

Федеральное государственное автономное образовательное учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Брюзгина Анна Владимировна

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: **Черепанов Владимир Александрович**, доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Зверева Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры химической термодинамики и кинетики.

Келлерман Дина Георгиевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского.

Антонова Екатерина Павловна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), старший научный сотрудник лаборатории кинетики.

Защита состоится «29» июня 2023 года в 12.00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=4750>

Автореферат разослан «__» мая 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Надежда Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы. 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. Структура перовскита позволяет в широких пределах варьировать содержание кислорода и проводить легирование катионами в А- и/или В-позициях решетки для целенаправленного изменения 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 $YCoO_{3-\delta}$ разработана искусственная система «обоняния» для обнаружения высокотоксичных газов в воздухе. $BaFe_{1-x}Y_xO_3$ показал наличие проницаемости кислорода в среднетемпературной области и хорошую структурную стабильность. 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 и стабильностью по отношению к CO и NO_x . Ферриты иттрия $Y_3Fe_5O_{12-\delta}$, $YFeO_3$ и твердые растворы $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$, $YCo_{1-x}Fe_xO_3$, $Y_{1-x}CaCo_{1-x}Fe_xO_3$ обладают каталитической активностью для комплексного окисления углеводородов, хлорид-ионов, метанола и могут использоваться в качестве катализаторов горения и датчиков.

Одновременное присутствие большого по размеру бария и существенно меньшего по радиусу иттрия приводит к формированию ряда упорядоченных слоистых фаз. Двойные кобальтиты $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ обладают высокой электронно-ионной проводимостью и подвижностью ионов в кислородной подрешетке, что позволяет использовать их в качестве электродов ТОТЭ в области умеренных температур. Феррит $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ проявляет свойства антиферромагнитного полупроводника, температура Нееля которого, выше, чем у сверхпроводящего аналога $YBa_2Cu_3O_7$. Полученный недавно $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{15-\delta}$ обладает слоистой структурой с уникальным распределением катионов в А- и В- подрешетках перовскитной структуры, приводящей к наноразмерному чередованию блоков $YBaCo_2O_{5+\delta}$ и $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$.

Однако, сведения о методах синтеза, кристаллической структуре и физико-химических свойствах слоистых оксидов на основе иттрия и бария недостаточны, а в ряде случаев противоречивы и требуют уточнения. На момент начала выполнения работ информация о фазовых равновесиях в системе $\frac{1}{2}Y_2O_3-\frac{1}{2}Fe_2O_3-CoO$ и пределах термодинамической стабильности оксидов $YFe_{1-x}Co_xO_3$ отсутствовала. Информация о возможности получения однофазного $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ являлась противоречивой и требовала уточнения. Информация о других слоистых перовскитах за исключением $YBaCo_2O_{5+\delta}$ практически отсутствует. Влияние варьирования отношения иттрия и бария и/или кобальта и железа на структуру пятислойного оксида $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13-\delta}$ не было изучено. Поэтому проведение исследований, проясняющих вышеперечисленные вопросы, является актуальным. Актуальность работы подтверждается и тем, что она была поддержана грантами РФФИ (№ 18-33-01283мол_а) и РНФ (№ 18-73-00030), а также Стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (№ СП-3689.2019.1).

Цель работы: 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 общую электропроводность 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 работы:

1. Впервые систематически исследованы фазовые равновесия и построена изобарно-изотермическая диаграмма состояния кватритройной 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 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_2$.

Практическая и теоретическая 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 дожигания 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.

Основные 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 «lg P_{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 $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$, $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ ($u=1.9, 2.1$), $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ($n=0.34, 0.36$).

Личный вклад соискателя. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Брюзгина А.В. участвовала в постановке конкретных задач исследования, самостоятельно провела анализ литературных данных по тематике диссертационной работы. Брюзгина А.В. лично проанализировала и обработала результаты, изложенные в работе, написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов. 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: Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, 2015; Форум «Наука будущего – наука молодых». Севастополь, 2015; I- III Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века», Казань, 2015-2017; Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2017–2019; International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2015, RCCT 2017), Novosibirsk; Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с

международным участием), 2016–2020, Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов), Екатеринбург, 2017; Нижний Новгород; XII, XIV, XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2015, 2017, 2019; 16th 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; Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» Улан-Удэ, 2018 г; 17th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC17), Lille/Villeneuve d'Ascq, France, 2019; III Всероссийская конференция с международным участием, посв. 75-летию Института химии твердого тела и механохимии СЦ РАН «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», Новосибирск, 2019; IV-VIII Международная молодежная научная конференция ФТИ, Екатеринбург, 2017–2021.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах Scopus и/или Web of Science и более 15 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 145 страницах, работа содержит 42 таблиц, 105 рисунков, список литературы – 179 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, описана степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования. Описана научная новизна выполненной работы, ее теоретическая и практическая значимость, перечислены методы и методология проведенного исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** проведен анализ литературных данных по фазовым равновесиям, условиям получения, кристаллическим структурам, областям гомогенности и физико-химическим свойствам сложных оксидов, образующихся в системе $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO. Приведены известные сведения об условиях получения, областях гомогенности, кристаллической структуре, физико-химических свойствах сложных оксидов состава $MeFeO_3$ (Me = Y, Ba), $MeFe_{1-x}Co_xO_3$ (Me = Y, Ba); $YBaR_2O_5$ (R = Co, Fe); $YBa_2R_3O_8$ (R = Co, Fe); $Ln_2Ba_3R_5O_{13}$ (Ln = Sm, Nd, Pr, Eu, Gd, R = Co, Fe).

В **главе 2** на основе проведенного анализа литературы конкретизированы задачи исследования, поставленные перед настоящей работой.

В **главе 3** отражена методологическая часть исследований. 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, $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$, с шагом $0.01 - 0.04^\circ$, выдержка в точке 10 сек), Equinox 3000 с позиционно-чувствительным детектором ($Cu_{K\alpha}$ и $Fe_{K\alpha}$ -излучение, $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, выдержка 60 мин) и Shimadzu XRD 7000 ($Cu_{K\alpha}$ -излучение, $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$, шагом 0.02° и выдержкой 2-10 секунд) при 298 K 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 фазового состава проводили при помощи программного обеспечения Match!, базы данных PDF–2 2010, картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕН, УрФУ). Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе «Celref 3» и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда или по методу Ле Бейла в программе «Fullprof 2014–2019». С целью уточнения структуры и выявления возможных сверхструктурных упорядочений, а также проверки элементного анализа сложных оксидов использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), включая методы высокоразрешающей ПЭМ (HRTEM) и электронной дифракции (ЭД/ED), а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Исследования проводили на микроскопе Tescan G2 30 UT фирмы FEI с гексаборидовым термоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении 300 кВ и оснащенным EDAX EDX детектором в лаборатории CRISMAT, Кан, Франция. Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH) 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 DIL402C (Netzsch) 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.

В **главе 4** приведены результаты изучения фазовых равновесий и свойств индивидуальных соединений, образующихся в системе $\frac{1}{2}Y_2O_3$ – $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ –CoO.

Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2} Y_2O_3$ – $\frac{1}{2} Fe_2O_3$ – CoO. Для изучения фазовых равновесий в системе $\frac{1}{2}Y_2O_3$ – $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ –CoO были приготовлены 61 образец с различным составом $N_{Me}=n_{Me}/(n_{Fe}+n_{Y}+n_{Co})$.

На первом этапе проведена проверка фазовых равновесий в бинарных системах. В системе Y_2O_3 –CoO показано, что на воздухе кобальтит иттрия $YCoO_3$ может быть получен при 1173 К, а при 1373 К он разлагается на исходные оксиды. В системе Fe_2O_3 –CoO при 1373°K на воздухе подтверждено образование твердых растворов на основе термодинамически стабильных в этих условиях оксида кобальта (II) $Co_{1-k}Fe_kO$ $0.0 \leq k \leq 0.19$ и оксида железа (III) $Fe_{2-r}Co_rO_3$ $0.0 \leq r \leq 0.03$, а также фазы переменного состава со структурой шпинели $Co_pFe_{3-p}O_4$ (пр. гр. $Fd3m$) ($0.60 \leq p \leq 1.35$). В системе Y_2O_3 – Fe_2O_3 при 1373 К на воздухе подтверждено образование двух оксидов: $Y_3Fe_5O_{12}$ и $YFeO_3$. Рентгенограмма $Y_3Fe_5O_{12}$ была проиндексирована в рамках кубической структуры граната с параметром $a=12.3765(1) \text{ \AA}$ (пр. гр. $Ia3d$). $YFeO_3$ обладает орторомбической структурой с параметрами элементарной ячейки: $a=5.5915(1) \text{ \AA}$, $b=7.6025(1) \text{ \AA}$, $c=5.2802(1) \text{ \AA}$ (пр. гр. $Pnma$).

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 $0.0 \leq x \leq 0.45$. На рентгенограммах образцов номинального состава $YFe_{1-x}Co_xO_3$

$x\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,475, 0,5, 0,7$, обнаружено сосуществование фазы орторомбического перовскита граничного состава ($\text{YFe}_{0,55}\text{Co}_{0,45}\text{O}_3$) и дополнительно – Y_2O_3 и $\text{Co}_{1-k}\text{Fe}_k\text{O}$.

Начиная с $x=0,85$ на дифрактограммах зафиксированы рефлексы, относящиеся только к оксиду иттрия и твердому раствору на основе оксида кобальта (II).

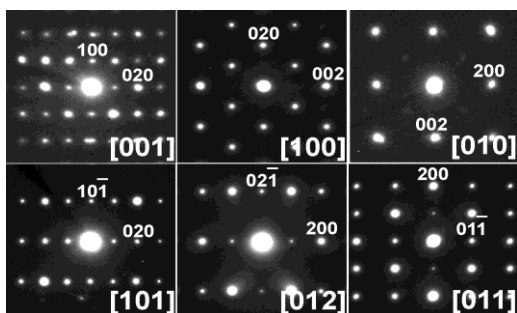


Рисунок 1 – Электронно-дифракционные картины с осями зон [001], [100], [010], [101], [012] и [011] оксида $\text{YFe}_{0,55}\text{Co}_{0,45}\text{O}_3$ (пр. гр. $Pnma$)

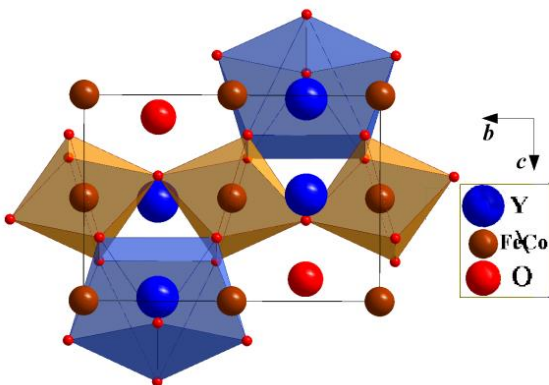


Рисунок 2 – Структурная модель для $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,45$), построенная с помощью программы «Diamond 3.2» с частично выделенным окружением атомов иттрия $\text{Y}(4c)$ и для атомов $\text{Fe/Co}(4a)$

Связь между параметрами элементарной ячейки ($a > b/\sqrt{2} > c$) во всем интервале составов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ соответствует O -типу орторомбической структуры. Такое соотношение параметров по классификации А.М. Глазера [2] соответствует искажениям идеальной структуры перовскита за счет наклона октаэдров типа a^+b^- .

По результатам РФА всех исследованных образцов, закалённых на комнатную температуру, построена изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы $1/2\text{Y}_2\text{O}_3-1/2\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ при 1373 К на воздухе (рисунок 3).

Проверка возможности замещения железа кобальтом в феррите иттрия, со структурой граната $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-q}\text{Co}_q\text{O}_{12}$, а также образования твердых растворов при замещении 3d металла на иттрий в фазе шпинели $\text{Co}_{1-i}\text{Y}_i\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{CoFe}_{2-j}\text{Y}_j\text{O}_4$, показала что, предполагаемые твердые растворы при 1373 К на воздухе не образуются,

Структурный анализ $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ был проведен в рамках орторомбической ячейки пр. гр. $Pnma$. Данные рентгенофазового анализа и электронно-дифракционной микроскопии (рисунок 1) согласуются.

Методом Ритвелда были уточнены позиции атомов и с использованием программы «Diamond 3.2» построена структурная модель (рисунок 2).

Хотя увеличение содержания ионов кобальта в $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ приводит к заметному уменьшению параметра a_p и объема псевдо кубической ячейки, что связано с размерным фактором: ион железа Fe^{3+} в подобных оксидах находится в преимущественно высокоспиновом состоянии ($0,645\text{Å}$, HS, к.ч.=6) больше иона кобальта Co^{3+} ($0,545\text{Å}$, LS, $0,61\text{Å}$, HS, к.ч. = 6) [1], тип орторомбической структуры - остается неизменным.

либо их область гомогенности узка, и содержание железа в подрешетке кобальта или иттрия на месте 3d металла (Fe, Co) не превышает значения $q=0.25$ и $i,j=0.1$ в соответствующих формулах.

Все полученные образцы были не однофазными, а их фазовый состав соответствовал построенной диаграмме состояния системы $\frac{1}{2}Y_2O_3 - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - CoO$ (рисунок 3).

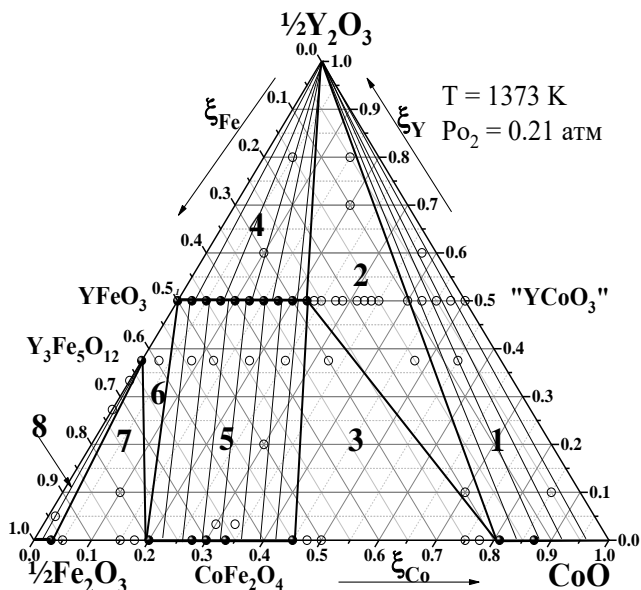


Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} Y_2O_3 - \frac{1}{2} Fe_2O_3 - CoO$ при 1373 К на воздухе

Диаграмма состояния системы $YFeO_3 - YCoO_3$ на воздухе. Для изучения фазовых равновесий в системе $YFeO_3 - YCoO_3$ было приготовлено 74 образца, соответствующих формуле $YFe_{1-x}Co_xO_3$ в интервале $0 \leq x \leq 1$. Синтез на воздухе проводили с использованием различных конечных температур отжига $T = 973, 1173, 1273, 1323, 1373, 1423, 1473$ К. Подтверждено, что феррит иттрия $YFeO_3$ имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями во всем исследуемом интервале температур (973 – 1473 К).

Для оценки температуры разложения $YCoO_3$ были проведены ТГ-измерения в динамическом и статическом режимах и закалка образцов с различных температур. При увеличении температуры до $T=1260$ К изменений массы образца не наблюдалось, дальнейшее повышение до 1280 К приводит к резкой потере веса. Закалка однофазного $YCoO_3$ после длительного отжига при 1273 К приводит к появлению значительных количеств оксида иттрия и оксида кобальта (II) в качестве примесных фаз. На основании этого сделан вывод, что $YCoO_3$ разлагается по реакции:



в диапазоне $1260 < T_{разл.} < 1273$ К, что приводит к усредненному значению температуры разложения $T_{разл.} (YCoO_3) = 1266 \pm 6$ К.

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. $Pnma$). На температурных зависимостях параметров и объема наблюдается некоторое нарушение линейного характера.

Соотношение параметров элементарной ячейки во всем исследованном интервале температур остается неизменным, характерным для *O*-типа структуры орторомбически искаженного перовскита: $a > b/\sqrt{2} > c$. Анализ межатомных расстояний

металл-кислород показал, что с увеличением температуры они увеличиваются, так же как и параметры ячейки. 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 Y³⁺ значительно искажается. Это позволяет уменьшить координационное число Y с 12 до 8, что хорошо видно на структурной модели (рисунок 2).

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 аномальное 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_xO₃ (x=0.35, 0.45) также наблюдается заметное изменение наклона вблизи 600 К. Принимая во внимание, что кислородная нестехиометрия в этих оксидах невелика, и мало изменяется с температурой, можно предположить, что причиной такого поведения может быть изменение спинового состояния 3d металлов (r_{Co3+}=0.61 Å, HS, и 0.545 Å, LS, к.ч. = 6).

Известно [3–6], что при повышении температуры ион Co³⁺ в LnCoO₃ из немагнитного низкоспинового состояния (t⁶_{2g}) переходит в парамагнитное промежуточное состояние (t⁵_{2g}e¹_g) и, наконец, в парамагнитное высокоспиновое состояние (t⁴_{2g}e²_g). У иона Fe³⁺ спаривание спинов на уровне d происходит только при наличии связи с лигандами, характеризующимися относительно сильными полями. Вопрос о спиновом переходе иона Fe³⁺ при повышении температуры остается спорным, по данным [7] из-за отсутствия 4f-электронов в ионе Y спиновая переориентация Fe может быть вызвана только приложенным магнитным полем, а не температурой.

Влияние замещения железа на кобальт на параметр элементарной ячейки YFe_{1-x}Co_xO₃ значительно больше, чем влияние температуры в интервале 1173-1473 К (рисунок 4). Уменьшение параметров элементарной ячейки с увеличением содержания кобальта в YFe_{1-x}Co_xO₃, наблюдаемое при всех температурах, связано с размерным фактором: радиус ионов кобальта Co³⁺(0.545 Å, LS, 0.61 Å, HS, к.ч. = 6) меньше, чем ионов железа Fe³⁺(0.645 Å, HS, к.ч.=6).

Термическая стабильность твердых растворов YFe_{1-x}Co_xO₃ зависит от содержания кобальта. Очевидно, что область существования непрерывного ряда твердых растворов YFe_{1-x}Co_xO₃ с 0 ≤ x ≤ 1 ограничена температурой устойчивости кобальтита иттрия YCoO₃, и увеличение температуры приводит к сужению области гомогенности.

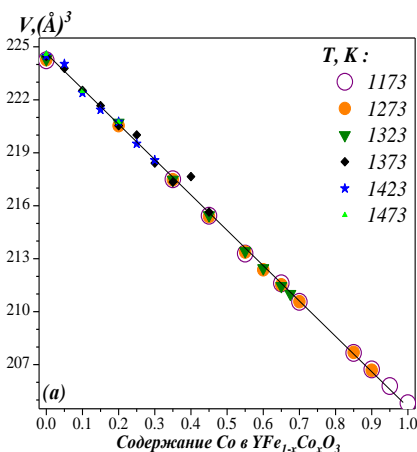
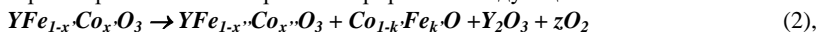


Рисунок 4 – Объем элементарной ячейки YFe_{1-x}Co_xO₃ в зависимости от содержания кобальта (x) при различных температурах

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



где $x' > x''$.

Процесс, описываемый схемой (2), принципиально отличается от того, который происходит согласно уравнению (1). Последнее соответствует неинвариантному термодинамическому равновесию, когда все участвующие фазы сосуществуют при фиксированных T и P_{O_2} . Схема (2) представляет ситуацию, когда Co-насыщенный однофазный твердый раствор $YFe_{1-x}Co_xO_3$ в левой части находится при T' , а правая часть соответствует $T'' > T'$. Повышение температуры до $T'' = T' + \Delta T$ вызывает обеднение твердого раствора по кобальту, т. е. изменение его состава до $YFe_{1-x'}Co_{x'}O_3$, и как результат, появляются две примесные фазы Y_2O_3 и $Co_{1-k}Fe_kO$. Таким образом, схема (2) описывает неравновесный процесс, происходящий при изменении термодинамического параметра, в данном случае температуры. Аналогичный процесс может происходить при фиксированной температуре как результат уменьшения P_{O_2} .

Используя совокупность экспериментальных результатов, полученных для образцов закаленных с различных температур на воздухе, с привлечением литературных данных для $T=1573$ К [8], была построена диаграмма состояния системы $YFeO_3 - YCoO_3$ в координатах « T – состав» (рисунке 5).

Уточнение местоположения границы между полями 1 и 2 на диаграмме системы $YFeO_3 - YCoO_3$ (на рисунке 5), 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.

Фазовые равновесия в системе $YFeO_3 - YCoO_3$ при пониженных P_{O_2}

Понижение P_{O_2} приводит к сходным изменениям фазовых равновесий как и повышение температуры (рисунке 6), так как в обоих случаях создаются более восстановительные условия. Если зафиксировать $T=1373$ К, то понижение парциального давления кислорода должно приводить к уменьшению области гомогенности твердого раствора $YFe_{1-x}Co_xO_3$ в соответствии со схемой (2).

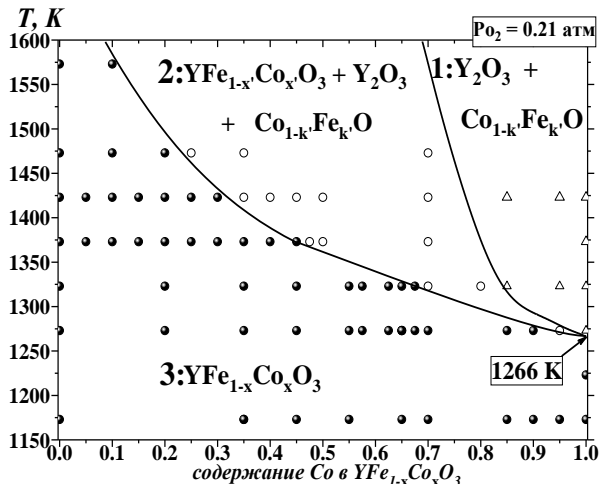


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма $YFeO_3 - YCoO_3$ на воздухе

Начало процесса разложения $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$, соответствующее моновариантной системе, изучали путем измерения физических свойств, которые заметно отличаются у продуктов реакции и исходных веществ, каковыми являются

электропроводность и термическое расширение в процессе изменения PO_2 .

Скачок электропроводности в интервале $\lg(P_{O_2}/\text{атм}) = -12 \dots -14$ соответствует полному разложению фазы перовскита ($T=1373$ К).

Рентгенограмма

образца, отожжённого при 1373 К и $P_{O_2}=10^{-16}$ атм показывает полное отсутствие фазы перовскита и наличие сосуществующих Y_2O_3 и металлических железа и кобальта, либо их сплава. Заметное уменьшение наклона зависимости вблизи $\lg(P_{O_2}) = -3.9$ было интерпретировано как начало процесса разложения 2.

Интересно, что полученное значение P_{O_2} начала разложения $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ ложится на прямую линию, соединяющую границу области гомогенности на воздухе ($x=0.45$) с точкой разложения $YFeO_3$, на диаграмме “ $\lg(P_{O_2})$ –состав” (рисунок 6). Границы разложения твердого раствора со структурой каменной соли $Co_{1-k}Fe_kO$ взяты из работы [9], а для системы Fe-O из [10]. Интересно отметить, что давление диссоциации FeO практически совпадает с давлением диссоциации для $YFeO_3$.

Кислородная нестехиометрия $YFe_{1-x}Co_xO_3$. Термогравиметрические измерения незамещенного $YFeO_3$ и частично замещенного $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0.35, 0.45$) показали, что при нагревании вплоть до 1373 К, масса образца оставалась практически постоянной. Возникающий дефицит кислородного индекса по результатам термогравиметрических измерений не превышал $\delta = 0.03$ и 0.02 , соответственно, что сопоставимо с погрешностью измерения абсолютного значения нестехиометрии.

Коэффициент термического расширения $YFe_{1-x}Co_xO_3$. Зависимость $\Delta L/L_0=f(T)$ для $YFeO_3$ имеет преимущественно линейный характер во всем исследуемом интервале температур. Значение КТР для $YFeO_3$ (298–1373 К) составило $10.53 \times 10^{-6}, K^{-1}$. 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. 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 $17.45-21.90 \times 10^{-6} K^{-1}$.

Вид зависимости относительного удлинения образца $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$, полученного из высокотемпературной рентгеновской дифракции, хорошо совпадает с данными дилатометрии. Температура изменения наклона относительного линейного

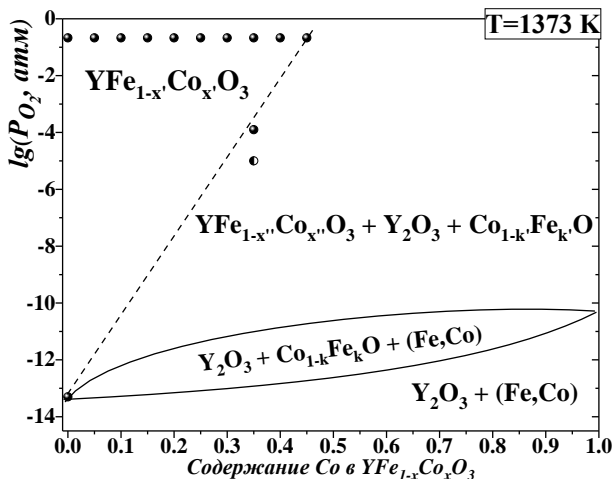


Рисунок 6 – Фазовая диаграмма системы $YFe_{1-x}Co_xO_3$ в координатах “ $\lg(P_{O_2})$ –состав”

расширения оксидов примерно совпадает с наблюдаемым изменением 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.

Электротранспортные свойства оксидов $YFe_{1-x}Co_xO_3$.

Положительный знак коэффициента термо-ЭДС во всем измеренном температурном интервале говорит о том, что носителями заряда являются преимущественно электронные дырки. Общая электропроводность заметно увеличивается начиная с 760 К, достигая значения 19.30 См/см при 1373 К. Увеличение электропроводности может быть связано с ростом концентрации и/или подвижности носителей заряда (рисунок 7). Процесс возникновения носителей заряда в оксиде когда его кислородная

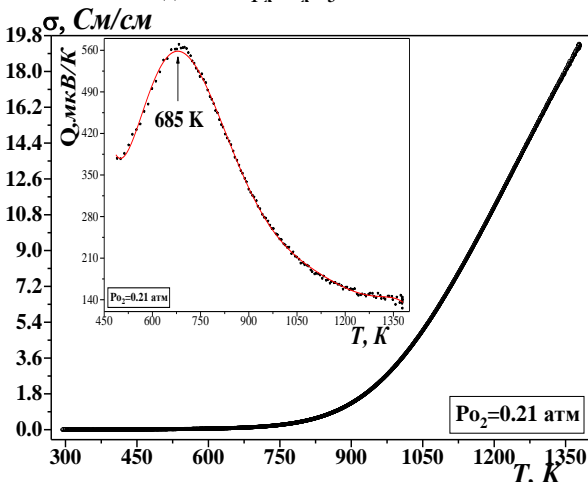


Рисунок 7 – Температурные зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека (на врезке) $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ на воздухе

нестехиометрия пренебрежимо мала может быть представлен в виде процессов электронного диспропорционирования. Более выгодным в ситуации, когда В-позиции заполнены одновременно ионами железа и кобальта, будет процесс:



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:



где $M = Fe, Co$. Возможно, что переход Co^{3+} в высокоспиновое состояние облегчает процесс диспропорционирования для ионов кобальта, и таким образом приводит к заметному увеличению электропроводности.

Химическая совместимость оксидов $YFe_{1-x}Co_xO_3$ с различными электролитами. По результатам РФА установлено, что электролиты $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2.5}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2.8}$ химически индифферентны к оксидам $YFe_{1-x}Co_xO_3$ с $x = 0$ и 0.45 в интервале температур 1073 ≤ T, K ≤ 1373.

В **главе 5** приведены результаты изучения фазовых равновесий и свойств оксидов, образующихся в системе $\frac{1}{2}Y_2O_3$ -BaO- $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO.

Химический состав трехслойного перовскита (123-фазы). РФА образца номинального состава “ $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+\delta}$ ” закаленного с 1173, 1273, 1373 и 1473 К на воздухе показал, что пятислойный оксид, подобно описанному в системах с Ln = Sm, Eu, не образуется. При всех температурах было зафиксировано сосуществование в

равновесии трех фаз: 1) оксид тетрагональной симметрии (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a=b=3.894(4)\text{\AA}$, $c=11.719(6)\text{\AA}$; 2) оксид орторомбической симметрии (пр. гр. $Pnma$), принадлежащий ряду $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$ ($0.9 < s < 1.0$); 3) орторомбический перовскит $YFeO_3$ (пр. гр. $Pnma$).

С целью проверки возможности получения однофазного трехслойного перовскита $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ (123-фаза) был приготовлен прекурсор с соответствующим соотношением металлических компонентов, однако образцы, отожженные при 1373 и 1473 К, были трехфазными: 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) $YBa_3Fe_2O_{7.5}$ моноклинной симметрии (пр. гр. $P2/c$), 3) $BaFe_2O_4$ (пр. гр. $Pnma$).

При повышении температуры отжига до 1573 К фазовый состав образцов с номинальными составами “ $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+\delta}$ ” и “ $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ ” по результатам РФА представлял собой смесь трех фаз: 1) $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), 2) $YFeO_3$ (пр. гр. $Pnma$), 3) $BaFe_2O_4$ (пр. гр. $Pnma$).

Попытки получения однофазного продукта (123-фазы) при 1373 К путем варьирования соотношения иттрия и бария в $Y_{1-w}Ba_{2+w}Fe_3O_{8+\delta}$ ($-0.5 \leq w \leq 0.85$) не привели к положительному результату. Все образцы этого ряда были трехфазными, за исключением $w=-0.08$, который был двухфазным и состоял из (123-фазы) $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$.

Единственный однофазный образец удалось получить при одновременном варьировании соотношения всех катионов (иттрия бария и железа) $Y_{1.08-n}Ba_{1.92}Fe_{3+n}O_{8+\delta}$ ($-0.03 \leq n \leq 0.48$). Образец с $n = 0.03$ являлся однофазным и был описан в рамках тетрагональной симметрии (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a=b=3.909(4)\text{\AA}$, $c=11.811(9)\text{\AA}$. 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. $Pnma$). 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. $Pnma$).

Таким образом, 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).

Особенности кристаллической структуры нестехиометрической 123-фазы.

Формула однофазного оксида $Y_{1.08-n}Ba_{1.92}Fe_{3+n}O_{8+\delta}$ с $n = 0.03$ может быть представлена 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 возможного 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: избыточные относительно стехиометрического состава количества иттрия и железа находятся 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 представленных выше моделях распределение 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 будет 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.

Факторы схожести для всех моделей имеют соизмеримые значения, что не позволяет сделать вывод о преимущественном местоположении «сверхстехиометричных» атомов иттрия и железа и/или некомплектности подрешетки бария.

Сложный оксид в ряду $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$ ($0.9 < s < 1.0$). Образец стехиометрического состава, соответствующего формуле $YBaFeO_4$ не стал однофазным после 120 часов отжига при 1373 К. Помимо основной фазы на рентгенограмме присутствовали линии $YBa_3Fe_2O_{7.5}$. РФА гомогенизированного образца номинального состава « $Y_{1.1}Ba_{0.9}FeO_4$ », показал, что кроме основной фазы в нем присутствуют примеси $YFeO_3$ и Y_2O_3 . Образец с $s = 0.96$ $Y_{1.04}Ba_{0.96}FeO_{4+\delta}$ получен однофазным (111-фаза) и описан в орторомбической симметрии (пр. гр. *Pnma*) с параметрами элементарной ячейки $a = 13.106(1)\text{\AA}$, $b = 5.681(1)\text{\AA}$, $c = 10.222(2)\text{\AA}$.

В кристаллической структуре $YBaFeO_{4+\delta}$ 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 проведены расчеты в рамках трех структурных моделей 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).

Минимальный фактор схожести (χ^2) и профильный фактор обработанных рентгенограмм по модели 3 позволяет предположить ее как наиболее достоверную.

Скорректированная диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} Y_2O_3 - BaO - \frac{1}{2} Fe_2O_3$. Полученные результаты позволили нам поправить центральную часть диаграммы состояния системы $\frac{1}{2} Y_2O_3 - BaO - \frac{1}{2} Fe_2O_3$, построенную ранее при 1373 К на воздухе [11] 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 8). Уточненная диаграмма состояния $\frac{1}{2} Y_2O_3 - BaO - \frac{1}{2} Fe_2O_3$ разделена на 16 фазовых полей.

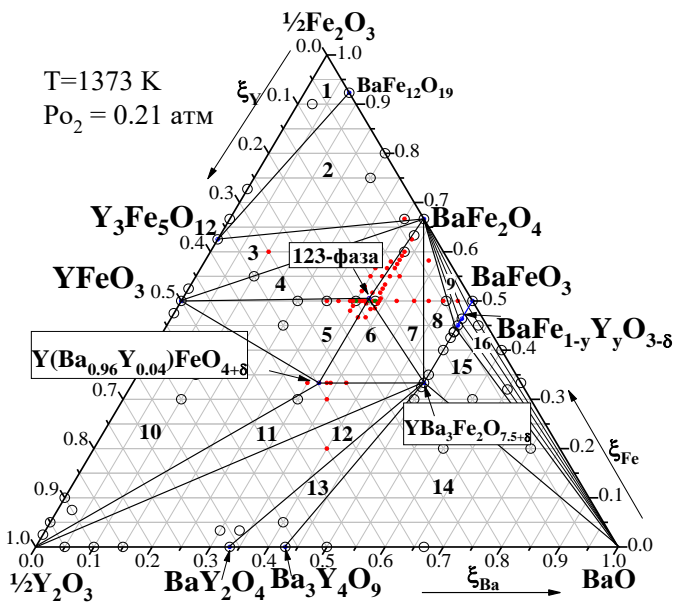


Рисунок 8 – Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\frac{1}{2}Y_2O_3$ – $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ – BaO при 1373 К на воздухе

Образование пятислойных и трехслойных перовскитов в системе $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$. По результатам РФА образцов $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ с $0.5 \leq u \leq 3.0$ установлено, что на воздухе при 1373 К однофазные образцы тетрагональной симметрии (пр. гр. $P4/mmm$) образуются в интервале составов $1.7 \leq u \leq 1.8$ и $1.9 \leq u \leq 2.1$.

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 $c \sim 3a_p$. Этот результат подтверждается и результатами просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 9).

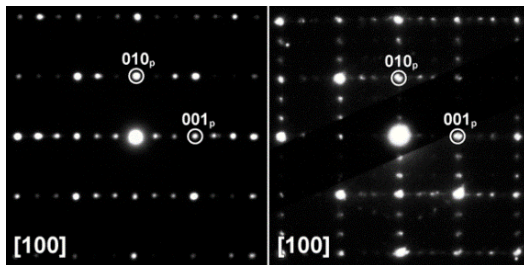


Рисунок 9 – Картины электронной дифракции, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии для $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ с $u=1.75$ (слева), $u=1.9$ (справа)

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 $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ ($1.7 \leq u \leq 1.8$) имеют трехслойную структуру 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 $\varepsilon=0.2$. Несмотря на то, что рентгенограммы пятислойного и трехслойного оксидов похожи, наблюдаются небольшие различия в форме и расположении максимумов, связанных с разницей в размере параметра c в интервале углов $32 \leq 2\theta, \circ \leq 40$.

Особенности кристаллической структуры пятислойных оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-n}Co_nO_{13+\delta}$. В структуре типа « $a_p \times a_p \times 5a_p$ » имеет место чередование Y и Ba в А-позиции, с образованием последовательности слоев Ba – Y – Ba – Y – Ba, и упорядоченное распределение Fe и Co в В-позиции, с чередованием 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».

В твердом растворе, обогащенном железом ($Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$), 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($1d$)

Значения факторов сходимости для обработанных по методу Ритвелда рентгенограмм позволяют сделать вывод, что для $Y_2Ba_3Fe_{2.9}Co_{2.1}O_{13+\delta}$ *модель 1* является наиболее достоверной.

Особенности кристаллической структуры трехслойных оксидов $Y_{1+\varepsilon}Ba_{2-\varepsilon}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$. 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 $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ (типа « $a_p \times a_p \times 3a_p$ »), предложенного в работах [12, 13].

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.

Значения факторов сходимости для обработанных по методу Ритвелда рентгенограмм позволяют считать *модель 1* наиболее предпочтительной для описания структуры оксидов $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$.

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. $P4/mmm$).

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, а кристаллографическая плотность линейно уменьшается. При $T=750-1050$ К значения объема элементарной ячейки пятислойных оксидов немного отклоняется от линейной

зависимости. При повышении температуры наблюдается уменьшение длин связи вдоль оси c , что более заметно проявляется на $d_{(Co1)-(O1)}$, $d_{(Ba1)-(O2)}$, и 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 увеличению объема элементарной ячейки пятислойных оксидов.

Кислородная нестехиометрия $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$.

Используя условие электронейтральности и зависимости содержания кислорода от температуры, были рассчитаны средние значения степени окисления ионов $3d$ -переходных металлов в твердых растворах на воздухе (рисунок 10). 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 $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$ (рисунок 10).

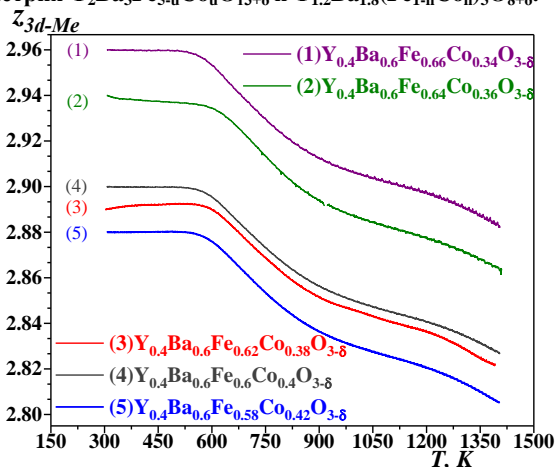


Рисунок 10 – Зависимости средней степени окисления (z) $3d$ -металла от температуры на воздухе для $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ ($u = 1.9, 2.0, 2.1$) и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ($n = 0.34, 0.36$)

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 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.

Несколько иная картина наблюдается для оксидов с трехслойной структурой. В них Y-содержащие слои практически не содержат кислорода уже при комнатной температуре – кислородный индекс близок к 8. Заметные потери кислорода начинаются 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+} .

Коэффициент термического расширения оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$. Зависимости относительного линейного расширения $Y_2Ba_3Fe_{5-u}Co_uO_{13+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ от температуры, полученные dilatометрическим методом в интервале 298–1273 К на воздухе в режимах нагревания и охлаждения совпадают. Для описания полученных кривых $\Delta L/L_0 = f(T)$ были использованы уравнения полиномов 2-ой степени: $\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 * T + b_2 * T^2$.

Плавное изменение наклона зависимостей наблюдается в интервале 600–900 К, поэтому средние значения КТР были рассчитаны для низкотемпературного (298–600 К) и высокотемпературного (900–1273 К) интервалов; их значения лежат в диапазоне $13.14\text{--}14.40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $16.66\text{--}17.80 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

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.

Сопоставление данных, полученных из рентгенографии и дилатометрического анализа, показывает хорошую сходимость результатов (рисунок 11).

Отсутствие скачков на температурной зависимости относительного удлинения $\Delta L/L = f(T)$ свидетельствует об отсутствии фазовых переходов и неизменности типа кристаллической структуры во всем исследованном температурном интервале. Это также подтверждают и результаты высокотемпературного рентгеновского анализа.

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

С увеличением температуры электропроводность оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-n}Co_nO_{13+\delta}$ ($n=1.9, 2.1$) 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, что можно связать с ростом концентрации дырочных носителей заряда и/или ростом их подвижности. Ионы железа и кобальта, находящиеся при комнатной температуре преимущественно в степени окисления 3+, могут диспропорционировать $Me_{Me}^{\times} \Leftrightarrow Me_{Me}^{\bullet} + Me'_{Me}$ (Me – железо или кобальт), что приводит к возникновению носителей заряда и, как следствие, увеличению общей проводимости исследованных оксидов.

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: $O_0^{\times} + 2Me_{Me}^{\bullet} \Leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_0^{\bullet} + 2Me_{Me}^{\times}$ приводят к уменьшению проводимости. Большое

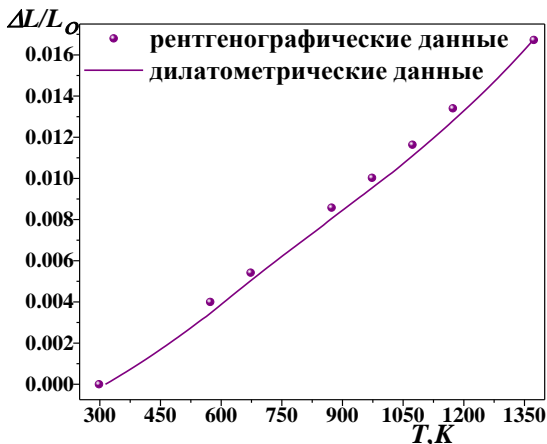


Рисунок 11 – Зависимости относительного линейного расширения от температуры на воздухе для $Y_{1.2}Ba_{1.8}Fe_{1.98}Co_{1.02}O_{8+\delta}$

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

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.

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 $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ подтверждают температурно-активационный характер проводимости. Полученные для прямолинейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ значения энергии активации проводимости равные примерно 0.3 eV почти не различаются для всех исследованных оксидов и соответствуют прыжковому механизму переноса (модель полярона малого радиуса).

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. 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 K , на воздухе происходит химическое взаимодействие. В качестве основной фазы образующихся продуктов на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы цирконата бария $BaZrO_3$.

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 K на воздухе как течение 1 часа, так и при более длительном отжиге (12 часов), указывают на отсутствие химического взаимодействия оксида с этим электролитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые проведено систематическое исследование фазовых равновесий, структуры и физико-химических свойств ферритов иттрия и бария. По результатам выполненной 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 K 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 PO_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 $600 - 700 \text{ K}$.

3. Показано, что трехслойный феррит иттрия бария (123-фаза) и орторомбическая 111-фаза при 1373 K 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 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-активационный 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 цитируемой литературы

1. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Gen. Crystallogr. – 1976. – V. 32. № 5. – P. 751–767
2. Glazer A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites // Acta Cryst. – 1972. – B28. – P. 3384–3392.

3. Knížek K., Jiráček Z., Hejtmánek J., Veverka M., Maryško M., Maris G., Palstra T. M. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LnCoO_3 // Eur. Phys. J. B. – 2005. – V. 47. – P. 213–220.
4. Cavalcante F. H. M., Carbonari A. W., Malavasi R. F. L., Cabrera-Pasca G. A., Saxena R. N., Mestnik-Filho J. Investigation of spin transition in GdCoO_3 by measuring the electric field gradient at Co sites // J. Magn. and Magn. Mater. – 2008. – V. 320. – P. e32–e35.
5. Yan J.-Q., Zhou J.-S., Goodenough J. B. Bond-length fluctuations and the spin-state transition in LCoO_3 (L=La, Pr, and Nd) // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – P. 134409-1–134409-6.
6. Zhou, J.-S., Yan, J.-Q., Goodenough J. B. Bulk modulus anomaly in RCoO_3 (R=La, Pr, and Nd) // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 220103-1–220103-4.
7. Lin X., Jiang J., Jin Z., Wang D., Tian Z., Han J., Cheng Z., Ma G. Terahertz probes of magnetic field induced spin reorientation in YFeO_3 single crystal // Appl. Phys. Lett. – 2015. – V. 106. – P. 092403-1–092403-4.
8. Krén E., Pardavi M., Pokó Z., Sváb E., Zsoldos É. Study of the Spin Reorientation in Co- and Cr-Substituted YFeO_3 // AIP Conf. Proc. 10. – 1973. – V. 10. – P. 1603–1606.
9. Zhang W.-W., Chen M. Thermodynamic modeling of the Co–Fe–O system // CALPHAD: Comp. Coupl. Phase Diagr. Thermochem. – 2013. – V. 41. – P. 76–88.
10. Hidayat T., Shishin D., Jak E., Decterov S. A. Thermodynamic reevaluation of the Fe–O system // CALPHAD: Comp. Coupl. Phase Diagr. Thermochem. – 2015. – V. 48. – P. 131–144.
11. Urusova A. S., Bryuzgina A. V., Mychinko M. Y., Mordvinova N. E., Lebedev O. I., Caignaert V., Kiselev E. A., Aksenova T. V., Cherepanov V. A. Phase equilibria in the Y–Ba–Fe–O system // J. Alloys Compd. – 2017. – V. 694. – P. 375–382.
12. Huang Q. Z., Karen V. L., Santoro A., Kjekshus A., Lindén J., Pietari T., Karen P. Substitution of Co^{3+} in $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ // J. Solid State Chem. – 2003. – V. 172. – P. 73–80.
13. Karen P., Suard E., Fauth F. Crystal Structure of Stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. № 23. – P. 8170–8172.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Авторитетным советом УрФУ:

1. Volkova N. E., Urusova A. S., Gavrilova L. Y., **Bryuzgina A. V.**, Deryabina K. M., Mychinko M. Y., Lebedev O. I., Raveau B., Cherepanov V. A. Specific features of phase equilibria in Ln–Ba–Fe–O systems // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – V. 86. – N. 8. – P. 1800–1804; 0.447 п.л. / 0.049 п.л. (Web of Science, Scopus)
2. Urusova A. S., **Bryuzgina A. V.**, Mychinko M. Yu., Vizner A. S., Cherepanov V. A. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of ordered $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3,1}\text{Co}_{1,9}\text{O}_{13+d}$ // Materials Letters. – 2019. – V. 251. – P. 78–80; 0.447 п.л. / 0.089 п.л. (Web of Science, Scopus)
3. Urusova A. S., **Bryuzgina A. V.**, Mychinko M. Yu., Dyakova A. V., Cherepanov V. A. Crystal structure of the new ordered phases based on $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{13+\delta}$ // Inorganic Materials. – 2020. – V. 56. – N.1. – P. 72–76; 0.397 п.л. / 0.079 п.л. (Scopus)
4. **Bryuzgina A. V.**, Urusova A. S., Ivanov I. L., Cherepanov V. A. Phase Equilibria in the YFeO_3 – YCoO_3 System in Air // Chimica Techno Acta. – 2021. – Vol. 8. – No. 1. № 20218108; 0.58 п.л. / 0.145 п.л. (Scopus)

5. **Bryuzgina A. V.**, Urusova A. S., Cherepanov V. A. Subsolidus phase diagram for the Y_2O_3 - Fe_2O_3 - CoO_x system and stability boundary of $YFe_{1-x}Co_xO_3$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – V. 309. – P. 123009; 0.65 п.л. / 0.217 п.л. (Web of Science, Scopus)

6. **Bryuzgina A. V.**, Urusova A. S., Cherepanov V. A. Actual chemical composition of 123-phase and revised phase diagram for the Y_2O_3 – BaO – Fe_2O_3 system // Journal of Solid State Chemistry.– 2023. – V. 322. – P. 123992; 0.75 п.л. / 0.25 п.л. (Web of Science, Scopus)

Тезисы докладов и научные труды наиболее значимых конференций:

7. **Брюзгина А.В.**, Урусова А.С., Черепанов В.А. Синтез, структура и свойства сложных оксидов в системе Y-Fe-Co-O. // Материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». Том 2. Томск, 21 – 22 мая 2015 г. Томск: изд-во ТГУ. С. 43-45; 0,25 п.л. / 0,084 п.л.

8. **Брюзгина А.В.** Фазовые равновесия и свойства сложных оксидов в системе Y-Fe-Co-O // Сборник тезисов участников форума «Наука будущего – наука молодых». Севастополь, 29 сентября – 2 октября 2015 г. Севастополь: изд-во Инконсалт К. С. 227-228; 0.116 п.л. / 0.217 п.л.

9. **Брюзгина А.В.**, Урусова А.С., Черепанов В.А. Синтез, структура и физико-химические свойства перовскитоподобных соединений в системе Y – Ba – Fe – Co – O. // Сборник тезисов I Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века». Казань, 25 – 28 ноября 2015 г. Казань: изд-во Казан. ун-та. С. 341; 0,054 п.л. / 0,02 п.л.

10. **Брюзгина А.В.**, Елохова А.А., Урусова, В.А., Черепанов В.А. Структура и физико-химические свойства твёрдого раствора $YFe_{1-x}Co_xO_3$ в системе Y-Fe-Co-O. // Сборник докладов Первой международной конференции по интеллектуальным технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Екатеринбург, 18 – 22 сентября 2017 г. Екатеринбург: ООО «Издательский дом «Ажур». С. 114-116; 0,122 п.л. / 0,03 п.л.

11. **Bryuzgina A. V.**, Urusova A.S., Diakova A.V., Cherepanov V.A. The new ordering oxide materials: structure and physico-chemical properties. // 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI). July 2–6 2018, Ekaterinburg, Russia. Book of Abstracts. P. 279; 0,056 п.л. / 0,014 п.л.

12. **Брюзгина А.В.**, Елохова А.А., Дьякова А.В., Соломахина Е.Е., Урусова А.С. Аттестация кристаллической структуры и физико-химические свойства твёрдого раствора $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ // Тезисы докладов VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико - технологического института Физика. Технологии. Инновации. ФТИ – 2019. Екатеринбург, 20–24 мая 2019 г. Екатеринбург: УрФУ, 2019. С. 660-661; 0,081 п.л. / 0,016 п.л.

13. **Bryuzgina A. V.**, Urusova A.S., Solomakhina E.E., Cherepanov V.A. The new oxide materials $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$: structure and physico-chemical properties. // 17th European Conference on Solid state Chemistry (ECSSC17), Lille/Villeneuve d'Ascq, France, September 1st to 4th, 2019. Book of Abstracts. P. 102; 0,053 п.л. / 0,013 п.л.

14. Кузинкина М.И., Дьякова А.В., **Брюзгина А.В.**, Урусова А.С. Твердый раствор на основе феррита иттрия и бария $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+\delta}$: синтез и структура. Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Екатеринбург, 23–26 апреля 2019г. Изд-во Урал. ун-та. С. 201; 0,067 п.л. / 0,017 п.л.

15. Соломахина Е.Е., Дьякова А.В., **Брюзгина А.В.**, Урусова А.С. Область гомогенности, кристаллическая структура и свойства твердого раствора $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ // Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Екатеринбург, 23–26 апреля 2019г. Изд-во Урал. ун-та. С. 226; 0.059 п.л. / 0.015 п.л.

16. **Брюзгина А.В.**, Урусова А.С., Дьякова А.В., Елохова А.А., Кузинкина М.И., Соломахина Е.Е., Черепанов В.А. Синтез и свойства новых оксидных материалов на основе феррита иттрия-бария $Y_xBa_{5-x}Fe_{5-y}Co_yO_{15\pm\delta}$. // Тезисы докладов XXII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 23–25апреля 2019 г. Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2019. С.19; 0.064 п.л. / 0.01 п.л.

17. **Брюзгина А.В.** Изучение фазовых равновесий и свойств индивидуальных фаз в системе $Y-Fe-Co-O$. // Сборник трудов конференции XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва, 1–4 октября 2019 г. М: ИМЕТ РАН, 2019. с. 267-269; 0.13 п.л. / 0.13 п.л.

18. **Брюзгина А.В.**, Визнер А.С., Урусова А.С., Черепанов В.А. Кислородная нестехиометрия новых упорядоченных структур $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$. // Тезисы докладов III Всеросс. конф. с междунар. участием, посв. 75-летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», Новосибирск, 1 – 5 октября 2019 г. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. С. 232; 0.053 п.л. / 0.013 п.л.

19. **Брюзгина А.В.**, Соломахина Е.Е., Коломиец Е.С., Кузнецова Е.В., Урусова А.С. Область гомогенности и кристаллическая структура твёрдых растворов $Y_2Ba_3Fe_{5-z}Co_zO_{13+\delta}$ и $YFe_{1-y}Co_yO_{3\pm\delta}$. // Тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020», Екатеринбург, 18 – 22 мая 2020 г. Екатеринбург: УрФУ, 2020. С. 721-722; 0.09 п.л. / 0.018 п.л.

20. **Брюзгина А.В.** Уточнение фазовых равновесий в системе $Y_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$. // Сборник трудов конференции XVIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва, 30 ноября – 3 декабря 2021 г. М: ИМЕТ РАН, 2021. с. 242-244; 0.13 п.л. / 0.13 п.л.

21. **Брюзгина А.В.** Условия образования твердого раствора $YFe_{1-x}Co_xO_3$ и диаграмма состояния системы $YFeO_3 - YCoO_3$ на воздухе // Сборник трудов конференции XVIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва, 30 ноября – 3 декабря 2021 г. М: ИМЕТ РАН, 2021. с. 244-245; 0.16 п.л. / 0.16 п.л.

Подписано в печать 23.05.2023 г. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1.5. Тираж 115 экз. Заказ № 42.

Отпечатано: 620144, г. Екатеринбург, Университетский пер. д.3

Копировальный центр «Университетский»