

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0,4; 0,6$)

$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ принадлежит к классу двойных перовскитов, характеризующихся упорядочением перовскитных слоев, содержащих атомы Pr и Ba. Наличие в перовскитных слоях различных атомов А-подрешетки обуславливает неэквивалентность данных слоев по своим свойствам. В частности, кислородная нестехиометрия реализуется в основном за счет атомов кислорода, находящихся в перовскитном слое, содержащем атомы РЗЭ ($\text{RO}_{1-\delta}$). Также возможно существование различных кристаллических модификаций за счет упорядочения O_o^x и $V_o^{\cdot\cdot}$ в подрешетке кислорода.

Исследуемые соединения были синтезированы методом пиролиза смеси нитратов соответствующих элементов в присутствии органического комплексообразователя с последующей серией отжигов и перетираний в этаноле. Температура конечного отжига составила 1100 °С. Однофазность полученных соединений установлена методом РФА. Из результатов рентгеноструктурного анализа выявлено, что полученные соединения имеют кристаллическую структуру $P4/mmm$, соответствующую образованию сверхструктуры $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$.

Высокотемпературные дифрактограммы исследуемых соединений были получены на дифрактометре Shimadzu XRD7000S с высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК1200N. Рентгеноструктурный анализ проводили методом Ритвельда с применением программного обеспечения Rietica.

Результаты высокотемпературного рентгеноструктурного анализа $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$ (PBCF4) и $\text{PrBaCo}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{6-\delta}$ (PBCF6) приведены на рис. 1.

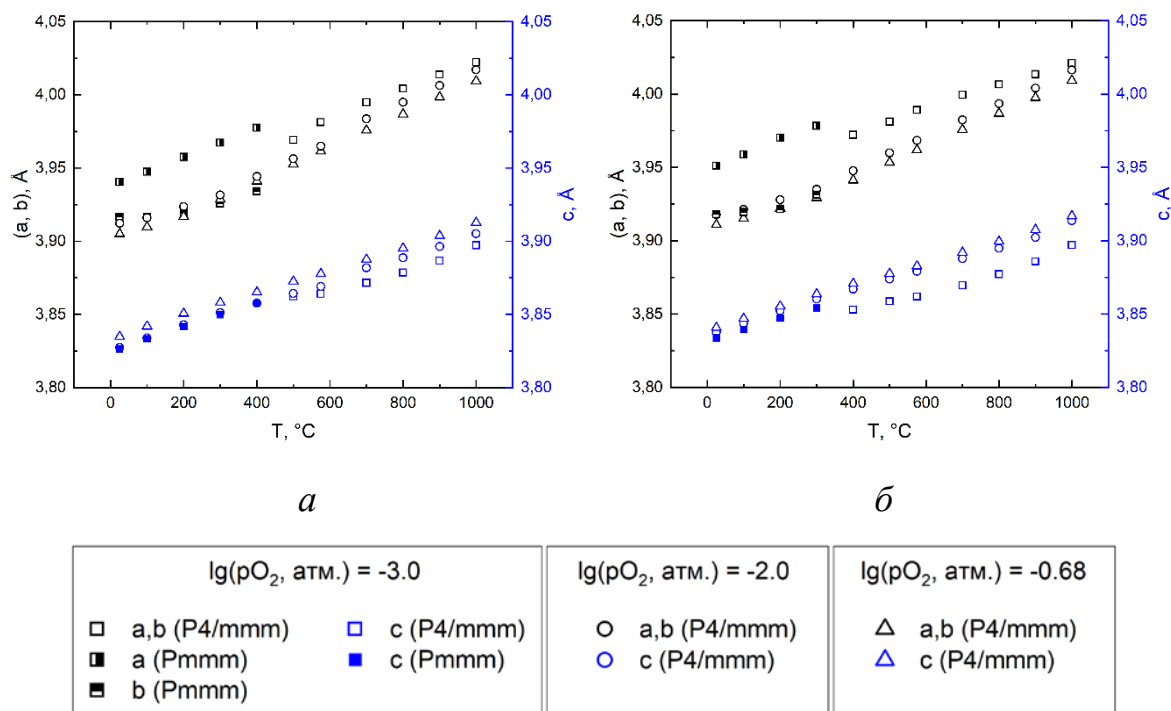


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки PBCF4 (а) и PBCF6 (б). Приведены в псевдокубических координатах. Квадраты – $\lg(pO_2, \text{атм.}) = -3,0$; круги – $\lg(pO_2, \text{атм.}) = -2,0$; треугольники – $\lg(pO_2, \text{атм.}) = -0,68$

Из результатов РСА установлено наличие фазового перехода $P4/mmm - Pmmm$ в интервале температур 300–400 и 400–500 °С для PBCF6 и PBCF4 соответственно. Кристаллическая структура $Pmmm$ соответствует упорядочению в подрешетке кислорода с образованием сверхструктуры $1a_p \times 2a_p \times 2a_p$. Установлено, что с увеличением степени допирования железом в подрешетку кобальта, увеличивается область существования сверхструктуры $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$.

В ходе РСА при уточнении заселенности кристаллографических позиций кислорода было установлено, что кислородная нестехиометрия реализуется в основном за счет атомов кислорода, находящихся в перовскитном слое, содержащем атомы РЗЭ ($RO_{1-\delta}$), что и обеспечивает возможность существования сверхструктуры $1a_p \times 2a_p \times 2a_p$ $Pmmm$

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №22-23-00834.