

генных смесей гомоядерных комплексов и из гетероядерных комплексов.

Построение физико-химической модели термоллиза включает в себя определение термодинамических параметров и кинетической модели реакций термораспада.

На настоящий момент отработана методика определения из данных ДСК энтальпии реакций разложения, протекающих с образованием твердой и газовой фаз. Методом ДСК получены предварительные результаты по низкотемпературной теплоемкости некоторых изучаемых комплексов. Из этих данных в дальнейшем предполагается оценить энтропию исходных соединений.

Отработана методика построения кинетической модели и ее параметров. Достоверность полученной модели определена с помощью сопоставления расчетов и экспериментальных данных.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ La-Sr-Fe-O и Sr-Fe-Co-O

Тюпа Н.М., Аксенова Т.В., Гаврилова Л.Я.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Фазовые равновесия в квазитройных системах La-Sr-Fe-O и Sr-Fe-Co-O изучали при 1373 К на воздухе. Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и цитратно-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета “fpeak”. Уточнение структурных параметров анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof”.

По результатам РФА установлено, что в системе La-Sr-Fe-O при 1373 К на воздухе образуются твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sr}_{3-z}\text{La}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с $x=0, 0,1$ и $0,2$ имеют орторомбически искаженную (пр. гр. $Pbnm$), с $x=0,5$ - ромбоэдрически искаженную (пр. гр. $R\bar{3}c$) и с $x=0,6, 0,7$ и $0,8$ - кубическую (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) перовскитоподобную ячейку. Составы с $x=0,3$ и $0,4$ содержали в равновесии два типа твердых растворов ($Pbnm + R\bar{3}c$). Недопированный $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$ при 1373 К на воздухе термодинамически нестабилен. Однако, введение лантана в подрешетку стронция понижает среднюю степень окисления железа, стабилизируя фазу со структурой типа K_2NiF_4 , и приводит к образованию ряда оксидов $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ с $0,8 \leq y \leq 1$. Отжигом $\text{Sr}_{3-z}\text{La}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$

с $0 \leq z \leq 0,8$ показано, что область гомогенности при 1373 К на воздухе лежит в интервале составов $0 \leq z \leq 0,2$. Твердые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sr}_{3-z}\text{La}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, подобно крайним членам ряда $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр. $I4/mmm$).

В системе Sr-Co-Fe-O при 1373 К на воздухе образуются твердые растворы $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-z}\text{Co}_z\text{O}_{13\pm\delta}$.

Однофазные оксиды $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ существуют в интервале $0 \leq x \leq 0,7$. Кристаллическая структура $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ с $0 \leq x < 0,3$, подобно $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, хорошо описывается в тетрагональной ячейке (пр. гр. $I4/mmm$). Дальнейшее замещение ионов железа на ионы кобальта приводит к изменению кристаллографической симметрии и твердые растворы с $0,3 \leq x \leq 0,7$ кристаллизуются в идеальной кубической структуре (пр. гр. $Pm3m$). Рентгенографические исследования образцов $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-\delta}$, показали, что область гомогенности простирается от $y=0$ до $y=0,4$. Рентгенограммы однофазных $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0,4$) были проиндексированы в тетрагональной ячейке (пр. гр. $I4/mmm$). Установлено, что сложные оксиды $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-z}\text{Co}_z\text{O}_{13\pm\delta}$ существуют в ряду с $z=0-1,6$ и кристаллизуются в орторомбической симметрии (пр. гр. $Iba2$).

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, построены проекции изобарно-изотермических диаграмм состояния систем La-Sr-Fe-O и Sr-Co-Fe-O при 1373 К на воздухе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-03-32477.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

В СИСТЕМАХ $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{T}_y\text{O}_3$ ($T = \text{Fe}, \text{Cr}$)

Романова В.Г.¹, Гулина С.В.¹, Кивилева А.Ю.¹,

Барбакова А.В.¹, Демина А.Н.², Филонова Е.А.¹

¹Уральский государственный университет, Екатеринбург

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург

Допированные манганиты неодима $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ привлекают большое внимание исследователей в виду их принадлежности к ряду материалов, обладающих эффектом гигантского магнитосопротивления. Настоящая работа является продолжением традиционного направления кафедры физической химии УрГУ по исследованиям фазовых равновесий и кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся при изо- и гетеровалентном замещении *A*- и *B*- позиций в перовскитоподобных манганитах РЗЭ.