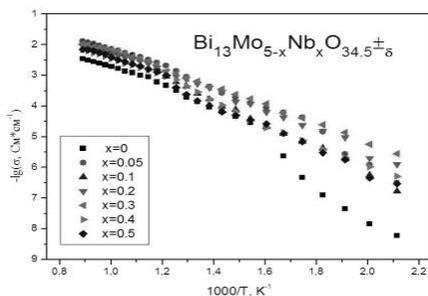


риалов. Выявлены составы, обладающие максимальной электропроводностью.



Температурная зависимость проводимости $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{34.5\pm\delta}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60026 и гранта Президента РФ МК-7979.2016.3.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Nd–Sr–Co–O

Ефимова Т.Г., Урусова А.С., Аксенова Т.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и термических свойств сложных оксидов, образующихся в квазитройной системе Nd–Sr–Co–O.

Изучение фазовых равновесий проводили при 1373 К на воздухе. Для этого по глицерин-нитратной технологии было приготовлено 47 образцов с различным соотношением по металлическим компонентам. По результатам РФА установлено, что в системе Nd–Sr–Co–O в условиях эксперимента образуются два типа твердых растворов: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$.

Однофазные оксиды $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ были получены в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.15$ и $0.6 \leq x \leq 0.95$. Кристаллическая структура твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.15$, подобно $\text{NdCoO}_{3-\delta}$, была описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pbnm*). Дальнейшее замеще-

ние ионов неодима на ионы стронция приводит к изменению кристаллографической симметрии, и дифрактограммы кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $0.6 \leq x \leq 0.95$ были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. $P4/mmm$). Составы с $0.2 \leq x \leq 0.4$ содержали в равновесии два типа твердых растворов ($Pbnm+P4/mmm$). Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры элементарных ячеек, уточнены координаты и длины связей атомов в кристаллической решетке. Внутри областей гомогенности наблюдается монотонное увеличение параметров и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом: $r_{\text{Nd}}^{3+}=1.27 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Sr}}^{2+}=1.44 \text{ \AA}$.

Твердые растворы $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ при 1373 К на воздухе образуются в интервале составов $0.6 \leq y \leq 1.1$ и кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр. $I4/mmm$). Кобальтиты Nd_2CoO_4 и Sr_2CoO_4 при 1373 К на воздухе не образуются. Введение стронция в подрешетку неодима в Nd_2CoO_4 повышает среднюю степень окисления кобальта в твердом растворе $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$, тем самым, стабилизируя фазу со структурой типа K_2NiF_4 . Внутри области гомогенности параметр ячейки c монотонно растет с увеличением содержания стронция, а параметр a незначительно уменьшается. В целом замещение неодима на стронций приводит к увеличению объема элементарной ячейки оксидов $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$, что связано с размерным эффектом.

Методом термогравиметрического анализа для $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.6; 0.7; 0.8; 0.9$) и $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($y=0.8$ и 1.2) получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе. Абсолютные значения содержания кислорода в образцах определены методом йодометрического титрования и прямым восстановлением оксидов в токе водорода. Показано, что содержание кислорода в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ уменьшается с ростом температуры и увеличением содержания стронция.

Методом высокотемпературной дилатометрии для твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) и $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($y=0.8$ и 1.2) получены зависимости относительного линейного расширения керамических брусков от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Рассчитаны средние значения коэффициентов термического расширения исследованных оксидов.

Результаты исследования позволяют предложить общий вид диаграммы состояния системы Nd–Sr–Co–O при 1373 К на воздухе.