

1. Крылатов Ю.А., Ковернинский И.Н. Проклейка бумаги. – М., 1987.
2. Иванов С. Н. Технология бумаги.– М.: Лесная промышленность, 1970.
3. Энгельгардт Г., Гранич К., Риттер К. Проклейка бумаги.– М.: Лесная промышленность, 1975.

УДК 547

## НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$

*Е.А. Чижова*

*Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. Л.А. Башкиров  
(Белорусский государственный технологический университет)*

Целью данной работы является проведение синтеза твердых растворов  $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ , исследование их кристаллической структуры, температурных зависимостей электропроводности, термического расширения, в особенности в районе температур фазовых переходов (400-600 К).

Образцы были синтезированы керамическим методом из  $Y_2O_3$  (ИТО-ЛЮМ7),  $Fe_2O_3$  (осч 2-4),  $CuO$  (осч-9-2),  $NiO$  (осч10-2) и  $BaCO_3$  (ч) на воздухе в течение 40-50 часов при температуре 1173 К с несколькими промежуточными перетираниями.

Для изучения электропроводности и dilatометрических измерений из полученного порошка прессовали таблетки высотой 2-3 мм и диаметром 9 мм и бруски размером  $5 \times 5 \times 30$  мм<sup>3</sup> под давлением 150 МПа, которые затем спекали на воздухе в течение 20 часов при 1223 К.

Идентификацию образцов проводили при помощи РФА на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $CuK\alpha$ ,  $Ni$ -фильтр) при комнатной температуре.

Термическое расширение изучали на кварцевом dilatометре с индикатором часового типа (точность шкалы индикатора 0.001 мм) на воздухе в интервале температур 293-1123К.

Электропроводность (четырёхконтактный метод, постоянный ток, переменный ток, 1 МГц) исследовали на воздухе в интервале температур 293-1023К. Перед измерениями на торцы образцов наносили электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073К в течение 5 минут.

Все измерения проводили при ступенчатом повышении и понижении температуры с выдержкой при каждой температуре в течение

15 минут. Температуру в ходе экспериментов измеряли откалиброванной хромель-алюмелевой термопарой, расположенной в непосредственной близости от образца при помощи потенциометра Р363/3.

После заключительной стадии синтеза твердых растворов  $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$  однофазными оказались образцы с  $x=0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3$ . Структура их соответствовала структуре перовскитоподобного соединения типа  $YBaCuFeO_5$ . Параметры элементарной ячейки (таб. 1) при замещении железа никелем несколько уменьшаются. Однако уменьшение параметров весьма мало, что неудивительно, учитывая близость ионных радиусов.

Таблица 1. Параметры  $a, c$  (нм) и объем ( $V, 10^3 \text{ нм}^3$ ), молекулярная масса ( $M, \text{ а.е.м.}$ ), рентгенографическая ( $\rho_{\text{рент}}, \text{ г/см}^3$ ) плотность фаз  $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$

	$x$	$a, \text{ нм}$	$c, \text{ нм}$	$10^3 \cdot V, \text{ нм}^3$	$M, \text{ а.е.м.}$	$\rho_{\text{рент}}, \text{ г/см}^3$
Ni	0	0.3865	0.7656	114.6	425.6	6.14
	0.1	0.3864	0.7626	113.9	425.9	6.21
	0.2	0.3859	0.7611	113.3	426.1	6.27

Установлено, что реакция, приводящая к получению готового продукта—твердого раствора  $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ —в оксидно-карбонатных смесях исходных реагентов протекает достаточно сложным образом, ввиду чего полученные образцы состава  $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$  с  $x=0,4; 0,6; 0,8; 1$  были неоднородными. Для них на дифрактограммах были обнаружены следующие фазы: типа  $YBaCuFeO_5$ ,  $Y_2BaCuO_5$  («зеленая фаза»), вероятно, твердый раствор  $YBaCu_{1-x}Me_xO_5$  ( $Me = Fe, Ni$ ), причем количество фазы  $YBaCuFeO_5$  больше, чем  $Y_2BaCuO_5$ .

Широкие размытые рефлексы малой интенсивности, которые не удалось однозначно приписать какой-то одной фазе, скорее всего указывают на наличие в системе фаз типа  $BaNiO_2$ ,  $BaCuO_{2-x}$ ,  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ .

Среднее значение линейного коэффициента термического расширения ( $\alpha$ ) для  $YBaCuFeO_5$  составило  $\alpha=(14.25 \pm 0.06) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . На кривых нагрев-охлаждение для образца с 20%-ным замещением железа никелем наблюдался гистерезис, что свидетельствует о низкой скорости установления термического равновесия в условиях динамического нагрева или охлаждения со скоростью 4-5 К/мин. ЛКТР для этого образца составил  $\alpha=(13.66 \pm 0.01) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (нагрев) и  $\alpha=(13.33 \pm 0.06) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (охлаждение). Как видно,  $\alpha$  уменьшается при замещении железа никелем.

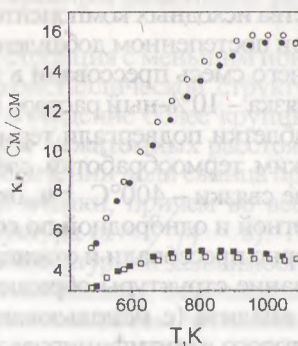
На температурной зависимости электропроводности всех образцов при нагреве — охлаждении наблюдается небольшой гистерезис.

Для  $\text{YBaCuFeO}_5$  с ростом температуры проводимость, измеренная на постоянном токе, увеличивается, т.е. носит полупроводниковый характер.

На рис.1 приведена зависимость удельной электропроводности ( $k$ ) от температуры для  $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_5$  на постоянном и переменном токе. Как видно из рисунка, электропроводность на постоянном токе во всем интервале температур больше, чем на переменном.

На переменном токе для образца  $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_5$  при малых температурах (менее 600 К) проводимость растет с ростом температуры (носит полупроводниковый характер). При высоких температурах (более 630 К) проводимость достигает максимального значения (4,7 См/см) и перестает зависеть от температуры.

Проводимость  $\text{YBaCuFeO}_5$ , измеренная на переменном токе при нагреве вначале возрастает (носит полупроводниковый характер), достигает максимума при температуре около 560 К и уменьшается при дальнейшем нагреве (носит металлический характер).



●, ■ — нагрев (постоянный, переменный ток);  
○, □ — охлаждение (постоянный, переменный ток)

Рис.1 Зависимость удельной электропроводности ( $k$ ) от температуры ( $T$ ) для фазы  $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_5$

Как видно, при замещении железа никелем электропроводность твердых растворов  $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$  резко возрастает.

Отмеченные аномалии физико-химических свойств синтезированных в настоящей работе феррокупратов связаны, вероятно, с тем, что при нагреве на воздухе происходят изменения дефектности и перестройка их кислородной подрешетки, приводящие к существенному изменению сил взаимодействия между бесконечными медь-железо-кислородными слоями.