

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА



А.А. Ёлохова*, А.В. Брюзгина, А.С. Урусова, В.А. Черепанов

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: elokhova.alena@yandex.ru

Объектами данного исследования являются слоистые перовскиты на основе $\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$, полученные по глицерин-нитратной методике на воздухе при 1000°C .

Для синтеза были использованы следующие реактивы: оксиды Y_2O_3 (ИтО-В), Fe_2O_3 (ос.ч.) и CuO (ч.д.а.), карбонат бария BaCO_3 (ос.ч.), металлические кобальт и железо.

Навески исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании. Далее к раствору добавляли эквимольное количество глицерина и раствор выпаривали. Конечный отжиг образцов был проведен в течении 120 часов при температуре 1000°C , с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью $100^\circ/\text{час}$, или закалкой на комнатную температуру со скоростью $500^\circ/\text{мин}$, в зависимости от поставленных задач.

Для определения фазового состава образцы анализировали методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Съемку проводили в интервале углов $10 \leq 2\Theta \leq 90$ по 0.02 градуса с выдержкой в точке 4 секунды.

Определение области гомогенности определяли с помощью картотеки JCPDS и программного пакета "freak".

Для однофазных образцов были рассчитаны параметры элементарной ячейки в программе "Celref 3" и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе "Fullprof 2017".

В качестве примера на рисунке 1 представлена рентгенограмма однофазного образца состава $\text{YBaCuFeO}_{5\pm\delta}$.

По данным РФА было установлено, что однофазные образцы состава $\text{YBaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ ($0.0 \leq x < 0.25$) хорошо описываются в рамках тетрагональной ячейки типа $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4mm$).

Рентгенографические данные образца номинального состава $\text{YBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CuO}_{5\pm\delta}$, находящегося за пределами области гомогенности, представлены на рисунке 2.

Для всех однофазных составов были рассчитаны параметры элементарных ячеек и факторы надежности, приведенные в Таблице 1.

Из указанных данных видно, что введение кобальта в подрешетку железа для состава $\text{YBaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ приводит к незначительному уменьшению параметров, что связано с размерным эффектом ($r_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}} = 0.785 / 0.725 \text{ \AA}$, к.ч. = 6 и $r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0.61 / 0.53 \text{ \AA}$, к.ч. = 6)[1].

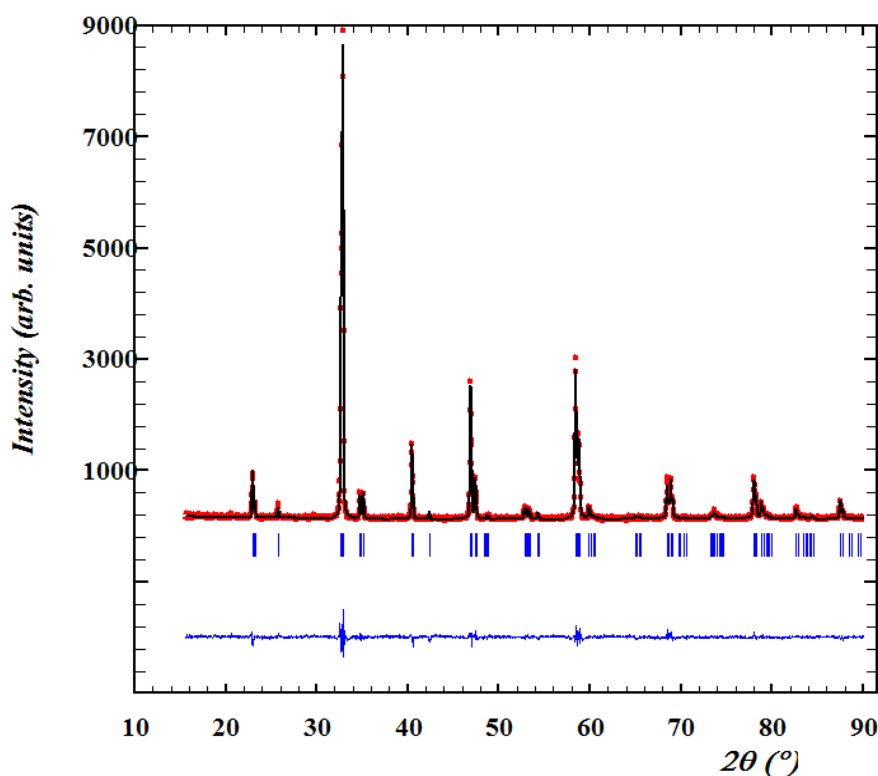


Рисунок 1. Рентгенографические данные для образца $\text{YBaCuFeO}_{5\pm\delta}$, обработанные по методу Ритвелда: точки - экспериментальные данные; сплошная линия - теоретический спектр; нижняя сплошная линия - разница между экспериментальными данными и рассчитанным спектром.

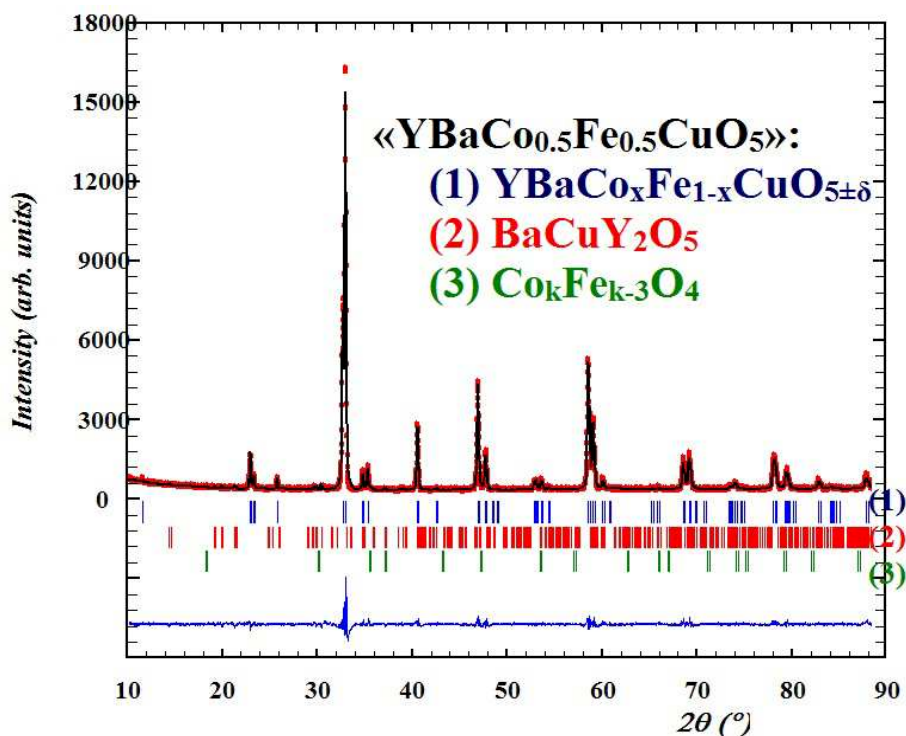


Рисунок 2. Рентгенографические данные для состава $\text{YBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CuO}_{5\pm\delta}$, обработанные по методу Ритвелда.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек и факторы надежности для твёрдого раствора $\text{YBaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ (пр. гр. $P4mm$).

Состав	a , Å	c , Å	V , Å ³	R_p , %	R_{wp} , %	R_{exp} , %	RBr , %
$\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$	3.871(1)	7.662(1)	114.839(3)	6.85	9.13	6.19	1.88
$\text{YBaCo}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{CuO}_{5\pm\delta}$	3.872(1)	7.657(1)	114.813(3)	6.21	8.79	10.6	1.33
$\text{YBaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{CuO}_{5\pm\delta}$	3.871(1)	7.653(1)	114.676(1)	6.47	8.83	12.4	1.38
$\text{YBaCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{CuO}_{5\pm\delta}$	3.871(1)	7.644(1)	114.538(3)	5.42	7.29	10.9	1.39
$\text{YBaCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{CuO}_{5\pm\delta}$	3.871(1)	7.640(1)	114.502(9)	11.6	16.1	13.2	1.71

Методом термогравиметрического анализа с использованием термовесов STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH для оксидов $\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$ и $\text{YBaCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ получена зависимость кислородной нестехиометрии (δ) от температуры $T = 25 - 1000^\circ\text{C}$ на воздухе.

Содержание кислорода в замещенных кобальтом образцах $\text{YBaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ немного меньше, чем в незамещенном составе $\text{YBaCuFeO}_{5\pm\delta}$.

Температурная зависимость относительного линейного расширения сложных оксидов была измерена на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур $25-1000^\circ\text{C}$ на воздухе.

Из полученных данных были рассчитаны коэффициенты термического расширения. Для состава $\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$ значение КТР составило $13.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Список литературы

1. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. A. 32. P. 751–767.