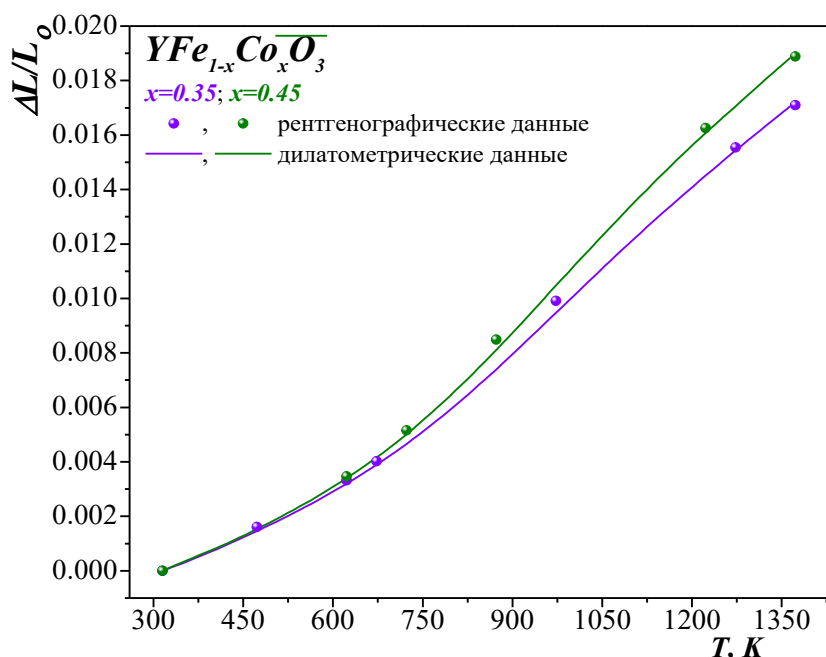


Рисунок 4.33 – Зависимости относительного линейного расширения  $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$  и  $\text{YFe}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_3$  от температуры на воздухе

### 4.5.3 Электротранспортные свойства оксидов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

На рисунке 4.34 представлены температурные зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека  $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$  на воздухе. Положительный знак коэффициента термо-ЭДС во всем измеренном температурном интервале говорит о том, что носителями заряда являются преимущественно электронные дырки. Общая электропроводность с ростом температуры в низкотемпературном интервале практически не изменяется, но начиная с 760 К заметно увеличивается, достигая значения 19.30 См/см при 1373 К. Увеличение электропроводности может быть связано с ростом концентрации и/или подвижности носителей заряда.

Температурная зависимость электропроводности, перестроенная в координатах  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  (рисунок 4.35) показывает, что во всем интервале температур она имеет температурно-активационный характер. По тангенсу угла наклона прямолинейных участков зависимости  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  были рассчитаны значения энергий активации проводимости в соответствующих температурных интервалах, представленные в таблице 4.14.

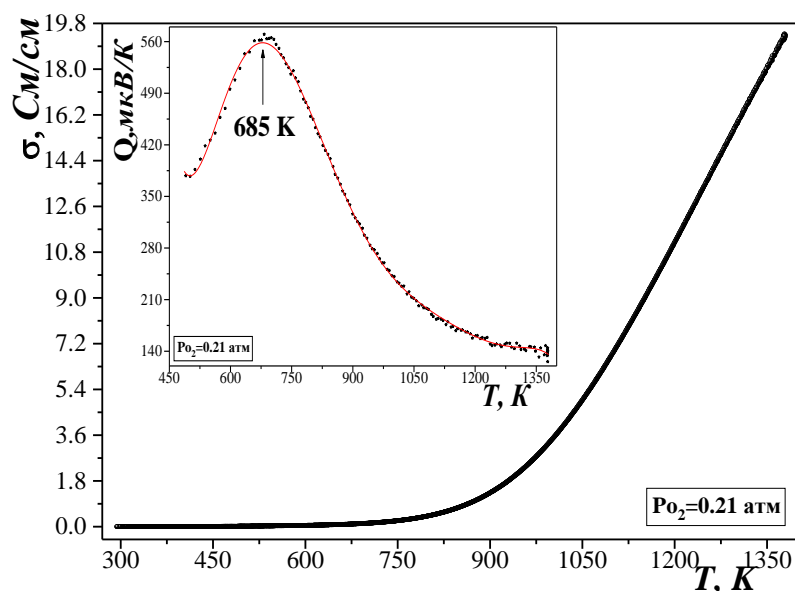


Рисунок 4.34 – Температурная зависимость общей электропроводности  $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$  на воздухе; на врезке – температурная зависимость коэффициента Зеебека

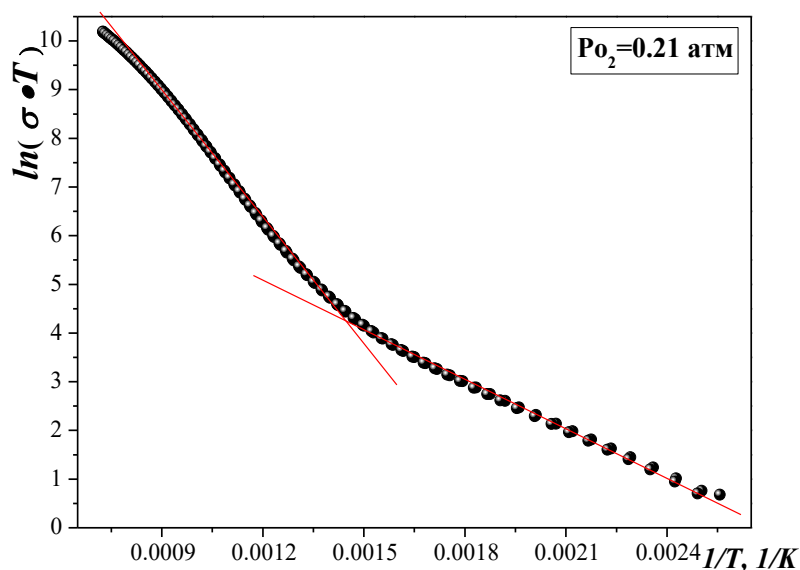


Рисунок 4.35 – Зависимость  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  для образца  $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$

Таблица 4.14 – Значения энергий активации электропроводности  $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$

Т, К	$E_a$ , эВ	$E_a$ , кДж/моль
373 – 773	0.402(1)	38.8
773 – 1373	0.717(1)	69.15

Процесс возникновения носителей заряда в условиях, когда кислородная нестехиометрия пренебрежимо мала, в таких оксидах может быть представлен в виде процессов электронного диспропорционирования. Более выгодным в ситуации, когда В-позиции заполнены одновременно ионами железа и кобальта, будет процесс  $\text{Fe}_B^\times + \text{Co}_B^\times = \text{Fe}'_B + \text{Co}'_B$  (4.13), в

котором ионы железа, как более электроположительные, служат донорами электронов, а ионы кобальта, как более электроотрицательные – акцепторами.

При более высоких температурах процесс диспропорционирования может протекать и между ионами одного сорта  $2M_B^x = M_B + M_B'$  (4.14), где  $M = \text{Fe}, \text{Co}$ . Возможно, что переход  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновое состояние облегчает процесс диспропорционирования для ионов кобальта, и таким образом приводит к заметному увеличению электропроводности, подобное предположение было высказано и в работе [21].

#### 4.5.4 Химическая совместимость оксидов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с твердыми электролитами

Среди известных кислородопроводящих твердых электролитов одними из наиболее широко применимых являются диоксид циркония допированный оксидом иттрия ( $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ ) и допированный самарием диоксид церия ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ). Значения коэффициентов термического расширения данных электролитов приведены в таблице 4.15. Отметим, что исследованные в настоящей работе ферриты иттрия имеют большие значения КТР (раздел 4.3.2, таблица 4.13) по сравнению с материалом электролита в высокотемпературном интервале ( $673 \leq T, K \leq 1373$ ).

Таблица 4.15 – Значения коэффициентов термического расширения некоторых твердых электролитов

материал	T, K	$\alpha_p \times 10^6, \text{K}^{-1}$	источник	материал	T, K	$\alpha_p \times 10^6, \text{K}^{-1}$	источник
$\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	573 – 1073	10.5	[171]	$\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$	300 – 1273	10.0	[172]
	573 – 1273	10.9	[171]	$\text{Ce}_{0.83}\text{Sm}_{0.17}\text{O}_{1.915}$	300 – 1273	8.6	[173]
$\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	300 – 1273	11.0	[171]	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	298 – 1273	11.4	[174]

Сильное различие КТР материалов твердооксидных топливных элементов приводит к механическим повреждениям ячейки в процессе ее изготовления и эксплуатации. Однако, различие в КТР катодного и электродного материалов можно эффективно уменьшить путем создания композиционных катодов [175–177], но при этом составляющие композитов должны быть химически инертны по отношению друг к другу.

Химическая совместимость сложных оксидов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  с  $x = 0$  и  $0.45$  по отношению к материалу электролита изучена методом, описанным в разделе 3.10 в интервале температур  $1073 \leq T, K \leq 1373$ . По результатам РФА установлено, что электролиты  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  индифферентны к образцам  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  с  $x = 0$  и  $0.45$  при всех указанных температурах.

В качестве примера на рисунке 4.36 представлены рентгенографические данные для смесей с  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  отожженных при 1373 K на воздухе в течение 12 часов.

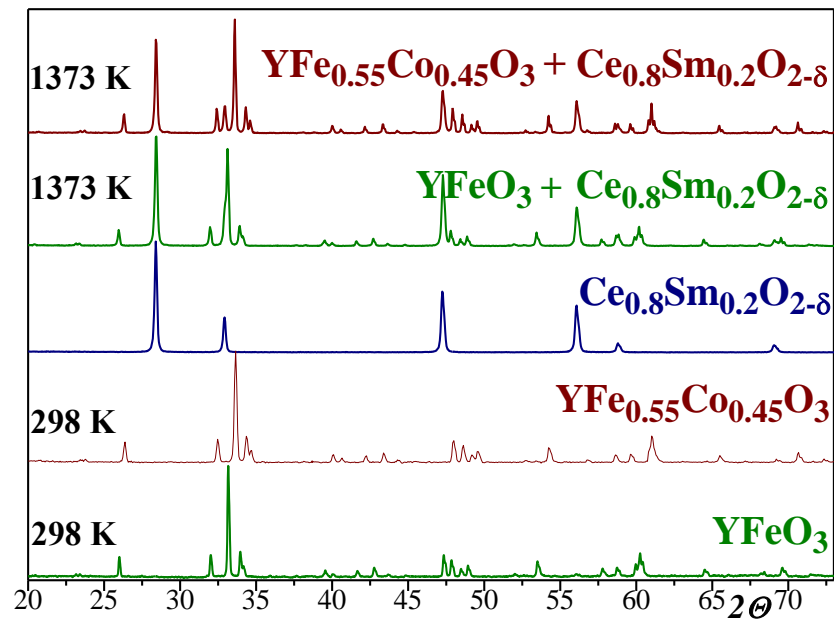


Рисунок 4.36 – Рентгенограммы индивидуальных оксидов  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.45$ ),  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и соответствующих смесей

## 5 Фазовые равновесия и свойства оксидов в системе $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}_x$

### 5.1 Подготовка образцов для исследования

Для изучения возможности и условий образования упорядоченных слоистых перовскитоподобных оксидов: пятислояного  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{13-\delta}$  (235-фаза) и трехслойного  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$  (123-фаза), а также возможности образования твердых растворов путем замещения по А- и В-подрешеткам в полученном ранее  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13+\delta}$  было приготовлено 77 образцов, с различным соотношением металлических компонентов  $N_{\text{Me}} = n_{\text{Me}} / (n_{\text{Y}} + n_{\text{Ba}} + n_{\text{Fe}} + n_{\text{Co}})$ , соответствующих общим формулам  $\text{Y}_{1-w}\text{Ba}_{2+w}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$  (№1–14, 28, 31, 71, здесь и далее в этом разделе указаны номера образцов, состав которых приведен в таблице 4.16),  $\text{Y}_{2-d}\text{Ba}_3\text{Fe}_{5+d}\text{O}_{13+\delta}$  (№10, 15–17, 56–58),  $\text{Y}_{1-q}\text{Ba}_2\text{Fe}_{3+q}\text{O}_{8+\delta}$  (№ 18–30),  $\text{Y}_{1.08-n}\text{Ba}_{1.92}\text{Fe}_{3+q}\text{O}_{8+\delta}$  (№7, 60–63, 69–70, 76),  $\text{Y}_{0.96-m}\text{Ba}_{2.04}\text{Fe}_{3+m}\text{O}_{8+\delta}$  (№5, 59, 74–75),  $\text{Y}_{2-s}\text{Ba}_s\text{FeO}_4$  (№64–68) и  $\text{Y}_{2-v}\text{Ba}_{3+v}\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$  (№36–55). При проведении синтеза на воздухе температуру отжига варьировали от 1173 до 1573 К. При синтезе в атмосферах с пониженным относительно воздуха парциальным давлением кислорода ( $-2 \leq \lg(P_{\text{O}_2}/\text{атм}) \leq -11$ ) температуру отжига варьировали в интервале 1073 – 1273 К.

Таблица 4.16 – Номинальный состав синтезированных образцов  $N_{\text{Me}} = n_{\text{Me}} / (n_{\text{Y}} + n_{\text{Ba}} + n_{\text{Fe}} + n_{\text{Co}})$

№	$N_{\text{Me}} = n_{\text{Me}} / (n_{\text{Y}} + n_{\text{Ba}} + n_{\text{Fe}} + n_{\text{Co}})$				№	$N_{\text{Me}} = n_{\text{Me}} / (n_{\text{Y}} + n_{\text{Ba}} + n_{\text{Fe}} + n_{\text{Co}})$			
	$N_{\text{Y}}$	$N_{\text{Ba}}$	$N_{\text{Fe}}$	$N_{\text{Co}}$		$N_{\text{Y}}$	$N_{\text{Ba}}$	$N_{\text{Fe}}$	$N_{\text{Co}}$
1	0.05	0.45	1/2	0	39	0.2	0.3	0.29	0.21
2	0.075	0.425	1/2	0	40	0.2	0.3	0.295	0.205
3	0.1	0.4	1/2	0	41	0.2	0.3	0.3	0.2
4	0.13	0.37	1/2	0	42	0.2	0.3	0.305	0.195
5	0.16	0.34	1/2	0	43	0.2	0.3	0.31	0.19
6	0.17	0.33	1/2	0	44	0.2	0.3	0.315	0.185
7	0.18	0.32	1/2	0	45	0.2	0.3	0.32	0.18
8	0.19	0.31	1/2	0	46	0.2	0.3	0.325	0.175
9	0.195	0.305	1/2	0	47	0.2	0.3	0.33	0.17
10	0.2	0.3	1/2	0	48	0.2	0.3	0.335	0.165
11	0.205	0.295	1/2	0	49	0.2	0.3	0.35	0.15
12	0.21	0.29	1/2	0	50	0.2	0.3	0.375	0.125
13	0.23	0.27	1/2	0	51	0.2	0.3	0.39	0.11
14	0.25	0.25	1/2	0	52	0.2	0.3	0.4	0.1
15	0.18	0.3	0.52	0	53	0.2	0.3	0.45	0.05
16	0.21	0.3	0.49	0	54	0.15	0.35	0.25	0.25
17	0.22	0.3	0.48	0	55	0.25	0.25	0.25	0.25
18	0.0417	1/3	0.625	0	56	0.17	0.3	0.53	0
19	0.0667	1/3	0.6	0	57	0.15	0.3	0.55	0
20	0.075	1/3	0.5917	0	58	0.1333	0.3	0.5667	0
21	0.0834	1/3	0.5833	0	59	0.155	0.34	0.505	0
22	0.0917	1/3	0.575	0	60	0.1133	0.32	0.5667	0
23	0.1	1/3	0.5667	0	61	0.13	0.32	0.55	0
24	0.1167	1/3	0.55	0	62	0.1633	0.32	0.5167	0
25	0.1334	1/3	0.5333	0	63	0.1	0.32	0.58	0
26	0.1417	1/3	0.525	0	64	1/3	1/3	1/3	0
27	0.15	1/3	0.5167	0	65	0.36667	0.3	1/3	0

Продолжение таблицы 4.16									
№	$N_{Me} = n_{Me} / (n_Y + n_{Ba} + n_{Fe} + n_{Co})$				№	$N_{Me} = n_{Me} / (n_Y + n_{Ba} + n_{Fe} + n_{Co})$			
	$n_Y$	$n_{Ba}$	$n_{Fe}$	$n_{Co}$		$n_Y$	$n_{Ba}$	$n_{Fe}$	$n_{Co}$
28	1/6	1/3	1/2	0	66	0.3	0.3667	1/3	0
29	0.1833	1/3	0.4834	0	67	0.3467	0.32	1/3	0
30	0.2	1/3	0.4667	0	68	0.3267	0.34	1/3	0
31	0.025	0.475	1/2	0	69	0.175	0.32	0.505	0
32	0.034	0.384	0.582	0	70	0.185	0.32	0.495	0
33	0.125	0.275	0.6	0	71	0.185	0.315	0.5	0
34	0.3	0.1	0.6	0	72	0.35	0.35	0.3	0
35	0.0333	0.3	2/3	0	73	0.1	0.35	0.55	0
36	0.2	0.3	0.2	0.3	74	0.175	0.34	0.485	0
37	0.2	0.3	0.25	0.25	75	0.165	0.34	0.495	0
38	0.2	0.3	0.285	0.215	76	0.2133	0.32	0.4667	0
					77	0.4	0.4	0.2	0

## 5.2 Уточнение фазовых равновесий в системе $Y_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$

### 5.2.1 Химический состав трехслойного перовскита (123-фазы)

РФА образца номинального состава  $Y_2Ba_3Fe_5O_{13-\delta}$  (№10), закаленного с 1173, 1273, 1373 и 1473 К на воздухе показал, что пятислойный оксид, подобно тем, которые были обнаружены в системах с  $Ln = Sm, Eu$ , не образуется. Во всех образцах этого состава было зафиксировано сосуществование в равновесии трех фаз:

- 1) оксид тетрагональной симметрии (пр.гр.  $P4/mmm$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=b=3.894(4)\text{Å}$ ,  $c=11.719(6)\text{Å}$ ;
- 2) оксид орторомбической симметрии (пр. гр.  $Pnma$ ), принадлежащий ряду  $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$  ( $0.9 < s < 1.0$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=13.133(2)\text{Å}$ ,  $b=5.856(3)\text{Å}$ ,  $c=10.260(1)\text{Å}$  [98–102];
- 3) орторомбический перовскит  $YFeO_3$  (пр.гр.  $Pnma$ ).

Параметры элементарной ячейки первого из перечисленных оксидов позволяют отнести его к трехслойному, описанному ранее в ряде работ [106–109] формулой  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  (123-фаза), однако, при этом фазовый состав образца приготовленного брутто-состава из соображений стехиометрии должен был бы соответствовать двухфазному:  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta} + YFeO_3$ . Сравнение результатов, полученных при различных температурах (1173, 1273, 1373 и 1473 К), показало, что максимальное количество фазы тетрагональной симметрии (пр. гр.  $P4/mmm$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=b=3.894(4)\text{Å}$ ,  $c=11.719(6)\text{Å}$  получено после отжига при 1373 и 1473 К (рисунок 4.37 б, в). При повышении температуры отжига до 1573 К упомянутый оксид с тетрагональной структурой полностью исчезает, а фазовый состав образца по результатам РФА соответствует смеси трех оксидов: 1) кубический перовскит  $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ , данные о симметрии согласуются с [67]), 2) орторомбический перовскит  $YFeO_3$  (пр.гр.  $Pnma$ ), 3) феррит бария  $BaFe_2O_4$  (пр.гр.  $Pnma$ ). Изменение органического прекурсора с

глицерина на глицин с последующим отжигом при 1473 К не привело к изменению продуктов. На рисунке 4.37 представлены рентгенографические данные для образца №10, отожженного при различных температурах на воздухе.

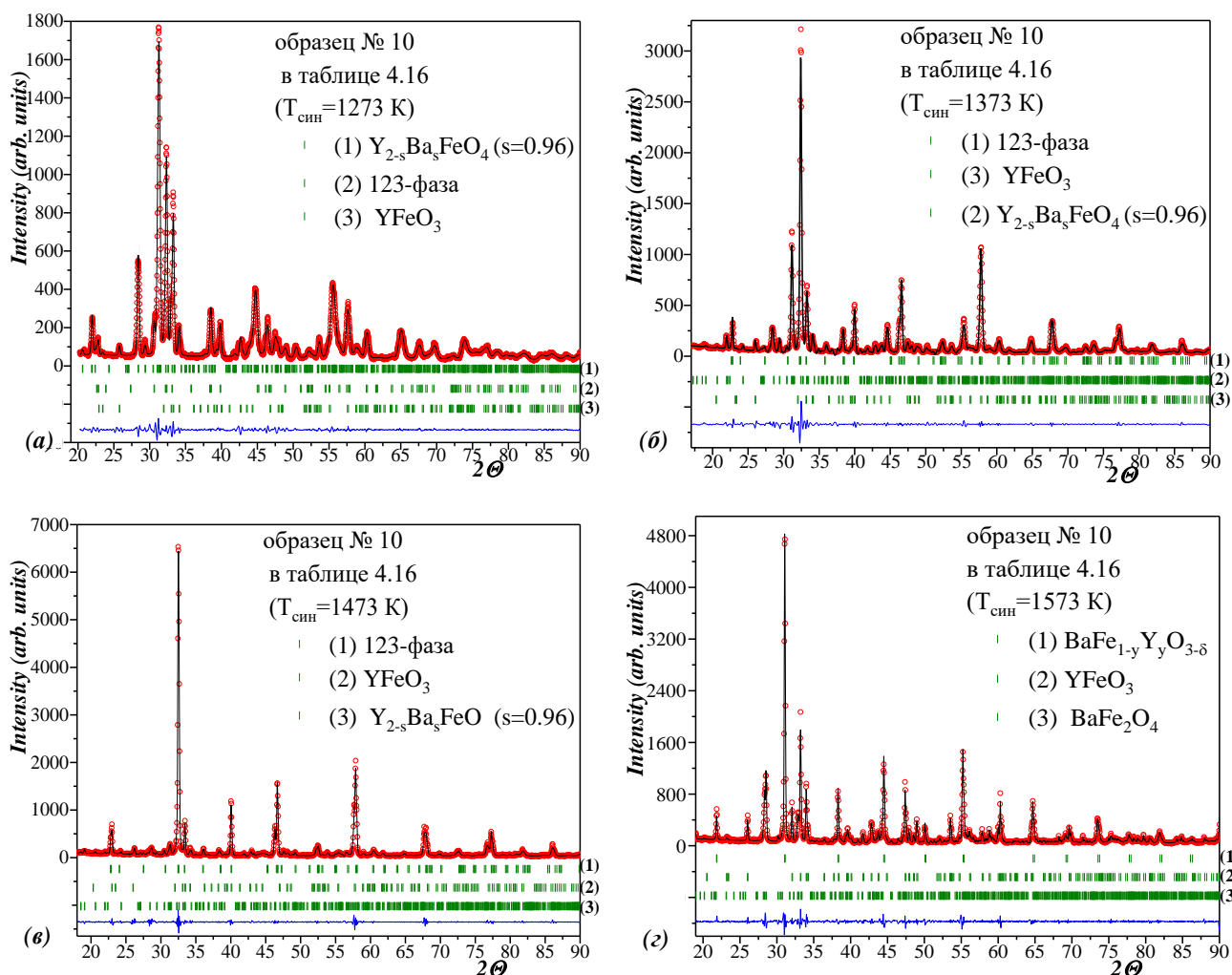


Рисунок 4.37 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца номинального состава « $Y_2Ba_3Fe_5O_{15-\delta}$ », отожженного при различных температурах: *a* – 1273 К; *б* – 1373 К; *в* – 1473 К; *г* – 1573 К на воздухе ( $P_{O_2}=0.21$  атм)

С целью проверки возможности получения однофазного трехслойного перовскита  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  (123-фаза) был приготовлен прекурсор с соответствующим соотношением металлических компонентов (№ 28), однако образцы, отожженные при 1373 и 1473 К, были трехфазными (рисунок 4.38 *a, б*): 1) оксид тетрагональной симметрии (пр.гр.  $P4/mmm$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=b=3.913(4)\text{\AA}$ ,  $c=11.802(6)\text{\AA}$ , 2)  $YBa_3Fe_2O_{7.5+\delta}$  моноклинной симметрии (пр. гр.  $P2/c$ , данные о симметрии согласуются с [67]), 3)  $BaFe_2O_4$  с орторомбической структурой (пр. гр.  $Pnma$ ). Фазовый состав образца № 28, отожженного при 1573 К, был идентичен полученному для образца № 10 (с номинальным составом « $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+\delta}$ ») при 1573 К (рисунок 4.38 *в*).



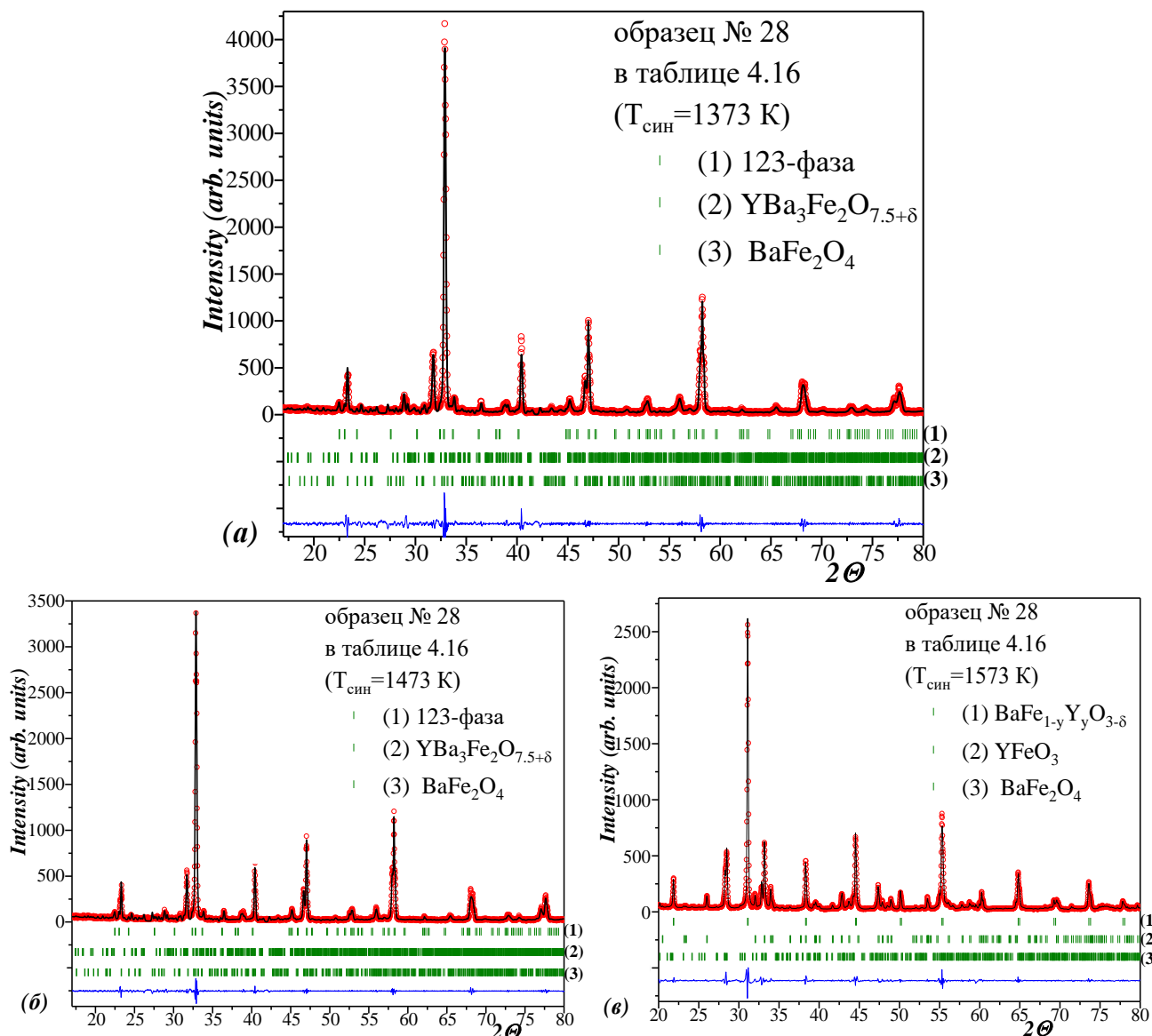


Рисунок 4.38 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца № 28 с номинальным составом « $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ », отожженного при различных температурах: *a* – 1373 К; *б* – 1473 К на воздухе ( $P_{\text{O}_2}=0.21$  атм)

Следует отметить, что во всех известных работах  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$  (123-фазу) получали путем интенсивного наводороживания путем длительных отжига (100 часов) в атмосфере кислорода при 1273 К [30, 68, 104–108]. Известно, что содержание кислорода в подобных перовскитоподобных оксидах может варьироваться путем изменения соотношения РЗЭ и щелочноземельного металла. Попытки получения однофазного продукта (123-фазы) путем варьирования соотношения иттрия и бария в  $\text{Y}_{1-w}\text{Ba}_{2+w}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$  ( $-0.5 \leq w \leq 0.85$ ) не привели к положительному результату. Все образцы этого ряда (см. таблицу 4.17) кроме № 7 были трехфазными. Образец № 7 после более длительного отжига был двухфазным. Следует отметить, что в образцах № 12, 8, 71, 7, 6, 28, 5 (фазовый состав приведен в таблице 4.17)

суммарное количество примесных фаз составило менее 10 %. В качестве примера на рисунках 4.39 – 4.41 приведены рентгенографические данные образцов № 12, № 7, № 5 соответственно.

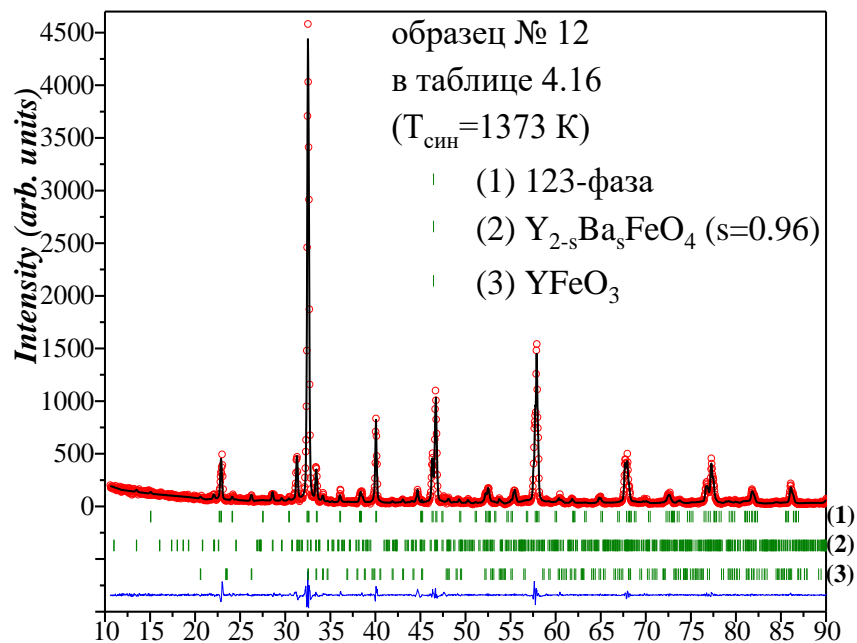


Рисунок 4.39 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца № 12 с номинальным составом « $\text{Y}_{1.26}\text{Ba}_{1.74}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ », закаленного с 1373 К на воздухе

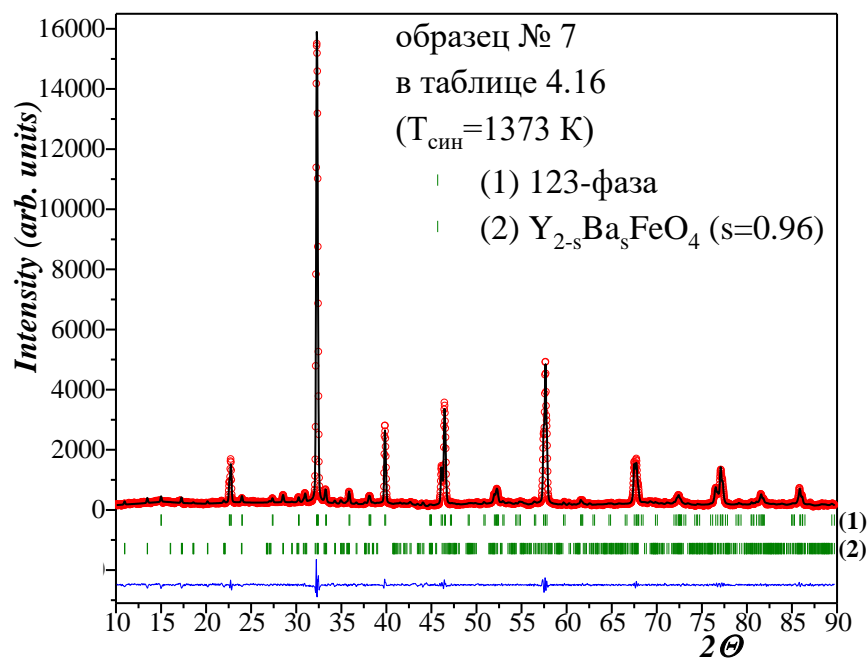


Рисунок 4.40 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца № 7 с номинальным составом « $\text{Y}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ », закаленного с 1373 К на воздухе

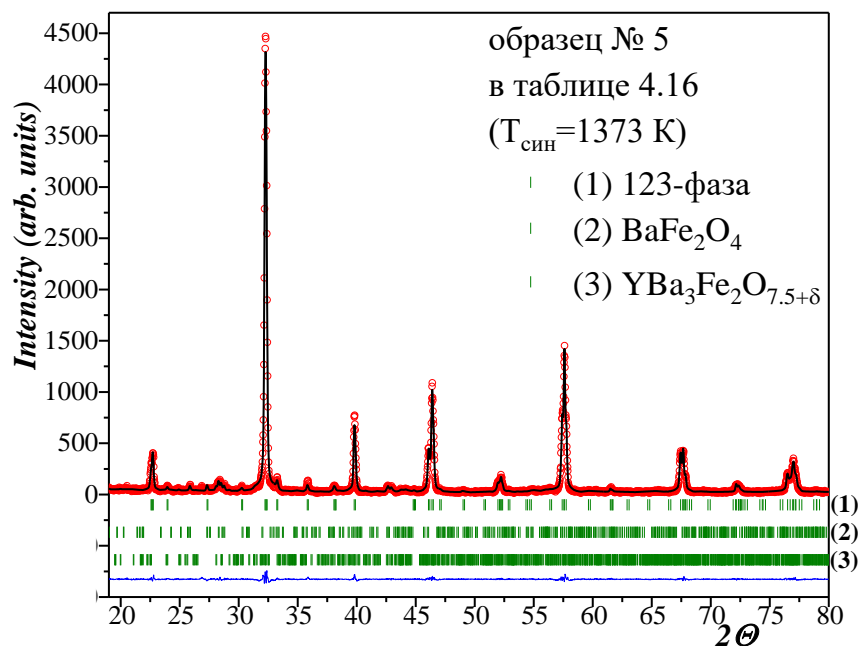


Рисунок 4.41 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образца № 5 с номинальным составом « $Y_{0.96}Ba_{2.04}Fe_3O_{8+\delta}$ », закаленного с 1373 К на воздухе

Таблица 4.17 – Фазовый состав образцов, общий состав которых соответствует формулам: " $Y_{1-w}Ba_{2+w}Fe_3O_{8+\delta}$ ", " $Y_{2-d}Ba_3Fe_{5+d}O_{13+\delta}$ ", " $Y_{1-q}Ba_2Fe_{3+q}O_{8+\delta}$ ", " $Y_{1.08-n}Ba_{1.92}Fe_{3+q}O_{8+\delta}$ ", " $Y_{0.96-m}Ba_{2.04}Fe_{3+m}O_{8+\delta}$ "

серия образцов		фазовый состав	№ точки в таблице 4.16
" $Y_{1-w}Ba_{2+w}Fe_3O_{8+\delta}$ " ( $-0.5 \leq w \leq 0.85$ )	( $-0.5 \leq w \leq -0.11$ )	1) 123-фаза (пр. гр. $P4/mmm$ ); 2) $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$ ( $s=0.96$ ) (пр. гр. $Pnma$ ) 3) $YFeO_3$ (пр. гр. $Pnma$ )	14
			13
			<b>12</b>
			11
			10
			9
			<b>8</b>
	<b>71</b>		
	$w = -0.08$	1) 123-фаза (пр.гр. $P4/mmm$ ); 2) $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$ ( $s=0.96$ ) (пр.гр. $Pnma$ )	<b>7</b>
	( $-0.02 \leq w \leq 0.4$ )	1) 123-фаза (пр. гр. $P4/mmm$ ); 2) $YBa_3Fe_2O_{7.5+\delta}$ (пр. гр. $Pnmm$ ); 3) $BaFe_2O_4$ (пр. гр. $Pnma$ )	<b>6</b>
<b>28</b>			
<b>5</b>			
4			
		3	
( $0.55 \leq w \leq 0.7$ )	1) $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ ( $y=0.125$ ) (пр. гр. $Pm3m$ ); 2) $YBa_3Fe_2O_{7.5+\delta}$ (пр. гр. $Pnmm$ ); 3) $BaFe_2O_4$ (пр. гр. $Pnma$ )	2	
		1	
$(w = 0.85)$	1) $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ ( $0 \leq y \leq 0.125$ ) (пр.гр. $Pm3m$ ); 2) $BaFe_2O_4$ (пр. гр. $Pnma$ )	31	

Продолжение таблицы 4.17											
серия образцов	фазовый состав	№ точки в таблице 4.16									
<b>"Y<sub>2-d</sub>Ba<sub>3</sub>Fe<sub>5+d</sub>O<sub>13+δ</sub>"</b> (-0.2 ≤ d ≤ 0)	1) 123-фаза (пр. гр. <i>P4/mmm</i> ); 2) Y <sub>2-s</sub> Ba <sub>s</sub> FeO <sub>4</sub> (s=0.96) (пр. гр. <i>Pnma</i> ); 3) YFeO <sub>3</sub> (пр. гр. <i>Pnma</i> )	17									
		<b>16</b>									
		10									
	(0.2 ≤ d ≤ 0.67)	1) 123-фаза (пр. гр. <i>P4/mmm</i> ); 2) BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (пр. гр. <i>Pnma</i> ); 3) YFeO <sub>3</sub> (пр. гр. <i>Pnma</i> )	<b>15</b> 56 57 58								
<b>"Y<sub>1-q</sub>Ba<sub>2</sub>Fe<sub>3+q</sub>O<sub>8+δ</sub>"</b> (-0.2 ≤ q ≤ 0.75)	(-0.2 ≤ q ≤ -0.1)	1) 123-фаза (пр. гр. <i>P4/mmm</i> ); 2) Y <sub>2-s</sub> Ba <sub>s</sub> FeO <sub>4</sub> (s=0.96) (пр. гр. <i>Pnma</i> ); 3) YBa <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7.5+δ</sub> (пр. гр. <i>Pmmm</i> );	30 29								
		(0 ≤ q ≤ 0.75)	1) 123-фаза (пр. гр. <i>P4/mmm</i> ); 2) YBa <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7.5+δ</sub> (пр. гр. <i>Pmmm</i> ); 3) BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (пр. гр. <i>Pnma</i> )	28 <b>27</b> <b>26</b> 25 24 23 22 21 20 19 18							
	<b>"Y<sub>0.96-m</sub>Ba<sub>2.04</sub>Fe<sub>3+m</sub>O<sub>8+δ</sub>"</b> (-0.09 ≤ m ≤ 0.03)			(-0.09 ≤ m ≤ 0.03)	1) 123-фаза (пр. гр. <i>P4/mmm</i> ); 2) YBa <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7.5+δ</sub> (пр. гр. <i>Pmmm</i> ); 3) BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (пр. гр. <i>Pnma</i> )	74 <b>75</b> <b>5</b> <b>59</b>					
						<b>Y<sub>1.08-n</sub>Ba<sub>1.92</sub>Fe<sub>3+n</sub>O<sub>8+δ</sub></b> (-0.03 ≤ n ≤ 0.48)	(-0.2 ≤ n ≤ 0)	1) 123-фаза (пр. гр. <i>P4/mmm</i> ); 2) Y <sub>2-s</sub> Ba <sub>s</sub> FeO <sub>4</sub> (s=0.96) (пр. гр. <i>Pnma</i> )	<b>70</b> 7 <b>76</b>		
									<b>Y<sub>1.05</sub>Ba<sub>1.92</sub>Fe<sub>3.03</sub>O<sub>8+δ</sub></b> (n = 0.03)	<b>123-фаза (пр. гр. <i>P4/mmm</i>)</b>	<b>69</b>
									(0.1 ≤ n ≤ 0.48)	1) 123-фаза (пр. гр. <i>P4/mmm</i> ); 2) YFeO <sub>3</sub> (пр. гр. <i>Pnma</i> ); 3) BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (пр. гр. <i>Pnma</i> )	<b>62</b> 61 60 63

Практически во всех существующих литературных источниках, посвященных получению YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>, отмечалось присутствие небольшого количества примесной фазы перовскита (Y,Ba)FeO<sub>3</sub>. При изучении фазовых равновесий в системе Y-Ba-Fe-O при T=1373 K на воздухе образцы этой области составов также были интерпретированы как двух- или трехфазные [67]. Основываясь на том, что одной из примесных фаз (помимо YFeO<sub>3</sub>) в образце с соотношением металлических компонентов Y : Ba : Fe = 1 : 2 : 3 являлся обогащенный барием

оксид  $YBa_3Fe_2O_{7.5+\delta}$ , было предположено, что реальный состав 123-фазы должен быть обогащен железом по отношению к идеальной формуле  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ . Более вероятным является предположение, что избыточное железо ( $Fe^{3+}$ ) будет предпочтительнее частично замещать иттрий ( $Y^{3+}$ ), нежели чем барий ( $Ba^{2+}$ ). Это следует из того, что такое замещение будет изовалентным, и разность ионных радиусов железа и иттрия меньше, чем для железа и бария. Кроме того, возможность частичного замещения железа на иттрий было показано и для феррита иттрия  $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  [16, 67].

Для проверки этого предположения была приготовлена серия образцов с общей формулой  $Y_{1-q}Ba_2Fe_{3+q}O_{8+\delta}$  (образцы № 30–18), которые в соответствии с предполагаемой моделью замещения в рамках структуры 123-фазы можно представить формулой  $(Y_{1-q}Fe_q)Ba_2Fe_3O_{8+\delta}$ .

Результаты отжигов при 1373 и 1473 К показали, что по мере увеличения значения  $q$  количество 123-фазы возрастало (№ 27–22), а количества примесных фаз постепенно уменьшались. Наименьшие количества примесных фаз фиксировали при  $q=0.5$  (№ 21), но и этот образец так же был трехфазным (рисунок 4.42 (б)). Дальнейшее замещение иттрия на железо не привело к получению однофазного продукта, а произошло качественное изменение фазового состава. В образцах с  $q=0.55, 0.6, 0.75$  (№ 20–18) наблюдается последовательное увеличение содержания феррита бария  $BaFe_2O_4$  (рисунок 4.42 (а)).

При уменьшении содержания железа в образцах  $Y_{1-q}Ba_2Fe_{3+q}O_{8+\delta}$  с  $q = -0.1, -0.2$  (№ 29–30), иными словами, когда недостаток железа в 123-фазе компенсируется введением иттрия (например, для  $q=-0.1$   $YBa_2(Fe_{2.9}Y_{0.1})O_{8+\delta}$ ) природа примесных фаз изменялась – наряду с основной 123-фазой появляются рефлексы  $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$  ( $s \approx 0.96$ ) (пр. гр. *Pnma*) и  $YBa_3Fe_2O_{7.5+\delta}$  (пр.гр. *Pmmm*) (рисунок 4.42 (в)).

Совокупность полученных результатов позволяет предположить, что стабильность структуры 123-фазы существенным образом определяется содержанием кислорода, которое, в свою очередь, зависит от соотношения всех металлических компонентов, в первую очередь иттрия и железа, способных замещать друг друга, но и содержание бария будет отличаться от стехиометрического. Поэтому, следующим этапом работы стало варьирование соотношения иттрия и железа в образцах со смещенным относительно стехиометрического соотношением иттрия и бария:  $Y_{1.08-n}Ba_{1.92}Fe_{3+n}O_{8+\delta}$  (образцы №7, 60–63, 69–70, 76),  $Y_{0.96-m}Ba_{2.04}Fe_{3+m}O_{8+\delta}$  (образцы №5, 59, 74–75), а также в образцах соответствующих формуле 235-фазы  $Y_{2-d}Ba_3Fe_{5+d}O_{13+\delta}$  (образцы №10, 15–17, 56–58).

Результаты РФА гомогенизированных образцов в рядах  $Y_{2-d}Ba_3Fe_{5+d}O_{13+\delta}$  ( $-0.2 \leq d \leq 0.67$ ) и  $Y_{0.96-m}Ba_{2.04}Fe_{3+m}O_{8+\delta}$  ( $-0.9 \leq d \leq 0.03$ ) показали, что все образцы были трехфазными (фазовый состав приведен в таблице 4.17).

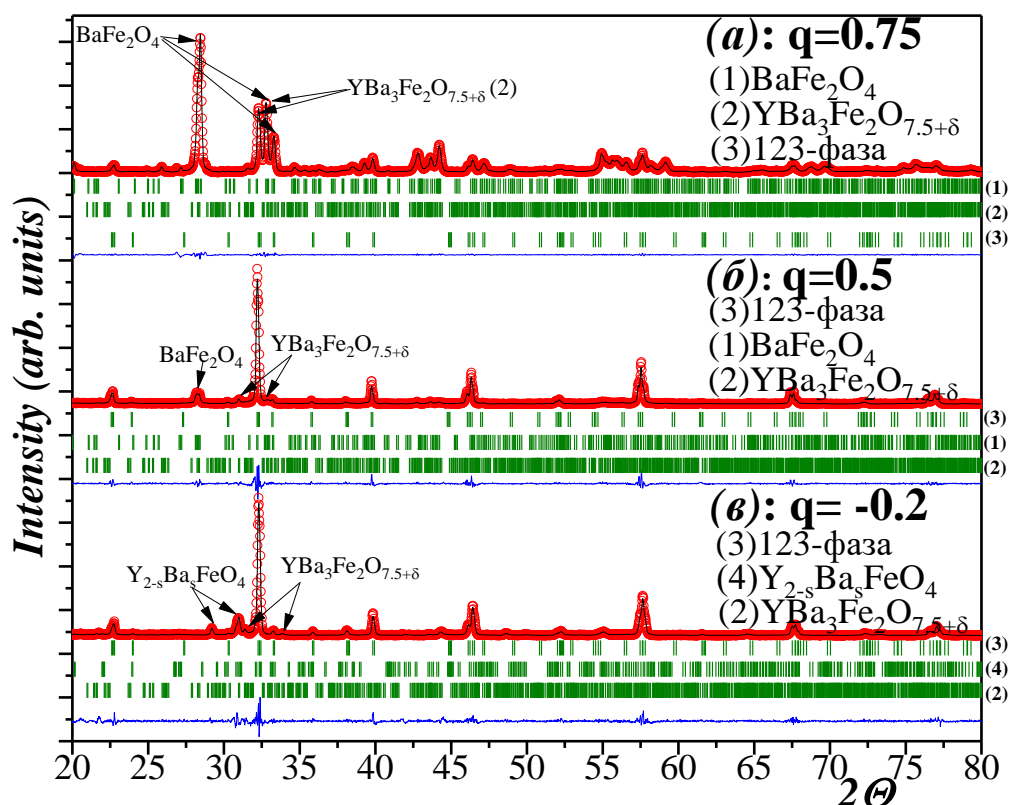


Рисунок 4.42 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образцов с номинальным составом « $Y_{1-q}Ba_2Fe_{3+q}O_{8+\delta}$ », отожженных при 1373 К на воздухе ( $P_{O_2}=0.21$  атм):  $a - q=0.75$  (№ 18);  $b - q=0.5$  (№ 21);  $c - q= -0.2$  (№ 30)

Напротив, небольшое варьирование соотношение иттрия и железа в ряду  $Y_{1.08-n}Ba_{1.92}Fe_{3+n}O_{8+\delta}$  ( $-0.03 \leq n \leq 0.48$ ) привело к положительному результату. Образец с  $n = 0.03$  являлся однофазным и был описан в рамках тетрагональной симметрий (пр. гр.  $P4/mmm$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=b=3.909(4)\text{Å}$ ,  $c=11.811(9)\text{Å}$  (рисунок 4.43 (б)).

Гомогенизированные образцы с большим содержанием железа содержали в равновесии три фазы: 123-фаза (пр. гр.  $P4/mmm$ ),  $YFeO_3$  (пр. гр.  $Pnma$ ),  $BaFe_2O_4$  (пр. гр.  $Pnma$ ) (рисунок 4.43 (а)). При уменьшении содержания железа в образцах до  $n= -0.03, -0.2$  (№ 70, 76) природа примесных фаз изменялась – наряду с основной 123-фазой присутствуют рефлексы  $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$  ( $s=0.96$ ) (пр.гр.  $Pnma$ ) (рисунок 4.43 (в)).

Таким образом, можно заключить, что образование 123-фазы в системе  $Y_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$  на воздухе при 1373 К происходит при создании небольшой катионной нестехиометрии, соответствующей дефициту бария и избытку иттрия и железа, которая, по-видимому, будет варьироваться при изменении термодинамических условий ( $T, P_{O_2}$ ).

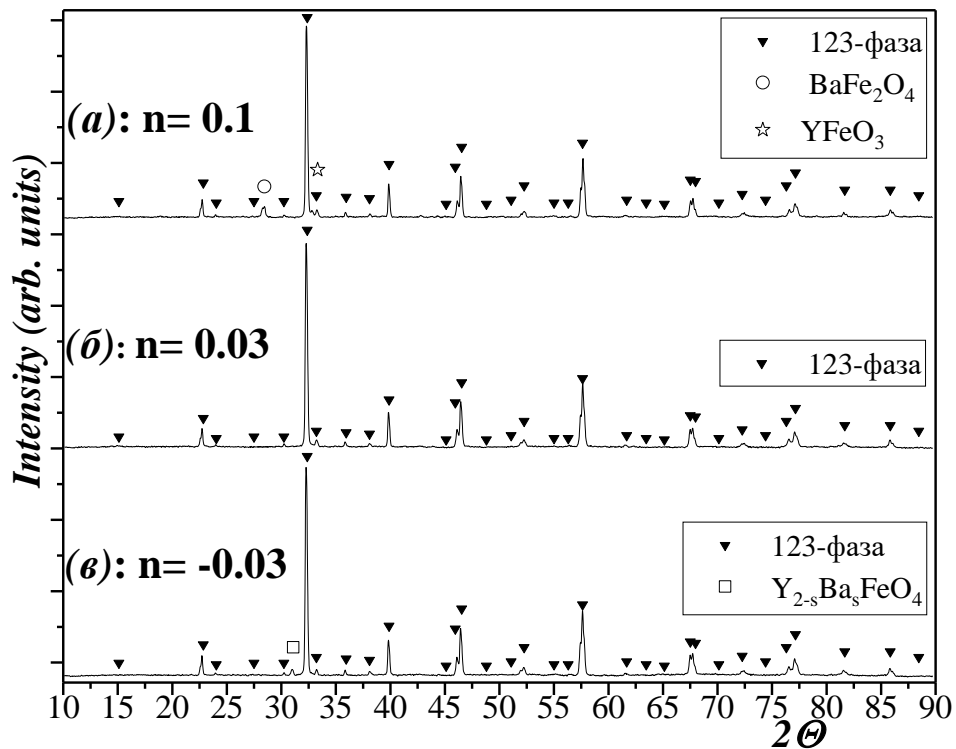


Рисунок 4.43 – Рентгенографические данные для образцов с номинальным составом « $Y_{1.08-n}Ba_{1.92}Fe_{3+n}O_{8+\delta}$ », отожженных при 1373 К на воздухе ( $P_{O_2}=0.21$  атм): *a* –  $n=0.1$  (№ 62); *б* –  $n=0.03$  (№ 69); *в* –  $n=-0.03$  (№ 70)

### 5.2.2 Особенности кристаллической структуры нестехиометрической 123-фазы

Образец с  $n = 0.03$  является однофазным и описывается тетрагональной симметрией (пр. гр.  $P4/mmm$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=b=3.909(4)\text{\AA}$ ,  $c=11.811(9)\text{\AA}$ , а его брутто формула записана как  $Y_{1.05}Ba_{1.92}Fe_{3.03}O_{8+\delta}$ . Такой брутто-состав нестехиометрического оксида в рамках структуры 123-типа с точки зрения распределения катионов по позициям решетки может быть представлен несколькими способами:

*модель 1:* равномерное распределение избытка железа и иттрия между позициями иттрия и бария  $Y(1a)$  и  $Ba(2g)$ , и тогда общая формула может быть записана следующим образом  $(Y_{0.99}Fe_{0.01})(Ba_{1.92}Y_{0.06}Fe_{0.02})Fe_3O_{8+\delta}$ ;

*модель 2:* весь избыток железа находится в позиции иттрия  $Y(1a)$  а образующийся избыток иттрия перемещается в подрешетку бария  $Ba(2g)$ , и общая формула может быть записана следующим образом  $(Y_{0.97}Fe_{0.03})(Ba_{1.92}Y_{0.08})Fe_3O_{8+\delta}$ ;

*модель 3:* весь избыток железа находится в позиции бария  $Ba(2g)$ , и общая формула может быть записана следующим образом  $Y(Ba_{1.92}Y_{0.05}Fe_{0.03})Fe_3O_{8+\delta}$ .

Во всех трех представленных выше моделях распределения катионов сделано в предположении полного заполнения всех позиций в структуре 123-фазы. Следующие модели предполагают возможность сохранения дефицита катионов в подрешетке бария:

*модель 4:* весь избыток иттрия равномерно распределен в позициях железа Fe1(1d) и Fe2(2h). При этом позиции иттрия и железа являются полностью заполненными, а дефицит в позициях бария становится даже немного больше и формула оксида может быть представлена следующим образом  $Y(Ba_{1.88})(Fe_{2.97}Y_{0.03})O_{8+\delta}$ ;

*модель 5:* избыток иттрия относительно железа находится в позиции бария Ba(2g), и общая формула может быть записана следующим образом  $Y(Ba_{1.9}Y_{0.04})Fe_3O_{8+\delta}$ . В этом случае дефицит заполнения подрешетки бария катионами становится меньше.

В таблицах 4.18 и 4.19 представлены структурные параметры и факторы сходимости, полученные в результате обработки рентгенограмм  $Y_{1.05}Ba_{1.92}Fe_{3.03}O_{8+\delta}$  по методу Ритвелда в соответствии с предложенными выше моделями 1–5. Факторы сходимости для всех моделей имеют соизмеримые значения, что не позволяет сделать вывод о преимущественном местоположении «сверхстехиометричных» атомов иттрия и железа или некомплектности подрешетки бария.

В качестве примера рентгенограмма однофазного оксида  $Y_{1.05}Ba_{1.92}Fe_{3.03}O_{8+\delta}$ , обработанная по методу Ритвелда в рамках тетрагональной симметрии пространственной группы  $P4/mmm$  (модель 1), и структурная модель представлены на рисунке 4.44.

Таблица 4.18 – Структурные параметры и факторы сходимости для  $Y_{1.05}Ba_{1.92}Fe_{3.03}O_{8+\delta}$ , уточненные по методу Ритвелда в рамках моделей 1-3

пр. гр. $P4/mmm$ : Y1/Fe3(1a) (0; 0; 0); Ba1/Y2/Fe4(2g) (0; 0; z); Fe1(1d) (0.5; 0.5; 0.5); Fe2(2h) (0.5; 0.5; z); O1(4i) (0; 0.5; z); O2(2h) (0.5; 0.5; z); O3(2e) (0; 0.5; 0.5).			
варианты распределения	модель 1	модель 2	модель 3
$a, \text{Å}$	3.9089(1)	3.9082(1)	3.9085(1)
$c, \text{Å}$	11.8114(2)	11.8088(2)	11.8101(2)
$c/a, \text{Å}$	3.0217(1)	3.0215(1)	3.0216(1)
$V, (\text{Å})^3$	180.471(5)	180.363(3)	180.419(3)
$z(Ba1/Y2/Fe4)$	0.3351(4)	0.3351(4)	0.3351(4)
$z(Fe2)$	0.1643(9)	0.1639(9)	0.1646(9)
$z(O1)$	0.122(1)	0.1222(9)	0.122(1)
$z(O2)$	0.313(2)	0.313(2)	0.314(2)
$d_{(Y1/Fe3)-(O1)}, \text{Å}$	2.428(8)	2.429(6)	2.427(8)
$d_{(Ba1/Y2/Fe4)-(O2)}, \text{Å}$	2.776(2)	2.776(2)	2.775(2)
$d_{(Ba1/Y2/Fe4)-(O3)}, \text{Å}$	2.759(3)	2.759(3)	2.759(3)
$d_{(Fe1)-(O2)}, \text{Å}$	2.21(2)	2.21(2)	2.19(2)
$d_{(Fe1)-(O3)}, \text{Å}$	1.954(1)	1.954(1)	1.954(1)
$d_{(Fe2)-(O1)}, \text{Å}$	2.017(4)	2.015(4)	2.019(4)
$d_{(Fe2)-(O2)}, \text{Å}$	1.76(3)	1.76(2)	1.76(3)
$R_p, \%$	8.05	8.22	8.08
$R_{wp}, \%$	11.0	11.0	11.0
$R_{exp}, \%$	5.47	5.48	5.47
$R_{Br}, \%$	8.59	8.73	8.58
$R_f, \%$	12.4	12.4	12.3
$\chi^2$	4.0044	4.0605	4.0212
$\rho, \text{г/см}^3$	6.020	6.024	6.022



Таблица 4.19 – Структурные параметры и факторы сходимости для  $Y_{1.05}Ba_{1.92}Fe_{3.03}O_{8+\delta}$ , уточненные по методу Ритвелда в рамках моделей 4 и 5, предполагающих дефицит катионов в подрешетке бария

пр. гр. $P4/mmm$ : $Y1(1a)$ (0; 0; 0); $Ba1/Y2(2g)$ (0; 0; z); $Fe1/Y3(1d)$ (0.5; 0.5; 0.5); $Fe2/Y4(2h)$ (0.5; 0.5; z); $O1(4i)$ (0; 0.5; z); $O2(2h)$ (0.5; 0.5; z); $O3(2e)$ (0; 0.5; 0.5).		
варианты распределения	модель 4	модель 5
$a$ , Å	3.9089(1)	3.9089(3)
$c$ , Å	11.8113(1)	11.8110(1)
$c/a$ , Å	3.0216(1)	3.0216(1)
$V$ , (Å) <sup>3</sup>	180.466(3)	180.466(3)
$z(Ba1/Y2)$	0.3360(4)	0.3353(4)
$z(Fe2/Y4)$	0.1644(9)	0.1645(9)
$z(O1)$	0.1175(11)	0.1205(11)
$z(O2)$	0.321(3)	0.316(2)
$d_{(Y1)-(O1)}$ , Å	2.397(8)	2.418(8)
$d_{(Ba1/Y2)-(O2)}$ , Å	2.770(2)	2.773(2)
$d_{(Ba1/Y2)-(O3)}$ , Å	2.752(3)	2.758(3)
$d_{(Fe1/Y3)-(O2)}$ , Å	2.11(4)	2.17(2)
$d_{(Fe1/Y3)-(O3)}$ , Å	1.954(1)	1.954(1)
$d_{(Fe2/Y4)-(O1)}$ , Å	2.031(5)	2.022(4)
$d_{(Fe2/Y4)-(O2)}$ , Å	1.85(4)	1.79(3)
$R_p$ , %	8.11	8.01
$R_{wp}$ , %	11.0	10.9
$R_{exp}$ , %	5.47	5.47
$R_{Br}$ , %	9.50	8.94
$R_f$ , %	12.6	12.5
$\chi^2$	4.0568	3.9925
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	5.936	5.971

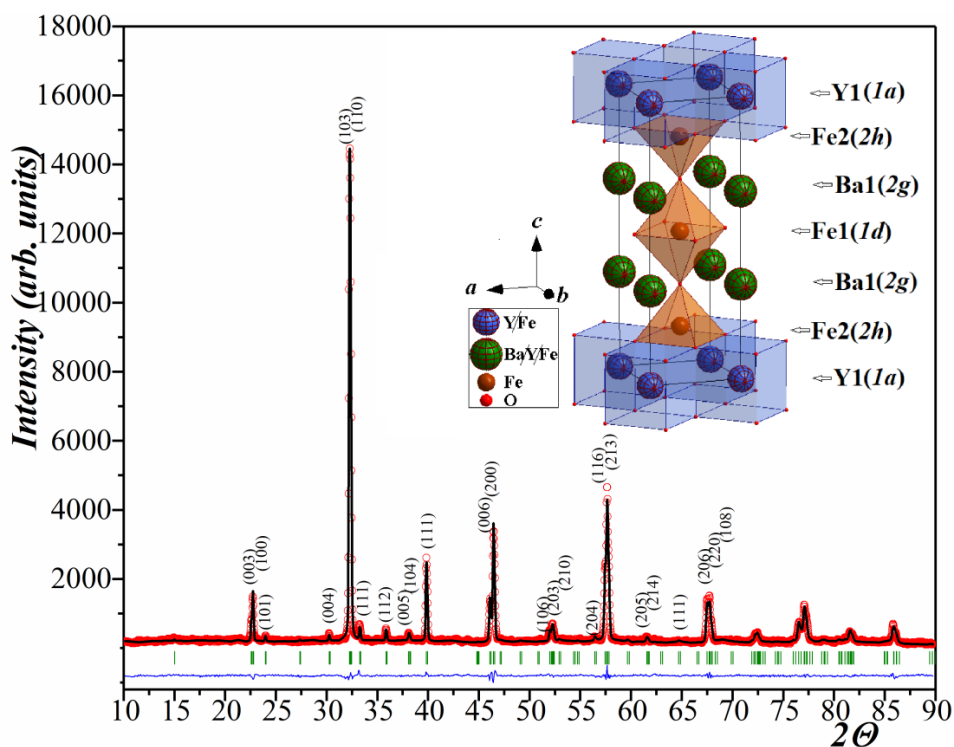


Рисунок 4.44 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы для образца № 69 ( $Y_{0.99}Fe_{0.01})(Ba_{1.92}Y_{0.06}Fe_{0.02})Fe_3O_{8+\delta}$ , обработанная по модели 1, закаленного с 1373 К на воздухе, и структурная модель построенная с помощью программы «Diamond 3.2»

### 5.2.3 Сложный оксид в ряду $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$ ( $0.9 < s < 1.0$ )

Недавно в литературе появилась информация о получении нового сложного оксида  $YBaFeO_4$ , синтезированного при температурах 1523 – 1570 К [98–103], однако, практически во всех этих работах  $YBaFeO_4$  был загрязнен примесными фазами такими как  $BaO$  или  $Y_2O_3$  и  $Ba_4YFe_3O_{10}$ . Приготовленный нами образец для получения стехиометрического состава (№ 64), соответствующего формуле  $YBaFeO_4$  не стал однофазным после 120 часов отжига при 1373 К. Помимо основной фазы на рентгенограмме присутствовали линии соответствующие  $YBa_3Fe_2O_{7.5+\delta}$ . Такой состав позволил предположить, что также как и 123-фаза, данный оксид может иметь некоторый дефицит по содержанию бария.

Рентгеновская аттестация гомогенизированного образца номинального состава « $Y_{1.1}Ba_{0.9}FeO_4$ » (№ 65), показала, что кроме основной фазы в нем присутствуют другие по химической природе примеси: феррит иттрия  $YFeO_3$  (пр. гр.  $Pnma$ ) и оксид иттрия  $Y_2O_3$  (пр. гр.  $Ia3$ ). Это означает, что требуемый для получения однофазного оксида состав лежит между рассмотренными выше.

Образец с  $s = 0.96$  получен однофазным и описывается орторомбической симметрией (пр. гр.  $Pnma$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=13.106(1)\text{Å}$ ,  $b=5.681(1)\text{Å}$ ,  $c=10.222(2)\text{Å}$ , что близко к значениям, описываемым в литературе [98–103]. Таким образом, химическая формула однофазного образца может быть представлена как  $Y_{1.04}Ba_{0.96}FeO_{4+\delta}$  (111-фаза). Рентгенограммы всех трех описанных выше образцов представлены на рисунке 4.45.

В кристаллической структуре  $YBaFeO_{4+\delta}$ , которая подробно изучена ранее [101–103], барий имеет две неэквивалентные позиции  $Ba1$  и  $Ba2$ . Если считать, что избыток иттрия располагается в позициях бария  $Y(Ba_{0.96}Y_{0.04})FeO_4$ , то можно предложить 3 различные модели заполнения. Нами были рассчитаны три структурные модели с учетом различного распределения избытка иттрия в позициях  $Ba1$  и  $Ba2$ :

*модель 1:* равномерное распределение избытка иттрия между позициями бария  $Ba1(4c)$  и  $Ba2(4c)$ ;

*модель 2:* весь избыток иттрия находится в позиции бария  $Ba1(4c)$ ;

*модель 3:* весь избыток иттрия находится в позиции бария  $Ba2(4c)$ .

В таблице 4.20 представлены структурные параметры и факторы сходимости для трех моделей структуры  $Y(Ba_{0.96}Y_{0.04})FeO_4$ . Минимальный фактор сходимости ( $\chi^2$ ) и профильный фактор обработанных рентгенограмм по модели 3 позволяет предположить ее как наиболее достоверную. В качестве примера на рисунке 4.46 представлены рентгенографические и структурные данные для образца  $Y(Ba_{0.96}Y_{0.04})FeO_4$  (модель 3).

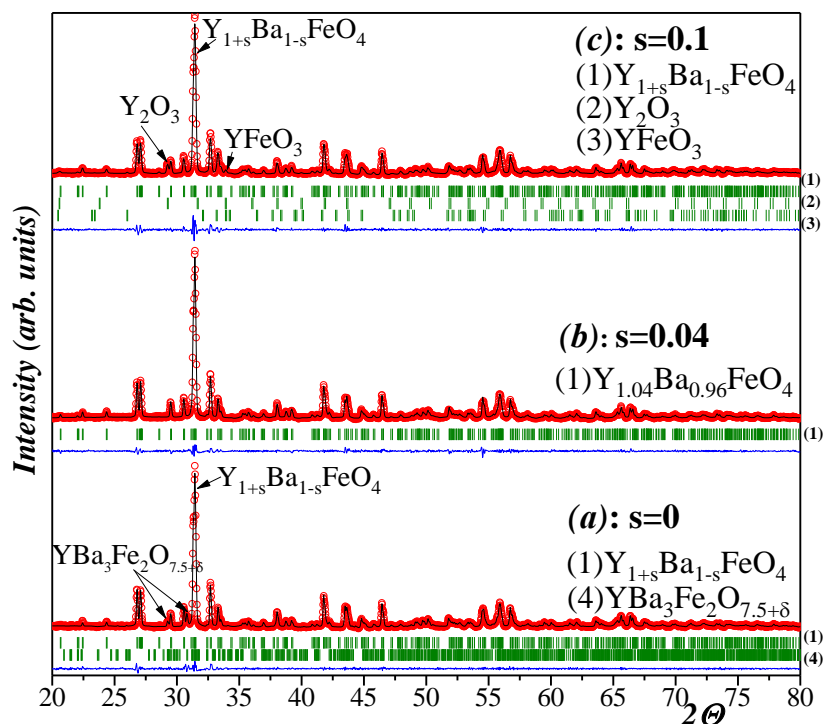


Рисунок 4.45 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образцов с номинальным составом « $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$ », отожженных при 1373 К на воздухе ( $P_{O_2}=0.21$  атм): *a* –  $s=0.9$  (№ 65); *b* –  $s=0.96$  (№ 67); *c* –  $s=1.0$  (№ 64)

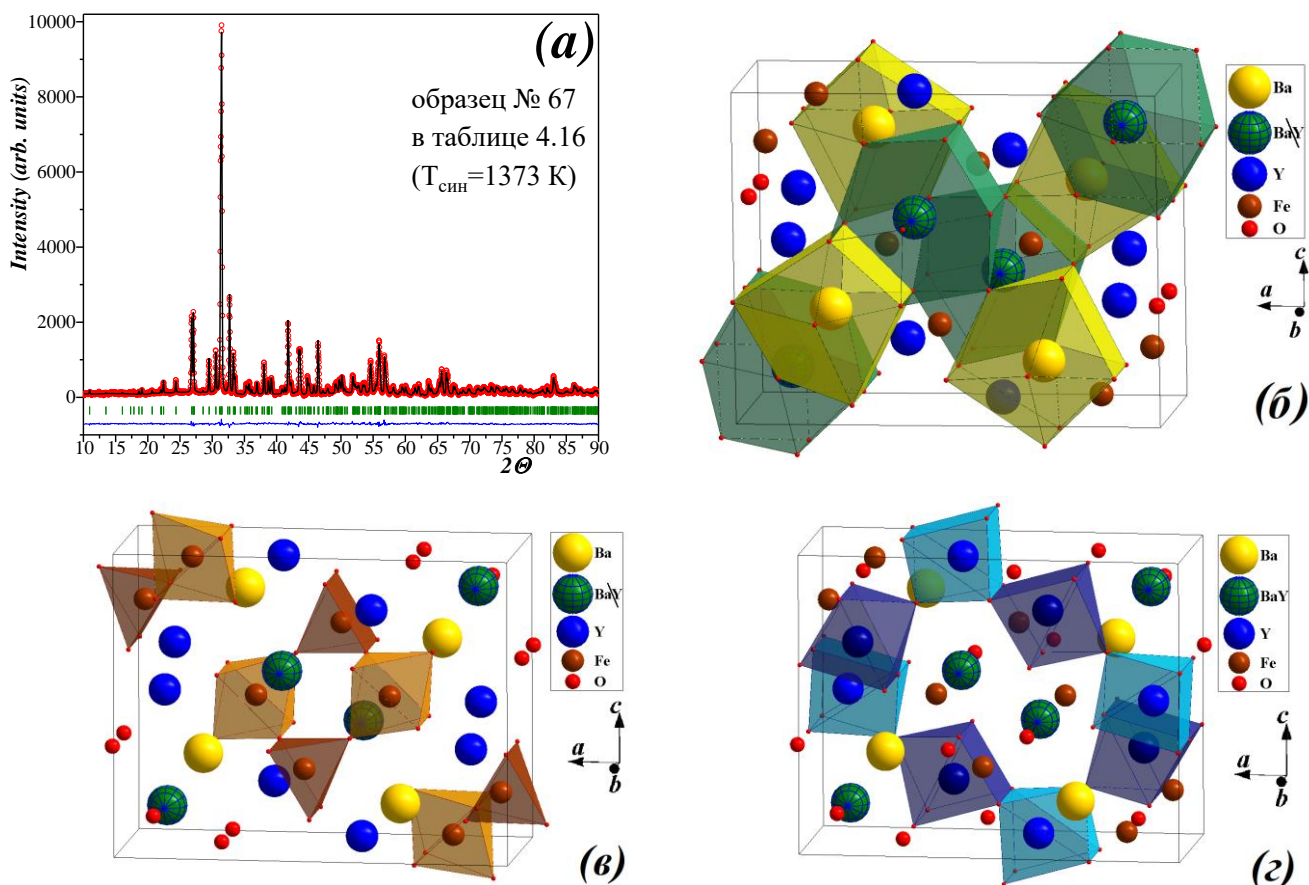


Рисунок 4.46 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы образца № 67 с номинальным составом  $Y(Ba_{0.96}Y_{0.04})FeO_4$ , закаленного с 1373 К на воздухе, обработанная по модели 3, учитывающей распределение избытка иттрия в позиции бария  $Ba1(4c)$  и

фрагменты структурной модели, построенные с помощью программы «Diamond 3.2»

Таблица 4.20 – Структурные параметры и факторы сходимости для  $Y(Ba_{0.96}Y_{0.04})FeO_4$ ,

обработанные по методу Ритвелда по моделям 1 – 3

пр.гр. <i>Pnma</i> : Ba1/Y3(4c) (x; 0.25; z); Ba2/Y4(4c) (x; 0.25; z); Y1(4c) (x; 0.25; z); Y2(4c) (x; 0.25; z); Fe1(4c) (x; 0.25; z); Fe2(4c) (x; 0.25; z); O1(4c) (x; 0.25; z); O2(4c) (x; 0.25; z); O3(8d) (x; y; z); O4(8d) (x; y; z); O5(8d) (x; y; z)			
варианты распределения	модель 1	модель 2	модель 3
<i>a</i> , Å	13.1233(3)	13.1226(2)	13.1230(3)
<i>b</i> , Å	5.6865(1)	5.6863(1)	5.6864(1)
<i>c</i> , Å	10.2327(2)	10.2321(1)	10.2325(2)
<i>V</i> , (Å) <sup>3</sup>	763.625(3)	763.502(2)	763.564(3)
<i>x</i> (Ba1/Y3)	0.2118(3)	0.2116(3)	0.2119(3)
<i>z</i> (Ba1/Y3)	0.6735(2)	0.6737(4)	0.6739(4)
<i>x</i> (Ba2/Y4)	0.4132(2)	0.4129 (3)	0.4125(4)
<i>z</i> (Ba2/Y4)	0.3969(2)	0.3968(4)	0.3969(4)
<i>x</i> (Y1)	0.3969(2)	0.4186(5)	0.4178(5)
<i>z</i> (Y1)	0.0152(2)	0.0152(5)	0.0154(5)
<i>x</i> (Y2)	0.1401(2)	0.1404(4)	0.1401(4)
<i>z</i> (Y2)	0.3093(2)	0.3096(6)	0.3092(6)
<i>x</i> (Fe1)	0.4684(2)	0.4671(7)	0.4679(7)
<i>z</i> (Fe1)	0.7179(2)	0.717(9)	0.7187(9)
<i>x</i> (Fe2)	0.1871(2)	0.1868 (8)	0.1857(9)
<i>z</i> (Fe2)	0.0265(2)	0.0259(9)	0.0264(9)
<i>x</i> (O1)	0.583(2)	0.584(3)	0.584(3)
<i>z</i> (O1)	0.609(2)	0.612(3)	0.615 (3)
<i>x</i> (O2)	0.295(2)	0.292(2)	0.294(2)
<i>z</i> (O2)	0.178(2)	0.179(3)	0.176(2)
<i>x</i> (O3)	0.005(2)	0.003(1)	0.005(1)
<i>y</i> (O3)	0.515(2)	0.518(4)	0.522(4)
<i>z</i> (O3)	0.369(2)	0.368(2)	0.365(2)
<i>x</i> (O4)	0.228(2)	0.229(1)	0.228(1)
<i>y</i> (O4)	0.525(2)	0.527(3)	0.531(3)
<i>z</i> (O4)	0.445(2)	0.446(2)	0.444(2)
<i>x</i> (O5)	0.110(2)	0.110(2)	0.109(2)
<i>y</i> (O5)	0.982(2)	0.982(4)	0.979(4)
<i>z</i> (O5)	0.141(2)	0.140(2)	0.142(2)
<i>R<sub>p</sub></i> , %	17.7	17.2	13.4
<i>R<sub>wp</sub></i> , %	21.4	20.9	17.4
<i>R<sub>exp</sub></i> , %	9.30	9.25	9.26
<i>R<sub>Br</sub></i> , %	11.0	10.6	10.2
<i>R<sub>f</sub></i> , %	9.49	9.22	9.09
$\chi^2$	5.2806	5.1420	3.526
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	5.987	5.988	5.988

#### 5.2.4 Скорректированная диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} Y_2O_3 - BaO - \frac{1}{2} Fe_2O_3$

Полученные результаты позволили нам исправить центральную часть диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2}Y_2O_3 - BaO - \frac{1}{2}Fe_2O_3$ , построенной при 1373 К на воздухе авторами работы [67] (рисунок 4.47 а) добавлением двух дополнительных фаз: 123-фазы  $Y_{1.05}Ba_{1.92}Fe_{3.03}O_{8+\delta}$  и  $Y(Ba_{0.96}Y_{0.04})FeO_4$  (рисунок 4.47 б). Уточненная диаграмма состояния  $\frac{1}{2}Y_2O_3 - BaO - \frac{1}{2}Fe_2O_3$  разделена на 16 фазовых полей. Составы фазовых полей представлены в таблице 4.21.

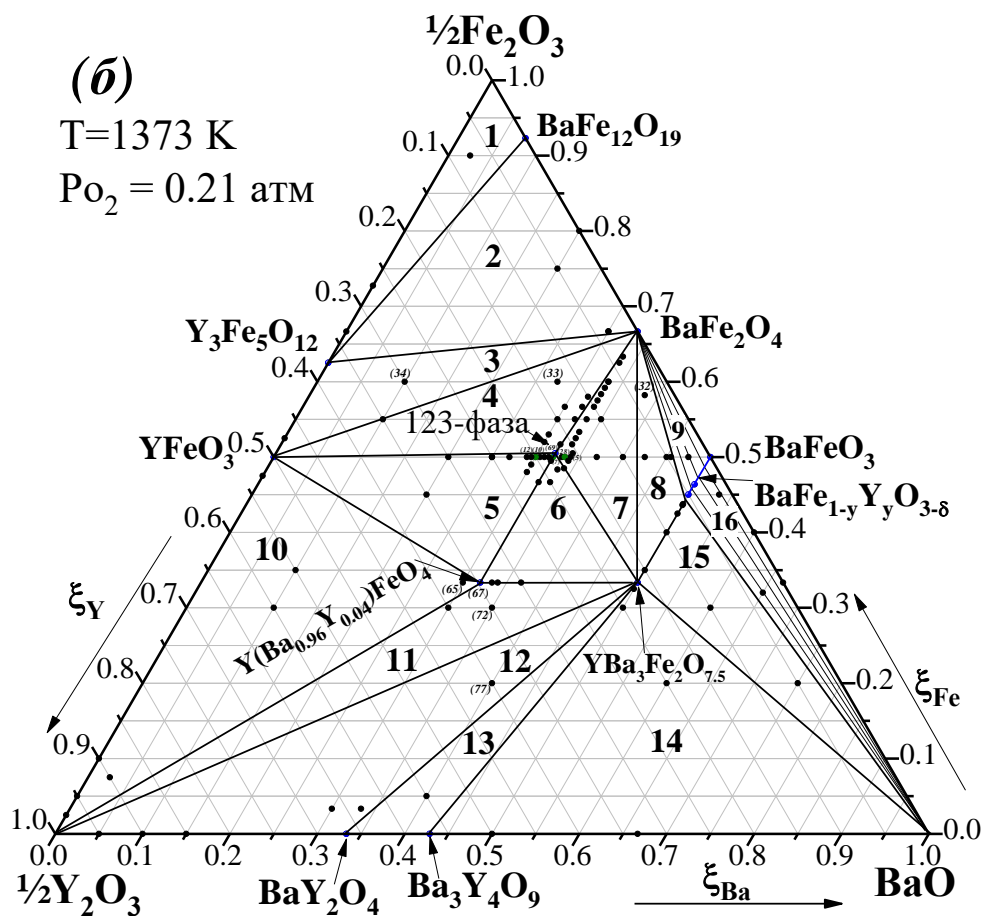
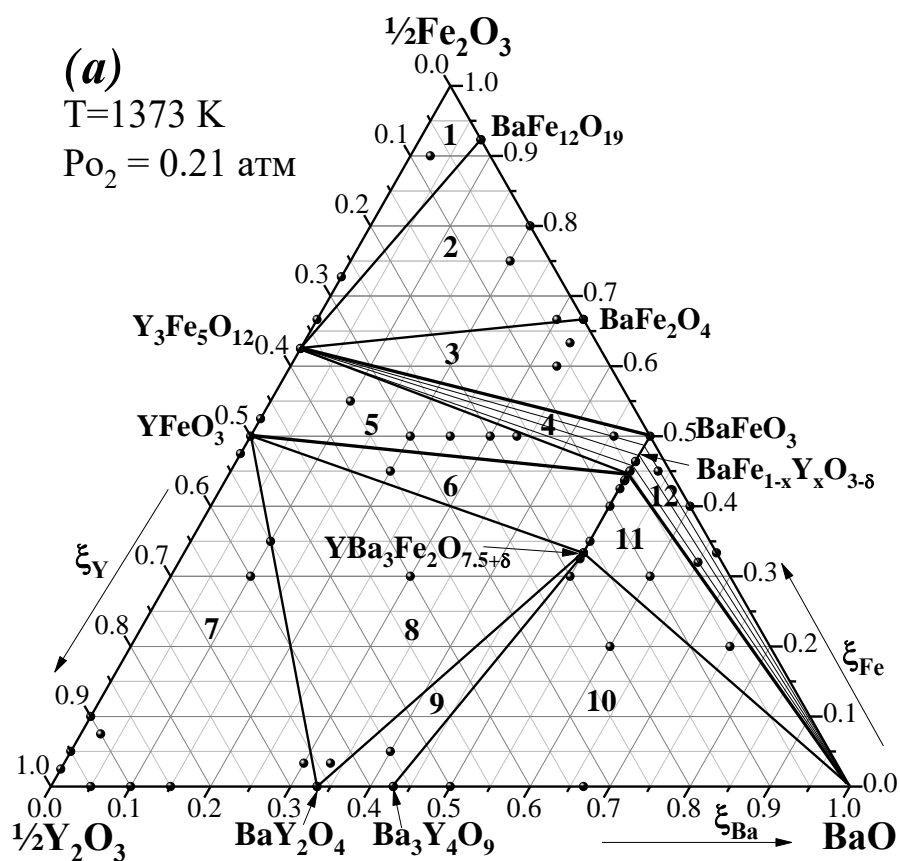


Рисунок 4.47 – Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$  при 1373 К на воздухе: а – данные работы [67]; б – настоящая работа

Таблица 4.21 – Фазовый состав полей уточненной диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 1373 К на воздухе

№	фазовый состав области	№	фазовый состав области
1	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	9	$\text{BaFe}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ ( $0 \leq y \leq 0.125$ ), $\text{BaFe}_2\text{O}_4$
2	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{BaFe}_2\text{O}_4$	10	$\text{YFeO}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}(\text{Ba}_{0.96}\text{Y}_{0.04})\text{FeO}_4$
3	$\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , $\text{YFeO}_3$	11	$\text{Y}(\text{Ba}_{0.96}\text{Y}_{0.04})\text{FeO}_4$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$
4	$\text{YFeO}_3$ , $\text{Y}_{1.05}\text{Ba}_{1.92}\text{Fe}_{3.03}\text{O}_{8+\delta}$ , $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ,	12	$\text{BaY}_2\text{O}_4$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$
5	$\text{YFeO}_3$ , $\text{Y}_{1.05}\text{Ba}_{1.92}\text{Fe}_{3.03}\text{O}_{8+\delta}$ , $\text{Y}(\text{Ba}_{0.96}\text{Y}_{0.04})\text{FeO}_4$	13	$\text{BaY}_2\text{O}_4$ , $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ , $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$
6	$\text{Y}_{1.05}\text{Ba}_{1.92}\text{Fe}_{3.03}\text{O}_{8+\delta}$ , $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$ , $\text{Y}(\text{Ba}_{0.96}\text{Y}_{0.04})\text{FeO}_4$	14	$\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$ , $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ , $\text{BaO}$
7	$\text{Y}_{1.05}\text{Ba}_{1.92}\text{Fe}_{3.03}\text{O}_{8+\delta}$ , $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$ , $\text{BaFe}_2\text{O}_4$	15	$\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$ , $\text{BaO}$ , $\text{BaFe}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$
8	$\text{BaFe}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ , $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$ , $\text{BaFe}_2\text{O}_4$	16	$\text{BaFe}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ ( $0 \leq y \leq 0.125$ ), $\text{BaO}$

Появление на уточненной диаграмме линии, соединяющей  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , которая разделяет поля 3 и 4 подтверждено фазовым составом образцов № 33 и 34. Линия, соединяющая  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$ , которая разделяет поля, 11 и 12 подтверждена фазовым составом образцов № 72 и 77. Для подтверждения описанных выше линий в качестве примера представлены рисунки 4.48 и 4.49 для образцов № 33 и 34 соответственно.

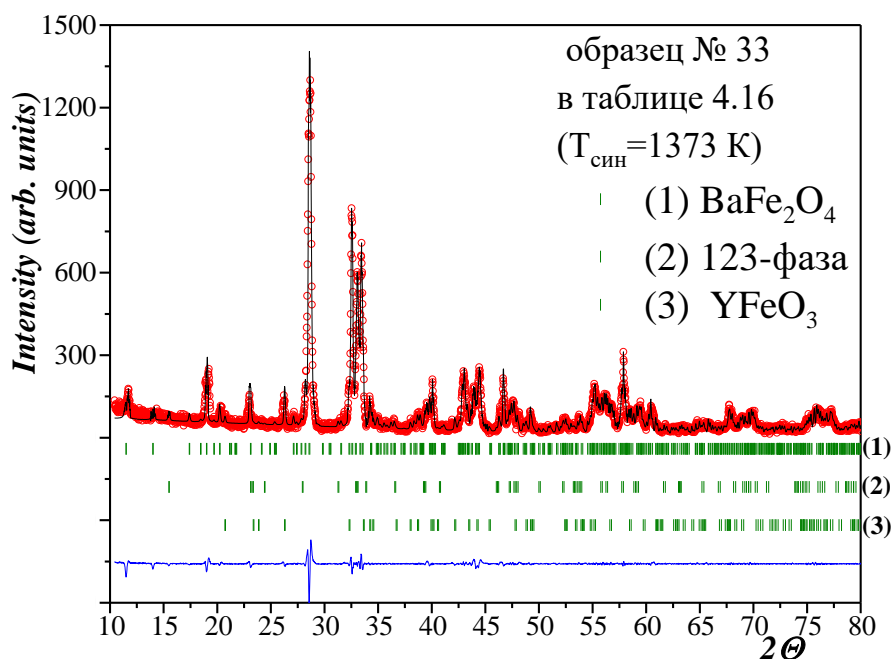


Рисунок 4.48 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы для образца №33, закаленного с 1373 К на воздухе

Фазовый состав образцов № 3 (поле 7), № 1, 2, 32 (поле 8), и № 31 (поле 9) объясняет появление на уточненной диаграмме линий, соединяющих  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$ , и  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaFe}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ . В качестве примера проведения триангуляции системы рассмотрим образцы №3 и №2. На дифрактограмме образца №3 (рисунок 4.50) зафиксированы рефлексы, относящиеся к фазам орторомбической симметрии  $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$  и  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , а также,

принадлежащие 123-фазе. На дифрактограмме образца №2 (рисунок 4.51) присутствуют дифракционные максимумы, относящиеся к кубическому перовскиту  $\text{BaFe}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$  и к фазам орторомбической симметрии  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{8-\delta}$ .

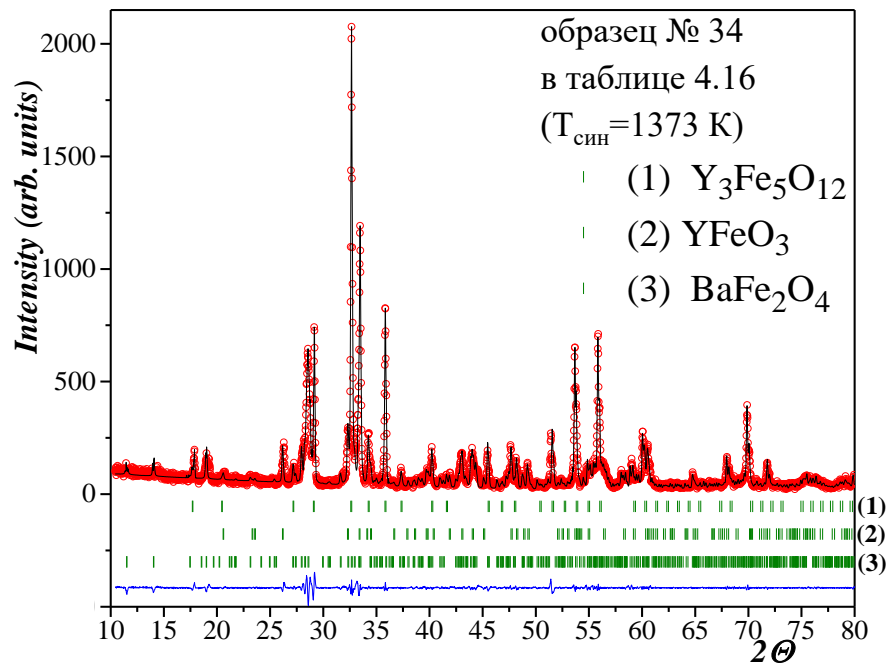


Рисунок 4.49 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы для образца №34, закаленного с 1373 К на воздухе

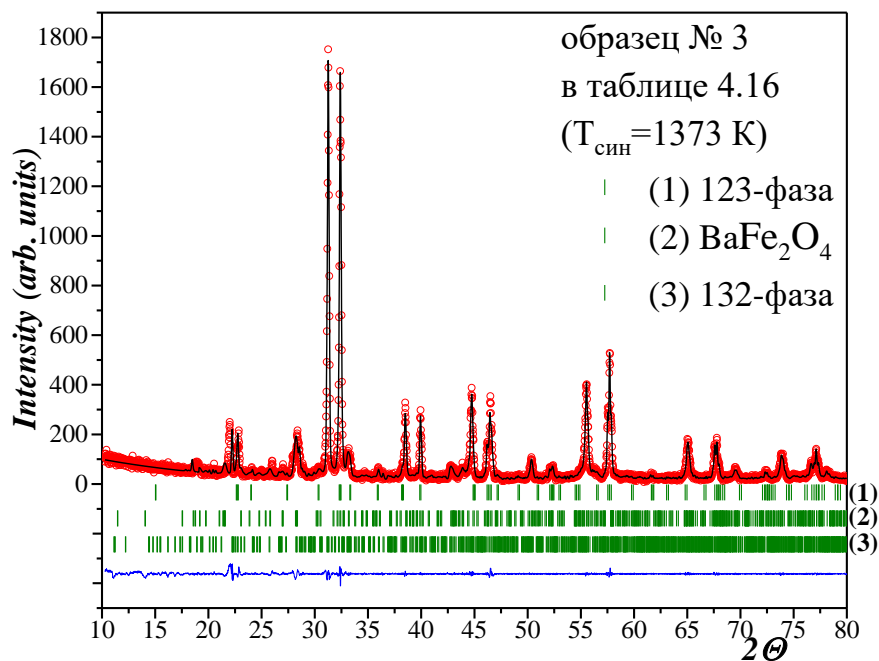


Рисунок 4.50 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы для образца №3, закаленного с 1373 К на воздухе

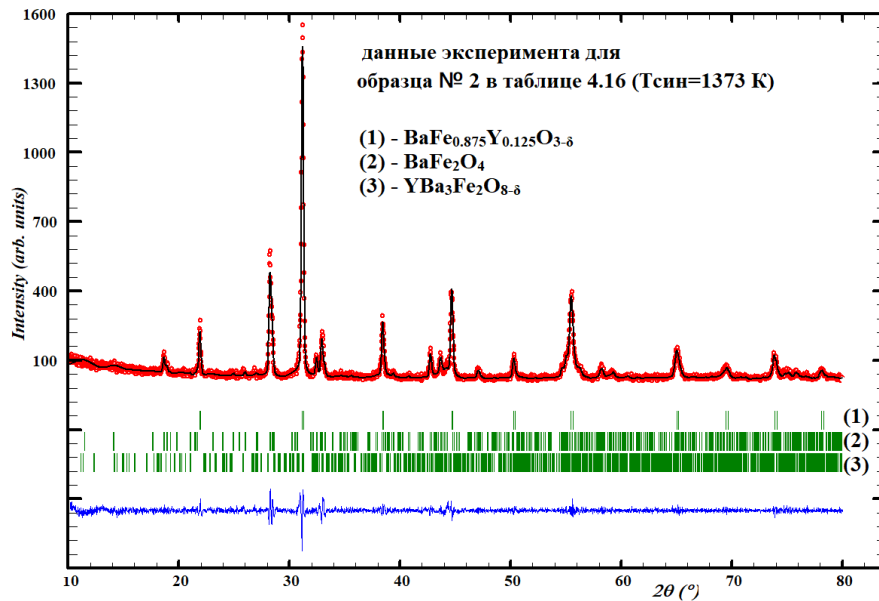


Рисунок 4.51 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы для образца №2, закаленного с 1373 К на воздухе

Варьирование давления кислорода не привело к получению однофазного образца номинального состава  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{13-\delta}$  (№10). Однако, после гомогенизирующих отжигов при 1273 К и  $\lg(\text{P}_{\text{O}_2}/\text{атм}) = -4 - -5$  образец № 10 представлял собой двухфазную смесь в которой в равновесии с тетрагональной 123-фазой присутствовало небольшое количество (не более 5%) феррита иттрия  $\text{YFeO}_3$  (рисунок 4.52). Такой фазовый состав по стехиометрии соответствует идеальному составу 123-фазы  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ , в которой нет избытка железа. Наличие небольшого количества феррита иттрия в качестве примесной фазы может говорить том, что понижении  $\text{P}_{\text{O}_2}$  стабилизация 123-фазы происходит путем обогащения ее барием, однако это предположение требует дальнейшей проверки.

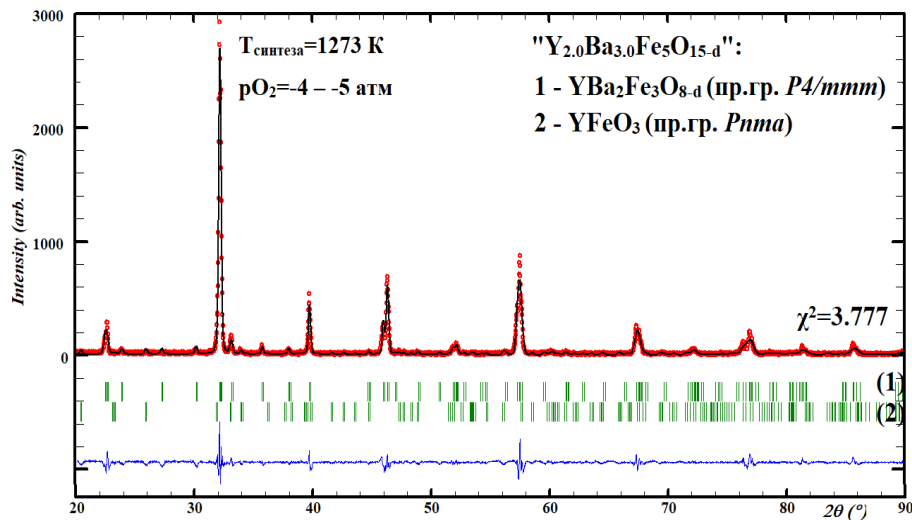


Рисунок 4.52 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы для образца №13, отожжённого при 1273 К и  $\lg(\text{P}_{\text{O}_2}/\text{атм}) = -4 - -5$



### 5.3 Образование пятислойных и трехслойных перовскитов в системе $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$

Структура пятислойного  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$  может быть представлена как чередование трехслойного феррита  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  и двухслойного кобальтита  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  [31]. Известно, что каждый из них способен образовывать соответствующие твердые растворы при частичном взаимозамещении 3d-металлов в В-подрешетке:  $YBa_2Fe_{3-x}Co_xO_{8+\delta}$  [109] и  $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$  [93–95] с достаточно широкими областями гомогенности. Поэтому было целесообразно проверить возможность образования твердых растворов с замещением по В-подрешетке в рамках пятислойной структуры.

По результатам РФА образцов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  с  $0.5 \leq u \leq 3.0$  (№ 36–53) установлено, что на воздухе при 1373 К однофазные образцы тетрагональной симметрии образуются в интервале составов  $1.7 \leq u \leq 1.8$  (№ 45–47) и  $1.9 \leq u \leq 2.1$  (№ 39–43).

Анализ рентгенограмм  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  с  $1.9 \leq u \leq 2.1$  показал, что эти оксиды имеют пятислойную упорядоченную структуру с параметрами  $a=b \sim a_p$  и  $c \sim 5a_p$ , для образцов с меньшим содержанием кобальта  $1.7 \leq u \leq 1.8$  уточненные параметры соответствовали соотношению  $a=b \sim a_p$  и  $c \sim 3a_p$ . Отсюда следует два вывода: 1) варьирование отношения Fe/Co при сохранении пятислойной структуры возможно лишь в небольших пределах и 2) оксиды состав которых может быть представлен общей формулой  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{1/3+\delta}$  ( $1.7 \leq u \leq 1.8$ ) имеют трехслойную структуры 123-типа, и значит, их формула должна быть записана в виде  $Y_{1+\varepsilon}Ba_{2-\varepsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ . Пересчет брутто-состава на формулу трехслойного перовскита приводит к значению  $\varepsilon=0.2$ . На рисунке 4.53 представлены дифрактограммы граничных однофазных образцов: обогащенного кобальтом пятислойного  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$  и трехслойного  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$  (с наименьшим содержанием кобальта в этом ряду  $Y_2Ba_3Fe_{3.3}Co_{1.7}O_{13+\delta}$ ). Хотя рентгенограммы похожи, видны небольшие различия в форме и расположении максимумов, связанных с разницей в размере параметра  $c$  в интервале углов  $32 \leq 2\theta, ^\circ \leq 40$ .

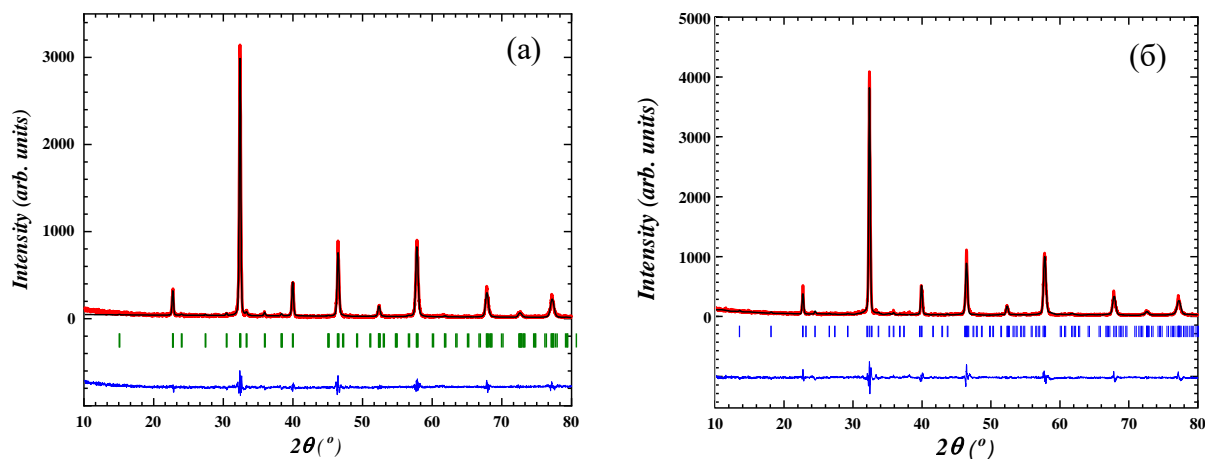


Рисунок 4.53 – Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$  (а) и  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$  (б)

Таким образом, частичное замещение железа на кобальт в  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  приводит к образованию двух типов твердых растворов с тетрагональной симметрией: в интервале составов ( $u$ ) от 1.7 до 1.8 – « $a_p \times a_p \times 3a_p$ », а при  $1.9 \leq u \leq 2.1$  – « $a_p \times a_p \times 5a_p$ », где  $a_p$  – параметр идеального кубического перовскита. Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках тетрагональной симметрии пространственной группы  $P4/mmm$ . Такой вывод подтверждается и результатами просвечивающей электронной микроскопии (рисунке 4.54).

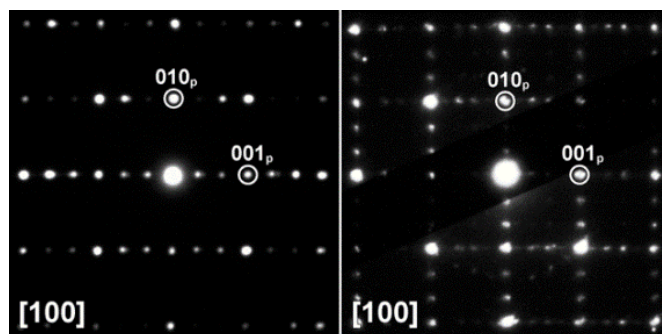


Рисунок 4.54 – Картины электронной дифракции, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии для  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  с  $u=1.75$  (слева),  $u=1.9$  (справа)

Представленные на рисунке 4.54 изображения электронной дифракции вдоль оси зоны  $[100]$  были проиндексированы в рамках кубической сингонии (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $a_p \approx 3.9$  Å). Можно видеть, что образец состава  $Y_2Ba_3Fe_{3.25}Co_{1.75}O_{13+\delta}$  обладает утроенным параметром  $c$  по сравнению с параметром  $a_p$  идеального перовскита и, следовательно, его формула должна быть представлена в виде  $Y_{1+\epsilon}Ba_{2-\epsilon}Fe_{1.95}Co_{1.05}O_{8+w}$  ( $\epsilon=0.2$ ). Формула твердых растворов в интервале составов ( $u$ ) от 1.7 до 1.8 тогда должна быть записана следующим образом:  $Y_{1+\epsilon}Ba_{2-\epsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $\epsilon=0.2$ ;  $0.34 \leq n \leq 0.36$ ). Образец состава  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$  показал формирование упорядоченной пятислойной структуры. Электронные дифракционные изображения  $Y_{1+\epsilon}Ba_{2-\epsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $\epsilon=0.2$ ;  $0.34 \leq n \leq 0.36$ ) и  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$  также соответствовали пространственной группе  $P4/mmm$ , что показано на рисунках 4.55–4.57.

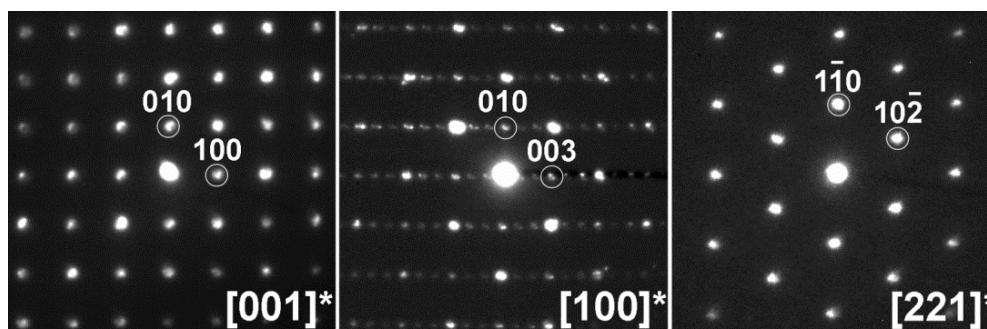


Рисунок 4.55 – Картины электронной дифракции, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, вдоль зон  $[001]$ ,  $[100]$ ,  $[221]$  для  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.64}Co_{0.36})_3O_{8-\delta}$

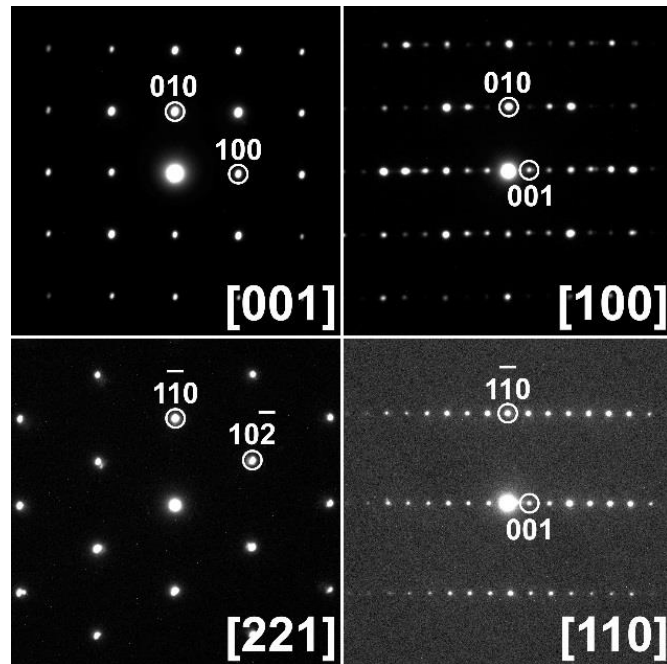


Рисунок 4.56 – Картины электронной дифракции, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, вдоль зон [001], [100], [221], [110] для  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_3O_{8-\delta}$

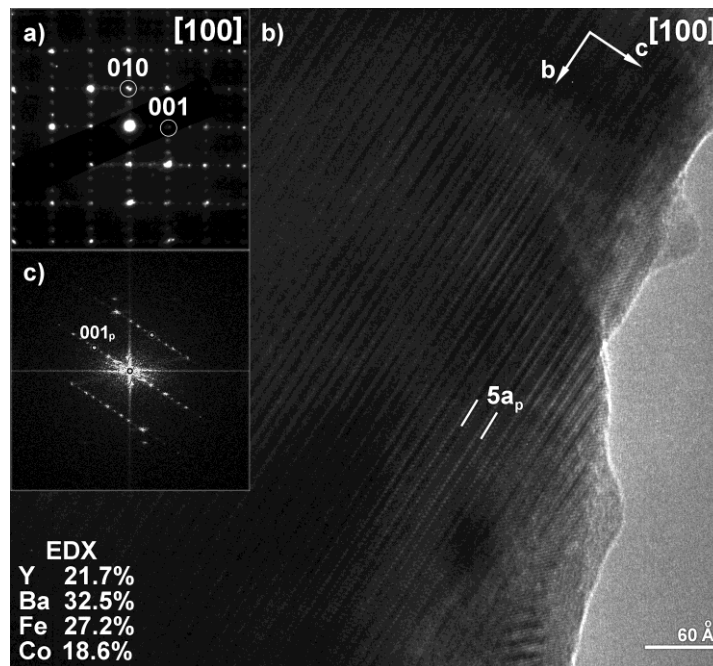


Рисунок 4.57 – Картины электронной дифракции и изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) для  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ : (а) – данные просвечивающей электронной микроскопии вдоль ориентации оси зоны [100]; (б) – HRTEM изображение, полученное вдоль ориентации оси зоны [100]; (с) – соответствующий FFT-образец, полученный из HRTEM-изображения

Фазовый состав образцов ряда  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ , представлен в таблице 4.22. Методом Ритвелда были уточнены координаты атомов однофазных оксидов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  с  $1.9 \leq u \leq 2.1$  (далее в разделе 5.4.1 таблицы 4.23–4.24, раздел 5.4.2 таблица 4.25).

Таблица 4.22 – Фазовый состав образцов номинального состава  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  при  $0.0 \leq u \leq 1.65$ ,  $1.8 < u < 1.9$  и  $2.15 \leq u \leq 3$

содержание кобальта (u)	фазовый состав
0	$YFeO_3$ , $(Y_{0.5}Fe_{0.5})Ba_2Fe_3O_{8+\delta}$ , $YBa_3Fe_2O_{8-\delta}$
$0 < u < 1.0$	$Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ , $Y_{1.05}Ba_{1.92}Fe_{3.03}O_{8+\delta}$ , $YFe_{1-x}Co_xO_3$
$1.0 \leq u < 1.7$	$Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ , $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$
$1.7 \leq u \leq 1.8$	$Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ( $0.34 \leq n \leq 0.36$ )
$1.8 < u < 1.9$	$Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ , $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$
$1.9 \leq u \leq 2.1$	$Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$
$2.2 < u < 3.0$	$Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ , $BaFe_{0.9-z}Y_{0.1}Co_zO_{3-\delta}$
3.0	$YBaCo_{2-s}Fe_sO_{7-\delta}$ , $BaFe_{0.9-z}Y_{0.1}Co_zO_{3-\delta}$ , $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$

В качестве примера обработки рентгеновских данных, на рисунке 4.58 приведены дифрактограммы образца с содержанием кобальта  $u=3.0$ , обработанных бесструктурным методом Ле-Бейла (рисунок 4.58 (а)), и методом Ритвелда (рисунок 4.58 (б)). Основной фазой является двойной перовскит  $YBaCo_{2-s}Fe_sO_{7-\delta}$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ), подробно описанный в работе [93], в качестве примесных сосуществуют  $BaFe_{0.9-z}Y_{0.1}Co_zO_{3-\delta}$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) и  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  (пр.гр.  $P4/mmm$ ).

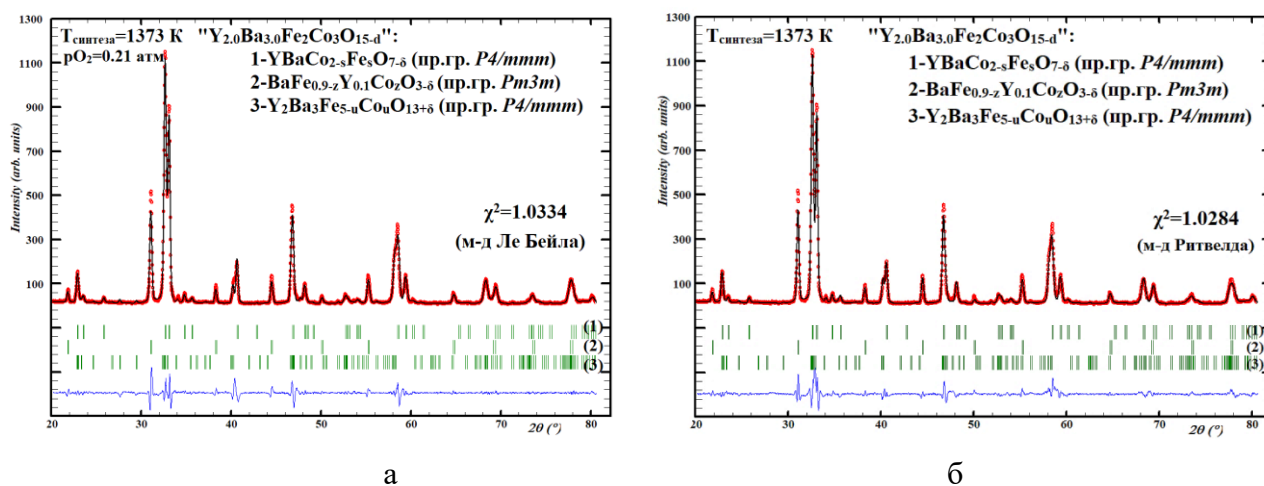


Рисунок 4.58 – Экспериментальный и расчетный профили для образца № 36, обработанные по методам: – Ле Бейла (а) и Ритвелда (б).

## 5.4 Особенности кристаллической структуры оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и

### $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$

#### 5.4.1 Пятислойные оксиды $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$

Небольшие отклонения состава твердых растворов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $1.9 \leq u \leq 2.1$ ) от идеального состава  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$ , согласуются с особенностями структуры, описанной в работе [31]. В предложенной структуре типа « $a_p \times a_p \times 5a_p$ » имеет место упорядоченное чередование Y и Ba в А-позиции, с образованием последовательности слоев Ba – Y – Ba – Ba – Y – Ba, и распределение Fe и Co в В-позиции, с образованием слоев Co – Fe – Fe – Fe – Co. Это

двойное катионное упорядочение соответствует следующей последовательности укладки вдоль оси  $c$ : «Ba–Co–Y–Fe–Ba–Fe–Ba–Fe–Y–Co–Ba».

Уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программном пакете *FullProf* структурные параметры для всех однофазных образцов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  представлены в таблицах 4.23–4.24.

В твердом растворе, обогащенном железом ( $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ ), весь его «избыток» распределен в единственной кристаллографической позиции кобальта Co1(2h).

Для обогащенного кобальтом оксида  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$  возможны три варианта распределения «избытка» кобальта по двум позициям железа Fe1 и Fe2:

*модель 1*: равномерное распределение «избытка» кобальта между позициями железа Fe1 (1d) и Fe2 (2h);

*модель 2*: весь «избыток» кобальта находится в позиции железа Fe2(2h)

*модель 3*: весь «избыток» кобальта находится в позиции железа Fe1(1d)

В таблице 4.23 представлены структурные параметры для  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$  и  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$ . Исходя из факторов сходимости и профиля обработанных рентгенограмм можно сделать вывод, что для образца  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$  модель 1 является наиболее достоверной. Рентгенограммы всех однофазных оксидов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  с  $1.9 \leq u \leq 2.1$  были проиндексированы в рамках тетрагональной симметрии пространственной группы  $P4/mmm$  (рисунок 4.59).

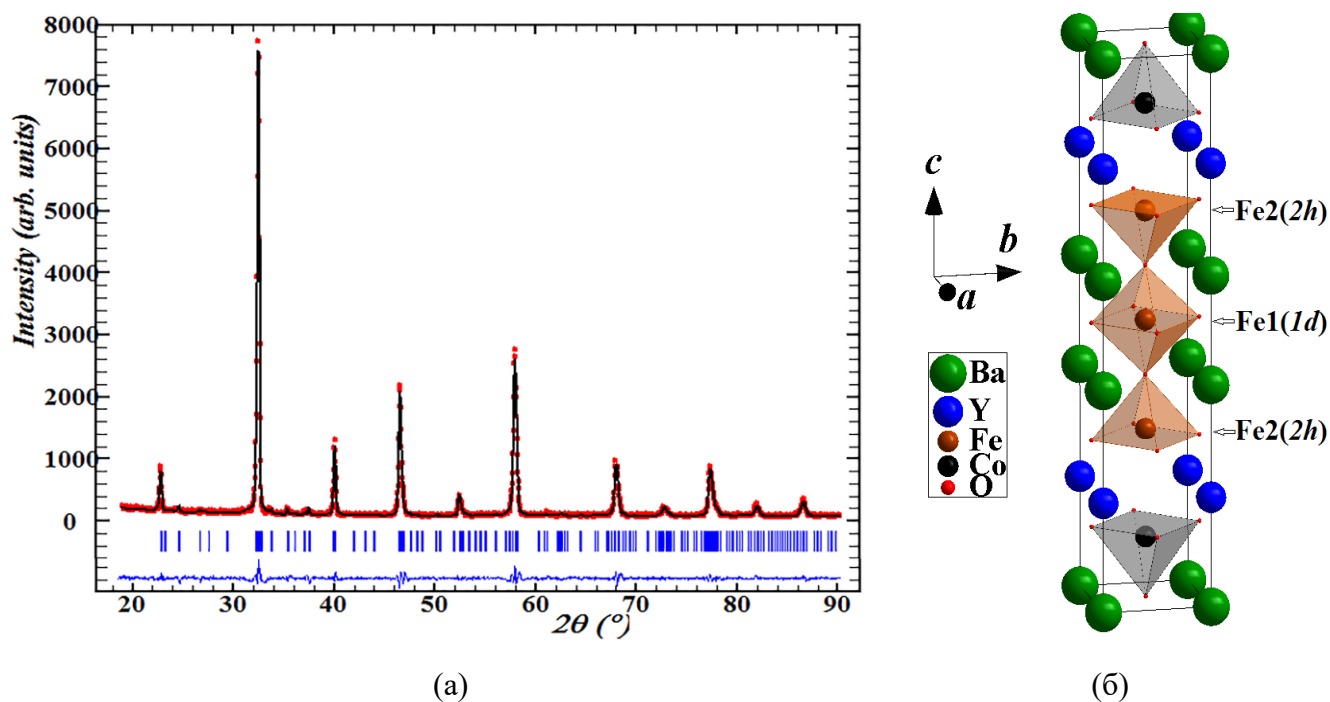


Рисунок 4.59 – Данные для  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ : а – экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы, отожженного при 1373 К и закаленного на комнатную температуру; б – структурная модель, построенная с помощью программы «Diamond 3.2»

Таблица 4.23 – Структурные параметры и факторы сходимости для твердых растворов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $1.9 \leq u \leq 2.1$ )

пр. гр. $P4/mmm$ : Ba1(1a) (0; 0; 0); Y1(2g) (0; 0; z); Ba2(2g) (0; 0; z); O1(1c) (0; 0.5; 0); O2(4i) (0; 0.5; z); O3(4i) (0; 0.5; z); O4(2h) (0.5; 0.5; z); O5(2e) (0.5; 0; 0.5)					
u	2.0	1.9	2.1		
варианты распределения	Fe1(1d) (0.5; 0.5; 0.5); Fe2(2h) (0.5; 0.5; z); Co1(2h) (0.5; 0.5; z);	Fe1(1d) (0.5; 0.5; 0.5); Fe2(2h) (0.5; 0.5; z); Co1/Fe3(2h) (0.5; 0.5; z);	Модель 1: Fe1/Co2(1d)(0.5; 0.5; 0.5); Fe2/Co3(2h) (0.5; 0.5; z); Co1(2h) (0.5; 0.5; z);	Модель 2: Fe1(1d)(0.5; 0.5; 0.5); Fe2/Co3(2h)(0.5; 0.5; z); Co1(2h) (0.5; 0.5; z);	Модель 3: Fe1/Co2(1d)(0.5; 0.5; 0.5); Fe2(2h) (0.5; 0.5; z); Co1(2h) (0.5; 0.5; z);
a, Å	3.9076(1)	3.9017(1)	3.8999(2)	3.9024(2)	3.9007(2)
c, Å	19.4009(8)	19.4119(8)	19.340(1)	19.351(1)	19.3475(2)
c/a, Å	4.9648(1)	4.9752(1)	4.9591(2)	4.9590(2)	4.9600(2)
V, (Å) <sup>3</sup>	296.241(4)	295.511(4)	294.15(3)	294.71(4)	294.39(4)
z(Y1)	0.1974(5)	0.1957(7)	0.1971(6)	0.1964(6)	0.1898(5)
z(Ba2)	0.4002(3)	0.4004(4)	0.3960(4)	0.3956(4)	0.4021(4)
z(Fe2)	0.3012(8)	0.3005(12)	0.2947(8)	0.2964(8)	0.2951(9)
z(Co1/Fe3)	0.1100(6)	0.1073(9)	0.106(1)	0.1021(9)	0.1053(9)
z(O2)	0.1282(13)	0.131(2)	0.100(3)	0.100(2)	0.121(2)
z(O3)	0.2932(17)	0.282(2)	0.291(3)	0.288(2)	0.297(2)
z(O4)	0.395(2)	0.406(3)	0.421(1)	0.419(3)	0.366(3)
$d_{(Ba1)-(O1)}$ , Å	2.7631(0)	2.7589(1)	2.7577(1)	2.7594(1)	2.7582(1)
$d_{(Y1)-(O2)}$ , Å	2.37(2)	2.32(2)	2.71(4)	2.69(3)	2.36(2)
$d_{(Y1)-(O3)}$ , Å	2.69(2)	2.57(3)	2.66(4)	2.64(3)	2.60(3)
$d_{(Ba2)-(O4)}$ , Å	2.764(1)	2.761(2)	2.799(5)	2.796(9)	2.845(9)
$d_{(Ba2)-(O5)}$ , Å	2.751(4)	2.746(6)	2.801(6)	2.809(6)	2.719(6)
$d_{(Fe1)-(O4)}$ , Å или $d_{(Fe1/Co2)-(O4)}$ , Å	2.04(4)	1.82(6)	<b>1.53(3)</b>	<b>1.57(6)</b>	<b>1.37(6)</b>
$d_{(Fe1)-(O5)}$ , Å или $d_{(Fe1/Co2)-(O5)}$ , Å	1.9538(1)	1.9508(1)	<b>1.9500(1)</b>	<b>1.9512(1)</b>	<b>1.9504(1)</b>
$d_{(Fe2)-(O3)}$ , Å или $d_{(Fe2/Co3)-(O3)}$ , Å	1.960(3)	1.983(8)	<b>1.951(2)</b>	<b>1.958(4)</b>	<b>1.9507(8)</b>
$d_{(Fe2)-(O4)}$ или $d_{(Fe2/Co3)-(O4)}$ , Å	1.81(4)	2.04(6)	<b>2.44(3)</b>	<b>2.37(6)</b>	<b>1.37(6)</b>
$d_{(Co1/Fe3)-(O1)}$ , Å или $d_{(Co1)-(O1)}$ , Å	2.13(1)	2.08(2)	<b>2.04(2)</b>	<b>1.98(2)</b>	<b>2.03(2)</b>
$d_{(Co1/Fe3)-(O2)}$ или $d_{(Co1)-(O2)}$ , Å	1.985(5)	2.004(9)	<b>1.953(4)</b>	<b>1.9516(9)</b>	<b>1.974(7)</b>
$R_p$ , %	18.4	19.6	10.1	11.5	13.8
$R_{wp}$ , %	24.2	19.5	15.3	20.4	22.8
$R_{exp}$ , %	13.1	11.6	6.50	6.48	6.52
$R_{Br}$ , %	8.37	6.56	4.89	5.82	7.90
$R_f$ , %	9.74	10.0	6.08	6.87	9.18
$\chi^2$	3.428	2.833	5.54	9.93	12.3
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	6.072	6.085	6.117	6.105	6.112

#### 5.4.2 Трехслойные оксиды $Y_{1+\varepsilon}Ba_{2-\varepsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$

Рентгенограммы всех однофазных оксидов  $Y_{1+\varepsilon}Ba_{2-\varepsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $\varepsilon=0.2$ ;  $0.34 \leq n \leq 0.36$ ) были проиндексированы в рамках тетрагональной симметрии пространственной группы  $P4/mmm$  (рисунки 4.60 (а) и (б)).

Анализ кристаллической структуры  $Y_{1+\varepsilon}Ba_{2-\varepsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $\varepsilon=0.2$ ;  $0.34 \leq n \leq 0.36$ ) был проведен на основе структурного типа  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  (« $a_p \times a_p \times 3a_p$ »), предложенного Кареном с соавторами в работах [109, 110].

Избыток иттрия в  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $\varepsilon=0.2$ ;  $0.34 \leq n \leq 0.36$ ) по отношению к идеальному составу 123-фазы распределен в единственной кристаллографической позиции бария Ba1 (2g). Распределение кобальта между двумя позициями железа Fe1 и Fe2 в структуре 123-фазы возможно по трем вариантам:

*модель 1*: равномерное распределение кобальта между позициями железа Fe1(1d) и Fe2(2h);

*модель 2*: весь кобальт находится в позиции железа Fe2(2h)

*модель 3*: кобальт полностью заполняет позицию железа Fe1(1d), оставшееся количество кобальта распределяется в позицию железа Fe2(2h) вместе с железом.

Исходя из факторов сходимости и профиля обработанных рентгенограмм можно сделать вывод, что модель 1 является наиболее предпочтительной для описания структуры оксидов  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ . В качестве примера в таблице 4.24 представлены данные для  $n=0.35$  обработанные по трем вариантам распределения кобальта.

Таблица 4.24 – Структурные параметры и факторы сходимости для твердых растворов  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_3O_{8+\delta}$ , уточненные по методу Ритвелда по *моделям 1 – 3*

пр.гр. $P4/mmm$ : Y1(1a) (0; 0; 0); Ba1/Y2(2g) (0; 0; z); O1(4i) (0; 0.5; z); O2(2h) (0.5; 0.5; z); O3(2e) (0; 0.5; 0.5).			
варианты распределения	Модель 1: Fe1/Co1(1d) (0.5; 0.5; 0.5); Fe2/Co2(2h) (0.5; 0.5; z);	Модель 2: Fe1 (1d) (0.5; 0.5; 0.5); Fe2/Co2(2h) (0.5; 0.5; z);	Модель 3: Fe1/Co1(1d) (0.5; 0.5; 0.5); Fe2 (2h) (0.5; 0.5; z);
$a$ , Å	3.9034(1)	3.9025(1)	3.9026(1)
$c$ , Å	11.6907(2)	11.6971(2)	11.6961(2)
$c/a$ , Å	2.9950(1)	2.9973(1)	2.9970(1)
$V$ , (Å) <sup>3</sup>	178.122(4)	178.142(2)	178.136(2)
$z$ (Ba1/Y2)	0.3334(2)	0.3334(2)	0.3334(1)
$z$ (Fe2/Co2)	0.1668(9)	0.1667(1)	0.1668(1)
$z$ (O1)	0.1360(3)	0.1318(2)	0.1316(1)
$z$ (O2)	0.3389(3)	0.3539(2)	0.3537(1)
$R_p$ , %	18.6	19.3	19.3
$R_{wp}$ , %	18.8	19.6	19.7
$R_{exp}$ , %	9.60	9.58	9.58
$R_{Br}$ , %	5.34	6.19	6.29
$R_f$ , %	7.74	8.83	8.89
$\chi^2$	3.8362	4.2064	4.2107
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	6.085	6.084	6.084

Уточненные структурные параметры для всех однофазных образцов  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  с равномерным распределением железа и кобальта по двум позициям Fe1/Co1(1d) и Fe2/Co2(2h) представлены в таблице 4.25. Рентгенограмма и структурная модель, соответствующая модели 1 на рисунках 4.60 (а) и (б).

Таблица 4.25 – Структурные параметры и факторы сходимости для твердых растворов  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ , уточненные по методу Ритвелда по модели 1

Модель 1: равномерное распределение «избытка» кобальта между позициями железа Fe1(1d) и Fe2(2h)			
пр.гр. $P4/mmm$ : Y1(1a) (0; 0; 0); Ba1/Y2(2g) (0; 0; z); Fe1/Co1(1d) (0.5; 0.5; 0.5); Fe2/Co2(2h) (0.5; 0.5; z); O1(4i) (0; 0.5; z); O2(2h) (0.5; 0.5; z); O3(2e) (0; 0.5; 0.5).			
n	0.34	0.35	0.36
a, Å	3.9037(3)	3.9034(1)	3.9055(1)
c, Å	11.6997(18)	11.6907(2)	11.6529(6)
c/a, Å	2.9971(1)	2.9950(1)	2.9837(1)
V, (Å) <sup>3</sup>	178.290(4)	178.122(4)	177.744(4)
z(Ba1/Y2)	0.3340(7)	0.3334(2)	0.3336(6)
z(Fe2/Co2)	0.1657(14)	0.1668(9)	0.1633(14)
z(O1)	0.1259(18)	0.1360(3)	0.137(2)
z(O2)	0.350(4)	0.3389(3)	0.357(4)
$d_{(Y1)-(O1)}$ , Å	2.44(1)	2.51(9)	2.52(1)
$d_{(Ba1/Y2)-(O2)}$ , Å	2.766(3)	2.761(2)	2.775(5)
$d_{(Ba1/Y2)-(O3)}$ , Å	2.753(4)	2.757(3)	2.751(5)
$d_{(Fe1/Co1)-(O2)}$ , Å	1.75(5)	1.884(2)	1.67(5)
$d_{(Fe1/Co1)-(O3)}$ , Å	1.9519(2)	1.9517(1)	1.9528(1)
$d_{(Fe2/Co2)-(O1)}$ , Å	2.006(6)	1.984(4)	1.974(4)
$d_{(Fe2/Co2)-(O2)}$ , Å	2.15(5)	2.01(3)	2.25(5)
$R_p$ , %	20.3	18.6	21.2
$R_{wp}$ , %	21.7	18.8	23.2
$R_{exp}$ , %	13.7	9.60	14.1
$R_{Brs}$ , %	5.91	5.34	7.62
$R_f$ , %	7.40	7.74	9.54
$\chi^2$	2.518	3.8362	2.705
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	6.078	6.085	6.098

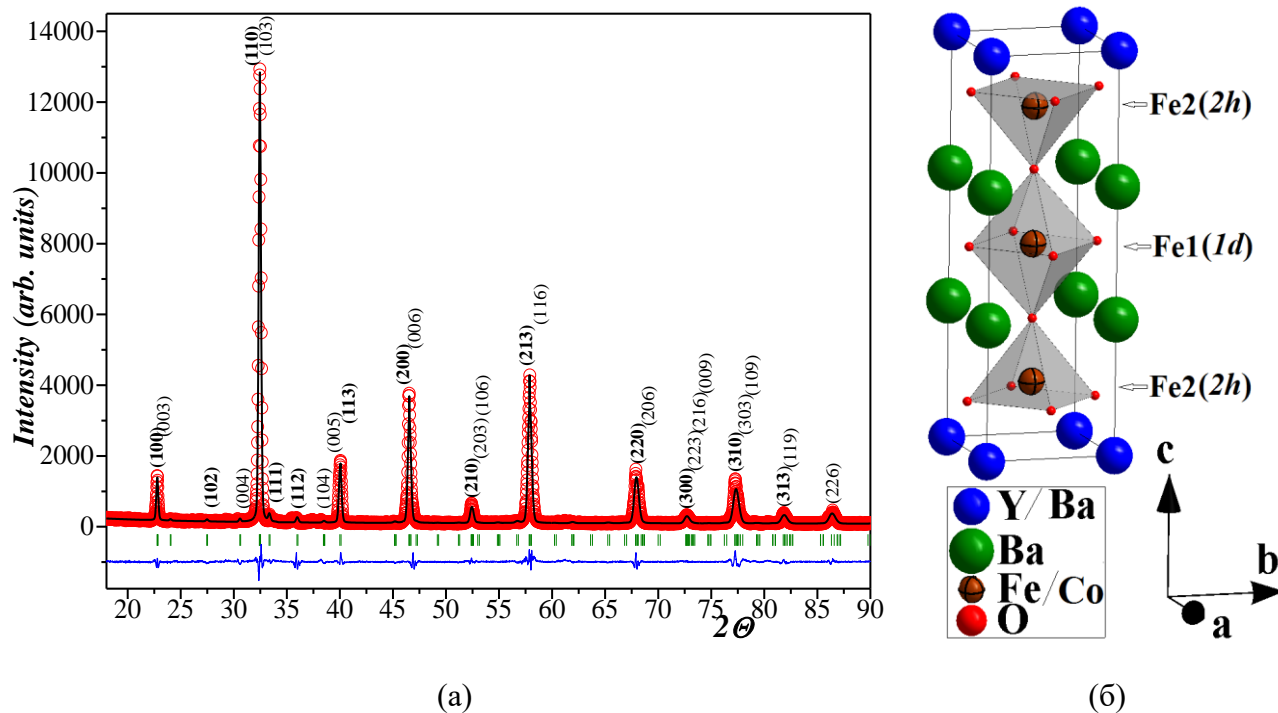


Рисунок 4.60 – Данные для  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.65}Co_{0.35})_3O_{8+\delta}$ : а – экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы, отожженного при 1373 К и закаленного на комнатную температуру; б – структурная модель, построенная с помощью программы «Diamond 3.2»



**Варьирование температуры** не приводит к изменению кристаллической структуры  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.66}Co_{0.34})_3O_{8+\delta}$ . Термическая устойчивость всех оксидов подтверждена методом высокотемпературного РФА *in situ* на воздухе в интервале  $298 \leq T, K \leq 1373$ . При всех температурах образцы хорошо описывались тетрагональной ячейкой (пр. гр.  $P4/mmm$ ).

При повышенных относительно комнатной температурах  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.66}Co_{0.34})_3O_{8+\delta}$  был описан с учетом равномерного распределения кобальта между позициями Fe/Co1(1d) и Fe/Co2(2h) по модели №1 (из таблицы 4.25). В качестве примера на рисунке 4.61 (а) приведены обработанные данные высокотемпературной рентгенографии при 298 К, 573 К, 1373 К. Из результатов высокотемпературной рентгенографии при завершении цикла нагрева с 298 К до 1373 К рентгенограмма образца  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.66}Co_{0.34})_3O_{8+\delta}$  охлаждённого до комнатной температуры была идентична начальной рентгенограмме при 298 К в цикле нагрева. Аналогично ведут себя оксиды  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$  и  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$ .

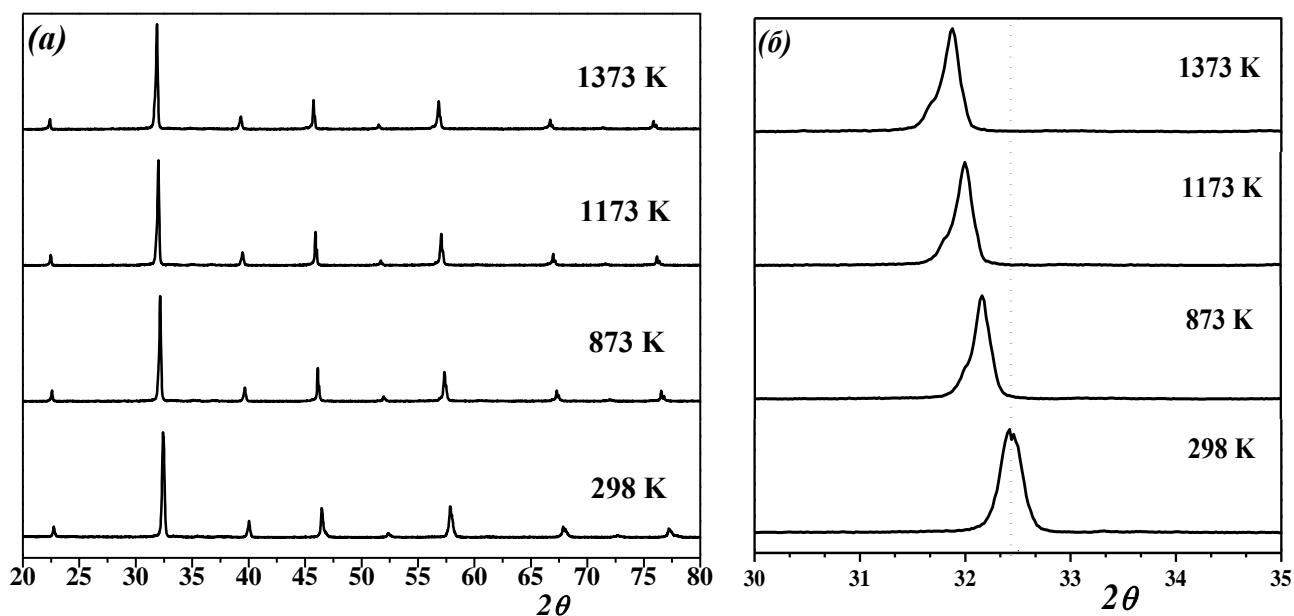


Рисунок 4.61 – Порошковые дифрактограммы  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.66}Co_{0.34})_3O_{8+\delta}$  при различных температурах в диапазоне углов: (а)  $20 \leq 2\theta, ^\circ \leq 80$ , (б)  $30 \leq 2\theta, ^\circ \leq 35$

Параметры элементарной ячейки линейно увеличиваются с ростом температуры в пятислойных « $a_p \times a_p \times 5a_p$ » и трехслойных « $a_p \times a_p \times 3a_p$ » оксидах (таблицы 4.26–4.28, рисунок 4.62), а кристаллографическая плотность линейно уменьшается (рисунок 4.63). При  $T=750-1050$  К значения объема элементарной ячейки пятислойных оксидов немного отклоняется от линейной зависимости (рисунок 4.64 в) (рисунок 4.65).

При повышении температуры наблюдается увеличение длин связи вдоль осей  $a$  и  $b$ , что более заметно проявляется на  $d_{(Co1)-(O2)}$ ,  $d_{(Ba2)-(O4)}$  и  $d_{(Fe1/Co2)-(O5)}$ , и приводит к увеличению объема элементарной ячейки пятислойных оксидов (таблицы 4.26, 4.27, рисунок 4.62). Неравномерное уменьшение длин связи вдоль оси  $c$ , что более заметно проявляется для  $d_{(Co1)-(O1)}$ ,  $d_{(Ba1)-(O2)}$ , может быть связано с выходом подвижного слабо связанного кислорода из Y-содержащих слоев у пятислойных оксидов.

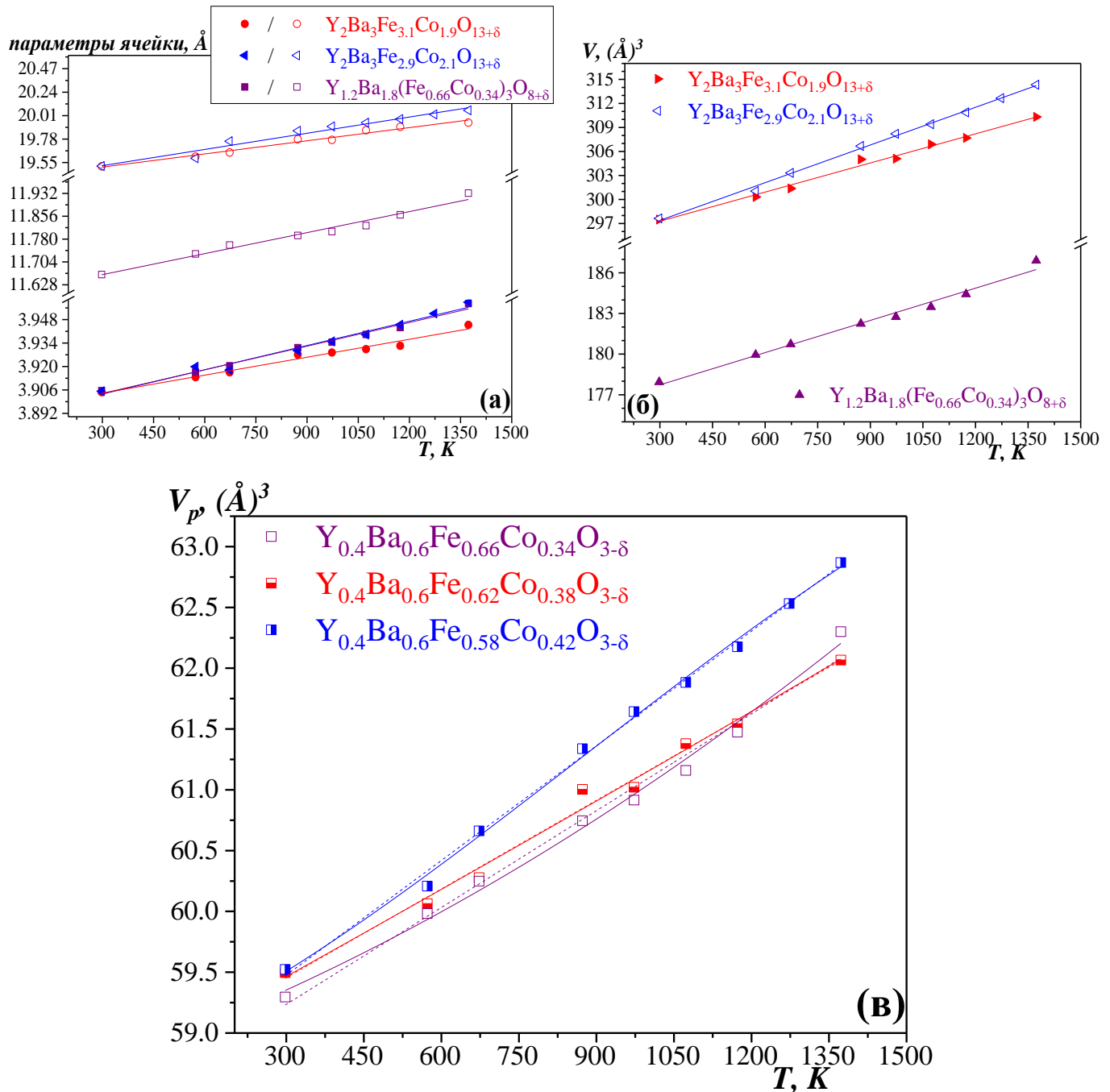


Рисунок 4.62 – Температурные зависимости параметров (а) и объема (б) тетрагональных элементарных ячеек  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  и объемы элементарных ячеек этих оксидов ( $V_p$ ), приведенных к псевдо-кубической ячейке (в)

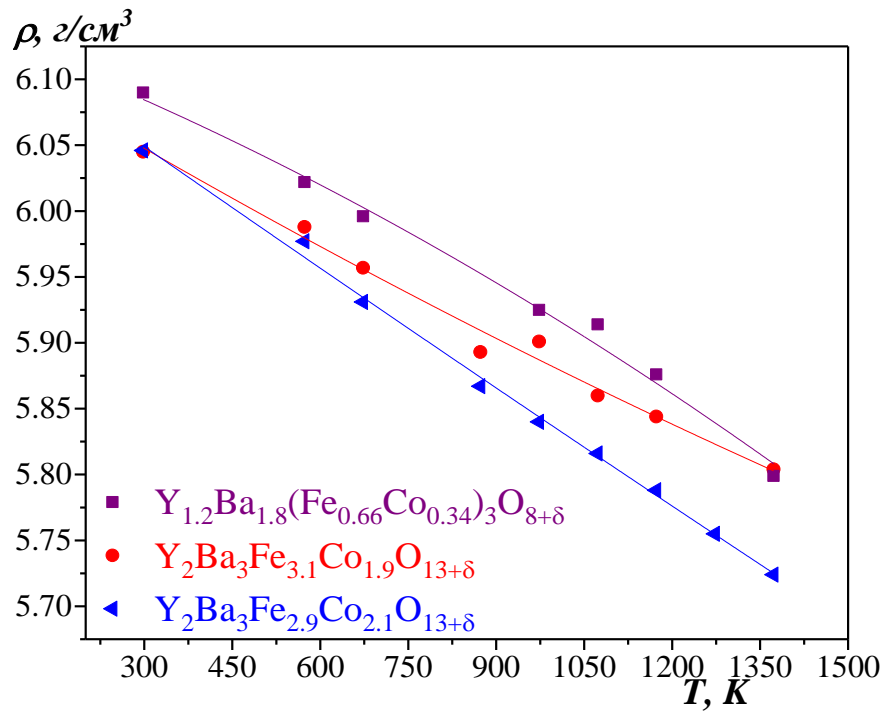


Рисунок 4.63 – Температурные зависимости рентгенографической плотности оксидов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$

Таблица 4.26 – Структурные параметры для  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ , при различных температурах, рассчитанные из результатов высокотемпературного РФА

$Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$								
пр.гр. $P4/mmm$ : Ba1(1a) (0; 0; 0); Y1(2g) (0; 0; z); Ba2(2g) (0; 0; z); O1(1c) (0; 0.5; 0); O2(4i) (0; 0.5; z); O3(4i) (0; 0.5; z); O4(2h) (0.5; 0.5; z); O5(2e) (0.5; 0; 0.5); Модель 2: Fe1(1d) (0.5; 0.5; 0.5); Fe2(2h) (0.5; 0.5; z); Co1/Fe3(2h) (0.5; 0.5; z);								
T, K	298	573	673	873	973	1073	1173	1373
a, Å	3.9046 (2)	3.9136 (1)	3.9165 (8)	3.9271 (7)	3.9283 (7)	3.9303 (9)	3.9323 (1)	3.9448 (1)
c, Å	19.512 (2)	19.6076 (1)	19.6485 (9)	19.7775 (7)	19.7711 (7)	19.8665 (8)	19.8989 (1)	19.9415 (1)
V, (Å) <sup>3</sup>	297.49 (3)	300.31 (3)	301.38 (2)	305.01 (1)	305.10 (1)	306.89 (2)	307.69 (2)	310.31 (2)
$d_{(Co1/Fe3)-(O1)}$ , Å	1.99 (1)	1.98 (2)	1.9994 (1)	1.9172 (1)	1.94 (2)	1.9292 (1)	2.03 (3)	1.9800 (1)
$d_{(Ba1)-(O2)}$ , Å	2.68 (2)	2.66 (2)	2.5320 (1)	2.5973 (1)	2.5974 (1)	2.6470 (1)	2.73 (5)	2.6287 (1)
$d_{(Co1/Fe3)-(O2)}$ , Å	1.958 (3)	1.965 (4)	1.9975 (1)	1.9755 (1)	1.979 (2)	1.9713 (1)	1.971 (6)	1.9872 (1)
$d_{(Ba2)-(O4)}$ , Å	2.774 (4)	2.777 (5)	2.7903 (1)	2.7989 (1)	2.7963 (9)	2.8205 (1)	2.787 (5)	2.8374 (1)
$d_{(Fe1)-(O5)}$ , Å	1.9523 (1)	1.9568 (1)	1.9582 (1)	1.9636 (1)	1.9642 (1)	1.9652 (1)	1.9661 (1)	1.9724 (1)
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	6.045	5.988	5.957	5.893	5.901	5.860	5.844	5.804
$\chi^2$	2.040	2.933	3.416	3.632	3.461	3.724	2.410	2.672

Таблица 4.27 – Структурные параметры для  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$  при различных температурах, рассчитанные из результатов высокотемпературного РФА

<b><math>Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}</math></b>									
пр.гр. <i>P4/mmm</i> : Ba1(1a) (0; 0; 0); Y1(2g) (0; 0; z); Ba2(2g) (0; 0; z); O1(1c) (0; 0.5; 0); O2(4i) (0; 0.5; z); O3(4i) (0; 0.5; z); O4(2h) (0.5; 0.5; z); O5(2e) (0.5; 0; 0.5); Модель №3: Fe1/Co2 (1d) (0.5; 0.5; 0.5); Fe2/Co3 (2h) (0.5; 0.5; z); Co1(2h) (0.5; 0.5; z);									
<b>T, C</b>	<b>298</b>	<b>573</b>	<b>673</b>	<b>873</b>	<b>973</b>	<b>1073</b>	<b>1173</b>	<b>1273</b>	<b>1373</b>
<b>a, Å</b>	3.9052 (3)	3.9199 (4)	3.9179 (1)	3.9295 (9)	3.9350 (9)	3.9391 (9)	3.9449 (1)	3.9516 (1)	3.9583 (1)
<b>c, Å</b>	19.515 (2)	19.592 (3)	19.7591 (8)	19.8613 (7)	19.9041 (6)	19.940 (6)	19.9757 (7)	20.0216 (8)	20.0613 (9)
<b>V, (Å)<sup>3</sup></b>	297.63 (5)	301.04 (2)	303.32 (2)	306.68 (2)	308.20 (2)	309.40 (1)	310.88 (2)	312.65 (2)	314.33 (2)
<b>d<sub>(Co1)-(O1)</sub>, Å</b>	2.05 (2)	2.0054 (3)	1.92(2)	2.0020 (1)	1.95(3)	2.00(3)	1.92 (2)	1.90(2)	2.02(3)
<b>d<sub>(Ba1)-(O2)</sub>, Å</b>	2.6483 (2)	2.4322 (2)	2.58 (3)	2.5455 (1)	2.53(3)	2.49(3)	2.25(2)	2.23(2)	2.5586 (1)
<b>d<sub>(Co1)-(O2)</sub>, Å</b>	1.969 (2)	2.0398 (2)	1.97(6)	2.0018 (1)	1.999(9)	2.02 (1)	2.14(2)	2.16(2)	2.019(6)
<b>d<sub>(Ba2)-(O4)</sub>, Å</b>	2.7764 (8)	2.7732 (2)	2.788(7)	2.8002 (1)	2.80(7)	2.82 (1)	2.806(7)	2.819 (8)	2.817(1)
<b>d<sub>(Fe1/Co2)-(O5)</sub>, Å</b>	1.9526 (2)	1.9600 (2)	1.9590 (1)	1.9648 (1)	1.9675 (1)	1.9695 (1)	1.9725 (1)	1.9758 (1)	1.9792 (1)
<b>ρ, г/см<sup>3</sup></b>	6.046	5.977	5.931	5.867	5.840	5.816	5.788	5.755	5.724
<b>χ<sup>2</sup></b>	2.122	2.824	3.125	3.358	3.744	3.447	3.296	3.364	3.606

Таблица 4.28 – Структурные параметры для  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.66}Co_{0.34})_3O_{8+\delta}$  при различных температурах, рассчитанные из результатов высокотемпературного РФА

<b><math>Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{0.66}Co_{0.34})_3O_{8+\delta}</math></b>									
пр.гр. <i>P4/mmm</i> : Y1(1a) (0; 0; 0); Ba1/Y2(2g) (0; 0; z); Fe1/Co1(1d) (0.5; 0.5; 0.5); Fe2/Co2(2h) (0.5; 0.5; z); O1(4i) (0; 0.5; z); O2(2h) (0.5; 0.5; z); O3(2e) (0; 0.5; 0.5).									
<b>T, K</b>	<b>298</b>	<b>573</b>	<b>673</b>	<b>873</b>	<b>973</b>	<b>1073</b>	<b>1173</b>	<b>1373</b>	
<b>a, Å</b>	3.90556 (7)	3.9166 (1)	3.9204 (3)	3.9312 (3)	3.9345 (3)	3.9391 (1)	3.9432 (5)	3.9576 (5)	
<b>c, Å</b>	11.6620 (3)	11.7308 (6)	11.760 (2)	11.792 (2)	11.805 (2)	11.8247 (8)	11.8609 (3)	11.9328 (4)	
<b>V, (Å)<sup>3</sup></b>	177.933 (6)	179.95 (1)	180.73 (3)	182.24 (3)	182.74 (3)	183.48 (2)	184.42 (6)	186.90 (8)	
<b>d<sub>(Y1)-(O1)</sub>, Å</b>	2.5368 (1)	2.64 (2)	2.66 (2)	2.69 (2)	2.65 (2)	2.53 (1)	2.50 (1)	2.49 (2)	
<b>d<sub>(Fe2/Co2)-(O2)</sub>, Å</b>	2.2860 (1)	2.25 (4)	2.19 (4)	2.13 (5)	2.14 (4)	2.22 (4)	2.39 (4)	2.34 (5)	
<b>d<sub>(Ba1/Y2)-(O2)</sub>, Å</b>	2.7830 (1)	2.780 (4)	2.783 (3)	2.786 (3)	2.788 (2)	2.799 (4)	2.819 (5)	2.815 (5)	
<b>d<sub>(Fe1/Co1)-(O2)</sub>, Å</b>	1.5989 (1)	1.63 (4)	1.72 (4)	1.78 (4)	1.78 (5)	1.69 (4)	1.55 (4)	1.66 (5)	
<b>d<sub>(Fe1/Co1)-(O3)</sub>, Å</b>	1.9530 (1)	1.9583 (1)	1.9602 (2)	1.9656 (2)	1.9672 (2)	1.9696 (1)	1.9716 (1)	1.9788 (1)	
<b>ρ, г/см<sup>3</sup></b>	6.090	6.022	5.996	5.946	5.925	5.914	5.876	5.799	
<b>χ<sup>2</sup></b>	2.733	2.984	2.936	2.618	2.050	2.015	2.415	2.071	

## 5.5 Физико-химические свойства оксидов в системе $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CoO}$

### 5.5.1 Кислородная нестехиометрия $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$ и $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$

Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) пятислойных  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$  и трехслойных  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$  изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 298 – 1373 К) на воздухе по методике, описанной в разделе 3.5. Заметные потери кислорода образцом начинаются на воздухе при температуре выше 600 К.

Абсолютные значения кислородной нестехиометрии  $\delta$  в  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$  и  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$  определяли методом йодометрического титрования, описанным в разделе 3.7, на образцах, медленно охлажденных до комнатной температуры на воздухе со скоростью  $\sim 1-2$  К/мин, в 8-10 параллелях, и методом прямого восстановления в токе водорода в ТГ-установке при 1373 К в двух параллелях.

В таблице 4.29 представлены полученные значения содержания кислорода в  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$  и  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$ , которые в целях сравнения были пересчитаны на элементарную формулу перовскита  $\text{ABO}_{3-\delta}$ . Из таблицы видно, что с увеличением содержания кобальта в  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$  и  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$  значение кислородного индекса практически не изменяется, и средняя степень окисления 3d-металлов остается примерно постоянной, принимая значения чуть меньше 3+.

Таблица 4.29 – Содержание кислорода и средние степени окисления 3d-металлов в сложных оксидах  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$  и  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$  на воздухе при 298 К

Общая формула	$\text{ABO}_{3-\delta}$	13+ $\delta$	8+ $\delta$	3- $\delta$	$z_{\text{Me}}$	$z_{\text{Co}}$ ( $z_{\text{Fe}}=3+$ )
$\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Fe}_{1.98}\text{Co}_{1.02}\text{O}_{8+\delta}$	$(\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34})\text{O}_{3-\delta}$	-	$8.03 \pm 0.04$	$2.68 \pm 0.04$	2.95	2.86
$\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Fe}_{1.95}\text{Co}_{1.05}\text{O}_{8+\delta}$	$(\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})\text{O}_{3-\delta}$	-	$8.05 \pm 0.04$	$2.68 \pm 0.04$	2.97	2.9
$\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Fe}_{1.92}\text{Co}_{1.08}\text{O}_{8+\delta}$	$(\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})\text{O}_{3-\delta}$	-	$8.00 \pm 0.04$	$2.67 \pm 0.04$	2.93	2.82
$\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.1}\text{Co}_{1.9}\text{O}_{13+\delta}$	$(\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})(\text{Fe}_{0.62}\text{Co}_{0.38})\text{O}_{3-\delta}$	$13.23 \pm 0.06$ $13.22 \pm 0.01^*$	-	$2.65 \pm 0.04$	2.89	2.72
$\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.05}\text{Co}_{1.95}\text{O}_{13+\delta}$	$(\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})(\text{Fe}_{0.62}\text{Co}_{0.39})\text{O}_{3-\delta}$	$13.24 \pm 0.06$	-	$2.65 \pm 0.04$	2.90	2.73
$\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_{13+\delta}$	$(\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_{3-\delta}$	$13.25 \pm 0.06$	-	$2.65 \pm 0.04$	2.90	2.75
$\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{2.95}\text{Co}_{2.05}\text{O}_{13+\delta}$	$(\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})(\text{Fe}_{0.59}\text{Co}_{0.41})\text{O}_{3-\delta}$	$13.19 \pm 0.06$	-	$2.64 \pm 0.04$	2.88	2.70
$\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{2.9}\text{Co}_{2.1}\text{O}_{13+\delta}$	$(\text{Y}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})(\text{Fe}_{0.58}\text{Co}_{0.42})\text{O}_{3-\delta}$	$13.19 \pm 0.06$	-	$2.64 \pm 0.04$	2.88	2.71

\* - данные, полученные методом прямого восстановления в ТГ-установке

Хотя изменения содержания кислорода и средней степени окисления 3d-металлов при вариации отношения Fe/Co в пятислойном перовските малы, все же можно заметить, что замещение Fe на Co оказывает несколько большее воздействие на эти величины, нежели чем замещение Co на Fe в  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13+\delta}$ .

Используя условие электронейтральности и зависимости содержания кислорода от температуры, были рассчитаны значения средней степени окисления ионов  $3d$ -переходных металлов в твердых растворах в температурном интервале 298–1373 К на воздухе. На рисунках 4.64 и 4.65 представлены зависимости содержания кислорода в пятислойных и трехслойных оксидах от температуры, а на рисунке 4.66 (а) эти же данные в пересчете на формулу простого перовскита  $ABO_{3-\delta}$  для сравнения. На рисунке 4.66 (б) приведены средние степени окисления  $3d$ -переходных металлов ( $z$ ).

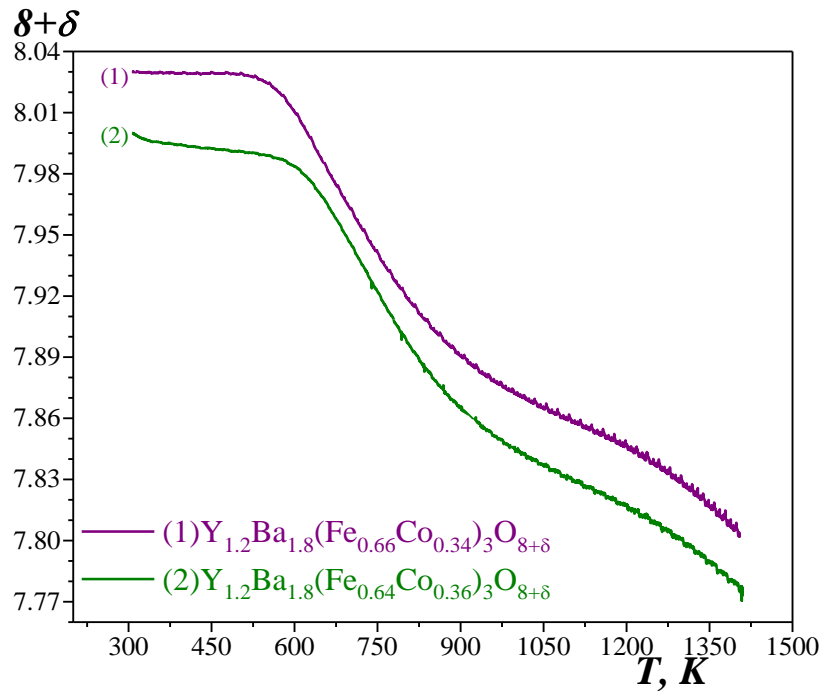


Рисунок 4.64 – Зависимости содержания кислорода в  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8-\delta}$  от температуры на воздухе

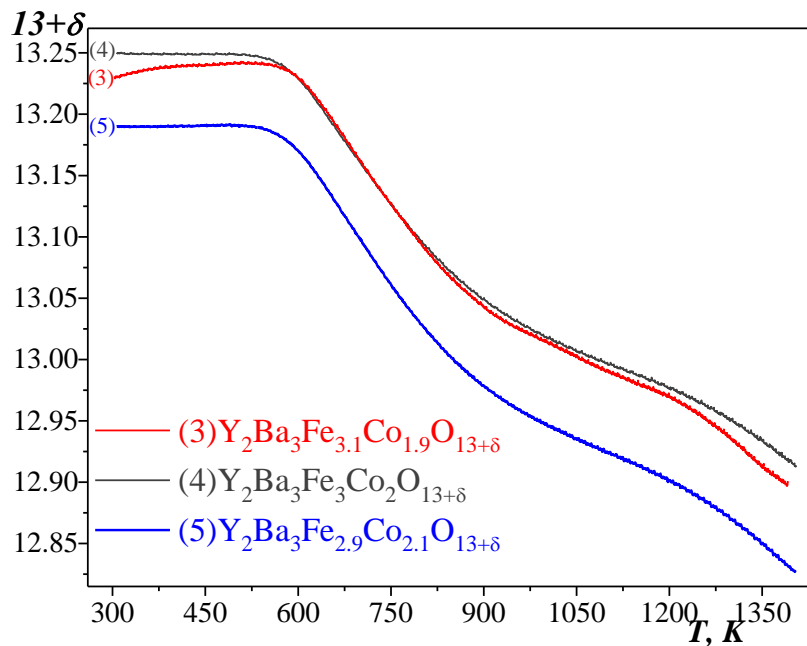


Рисунок 4.65 – Зависимости содержания кислорода от температуры на воздухе для  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u = 1.9, 2.0, 2.1$ )

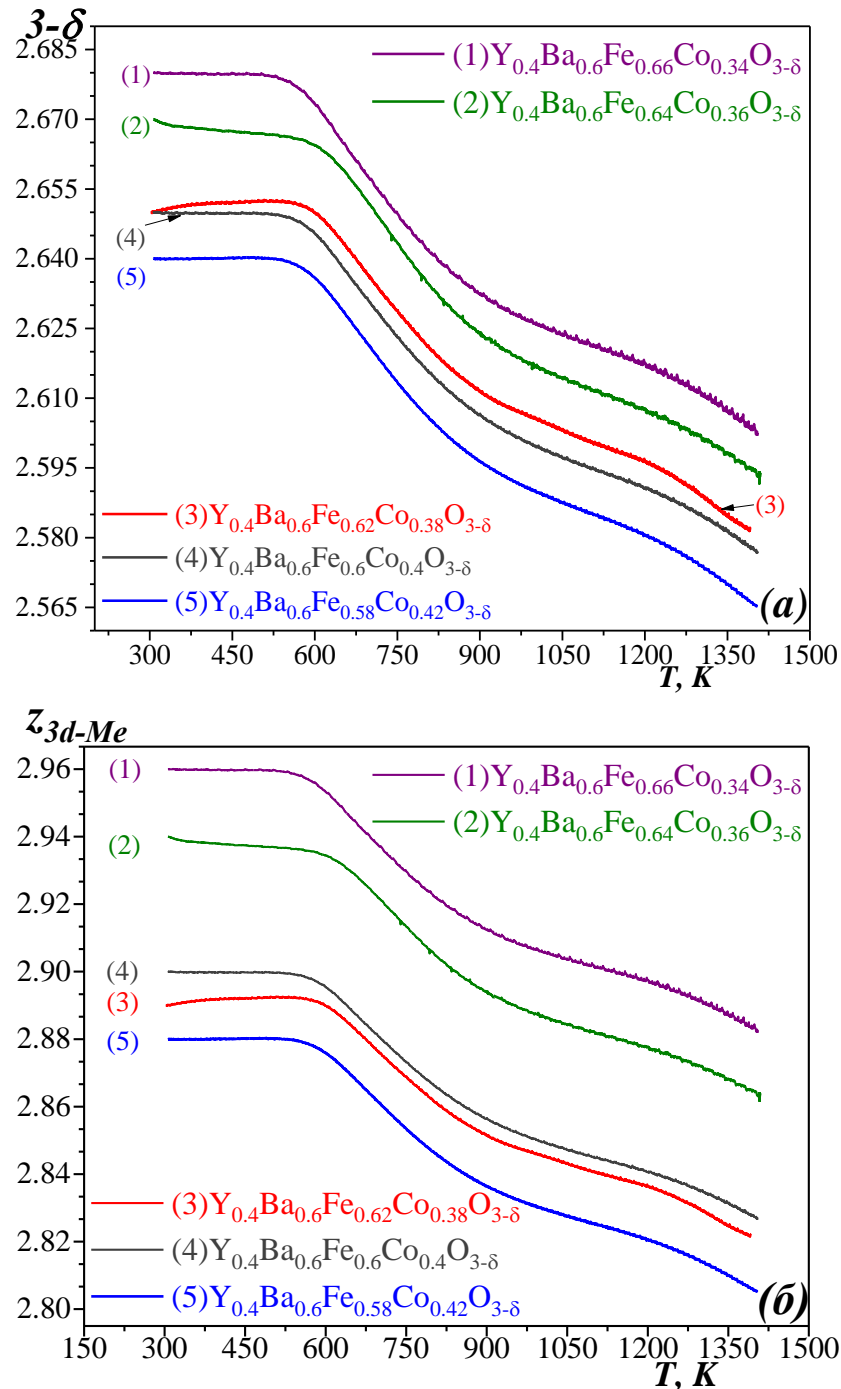


Рисунок 4.66 – Зависимости кислородной нестехиометрии (а) и средней степени окисления ( $\bar{z}$ ) 3d-металла (б) от температуры на воздухе для  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u = 1.9, 2.0, 2.1$ ) и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n = 0.34, 0.36$ ), рассчитанных на формульную единицу простого перовскита  $ABO_{3-\delta}$

Вид температурных зависимостей содержания кислорода в  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $1.9 \leq u \leq 2.1$ ) хорошо коррелирует с особенностями кристаллической структуры оксидов. Существенное уменьшение содержания кислорода при увеличении температуры от 500 до 900 К (рисунок 4.65) отвечает выходу подвижного слабо связанного кислорода из Y-содержащих слоев. Кислородный индекс 13 соответствует полному отсутствию кислорода в Y-содержащих

слоях, и полному заполнению кислорода во всех других. Дальнейший рост температуры приводит к выходу кислорода из других позиций, и процесс затрудняется.

Поскольку кобальт является более электроотрицательным элементом по сравнению с железом ( $\Delta O_{Co} = 1.7$  и  $\Delta O_{Fe} = 1.64$ ) можно предположить, что в сложных оксидах  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  все ионы железа будут находиться в состоянии  $Fe^{3+}$ , а часть ионов кобальта в состоянии  $Co^{2+}$ . Тогда с учетом условия электронейтральности и экспериментально определенных значений содержания кислорода, формулы твердых растворов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  могут быть записаны следующим образом:



Несколько иная картина наблюдается для оксидов с трёхслойной структурой. В них Y-содержащие слои практически не содержат кислорода уже при комнатной температуре – кислородный индекс близок к 8 (рисунок 4.64). С учетом условия электронейтральности и экспериментально определенных значений содержания кислорода, формулы твердых растворов  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  могут быть записаны следующим образом:



Заметные потери кислорода начинаются при температурах выше 600 К, а при температуре около 1125–1150 К на зависимости наблюдается перегиб. Интересно, что в рамках предположения о том, что все ионы железа в оксиде находятся в состоянии  $Fe^{3+}$ , этот перегиб соответствует примерно равным количествам  $Co^{3+}$  и  $Co^{2+}$ . Еще более ярко выраженное изменение зависимости содержания кислорода при варьировании термодинамических параметров ( $T$ ,  $P_{O_2}$ ) наблюдалось для двойных перовскитов  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  при значении  $\delta=0$ , которое также соответствует равным количествам  $Co^{3+}$  и  $Co^{2+}$  [178, 179]. Однако, следует отметить существенное структурное различие – в двухслойном  $LnBaCo_2O_5$  перегиб соответствует полному выходу кислорода из слоев РЗЭ, тогда как в рассматриваемых трёхслойных оксидах это состояние уже заведомо пройдено.

### 5.5.2 Коэффициент термического расширения оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и



Зависимости относительного линейного расширения  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u= 1.9, 2.1$ ) и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n=0.35$ ) от температуры, полученные dilatометрическим методом в



интервале 298 – 1273 К на воздухе в режимах нагрева и охлаждения совпадают (рисунок 4.67). Для описания полученных кривых  $\Delta L/L_0=f(T)$  были использованы уравнения полиномов 2-ей степени:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 * T + b_2 * T^2 \quad (4.15),$$

где  $T$  – абсолютная температура, К;  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  – константы. Изобарические коэффициенты термического расширения ( $\alpha_p$ ) определяли в соответствии с уравнением:

$$\alpha_p = \frac{1}{L_0} \left( \frac{d\Delta L}{dT} \right) = b_1 + 2 * b_2 * T \quad (4.16).$$

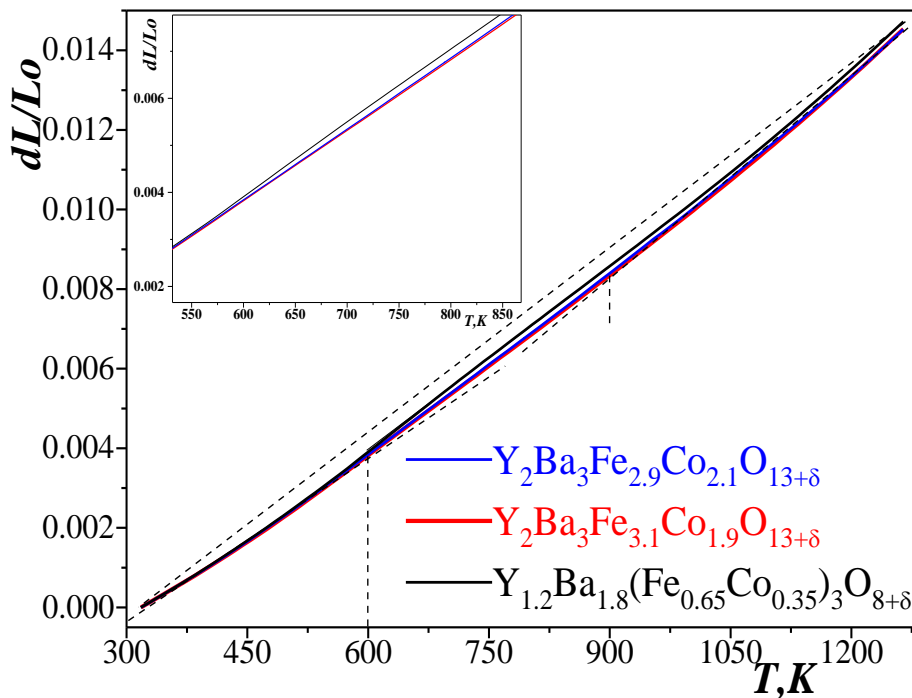


Рисунок 4.67 – Зависимость относительного линейного расширения  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u=1.9, 2.1$ ) и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n=0.35$ ) от температуры на воздухе

Коэффициенты уравнения (4.15) и рассчитанные по формуле (4.16) значения средних коэффициентов термического расширения (КТР) на воздухе представлены в таблице 4.30. В температурном интервале 600–900 К происходит плавное изменение наклона зависимостей, поэтому средние значения КТР были рассчитаны для низкотемпературного (298–600 К) и высокотемпературного (900–1273 К) интервалов температур (таблица 4.30). Изменение содержания кислорода при увеличении температуры в слоистых перовскитах не столь велико как в неупорядоченных родственных фазах, поэтому вклад, так называемого «химического расширения», связанного с изменением степени окисления 3d-металлов, хотя и заметен начиная с 600 К, но не столь велик. Для двойных перовскитов  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  и  $YBaCo_{1.6}Fe_{0.4}O_{5+\delta}$

наблюдается схожий вид зависимости  $\Delta L/L_0=f(T)$ , но более высокие значения КТР равные  $15.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $15.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , соответственно [8, 93], в интервале температур 298–1273 К.

Таблица 4.30 – Коэффициенты уравнений, описывающих изобарические зависимости  $\Delta L/L_0=f(T)$  и средние значения коэффициентов термического расширения, рассчитанные при различных температурах для  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  и  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  на воздухе

$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 * T + b_2 * T^2$		n			u		
		0.34	0.35	0.36	1.9	2.0	2.1
Коэф-ты	a	-0.00495	-0.00448	-0.00364	-0.00398	-0.00373	-0.00407
	$b_1 \cdot 10^{-5}$	1.61894	1.26277	1.04319	1.15382	1.07697	1.18594
	$b_2 \cdot 10^{-9}$	-3.72597	1.85744	3.02113	2.39705	2.91427	2.21124
$\alpha \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$							
298–600 К		14.40	14.30	13.14	13.69	13.39	13.85
900–1273 К		16.80	16.66	17.00	16.75	17.80	16.66
R <sup>2</sup>		0.99961	0.99982	0.99986	0.99992	0.999888	0.99994

Сопоставление данных высокотемпературной рентгенографии с данными дилатометрического анализа, показывает хорошую сходимость результатов (рисунок 4.68). Отсутствие скачков на температурной зависимости относительного удлинения  $\Delta L/L_0=f(T)$  свидетельствует об отсутствии фазовых переходов и неизменности типа кристаллической структуры во всем исследованном температурном интервале. Данный факт также подтверждают результаты высокотемпературного рентгеновского анализа (раздел 4.3.3).

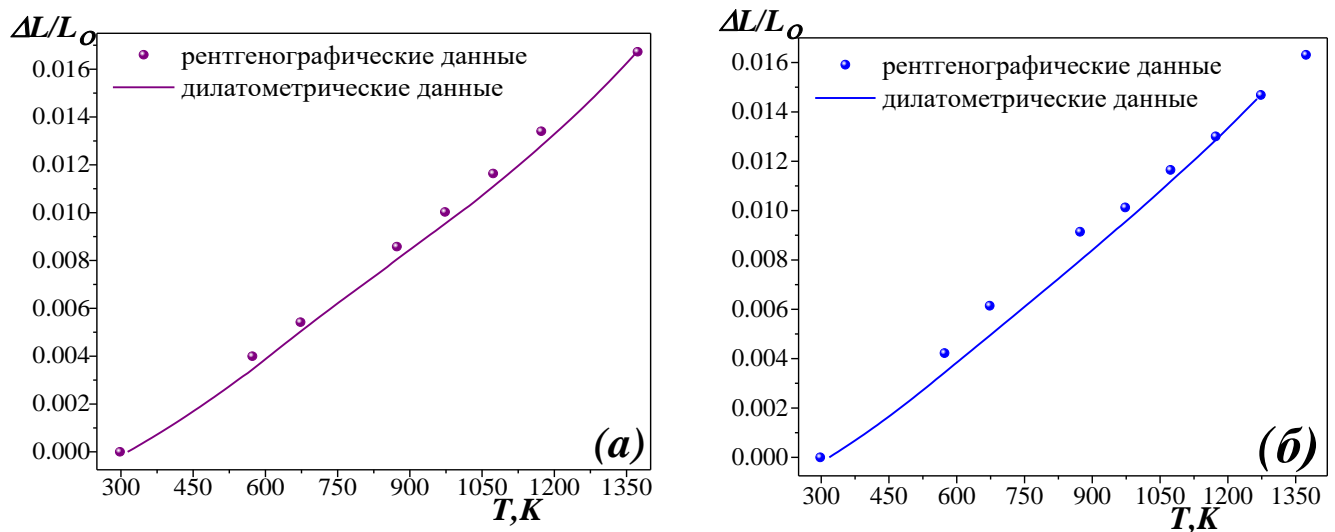


Рисунок 4.68 – Зависимости относительного линейного расширения от температуры на воздухе: (а) –  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$ ; (б) –  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$

### 5.5.3 Электротранспортные свойства оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$

Зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека от температуры на воздухе в интервале температур 300–1350 К для сложных оксидов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u= 1.9, 2.1$ ) и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n=0.35, 0.36$ ) представлены на рисунке 4.69.

Положительный коэффициент Зеебека для всех изученных оксидов свидетельствует о том, что основными носителями заряда являются электронные дырки, локализованные на ионах 3d-переходных металлов, во всем исследованном интервале температур (рисунок 4.69 б).

С увеличением температуры электропроводность оксидов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u= 1.9, 2.1$ ) и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n=0.35, 0.36$ ) монотонно возрастает и достигает максимального значения около 1200 К (рисунок 4.69 а), что можно связать с ростом концентрации дырочных носителей заряда и/или ростом их подвижности. Действительно, ионы железа и кобальта, находящиеся при комнатной температуре преимущественно в степени окисления 3+, могут диспропорционировать, что приводит к возникновению локализованных носителей заряда и, как следствие, увеличению общей проводимости исследованных оксидов.

При температуре выше 1200 К электропроводность оксидов немного уменьшается, что, связано с увеличением количества кислородных вакансий и уменьшением концентрации электронных дырок.

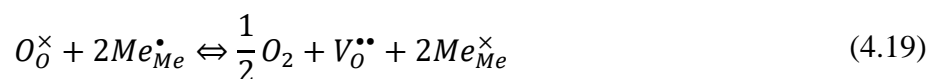
Увеличение электропроводности в области температур 600–1200 К обусловлено образованием дополнительного количества электронных носителей заряда в процессе диспропорционирования ионов 3d-металла в соответствие с реакцией (4.17):



где Me – железо или кобальт.

Из рисунка 4.69 (а) видно, что увеличение содержания кобальта в оксидах приводит к заметному увеличению электрической проводимости. Это свидетельствует о том, что реакция диспропорционирования с участием ионов кобальта проходит значительно легче по сравнению с таковой для ионов железа. Этот факт подтверждается и значениями констант равновесия для реакции диспропорционирования в родственных кобальтатах и ферритах РЗЭ и щелочноземельных металлов [91, 138, 178, 179].

При температурах выше 1200 К, когда количество кислорода, вышедшего из кристаллической решетки, становится значительным, существенное увеличение концентрации кислородных вакансий и, следовательно, уменьшение концентрации наиболее подвижных электронных дырок, в соответствии с реакцией (4.19):



приводят к уменьшению проводимости. Большое количество кислородных вакансий, кроме того, нарушает пути миграции основных носителей заряда  $Me_{Me}^{\bullet} - O_{O}^{\times} - Me_{Me}^{\times}$ .

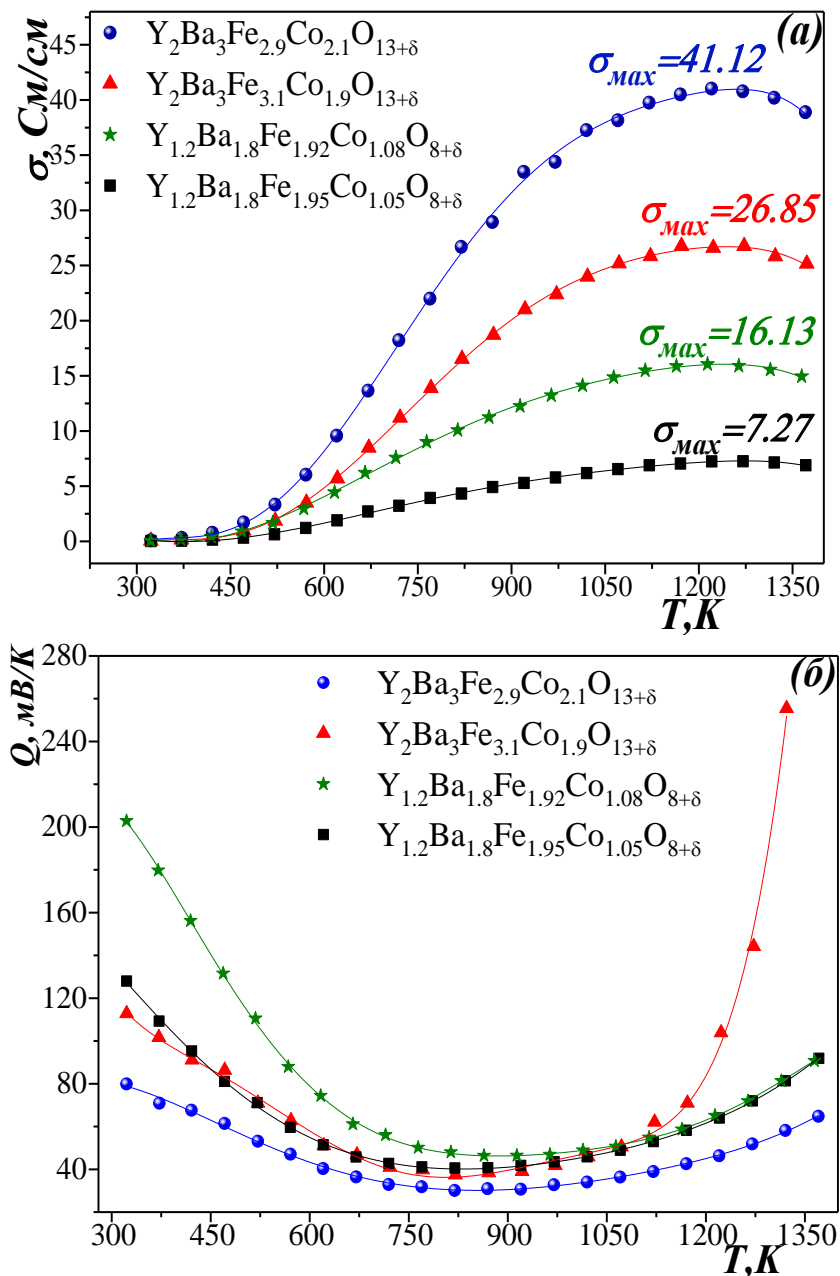


Рисунок 4.69 – Температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента Зеебека(б) для  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u= 1.9, 2.1$ ) и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n=0.35, 0.36$ ) на воздухе

Температурные зависимости электропроводности для  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u= 1.9, 2.1$ ) и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n=0.35, 0.36$ ) в координатах  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  (рисунок 4.70) подтверждают температурно-активационный характер проводимости. По тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  (рисунок 4.70) были рассчитаны значения энергий активации (таблица 4.31). Полученные значения энергии активации проводимости

около 0.3 eV почти не отличаются для всех исследованных оксидов и соответствуют прыжковому механизму переноса (модель полярона малого радиуса).

Таблица 4.31– Значения энергий активации электропроводности для сложных оксидов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u= 1.9, 2.1$ ) и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n=0.35, 0.36$ )

Т, К 298–600 К	n		u	
	0.35	0.36	1.9	2.1
$E_a$ , эВ	0.300(1)	0.290(1)	0.310(1)	0.300(1)
$E_a$ , кДж/моль	28.78	27.77	30.00	28.97

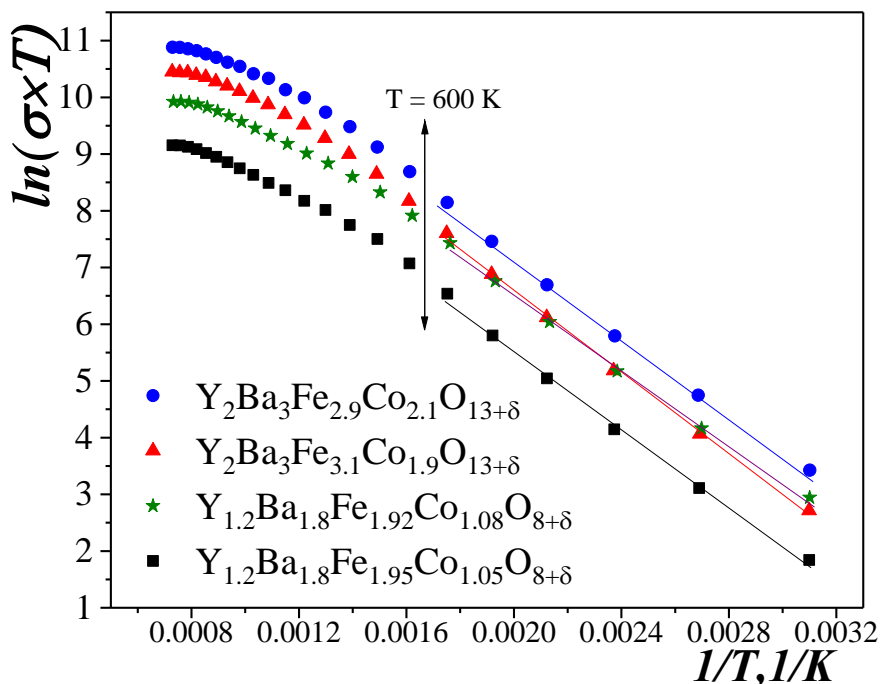


Рисунок 4.70 – Температурные зависимости электропроводности в координатах  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ , для  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u= 1.9, 2.1$ ) и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n=0.35, 0.36$ ) на воздухе

Вид температурных зависимостей коэффициента Зеебека (рисунки 4.69 б) проходящих через минимум в общем соответствует предложенной модели, в рамках которой концентрация подвижных дырок при увеличении температуры сначала растет, а затем уменьшается. Для более детального анализа зависимостей необходима дополнительная информация о дефектной структуре, которая может быть получена при изучении поведения оксидов как функции давления кислорода в газовой фазе.

#### 5.5.4 Химическая совместимость $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ с твердыми электролитами

Химическую совместимость исследуемых оксидов с материалами твердых электролитов проверяли согласно методике, описанной в разделе 3.10.

При контакте оксидов  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  с  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ , начиная с 1223 К, на воздухе происходит химическое взаимодействие. В качестве основной

фазы образующихся продуктов на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы цирконата бария  $\text{BaZrO}_3$ .

По результатам РФА установлено, что оксиды с трехслойной структурой  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$  не взаимодействуют с  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  во всем интервале температур ( $1073 \leq T, K \leq 1473$ ), а пятислойные оксиды  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$  остаются индифферентны к материалу электролита до 1373 К (рисунки 4.71, 4.72).

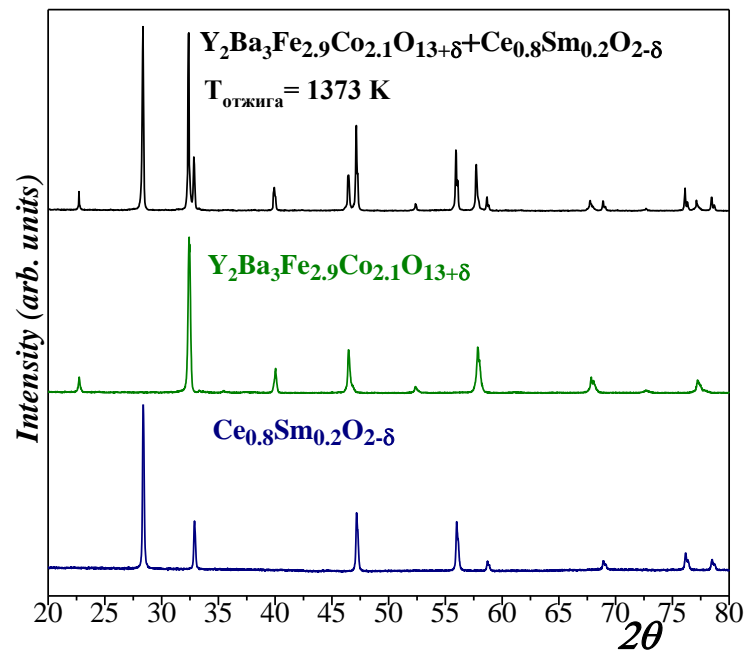


Рисунок 4.71 – Рентгенографические данные индивидуальных оксидов  $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{2.9}\text{Co}_{2.1}\text{O}_{13+\delta}$ ,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и соответствующих смесей после термической обработки при 1373 К на воздухе в течение 12 часов

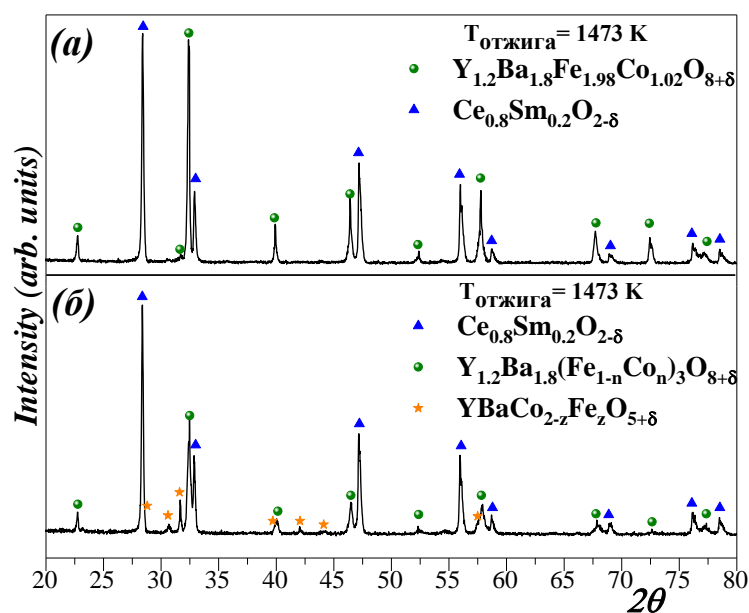


Рисунок 4.72 – Рентгенографические данные смесей: (а)  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Fe}_{1.98}\text{Co}_{1.02}\text{O}_{8+\delta} + \text{SDC}$ ;

(б)  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}+SDC$  после термической обработки при 1473 К на воздухе в течение 1 часа

На рисунке 4.71 в качестве примера представлена дифрактограмма смеси оксида с наибольшим содержанием кобальта с  $Se_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  после отжига в течение 12 часов на воздухе при температуре 1373 К. Ниже для сравнения приведены РФА индивидуальных фаз. Дополнительные пики на дифрактограммах не были обнаружены, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия при данных условиях отжига между порошками исследуемых оксидов и электролитов.

Результаты РФА смеси трехслойного перовскита  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$  и  $Se_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  после термической обработки при 1473 К на воздухе как течение 1 часа, так и при более длительном отжиге (12 часов), указывают на отсутствие химического взаимодействия оксида с электролитом (см. рисунок 4.72 (а)). Исследование химической совместимости пятислойного  $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$  и  $Se_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  при 1473 К на воздухе привело к интересному результату. (рисунок 4.72 (б)). Идентификация фазового состава показала наличие трех оксидов: помимо твердого электролита  $Se_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  были обнаружены трехслойный Со-замещенный феррит  $YBa_2Fe_{3-x}Co_xO_{8+\delta}$  и двухслойный Fe-замещенный кобальтит  $YBaCo_{2-z}Fe_zO_{5+\delta}$ . Такой результат скорее свидетельствует о том, что термическая стабильность пятислойного перовскита  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$  не превышает 1473 К, нежели чем указывает на химическое взаимодействие с твердым электролитом, а продукты разложения служат косвенным подтверждением предложенной слоистой структуры, образованной чередованием  $YBaCo_2O_5$  и  $YBa_2Fe_3O_8$  [31].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- 1 Анализ фазовых равновесий в системе  $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO при 1373 К на воздухе, а также разреза  $YFeO_3$  –  $YCoO_3$  при различных температурах и парциальных давлениях кислорода позволяет заключить, что они во многом определяются стабильностью бинарных и тройных оксидов. Это позволило на основании экспериментально построенных диаграмм состояния системы  $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO смоделировать диаграммы при других температурах. Установлено, что содержание кобальта в  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  монотонно уменьшается с ростом температуры и уменьшением  $P_{O_2}$ , сужая область гомогенности вплоть до незамещенного  $YFeO_3$ .
- 2 Методом рентгеновского анализа *in situ* исследовано влияние температуры на кристаллическую структуру  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $x=0.35$  и  $0.45$ ). По совокупности результатов структурного анализа, значений содержания кислорода, КТР и электротранспортных свойств  $YFe_{1-x}Co_xO_3$  высказано предположение о возможном переходе ионов  $Co^{3+}$  из низкоспинового в высокоспиновое состояние в интервале температур 600 – 700 К.
- 3 Показано, что трехслойный феррит иттрия бария (123-фаза) и орторомбическая 111-фаза при 1373 К на воздухе могут быть получены однофазными только при наличии некоторой нестехиометрии по металлическим компонентам:  $Y_{1.05}Ba_{1.92}Fe_{3.03}O_{8+\delta}$  и  $Y_{1.04}Ba_{0.96}FeO_{4+\delta}$ . Уточнённый состав этих фаз в совокупности с результатами гомогенизирующих отжигов позволили исправить изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2}Y_2O_3$ -BaO - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$  при 1373 К и дали объяснение наличию примесей, упоминаемых во многих ранних исследованиях.
- 4 Узкая ширина области гомогенности пятислойной  $a_p \times a_p \times 5a_p$  структуры  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$   $1.9 \leq u \leq 2.1$ , подтвержденная методом просвечивающей электронной микроскопии, объяснена особенностью кристаллической структуры, построенной чередованием трехслойного феррита и двухслойного кобальтита иттрия-бария.
- 5 Значительные изменения соотношения железа и кобальта в В-подрешетке оксидов общего состава  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  с  $1.7 \leq u \leq 1.8$  приводят к формированию трехслойной упорядоченной структуры типа  $a_p \times a_p \times 3a_p$ , описываемой формулой  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{3-n}Co_nO_{8+\delta}$  ( $0.34 \leq n \leq 0.36$ ).
- 6 Показано, что содержание кислорода в  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $1.9 \leq u \leq 2.1$ ),  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{3-n}Co_nO_{8+\delta}$  ( $0.34 \leq n \leq 0.36$ ) уменьшается с ростом температуры. Значения средней степени окисления  $z$  для 3d-металлов для  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  ( $u= 1.9, 2.0, 2.1$ ) несколько меньше, чем для  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  ( $n= 0.34, 0.36$ ).
- 7 Установлено, что носителями заряда в  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{3-n}Co_nO_{8+\delta}$  являются дырки. Электропроводность носит температурно-активационных характер и описана в рамках прыжкового механизма.



8 Результаты изучения химической совместимости оксидов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  и  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$  с материалами твердых электролитов  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  и  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$  позволяет сделать выбор условий, при которых они являются химически индифферентными относительно друг друга. Показано, что граница термической стабильности пятислойного перовскита  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$  не превышает 1473 К, а продукты разложения косвенно подтверждают строение ее кристаллической решетки.

#### **Перспективы дальнейшей разработки темы.**

С использованием построенных изобарно-изотермических диаграмм состояния системы  $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ - $CoO$  может быть проведен анализ более сложных систем. Например, введения марганца может привести к значительному увеличению стабильности оксидов, а частичное замещение *3d*-металлов на никель, приводит к увеличению дефицита в кислородной подрешетке.

Перспективы использования полученных сложных оксидов  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$  в качестве материалов для водородной энергетики (электродов топливных элементов, мембран) требуют исследований их термодинамической стабильности в широких интервалах парциального давления кислорода и кислородопроницаемости, а также детального исследования их электрохимической активности в электродных реакциях. Необходимо расширить круг материалов твердых электролитов для проверки химической совместимости.

Последующие шаги могут быть связаны со сборкой и аттестацией модельных ячеек топливного элемента с использованием в качестве материала катода исследуемых оксидов ( $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ,  $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ ).

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- РЗЭ – редкоземельный элемент;
- ЩЗЭ – щелочноземельный элемент;
- пр. гр.* – пространственная группа;
- $x$  – содержание кобальта в  $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ;
- $y$  – содержание иттрия в  $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ ;
- $z$  – содержание кобальта в  $YBaCo_{2-z}Fe_zO_{5+\delta}$ ;
- $u$  – содержание кобальта в  $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ ;
- $n$  – содержание кобальта в  $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{3-n}Co_nO_{8+\delta}$ ;
- $M$  – молекулярная масса;
- $T$  – температура;
- $P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода;
- $a, b, c$  – параметры элементарной ячейки;
- $a_p$  – параметр элементарной ячейки кубического перовскита;
- $V$  – объем элементарной ячейки;
- $r$  – радиус иона;
- $\delta, \beta, \gamma, \Omega$  – кислородная нестехиометрия;
- ТГА – термогравиметрический анализ;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- $R_{Br}$  – брэгговский фактор сходимости;
- $R_f$  – структурный фактор сходимости;
- $R_p$  – профильный фактор сходимости;
- $R_{wp}$  – взвешенный фактор сходимости;
- $R_{exp}$  – ожидаемый фактор сходимости;
- $d$  – межплоскостное расстояние в кристалле;
- $\theta$  – угол скольжения рентгеновского луча;
- $\lambda$  – длина волны, применяемого рентгеновского излучения;
- $I/I_0$  – относительная интенсивность рассеяния рентгеновского излучения;
- $n$  – порядок отражения;
- ЭО – относительная электроотрицательность;
- КТР – коэффициент термического расширения;
- ЭДС – электродвижущая сила;
- $\sigma$  – общая электропроводность;
- $z$  – средняя степень окисления металла;
- $\alpha_p$  – коэффициент термического расширения;

$E_a$  – энергия активации;

ЭДС – электродвижущая сила;

*Номенклатура Крэгера-Винка:*

$V_o^{\bullet\bullet}$  – вакансия кислорода;

$O_o^{\times}$  – ион кислорода в собственной позиции, с нейтральным эффективным зарядом;

$Fe_{Fe}^{\bullet}$  – ион железа в собственной позиции с эффективным зарядом 4+;

$Fe_{Fe}^{\times}$  – ион железа в собственной позиции с эффективным зарядом 3+;

$Fe'_{Fe}$  – ион железа в собственной позиции с эффективным зарядом 2+.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pachauri R.K. A study, analysis and power management schemes for fuel cells / R.K. Pachauri, Y.K. Chauhan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 43. – P. 1301-1319.
2. An artificial olfactory system (AOS) for detection of highly toxic gases in air based on YCoO<sub>3</sub>: EUROSENSORS 2014, the 28th European Conference on Solid-State Transducers / T. Addabbo [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2014. – V. 87. – P. 1095-1098.
3. Investigation of In-doped BaFeO<sub>3-δ</sub> perovskite-type oxygen permeable membranes / Y. Lu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – N. 11. – P. 6202-6214.
4. La-doped BaFeO<sub>3-δ</sub> perovskite as a cobalt-free oxygen reduction electrode for solid oxide fuel cells with oxygen-ion conducting electrolyte / F. Dong [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – N. 30. – P. 15071-15079.
5. Investigation of cobalt-free perovskite Ba<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>FeO<sub>3-δ</sub> as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / L. Yan [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – N. 22. – P. 9352-9355.
6. New heat generation material in AC magnetic field for Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based powder material synthesized by reverse coprecipitation method / H. Aono [et al.] // *Materials Letters*. – 2011. – V. 65. – N. 10. – P. 1454-1456.
7. High-Entropy Materials in SOFC Technology: Theoretical Foundations for Their Creation, Features of Synthesis, and Recent Achievements / E.Y. Pikalova [et al.] // *Materials*. – 2022. – V. 15. – N. 24. – P. 8783.
8. A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode / A.V. Nikonov [et al.] // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*. – 2018. – V. 2. – N. 3. – P. 274-292.
9. Characteristics of YCoO<sub>3</sub>-type perovskite oxide and application as an SOFC cathode / T. Sakai [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – V. 9. – N. 6. – P. 3584-3588.
10. Kaur P. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells / P. Kaur, K. Singh // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – N. 5. – P. 5521-5535.
11. A critical review of key materials and issues in solid oxide cells / S. He [et al.] // *Interdisciplinary Materials*. – 2023. – V. 2. – N. 1. – P. 111-136.
12. Redox thermochemistry, thermodynamics, and solar energy conversion and storage capability of some double perovskite cobaltites / V.V. Sereda [и др.] // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – V. 60. – N. 23. – P. 18141-18153.
13. A promising inorganic YFeO<sub>3</sub> pigments with high near-infrared reflectance and infrared emission / Y. Li [et al.] // *Solar Energy*. – 2021. – V. 226. – P. 180-191.

14. Controllable near-infrared reflectivity and infrared emissivity with substitutional iron-doped orthorhombic  $\text{YMnO}_3$  coatings / Y. Ma [et al.] // *Solar Energy*. – 2020. – V. 206. – P. 778-786.
15. Double-doped  $\text{YFeO}_3$  as new electrodes for protonic ceramic fuel cells / A. Kasyanova [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – N. 16. – P. 22821-22829.
16. Lattice characteristics, structure stability and oxygen permeability of  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ceramic membranes / X. Liu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 383. – N. 1. – P. 235-240.
17. Influence of preparation conditions to structure property,  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  sorption behavior of the  $\text{BaFeO}_{3-x}$  perovskite catalyst / H. Xian [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – V. 92. – N. 9. – P. 1718-1724.
18. Influence of Y-ion substitution on structural and electrochemical characteristics of  $\text{YCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  / S. Dimitrovska-Lazova [et al.] // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2015. – V. 47. – N. 1. – P. 245-252.
19. Swift heavy ion irradiation effects on structural and magnetic characteristics of  $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R}=\text{Er}, \text{Ho}$  and  $\text{Y}$ ) crystals / M. Bhat [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2006. – V. 243. – N. 1. – P. 134-142.
20. Enhanced oxygen reduction reaction through Ca and Co Co-doped  $\text{YFeO}_3$  as cathode for protonic ceramic fuel cells / J. Cui [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2019. – V. 413. – P. 148-157.
21. Dasgupta N. Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) / N. Dasgupta, R. Krishnamoorthy, K.T. Jacob // *Materials Science and Engineering: B*. – 2002. – V. 90. – N. 3. – P. 278-286.
22. Characterization of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / X. Meng [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 183. – N. 2. – P. 581-585.
23. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes / H. Ullmann [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 138. – N. 1. – P. 79-90.
24. Aurelio G. Effects of oxygen non-stoichiometry on the physical properties of the  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  layered cobaltites : LAW3M-05 / G. Aurelio, J. Curiale, R.D. Sánchez // *Physica B: Condensed Matter*. – 2006. – V. 384. – N. 1. – P. 106-109.
25. Akahoshi D. Oxygen nonstoichiometry, structures, and physical properties of  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.52$ ) / D. Akahoshi, Y. Ueda // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – V. 156. – N. 2. – P. 355-363.

26. High temperature magnetic and transport properties of  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  cobaltite: Spin blockade evidence / B.V. Politov [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 469. – P. 259-263.
27. A novel layered perovskite  $\text{Nd}(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$  as cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / J. Chen [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2019. – V. 428. – P. 13-19.
28. Evaluation of calcium codoping in double perovskite  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathode material for IT-SOFCs / W. Xia [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2020. – V. 364. – P. 137274.
29. Structural and magnetic properties of  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$  Fe-based 1-2-3 ceramic oxide / M. ElMassalami [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. – 1991. – V. 183. – N. 1. – P. 143-148.
30. Magnetic properties, Mossbauer, and specific-heat studies of  $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  (R=Y, Eu) compounds / I. Felner [и др.] // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – N. 21. – P. 16040-16046.
31. Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites / O.I. Lebedev [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2016. – V. 28. – N. 9. – P. 2907-2911.
32. Phase equilibrium in the system Y–Fe–O at 1100°C / K. Kitayama [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – V. 177. – N. 6. – P. 1933-1938.
33. Yuan X. Effect of Gd substitution on the structure and magnetic properties of  $\text{YFeO}_3$  ceramics / X. Yuan, Y. Sun, M. Xu // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – V. 196. – P. 362-366.
34. Jacob K.T. Nonstoichiometry, defects and thermodynamic properties of  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{YFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  / K.T. Jacob, G. Rajitha // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 224. – P. 32-40.
35. Structural, magnetic and electrical properties of the hexagonal ferrites  $\text{MFeO}_3$  (M=Y, Yb, In) / L.J. Downie [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – V. 190. – P. 52-60.
36. Influence of manganese on the structure and magnetic properties of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystal / H. Shen [et al.] // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – N. 2. – P. 1473-1477.
37. Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic  $\text{YFeO}_3$  and their visible-light photocatalytic activities / Y. Zhang [et al.] // *Materials Letters*. – 2012. – V. 81. – P. 1-4.
38. Maiti R. Synthesis of nanocrystalline  $\text{YFeO}_3$  and its magnetic properties / R. Maiti, S. Basu, D. Chakravorty // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – V. 321. – N. 19. – P. 3274-3277.
39. Study of the spin reorientation in Co- and Cr-substituted  $\text{YFeO}_3$  / E. Krén [и др.]. – 1973. – V. 10. – P. 1603-1606.
40. Dimitrovska-Lazova S. Synthesis and crystal structure determination of  $\text{YCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  (x = 0, 0.33, 0.5, 0.67 and 1) perovskites / S. Dimitrovska-Lazova, S. Aleksovska, P. Tzvetkov // *Journal of Chemical Sciences*. – 2015. – V. 127. – N. 7. – P. 1173-1181.

41. Structural and magnetic properties of  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) perovskite nanomaterials synthesized by co-precipitation method / N.A. Tien [и др.] // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2018. – V. 9. – N. 3. – P. 424-429.
42. Weak ferromagnetism and superparamagnetic clusters coexistence in  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) perovskites / F. Pomiro [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – V. 94. – P. 472-482.
43. Synthesis of crystalline  $\text{YCoO}_3$  perovskite via sol–gel method / O.S. Buassi-Monroy [et al.] // *Materials Letters*. – 2004. – V. 58. – N. 5. – P. 716-718.
44. Uhlenbruck S. High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells / S. Uhlenbruck, F. Tietz // *Materials Science and Engineering: B*. – 2004. – V. 107. – High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites. – N. 3. – P. 277-282.
45. Sol–gel synthesis, solid sintering, and thermal stability of single-phase  $\text{YCoO}_3$  / G. Feng [et al.] // *physica status solidi (a)*. – 2012. – V. 209. – N. 7. – P. 1219-1224.
46. Liu Y. Temperature dependence of electrical resistivity for Ca-doped perovskite-type  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  prepared by sol–gel process / Y. Liu, X.Y. Qin // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2006. – V. 67. – N. 8. – P. 1893-1898.
47. Electronic structure and evolution of spin state in  $\text{YCoO}_3$  / Z. Zhu [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – V. 405. – N. 1. – P. 359-362.
48. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах / Н.Б. Иванова [и др.] // *Успехи физических наук*. – 2009. – Т. 179. – №. 8. – С. 837-860.
49. Structure and physical properties of  $\text{YCoO}_3$  at temperatures up to 1000 K / K. Knížek [и др.] // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – N. 21. – P. 214443.
50. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in  $\text{LnCoO}_3$  / K. Knížek [et al.] // *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*. – 2005. – V. 47. – N. 2. – P. 213-220.
51. Effect of the rare earth ion on the spin state equilibria in perovskite rare earth metal cobaltates. Yttrium trioxocobaltate(III) and erbium trioxocobaltate(III) / V.G. Jadhao [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. – 1975. – V. 71. – N. 0. – P. 1885-1893.
52. Surface morphology, ferromagnetic domains and magnetic anisotropy in  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  thin films: Correlated structure and magnetism / F. Aziz [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – V. 356. – P. 98-102.
53. Fujishiro F. Analysis of structural phase transition from monoclinic  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  to cubic  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$  / F. Fujishiro, T. Hashimoto // *Thermochimica Acta*. – 2012. – V. 549. – P. 110-115.

54. Local structure of  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  studied by neutron scattering : Proceedings of the 23rd International Conference on Low Temperature Physics / K. Mori [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – Vols. 329-333. – P. 807-808.
55. Synthesis and characterisation of the  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ -system and the fluorinated phases  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_2\text{F}$  / O. Clemens [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2010. – V. 12. – N. 8. – P. 1455-1463.
56. Structural aspects and Mössbauer resonance investigation of  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  / M. Parras [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1990. – V. 88. – N. 1. – P. 261-268.
57. Crystallographic and magnetic structure of the perovskite-type compound  $\text{BaFeO}_{2.5}$ : unrivaled complexity in oxygen vacancy ordering / O. Clemens [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 53. – N. 12. – P. 5911-5921.
58. Mori S. Magnetic properties of several phases of barium orthoferrate,  $\text{BaFeO}_x$  / S. Mori // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1970. – V. 28. – N. 1. – P. 44-50.
59. Gallagher P.K. Mössbauer effect in the system  $\text{BaFeO}_{2.5-3.0}$  / P.K. Gallagher, J.B. MacChesney, D.N.E. Buchanan // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – V. 43. – N. 2. – P. 516-520.
60. Jacobson A.J. A powder neutron diffraction study of the structure of and oxygen vacancy distribution in 6H  $\text{BaFeO}_{2.79}$  / A.J. Jacobson // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1976. – V. 32. – N. 4. – P. 1087-1090.
61. Electrochemical oxidation of  $\text{BaFeO}_{2.5}$  to  $\text{BaFeO}_3$  / Y. Suga [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 137. – P. 359-362.
62. Nonstoichiometry in  $\text{BaFeO}_{3-y}$  ( $0.35 < y < 0.50$ ) / J.M. Gonzalez-Calbet [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1990. – V. 86. – N. 2. – P. 149-159.
63. Zhu X. Structural stability and oxygen permeability of cerium lightly doped  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  ceramic membranes / X. Zhu, H. Wang, W. Yang // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – N. 33. – P. 2917-2921.
64. Effect of oxygen vacancy variation on the photo-assisted degradation and structural phase transition of oxygen defective  $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-x}$  / M. Sun [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2011. – V. 46. – N. 6. – P. 801-809.
65.  $\text{BaFeO}_3$ : a ferromagnetic iron oxide / N. Hayashi [и др.] // *Angewandte Chemie*. – 2011. – V. 123. – N. 52. – P. 12755-12758.
66. Penwell W.D. Conductivity of cerium doped  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  and applications for the detection of oxygen / W.D. Penwell, J.B. Giorgi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – V. 191. – P. 171-177.
67. Phase equilibria in the Y–Ba–Fe–O system / A.S. Urusova [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 694. – P. 375-382.



68. Karen P.  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  and the  $\text{YCu(O)}\text{-BaCu(O)}\text{-YFe(O)}\text{-BaFe(O)}$  phase diagram / P. Karen, P.H. Andresen, A. Kjekshus // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – V. 101. – N. 1. – P. 48-58.
69. Woodward P.M. Mixed valence in  $\text{YBaFe}_2\text{O}_5$  / P.M. Woodward, P. Karen // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – V. 42. – N. 4. – P. 1121-1129.
70. Systematic evaluation of Co-free  $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln=Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / D. Chen [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 78. – P. 466-474.
71. Lindén J. Orbital occupancy evolution across spin- and charge-ordering transitions in  $\text{YBaFe}_2\text{O}_5$  / J. Lindén, F. Lindroos, P. Karen // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – V. 252. – P. 119-128.
72. Electrochemical behaviour of  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  in alkaline electrolyte / M. Dan [et al.] // *Chemical Bulletin "Politehnica" University of Timisoara*. – 2012. – V. 57(71). – N. 2. – P. 99-101.
73. Density functional theory studies of spin, charge, and orbital ordering in  $\text{YBaT}_2\text{O}_5$  (T = Mn, Fe, Co) / R. Vidya [и др.] // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – V. 47. – N. 15. – P. 6608-6620.
74. Spiel C. Density functional calculations on the charge-ordered and valence-mixed modification of  $\text{YBaFe}_2\text{O}_5$  / C. Spiel, P. Blaha, K. Schwarz // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79. – N. 11. – P. 115123-1-115123-13.
75. Liu Y.  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as a new cathode material for zirconia-based solid oxide fuel cells / Y. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 477. – N. 1. – P. 860-862.
76. Local magnetic properties and spin state of  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ :  $^{59}\text{Co}$  NMR study : Proceedings of the 23rd International Conference on Low Temperature Physics / M. Itoh [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – V. 329-333. – P. 751-752.
77. Kim J.-H.  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  oxides as cathodes for Intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J.-H. Kim, A. Manthiram // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2008. – V. 155. – N. 4. – P. B385-B390.
78. Rautama E.-L. R-site varied series of  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  ( $\text{R}_2\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{O}_{11}$ ) compounds with precisely controlled oxygen content / E.-L. Rautama, M. Karppinen // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – V. 183. – N. 5. – P. 1102-1107.
79. High temperature oxygen sensing properties of oxygen deficient  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  thick films / H. Song [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – V. 177. – P. 50-54.
80. Spontaneous and field-induced magnetic transitions in  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  / V. Bobrovskii [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – V. 321. – N. 5. – P. 429-437.

81. Thermogravimetric study on oxygen adsorption/desorption properties of double perovskite structure oxides  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (RE = Pr, Gd, Y) / H. Haoshan [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2007. – V. 25. – N. 3. – P. 275-281.
82. Zhou W. Synthesis and structural studies of the perovskite-related compound  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  / W. Zhou, C.T. Lin, W.Y. Liang // *Advanced Materials*. – 1993. – V. 5. – N. 10. – P. 735-738.
83. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs / K. Zhang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – N. 17. – P. 4876-4889.
84. Seddon J. Topotactic reduction of  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  and  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_5$ : square-planar Co(I) in an extended oxide / J. Seddon, E. Suard, M.A. Hayward // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132. – N. 8. – P. 2802-2810.
85. Cation-ordered perovskite-type anode and cathode materials for solid oxide fuel cells : Solid State Ionics 19 Proceedings of the 19th International Conference on Solid State Ionics / K. Zheng [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 354-358.
86. Spin-state ordering and magnetic structures in the cobaltites in  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5/5.44}$  / D.D. Khalyavin [et al.] // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – N. 13. – P. 134407-134422.
87. Overcoming phase instability of  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (R=Y and Ho) by Sr substitution for application as cathodes in solid oxide fuel cells / J.-H. Kim [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 253. – P. 81-87.
88. Switching from unusual to usual ferromagnetism in “112”  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50\pm\delta}$ : by calcium doping / Md.M. Seikh [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – N. 21. – P. 2676-2681.
89. Crystal structure and physicochemical properties of layered perovskite-like phases  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  / T.V. Aksenova [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 85. – N. 3. – P. 427-432.
90. Phase equilibria, crystal structure and oxygen content of intermediate phases in the Y–Ba–Co–O system / A.S. Urusova [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 202. – P. 207-214.
91. Sednev A.L. Oxygen content and thermodynamic stability of  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  double perovskite / A.L. Sednev, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 2018. – P. 1-6.
92. Electrical characterization of co-precipitated  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  and  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  oxides / R. Pelosato [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – V. 34. – N. 16. – P. 4257-4272.

93. Tuning oxygen content and distribution by substitution at Co site in 112 YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>: impact on transport and thermal expansion properties / A.S. Urusova [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – N. 23. – P. 8823-8832.
94. Xue J. Double-perovskites YBaCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. Xue, Y. Shen, T. He // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – N. 8. – P. 3729-3735.
95. High-temperature electronic transport properties of Fe-doped YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>/ X. Zhang [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2007. – V. 394. – N. 1. – P. 118-121.
96. Klyndyuk A.I. Structure and electrophysical properties of ferrocobaltites LnBaFeCoO<sub>5+δ</sub> (Ln = Tb, Dy, Ho, Y) / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova // *Physics of the Solid State*. – 2008. – V. 51. – N. 4. – P. 657–661.
97. YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>-based double-perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with simultaneously improved structural stability and thermal expansion properties / J. Liu [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 297. – P. 344-354.
98. Spin-driven multiferroics in BaYFeO<sub>4</sub> / J.-Z. Cong [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – N. 17. – P. 174102-1-174102-2.
99. Modulated magnetic structures in BaRFeO<sub>4</sub> (R = Y and Dy): magnetic and 57Fe Mössbauer investigations / I.S. Glazkova [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V. 124. – N. 24. – P. 13374-13384.
100. Ghara S. Coexistence of long-range cycloidal order and spin-cluster glass state in the multiferroic BaYFeO<sub>4</sub> / S. Ghara, A. Sundaresan // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2018. – V. 30. – N. 24. – P. 245802-245807.
101. Wrobel F. Antiferromagnetic spin correlations between corner-shared [FeO<sub>5</sub>]<sub>7-</sub> and [FeO<sub>6</sub>]<sub>9-</sub> units, in the novel iron-based compound: BaYFeO<sub>4</sub> / F. Wrobel, M.C. Kemei, S. Derakhshan // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 52. – N. 5. – P. 2671-2677.
102. Partial spin ordering and complex magnetic structure in BaYFeO<sub>4</sub>: a neutron diffraction and high temperature susceptibility study / C.M. Thompson [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 53. – N. 2. – P. 1122-1127.
103. Competing magnetic states in multiferroic BaYFeO<sub>4</sub>: a high magnetic field study / D.P. Kozlenko [et al.] // *Physical Review Materials*. – 2021. – V. 5. – N. 4. – P. 044407-1-044407-14.
104. Matsumoto Y. Electrical conductivities of YBa<sub>2</sub>M<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (M: Fe, Co) system / Y. Matsumoto, J. Hombo // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1991. – V. 93. – N. 2. – P. 395-402.
105. Comparison in the electronic structure of YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> insulator with YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and SmFeAsO<sub>0.8</sub>F<sub>0.2</sub> superconductors: New3SC-9 / Y. Zhang [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. – 2013. – V. 493. – P. 114-118.

106. Karen P.  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  with varied oxygen content / P. Karen, A. Kjekshus // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1994. – V. 112. – N. 1. – P. 73-77.
107. Neutron and X-Ray powder diffraction study of  $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$  phases / P. Karen [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – V. 136. – N. 1. – P. 21-33.
108. Neutron powder diffraction study of nuclear and magnetic structures of oxidized and reduced  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$  / P. Karen [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – V. 174. – N. 1. – P. 87-95.
109. Substitution of  $\text{Co}^{3+}$  in  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  / Q.Z. Huang [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – V. 172. – N. 1. – P. 73-80.
110. Karen P. Crystal structure of stoichiometric  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  / P. Karen, E. Suard, F. Fauth // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – V. 44. – N. 23. – P. 8170-8172.
111. Electronic and magnetic properties of  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  from a first-principles study / Y. Xu [et al.] // *Solid State Communications*. – 2008. – V. 147. – N. 3. – P. 130-133.
112. Guan X. Ni doping effects in  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$  / X. Guan, Y. Zhao, X. Jia // *Journal of Modern Transportation*. – 2011. – V. 19. – N. 4. – P. 247-251.
113. Neutron-powder-diffraction study of the nuclear and magnetic structures of  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$  at room temperature / Q. Huang [et al.] // *Physical Review. B, Condensed Matter*. – 1992. – V. 45. – N. 17. – P. 9611-9619.
114. Crystallographic and magnetic properties of  $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_y$  / N. Ohkubo [et al.] // *Journal of the Japan Society of Applied Magnetism*. – 1999. – V. 23. – N. 4\_2. – P. 1149-1152.
115. Jacobson A.J. An investigation of the structure of  $12\text{HBaCoO}_{2.6}$  by electron microscopy and powder neutron diffraction / A.J. Jacobson, J.L. Hutchison // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1980. – V. 35. – N. 3. – P. 334-340.
116. Nanoscale ordering in oxygen deficient quintuple perovskite  $\text{Sm}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ : implication for magnetism and oxygen stoichiometry / N.E. Volkova [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V. 26. – N. 21. – P. 6303-6310.
117. Coherent intergrowth of simple cubic and quintuple tetragonal perovskites in the system  $\text{Nd}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}(\text{Fe},\text{Co})_5\text{O}_{15-\delta}$  / A.K. Kundu [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – V. 231. – P. 36-41.
118. Cobalt-free quintuple perovskite  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$  as a novel cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Q. Zhou [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – N. 8. – P. 10469-10471.
119. Structure and properties of layered perovskites  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = Pr, Sm, Gd) / N.E. Volkova [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 784. – P. 1297-1302.

120. Quintuple perovskites  $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  (Ln = Sm, Eu): nanoscale ordering and unconventional magnetism / A.K. Kundu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – V. 3. – N. 21. – P. 5398-5405.
121. Урусова А. С. Фазовые равновесия, структура и физико-химические свойства оксидов в системах Y-Ba-Me-Me'-O (Me, Me'= Fe, Co, Ni, Cu): диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Урусова Анастасия Сергеевна. – Екатеринбург, 2014. – 131 с.
122. Аксёнова Т. В. Фазовые равновесия, кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системах La-Sr-Co-Me-O (Me=Fe, Ni): диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Аксёнова Татьяна Владимировна. – Екатеринбург, 2007. – 144 с.
123. Гилев А. Р. Синтез, структура и свойства сложных оксидов типа Раддлсдена-Поппера на основе лантана, стронция и 3d-металлов: диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Гилев Артем Рудольфович. – Екатеринбург, 2017. – 160 с.
124. Волкова Н. Е. Фазовые равновесия, структура и физико-химические свойства оксидов в системах Sm-Ba-Co-Me-O (Me=Fe,Ni,Cu): диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Волкова Надежда Евгеньевна. – Екатеринбург, 2014. – 131 с.
125. Программа идентификации фазового состава «Match!» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <http://www.crystalimpact.com/match/Default.htm>.
126. Программа идентификации фазового состава «PDF-2» [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>.
127. Comparison of X-ray diffraction pattern refinement using Rietica and MAUD of ZnO nanoparticles and nanorods / S.Y. Purwaningsih [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – V. 1153. – N. 1. – P. 012070.
128. Takeshi E. Chapter 2 - Crystallographic Analysis of Complex Materials / E. Takeshi, S.J.L. Billinge // *Pergamon Materials Series : Underneath the Bragg Peaks* / eds. T. Egami, S.J.L. Billinge. – Pergamon, 2012. – V. 16. – P. 27-54.
129. Singh M.K. Chapter 7 - Polymer and fiber characterization using X-ray diffraction / M.K. Singh, A. Singh // *Characterization of Polymers and Fibres : The Textile Institute Book Series* / eds. M.K. Singh, A. Singh. – Woodhead Publishing, 2022. – P. 153-185.
130. Misture S.T. X-Ray Powder Diffraction / S.T. Misture // *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses* / ed. M. Pomeroy. – Oxford: Elsevier, 2021. – P. 549-559.
131. Le Bail A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: a retrospection / A. Le Bail // *Powder Diffraction*. – 2005. – V. 20. – Whole powder pattern decomposition methods and applications. – N. 4. – P. 316-326.

132. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H.M. Rietveld // *Acta Crystallographica*. – 1967. – V. 22. – N. 1. – P. 151-152.
133. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. – N. 2. – P. 65-71.
134. The Rietveld Method: International Union of Crystallography Monographs on Crystallography / ред. R.A. Young, R.A. Young. – Oxford, New York: Oxford University Press. – 1995. – P. 308.
135. Штанский Д.В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях / Д.В. Штанский // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*. – 2002. – V. 46. – N. 5. – P. 81-89.
136. Chapter 17 - Transmission electron microscopy (TEM) studies of functional nanomaterials / W. Zhou [et al.] // *Modeling, Characterization, and Production of Nanomaterials (Second Edition) : Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* / eds. V.K. Tewary, Y. Zhang. – Woodhead Publishing, 2023. – P. 467-512.
137. Grimley E.D. Chapter 7.2 - Transmission Electron Microscopy (STEM and TEM) / E.D. Grimley, J.M. LeBeau // *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices : Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* / eds. U. Schroeder, C.S. Hwang, H. Funakubo. – Woodhead Publishing, 2019. – P. 317-340.
138. Иванов И. Л. Термодинамика образования и разупорядочения, кристаллическая структура и перенос заряда в двойных перовскитах  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ): диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Иванов Иван Леонидович. – Екатеринбург, 2014. – 170 с.
139. Chemical lattice strain in nonstoichiometric oxides: an overview / D. S. Tsvetkov [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – V. 10. – Chemical lattice strain in nonstoichiometric oxides. – N. 12. – P. 6351-6375.
140. Середа В. В. Химическая деформация и дефектная структура оксидных фаз со структурой флюорита, перовскита и двойного перовскита: диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Середа Владимир Владимирович. – Екатеринбург, 2017. – 158 с
141. Masse D.P. Phase Equilibria at liquidus temperatures in the system cobalt oxide-iron oxide-silica in air / D.P. Masse, A. Muan // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1965. – V. 48. – N. 9. – P. 466-469.
142. Phase equilibria and structure of solid solutions in the La–Co–Fe–O system at 1100°C / N.V. Proskurina [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2004. – V. 40. – N. 9. – P. 955-959.
143. Smiltens J. Investigation of the Ferrite region of the phase diagram Fe-Co-O / J. Smiltens // *Journal American Chemical Society*. – 1957. – T. 79. – N. 18. – P. 4881-4884.

144. Characterization of the magnetic properties and transport mechanisms of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  spinel / D.H. Lee [et al.] // *Solid State Communications*. – 1995. – V. 96. – N. 7. – P. 445-449.
145. Robin J. Recherchers sur la structure et la stabilite des phases dans le systeme  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  / J. Robin, J. Benard // *Comp. rend. Acad. Sci.* – 1952. – V. 234. – N. 7. – P. 734-735.
146. Structural and magnetic properties of nanocrystalline yttrium substituted cobalt ferrite synthesized by the citrate precursor technique / S. Kumari [et al.] // *Advanced Powder Technology*. – 2015. – V. 26. – N. 1. – P. 213-223.
147. Site occupancy and magnetic study of  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  co-substituted  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  / K. Bouziane [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – N. 19. – P. 2330-2334.
148.  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  yttrium iron garnet and lost magnetic moment (computing of spin density) : Proceedings of the 15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements / A. Bouguerra [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 442. – N. 1-2. – P. 231-234.
149. Larsen P.K. Defects and the electronic properties of  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  / P.K. Larsen, R. Metselaar // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1975. – V. 12. – N. 3. – P. 253-258.
150. Okada T. Ferromagnetic resonance in garnet  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_{x/2}\text{Ge}_{x/2}\text{O}_{12}$  / T. Okada, H. Sekizawa, S. Iida // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1963. – V. 18. – N. 7. – P. 981-985.
151. On the limitary radius of garnet structure compounds  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) and  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2.75$ ) synthesized by sol-gel method / R. Skaudzius [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – V. 135. – N. 2-3. – P. 479-485.
152. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. – 1976. – V. 32. – N. 5. – P. 751-767.
153. Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites / A.M. Glazer // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1972. – V. 28. – N. 11. – P. 3384-3392.
154. Preparation and structural study from neutron diffraction data of  $\text{RCoO}_3$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) perovskites / J.A. Alonso [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – V. 16. – N. 16. – P. 1555-1560.
155. Sasaki S. The crystal structure of  $\text{CaGeO}_3$  perovskite and the crystal chemistry of the  $\text{GdFeO}_3$ -type perovskites / S. Sasaki, C.T. Prewitt, R.C. Liebermann // *American Mineralogist*. – 1983. – V. 68. – N. 11-12. – P. 1189-1198.
156. Structure, magnetic and electrical transport properties of the perovskites  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  / G. Huo [et al.] // *Ceramics International*. – 2008. – V. 34. – N. 3. – P. 497-503.

157. Kostogloudis G.Ch. Preparation and characterization of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$ ) as a potential SOFC cathode material operating at intermediate temperatures (500–700 °C) / G.Ch. Kostogloudis, N. Vasilakos, Ch. Ftikos // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1997. – V. 17. – N. 12. – P. 1513-1521.
158. Ламонова К. В. Спиновые и орбитальные состояния парамагнитных ионов в деформированных координационных комплексах: модифицированная теория кристаллического поля: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 01.04.07 / Ламонова Карина Валентиновна. – Киев, 2015. – 264 с.
159. Оргел Л. Введение в химию переходных металлов:(Теория поля лигандов): Пер. с англ. / Л. Оргел. – Москва: МИР, 1964.
160. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in  $\text{LnCoO}_3$  / K. Knížek [et al.] // *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*. – 2005. – V. 47. – N. 2. – P. 213-220.
161. Investigation of spin transition in  $\text{GdCoO}_3$  by measuring the electric field gradient at Co sites / F.H.M. Cavalcante [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – N. 14. – P. e32-e35.
162. Yan J.-Q. Bond-length fluctuations and the spin-state transition in  $\text{LCoO}_3$  (L=La, Pr, and Nd) / J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. – N. 13. – P. 134409-1-134409-6.
163. Zhou J.-S. Bulk modulus anomaly in  $\text{RCoO}_3$  (R=La, Pr, and Nd) / J.-S. Zhou, J.-Q. Yan, J.B. Goodenough // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71. – N. 22. – P. 220103-1-220103-4.
164. Magnetocapacitance effect in nonmultiferroic  $\text{YFeO}_3$  single crystal / Z.X. Cheng [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 111. – N. 3. – P. 034103-1-034103-5.
165. Terahertz probes of magnetic field induced spin reorientation in  $\text{YFeO}_3$  single crystal / X. Lin [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V. 106. – N. 9. – P. 092403-1-092403-4.
166. The multiferroic perovskite  $\text{YFeO}_3$  / M. Shang [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 102. – N. 6. – P. 062903.
167. Roiter B.D. Phase Equilibria in the ferrite region of the system Fe-Co-O / B.D. Roiter, A.E. Paladino // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1962. – V. 45. – N. 3. – P. 128-133.
168. Zhang W.-W. Thermodynamic modeling of the Co-Fe-O system / W.-W. Zhang, M. Chen // *Calphad*. – 2013. – V. 41. – P. 76-88.
169. Thermodynamic reevaluation of the Fe-O system / T. Hidayat [et al.] // *Calphad*. – 2015. – V. 48. – P. 131-144.



170. Phase equilibria, structure and properties of intermediate phases in the  $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  and  $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CoO}$  systems / A.P. Galayda [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 718. – P. 288-297.
171. Tietz F. Thermal expansion of SOFC materials / F. Tietz // *Ionics*. – 1999. – V. 5. – N. 1. – P. 129-139.
172. Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells / M. Mori [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 74. – N. 3. – P. 157-164.
173. Huang W. Hydrothermal synthesis and properties of terbium- or praseodymium-doped  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$  solid solutions / W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt // *Solid State Ionics*. – 1998. – Vols. 113-115. – P. 305-310.
174. Thermal and mechanical properties of rare earth-doped ceria ceramics / S. Sameshima [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 1999. – V. 61. – N. 1. – P. 31-35.
175. Performances of  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+x} - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Q. Zhou [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – N. 8. – P. 2174-2181.
176. Chen D. Assessment of  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta} + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  composites prepared by physical mixing as electrodes of solid oxide fuel cells / D. Chen, R. Ran, Z. Shao // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – N. 21. – P. 7187-7195.
177.  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta} - \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  composite cathodes for intermediate temperature SOFCs / N. Li [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – N. 8. – P. 3651-3655.
178. Tsvetkov D.S. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  / D.S. Tsvetkov, V.V. Sereda, A.Yu. Zuev // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 180. – N. 40. – P. 1620-1625.
179. Double perovskites  $\text{REBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  (RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, Y; M=Fe, Mn) as energy-related materials: an overview / D.S. Tsvetkov [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2019. – V. 91. – N. 6. – P. 923-940.