

Определение относительной кислородной нестехиометрии, δ , в зависимости от парциального давления кислорода, P_{O_2} , осуществляли методом кулонометрического титрования с использованием регулятора Zirconia-MR. Измерения выполняли для образцов состава $La_2NiO_{4+\delta}$ в интервале давлений кислорода $1 \cdot 10^{-10}$ атм при температурах 800, 850, 900 и 950 °С, и состава $La_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_{4+\delta}$ в интервале давлений кислорода $1 \cdot 10^{-12}$ атм при 950 °С.

Для описания зависимостей кислородной нестехиометрии $La_{2-x}A_xNiO_{4+\delta}$ от парциального давления кислорода и температуры был рассмотрен ряд моделей дефектной структуры с учётом разупорядочений по Шоттки. Установлено, что наилучшую сходимость с массивом экспериментальных данных $\{lg(P_{O_2}), T, \delta\}$ для всех рассмотренных составов $La_{2-x}A_xNiO_{4+\delta}$ показала модель с незаряженными комплексами дефектов по Шоттки, которые входят в квазихимическую реакцию равновесия между оксидом и газообразным кислородом окружающей среды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-33-00562).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-x}Co_xO_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Галайда А.П., Морозова А.Д., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

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

Сложные оксиды на основе редкоземельных элементов и 3d-металлов являются популярными объектами исследования благодаря широким возможностям для проектирования необходимых характеристик путем допирования атомами различных элементов. Настоящая работа посвящена изучению структуры и свойств твердых растворов $Sm_{0.9}Ca_{1.1}Fe_{1-x}Co_xO_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100 °С на воздухе, в течение 120-240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородная нестехиометрия сложных

оксидов была изучена методами термогравиметрического анализа как функция температуры (в интервале 25 – 1100 °С) и окислительно-восстановительного титрования.

Согласно рентгенографическим данным, оксид $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{FeO}_{4-\delta}$ кристаллизуется в орторомбической ячейке пространственной группы *Bmab*, в отличие от аналогичного состава $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$, имеющего орторомбическую структуру (пр. гр. *I4/mmm*). По результатам РФА, допирование кобальтом в подрешетку железа приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$, существующего в границах $0 \leq x \leq 0.5$. Рентгенограммы сложных оксидов данного ряда удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы *Bmab*. С увеличением концентрации кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки (см. таблицу) уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. Для всех образцов определены координаты атомов элементарной ячейки.

Параметры и объем элементарных ячеек сложных оксидов $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0	5.384	5.446	12.024	352.6
0.1	5.374	5.439	11.973	350.0
0.2	5.357	5.417	11.958	347.0
0.3	5.312	5.352	11.909	338.6
0.4	5.342	5.398	11.939	344.3
0.5	5.328	5.376	11.921	341.5

Абсолютную кислородную нестехиометрию соединений $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0;0.5$) определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке и йодометрического титрования. Установлено, что содержание кислорода в обоих образцах близко к стехиометричному.

Изучение кислородной нестехиометрии соединений $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0;0.5$) как функции температуры при 25-1100 °С показало, что содержание кислорода в исследованных сложных оксидах мало зависит от температуры во всем изученном интервале.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-53-45010 ИНД_a.