

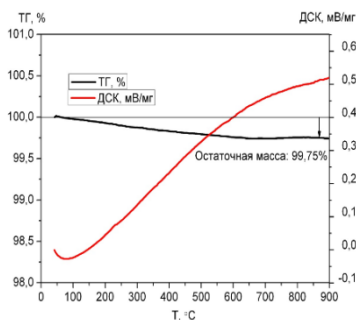


Рисунок 1 - ТГ/ДСК исследование
для образца состава
 $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$

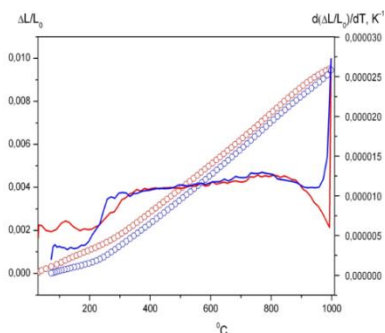


Рисунок 2 - График зависимости
линейного изменения размеров и
КТР с температурой для образца
состава $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00390.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}$)

Дерябина К.М., Мычинко М.Ю., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ при $x, y = 0-0.5$ и $\text{SmBaFe}_{1-z}\text{Cu}_{1+z}\text{O}_{6-\delta}$ $-0.5 \leq z \leq 0.5$, были синтезированы по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг проводили на воздухе при 1100°C и 1000°C соответственно в течение 120 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарной ячейки осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение - методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По данным РФА установлено, что образцы $\text{SmBaFe}_{1-z}\text{Cu}_{1+z}\text{O}_{6-\delta}$ при $-0.3 \leq z \leq 0.3$ кристаллизуются в тетрагональной ячейке пр. гр. $P4/mmm$. Для образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ данные об областях гомогенности представлены в таблице. Рентгенограммы всех однофазных оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки пространственной группы $Pm\bar{3}m$.

Ln	Интервал гомогенности	Ln	Интервал гомогенности
Nd	$0.3 \leq x \leq 0.4, y=0$ $x=0.3, 0.1 \leq y \leq 0.3$ $x=0.4, y=0.1$	Sm	$x=0.375, y=0$ $x=0.4, 0.2 \leq y \leq 0.3$

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было обнаружено, что сложный оксид $\text{Ba}_{0.625}\text{Sm}_{0.375}\text{FeO}_{3-\delta}$ образует сверх-структуру, характеризующейся тетрагональной ячейкой с соответствующим 5-кратным увеличением параметра c ($a_p \times a_p \times 5a_p$), образующейся из-за чередования слоев содержащих только барий и самарий, а также смешанных слоев. Применение РФА не позволяет зафиксировать образование данной сверхструктуры из-за двойникования кристаллов в ортогональных направлениях и их обнаружение возможно лишь с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для образцов $\text{Ba}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Ba}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$ формирование пятислойной структуры происходит лишь частично. ПЭМ показала наличие отдельных доменов со сверхструктурой типа $a_p \times a_p \times 5a_p$, распределенных в матрице простого перовскита.

Для всех однофазных образцов методом термогравиметрического анализа (ТГА) была изучена кислородная нестехиометрия (δ) как функция температуры на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами йодометрического титрования и полного восстановления образцов в токе водорода. Установлено, что величина кислородной нестехиометрии в значительной степени определяется концентрацией ионов лантанида и природой 3-d металла. Показано, что величина содержания кислорода во всех образцах уменьшается с ростом температуры.

Электротранспортные свойства сложных оксидов $\text{Ba}_{0.625}\text{Sm}_{0.375}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ изучали с помощью 4-контактного метода в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода. Положительные значения коэффициента термо-ЭДС для исследуемых соединений свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости. Коэффициент термического расширения образцов был рассчитан из дилатометрических данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-6159.2016.3.