

Е.А. Чижова, ассистент; А.И. Клындюк, ст. преподаватель;
О.А. Алисиенок, студент; О.Р. Феткевич, студент

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $\text{YBaCuFeO}_5 - \text{YBaCuMeO}_5$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)

The phase formation in the $\text{YBaCuFeO}_5 - \text{YBaCuMeO}_5$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) systems in air at 1173 – 1273 K is investigated, the solubility limits of manganese, cobalt and nickel in the iron sublattice of crystal structure of YBaCuFeO_5 is estimated, and the parameters of crystal structure of $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) solid solutions are determined. The influence of 3d-metals ions nature on the width of existence area and structure of the above solid solutions is discussed.

Поиск, изучение и разработка новых функциональных материалов с особыми свойствами (электрическими, магнитными, сенсорными, каталитическими и др.) являются важной проблемой, обусловленной возрастающими потребностями химической и электронной промышленности. В данном отношении большой интерес представляют собой соединения семейства перовскита (ABO_3) в связи с наличием у этих веществ комплекса интересных и практически важных свойств. В последнее время значительный интерес к себе привлекают слоистые перовскитоподобные оксиды типа $\text{A}'\text{A}''\text{B}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$ ($\text{A}' - \text{Y}, \text{PЗЭ}$; $\text{A}'' - \text{ЩЗЭ}$; $\text{B} - 3\text{d-металл}$), образующиеся на базе перовскита путем замещения половины А-катионов (РЗЭ) катионами ЩЗЭ (A'') с упорядочением A' - и A'' -катионов, а также образующихся при таком замещении катионных вакансий. К таким соединениям относятся и кислороддефицитный перовскитоподобный слоистый феррокупрат иттрия-бария $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$, полученный впервые Эр-Рахо с соавторами [1].

Феррокупрат YBaCuFeO_5 имеет тетрагональную (почти псевдокубическую) кристаллическую ячейку с параметрами $a = 0.3867$, $c = 0.7656$ нм, $z = 1$ [1–3]. Кристаллическая структура и некоторые физико-химические свойства родственных YBaCuFeO_5 фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{R} - \text{PЗЭ}$) изучались ранее [4–7]. В ряде работ [8–14] описаны твердые растворы, образующиеся при частичном замещении различных катионов в кристаллической структуре фаз типа YBaCuFeO_5 : $(\text{La}, \text{Pr})\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ [8], $(\text{Y}, \text{Ca})\text{BaCuFeO}_5$ [9], $\text{R}(\text{Ba}, \text{Me})\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$; $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$) [10], $\text{YBaCu}(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_5$ [11, 12], $\text{YBaCu}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_5$ [12], $\text{YBaCu}(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_5$ [12–14]. Интерес к твердым растворам $\text{YBaCu}(\text{Fe}, \text{Me})\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) обусловлен возможностью их применения в качестве катализаторов [14, 15] и химических сенсоров [15].

В настоящей работе представлены результаты исследования фазообразования в системах $\text{YBaCuFeO}_5 - \text{YBaCuMnO}_5$, $\text{YBaCuFeO}_5 - \text{YBaCuCoO}_5$, $\text{YBaCuFeO}_5 - \text{YBaCuNiO}_5$ на воздухе в интервале температур 1173–1273 К, а также кристаллической структуры твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_5$ ($\text{M} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), образующихся при частичном замещении ионов железа ионами марганца, кобальта или никеля.

Образцы фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ ($\text{Me} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) ($0.0 \leq x \leq 1.0$) получали керамическим методом [10–12] из Y_2O_3 (ИтО-ЛЮМ7), Fe_2O_3 (ос. ч. 2–4), CuO (ос. ч. 9–2) NiO (ос. ч. 10–2), Mn_2O_3 (ос. ч. 11–2), Co_3O_4 (ч. д. а.) и BaCO_3 (ч.), взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Отжиг отпрессованных при давлении 1–2 кбар таблеток проводили на воздухе в интервале температур 1173–1273 К в течение 40–80 ч (с несколькими промежуточными перетирами порошкообразных реакционных смесей для улучшения степени их гомогенизации). Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{Cu-K}\alpha$) при комнатной температуре. ИК-спектры поглощения полученных твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ ($\text{Me} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) записывали в таблетированных смесях с KBr (х. ч.) в интервале частот 300–1500 cm^{-1} на приборах Specord 75 IR, Specord M 80 и Nexus фирмы Thermo Nicolet.

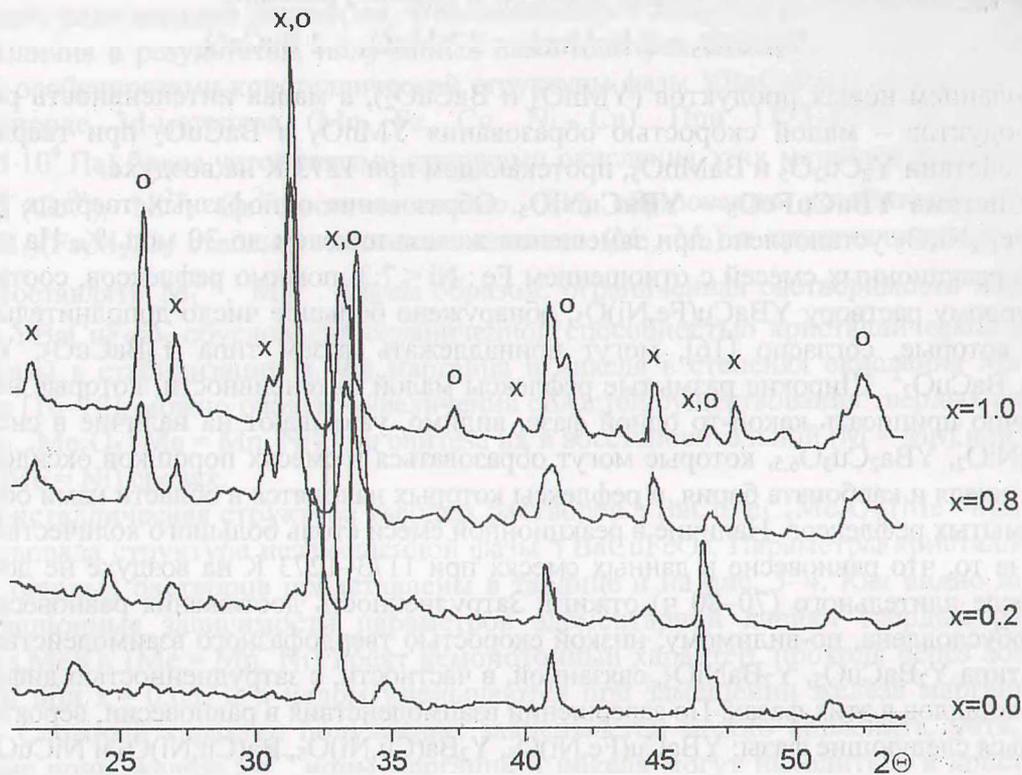


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов состава $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$, отожженных на воздухе при 1173 К в течение 40 ч ($x - \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $o - \text{BaMnO}_3$)

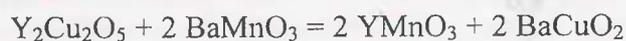
Согласно результатам РФА, фазообразование в системах $\text{YBaCuFeO}_5 - \text{YBaCuMnO}_5$, $\text{YBaCuFeO}_5 - \text{YBaCuCoO}_5$, $\text{YBaCuFeO}_5 - \text{YBaCuNiO}_5$ на воздухе в интервале температур 1173–1273 К протекает различным образом, при этом ширина области существования твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ ($\text{Me} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) значительно изменяется при изменении природы замещающего иона железа иона 3d-металла ($\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$).

Система $\text{YBaCuFeO}_5 - \text{YBaCuMnO}_5$. Установлено образование однофазных твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ при замещении железа марганцем до 10 мол. %. На дифрактограммах реакционных смесей с отношением $\text{Fe} : \text{Mn} < 9:1$, помимо рефлексов, соответствующих твердому раствору $\text{YBaCu}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_5$, обнаружены дополнительные рефлексы, идентифицированные нами как рефлексы фаз $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaMnO_3 [16] (рис. 1)¹. Положение этих рефлексов практически не изменялось, а интенсивность возрастала с увеличением содержания марганца в образцах. Увеличение времени отжига при 1173 К (до 70–80 ч), а также температуры отжига до 1273 К не привело к заметным изменениям вида дифрактограмм, что указывает на завершенность реакции и установление равновесия в реакционных смесях (трехфазное равновесие: $\text{YBaCu}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_5 - \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{BaMnO}_3$). Полученные нами результаты согласуются с данными работ [17,18], в которых было показано, что фаза купрата иттрия $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ образуется как дополнительная при синтезе образцов $(\text{Ba}, \text{La})\text{Y}(\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x})\text{O}_{5+8}$ при атмосферном давлении [17], а фаза BaMnO_3 образуется наряду с YMnO_3 при обжиге смеси оксидов иттрия и марганца (III) с карбонатом бария на воздухе [18].

На дифрактограмме смеси $(\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{CuO} + \frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3)$, дополнительно отожженной на воздухе при 1273 К в течение 10 ч, помимо рефлексов фаз $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaMnO_3 , обнаружены рефлексы малой интенсивности, которые были нами идентифици-

¹ Для смеси состава $(\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{CuO} + \frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3)$ – только рефлексы этих фаз ($\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaMnO_3).

рованы как рефлексы фаз $Y\text{MnO}_3$ и BaCuO_2 [16]. Появление новых фаз, видимо, обусловлено протеканием при 1273 К между $Y_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaMnO_3 реакции



с образованием новых продуктов ($Y\text{MnO}_3$ и BaCuO_2), а малая интенсивность рефлексов этих продуктов – малой скоростью образования $Y\text{MnO}_3$ и BaCuO_2 при твердофазном взаимодействии $Y_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaMnO_3 , протекающем при 1273 К на воздухе.

Система $Y\text{BaCuFeO}_5 - Y\text{BaCuNiO}_5$. Образование однофазных твердых растворов $Y\text{BaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ установлено при замещении железа никелем до 30 мол. %. На дифрактограммах реакционных смесей с отношением $\text{Fe} : \text{Ni} < 7:3$, помимо рефлексов, соответствующих твердому раствору $Y\text{BaCu}(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}_5$, обнаружено большое число дополнительных рефлексов, которые, согласно [16], могут принадлежать фазам типа $Y_2\text{BaCuO}_5$, $Y_2\text{BaNiO}_5$, NiCuO_2 , BaCuO_2 ². Широкие размытые рефлексы малой интенсивности, которые не удалось однозначно приписать какой-то одной фазе, видимо, указывают на наличие в системе фаз типа BaNiO_2 , $Y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, которые могут образоваться в смесях порошков оксидов иттрия, меди и никеля и карбоната бария, и рефлексы которых находятся в области нами обнаруженных размытых рефлексов. Наличие в реакционной смеси столь большого количества фаз указывает на то, что равновесие в данных смесях при 1173–1273 К на воздухе не достигается даже после длительного (70–80 ч) отжига. Затрудненность достижения равновесия в этом случае обусловлена, по-видимому, низкой скоростью твердофазного взаимодействия между фазами типа $Y_2\text{BaCuO}_5$, $Y_2\text{BaNiO}_5$, связанной, в частности, с затрудненностью диффузии катионов металлов в этих фазах. По завершении взаимодействия в равновесии, вероятно, будут находиться следующие фазы: $Y\text{BaCu}(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}_5$, $Y_2\text{Ba}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_5$, $\text{Ba}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$ и NiCuO_2 .

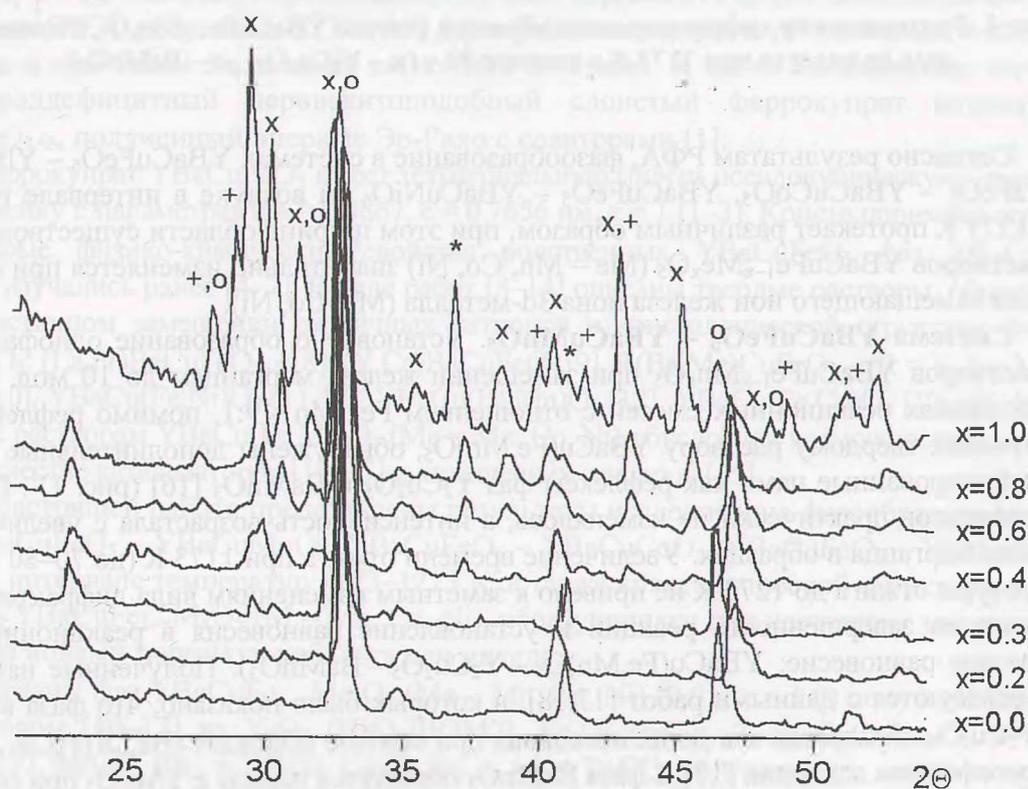


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов состава $Y\text{BaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$, отожженных на воздухе при 1173 К в течение 40 ч ($x - Y_2\text{BaCuO}_5$, $o - Y_2\text{BaNiO}_5$, $* - \text{NiCuO}_2$, $+ - \text{BaCuO}_2$)

² Вероятнее всего, твердым растворам на основе этих фаз, например $Y_2\text{Ba}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_5$, $\text{Ba}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$ и т. д.

Система YBaCuFeO₅ – YBaCuCoO₅. В системе обнаружено существование неограниченного ряда твердых растворов, что согласуется с данными работы [13].

Различия в результатах, полученных нами для трех описанных выше систем, обусловлены особенностями кристаллической структуры фазы YBaCuFeO₅, а также различиями в природе 3d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). При 1173–1273 К на воздухе (P_{O₂} = 2.1·10⁴ Па) более устойчивыми степенями окисления этих металлов являются Mn⁴⁺, Fe³⁺, Co³⁺(Co²⁺), Ni²⁺, Cu²⁺ соответственно. Для образования устойчивой структуры YBa(Cu,M₁)(Fe,M₂)O₅ степени окисления металлов (M₁, M₂) в кристаллической решетке должны составлять M₁²⁺, M₂³⁺. Таким образом, ограниченная растворимость марганца и никеля в YBaCuFeO₅ обусловлена ограниченной способностью кристаллической решетки данной фазы к стабилизации в ней марганца и никеля в степенях окисления Mn³⁺, Ni³⁺. Учитывая [16–18], можно ожидать увеличения областей существования твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Me_xO₅ (Me = Mn, Ni) при синтезе их в восстановительной (M = Mn) или окислительной (Me = Ni) средах.

Кристаллическая структура твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Me_xO₅ (Me = Mn, Co, Ni) соответствовала структуре незамещенной фазы YBaCuFeO₅. Параметры кристаллической решетки твердых растворов представлены в таблице и на рис. 3–4. Как видно из рис. 3, концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов YBaCu(Fe,Me)O₅ (Me = Mn, Ni) носят немонотонный характер, проходя через локальный максимум при x = 0.05, и в целом уменьшаются при замещении железа марганцем или никелем. Сложный характер полученных зависимостей можно объяснить, учтя, что замещающие ионы железа Fe³⁺ ионы марганца и никеля могут находиться в кристаллической решетке YBaCuFeO₅ в различных степенях окисления (Mn³⁺ и Mn⁴⁺, Ni³⁺ и Ni²⁺).

Таблица

Параметры a, c (нм) и объем (V·10³ нм³) элементарной ячейки, степень тетрагонального искажения η (η=c/2·a), рентгенографическая (ρ_{рентг}, г·см⁻³) плотность твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Me_xO₅ (Me – Mn, Co, Ni)

Me	X	a, нм	c, нм	10 ³ ·V, нм ³	η	ρ _{рентг} , г·см ⁻³
Mn	0.000	0.3865	0.7656	114.4	0.9904	6.18
	0.010	0.3868	0.7662	114.6	0.9904	6.17
	0.025	0.3872	0.7666	114.9	0.9899	6.15
	0.050	0.3868	0.7656	114.5	0.9897	6.17
	0.100	0.3843	0.7649	113.0	0.9952	6.26
Co	0.000	0.3865	0.7656	114.4	0.9904	6.18
	0.010	0.3877	0.7675	115.4	0.9898	6.13
	0.025	0.3869	0.7656	114.6	0.9894	6.17
	0.050	0.3870	0.7652	114.6	0.9886	6.17
	0.100	0.3859	0.7634	113.7	0.9891	6.22
	0.200	0.3874	0.7649	114.8	0.9911	6.17
	0.300	0.3874	0.7634	114.6	0.9853	6.18
	0.400	0.3868	0.7611	113.9	0.9838	6.23
	0.600	0.3869	0.7596	113.7	0.9816	6.25
0.800	0.3870	0.7570	113.4	0.9780	6.27	
1.000	0.3870	0.7549	113.1	0.9753	6.30	
Ni	0.000	0.3865	0.7656	114.4	0.9904	6.18
	0.010	0.3869	0.7656	114.6	0.9894	6.17
	0.025	0.3873	0.7664	115.0	0.9894	6.15
	0.050	0.3870	0.7649	114.6	0.9882	6.17
	0.100	0.3864	0.7626	113.9	0.9868	6.21
	0.200	0.3859	0.7611	113.3	0.9861	6.22
	0.300	0.3878	0.7618	114.5	0.9822	6.19

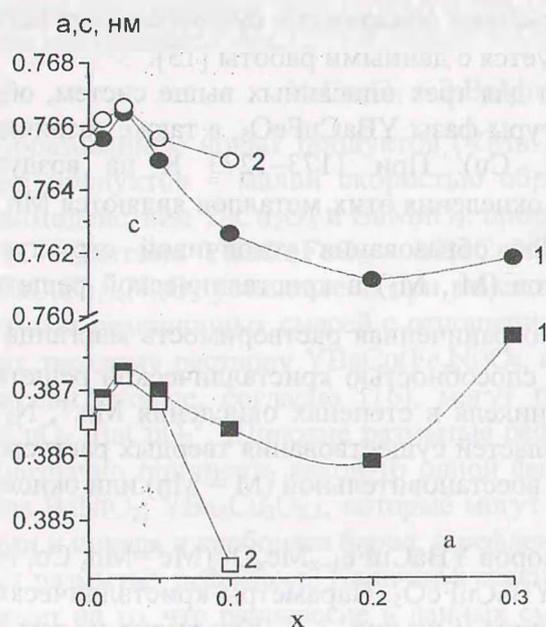


Рис. 3. Зависимость параметров элементарной ячейки а и с твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ (1) и $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ (2)

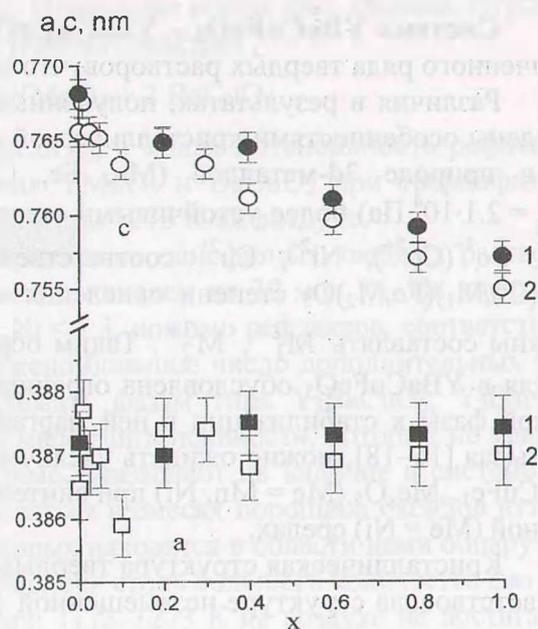


Рис. 4. Зависимость параметров элементарной ячейки а и с твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ (1 – наши данные; 2 – литературные данные [13])

Согласно [19], радиусы ионов марганца, железа и никеля в оксидах составляют соответственно 0.066, 0.060, 0.064, 0.069 и 0.060 нм для Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и Ni^{3+} соответственно. Учитывая это, максимум на зависимостях $a, c = f(x)$ для твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ обусловлен, вероятно, тем, что при $x < 0.05$ марганец находится в кристаллической решетке этих фаз в виде Mn^{3+} , а при $x > 0.05$ – в виде Mn^{4+} , т. е. изовалентное замещение происходит только при замещении до 5 мол. % железа марганцем³. Зависимости $a, c = f(x)$ для никельзамещенных твердых растворов носит более сложный характер (рис. 3), связанный, возможно, с тем, что ионы никеля в решетке $\text{YBaCu}(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}_5$ находятся в степенях окисления как Ni^{3+} , так и Ni^{2+} (в различных соотношениях, хотя при $x < 0.05$ – преимущественно в виде Ni^{2+})⁴.

Как видно из рис. 4, замещение железа кобальтом приводит к значительному изменению параметра с элементарной ячейки, тогда как параметр а твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ остается практически вплоть до $x = 1.0$.

Полученные нами данные в пределах погрешности согласуются с результатами работы [13]; аномалии на концентрационных зависимостях $a, c = f(x)$ для кобальтзамещенных твердых растворов в области малых ($x < 0.05$) степеней замещения могут быть обусловлены тем, что в этом случае кобальт в решетке $\text{YBaCu}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_5$ находится в виде Co^{3+} не в высоко-, а в низкоспиновом состоянии (а также, возможно, при $x = 0.01$, частично или полностью в виде Co^{2+}), а также возможностью комплексного замещения $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ с изменением структуры твердых растворов от YBaCuFeO_5 (пр. гр. симм. P4mm) к $\text{YBa}(\text{Cu},\text{Co})_2\text{O}_5$ (пр. гр. симм. P4/mmm) [1, 2, 13].

³ Альтернативным объяснением может быть переход ионов марганца Mn^{3+} в структуре $\text{YBaCu}(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}_5$ из высокоспинового состояния при $x < 0.05$ в низкоспиновое при $x > 0.05$ (частично или полностью).

⁴ С другой стороны, в данном случае можно предположить возможность протекания замещения по комплексному механизму: $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ со снятием упорядочения ионов меди и железа в различных слоях $-\text{[CuO}_2\text{]}_{\infty}-$, $-\text{[FeO}_2\text{]}_{\infty}-$ структуры YBaCuFeO_5 и образованием вместо твердых растворов $\text{YBaCu}(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}_5$ разупорядоченных фаз типа $\text{YBa}(\text{Cu},\text{Ni}(\text{Fe},\text{Cu})\text{O}_5$ или $\text{YBa}(\text{Cu},\text{Ni},\text{Fe})_2\text{O}_5$.

Степень тетрагонального искажения (η) твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) увеличивается с ростом x для $\text{Me} = \text{Mn}$ и уменьшается для $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ (таблица), т. е. замещение железа кобальтом или никелем приводит к увеличению, а марганцем – к уменьшению степени анизотропии элементарной ячейки твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$.

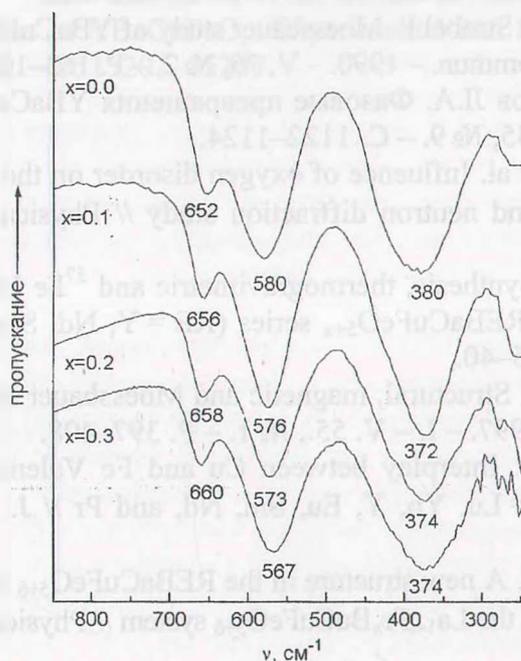


Рис. 5. ИК-спектры поглощения твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$

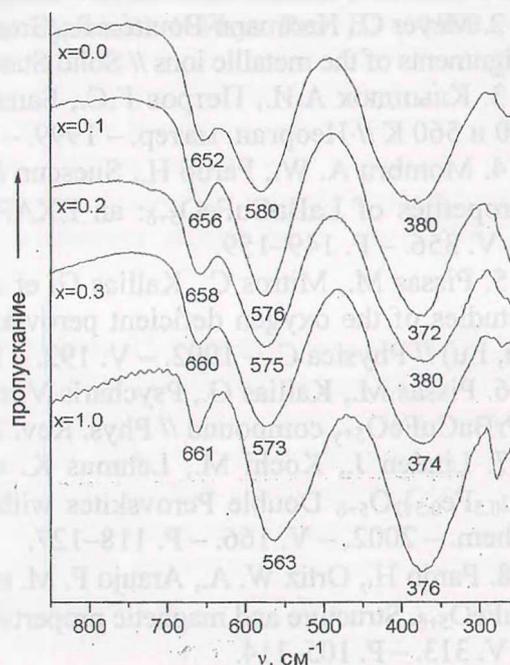


Рис. 6. ИК-спектры поглощения твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$

На ИК-спектрах поглощения твердых растворов $\text{YBaCu}(\text{Fe}, \text{Me})\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) обнаружены три полосы поглощения с экстремумами при 370–380 (ν_1), 560–580 (ν_2) и 650–660 cm^{-1} (ν_3), соответствующие, согласно [20], валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям $\text{Cu}(\text{Fe})\text{--O--Cu}(\text{Fe})$ связей в базальных плоскостях $[\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}_2]_\infty$, а также валентным колебаниям апикального кислорода Cu--O--Fe связей (ν_3). Величины $\nu_1\text{--}\nu_3$ практически не изменяются при замещении железа марганцем, тогда как замещение железа кобальтом или никелем приводит к смещению полос ν_1 и ν_2 в сторону меньших, а ν_3 – в сторону больших значений (рис. 5–6). Таким образом, увеличение x в $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$) приводит к постепенному уменьшению (увеличению⁵) энергии связей металл – кислород в $[\text{CuO}_2]_\infty$, $[\text{FeO}_2]_\infty$ слоях (--Cu--O--Fe-- цепочках) кристаллической структуры YBaCuFeO_5 .

Такое изменение энергии связей металл – кислород должно привести к увеличению степени перекрытия $\text{Cu}(\text{Fe})3d$ - и $\text{O}2p$ -орбиталей в структуре YBaCuFeO_5 и, как следствие, к увеличению проводимости твердых растворов $\text{YBaCu}(\text{Fe}, \text{Me})\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$) по сравнению с базовой фазой YBaCuFeO_5 , что и наблюдалось в работах [11, 12].

Таким образом, в работе изучено фазообразование в системах YBaCuFeO_5 – YBaCuMeO_5 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) на воздухе в интервале температур 1173–1273 К, установлено образование твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) при замещении

⁵ Что согласуется с уменьшением параметра a элементарной ячейки твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) по мере увеличения степени замещения железа никелем или кобальтом.

железа марганцем, кобальтом или никелем на 10, 100 и 30 мол.% соответственно. Определены параметры кристаллической структуры твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me = Mn, Co, Ni). Обсуждено влияние природы ионов 3d-металлов на ширину области существования и структуру полученных твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Er-Rakho L., Michel C., LaCorre Ph., Raveau B. $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$: a novel oxygen-deficient perovskite with a layer structure // *J. Solid State Chem.* – 1988. – V. 73, № 2. – P. 531–535.
2. Meyer C., Hartmann-Boutron F., Gros Y., Strobel P. Moessbauer study of $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$: site assignments of the metallic ions // *Solid State Commun.* – 1990. – V. 76, № 2. – P. 163–168.
3. Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А. Фазовые превращения YBaCuFeO_5 при 460 и 560 К // *Неорган. матер.* – 1999. – Т. 35, № 9. – С. 1122–1124.
4. Mombro A. W., Pardo H., Suescun L. et al. Influence of oxygen disorder on the magnetic properties of $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$: an EXAFS and neutron diffraction study // *Physica C.* – 2001. – V. 356. – P. 149–159.
5. Pissas M., Mitros C., Kallias G. et al. Synthesis, thermogravimetric and ^{57}Fe Moessbauer studies of the oxygen deficient perovskite REBaCuFeO_{5+x} series (RE = Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm, Lu) // *Physica C.* – 1992. – V. 192. – P. 35–40.
6. Pissas M., Kallias G., Psycharis V. et al. Structural, magnetic and Moessbauer studies of the PrBaCuFeO_{5+y} compound // *Phys. Rev. B.* 1997. – I. – V. 55., № 1. – P. 397–408.
7. Linden J., Kochi M., Lehmus K. et al. Interplay between Cu and Fe Valences in $\text{BaR}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{O}_{5+\delta}$ Double Perovskites with R = Lu, Yb, Y, Eu, Sm, Nd, and Pr // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V. 166. – P. 118–127.
8. Pardo H., Ortiz W. A., Araujo F. M. et al. A new structure in the $\text{REBaCuFeO}_{5+\delta}$ series: $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$. Structure and magnetic properties in the $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ system // *Physica C.* – 1999. – V. 313. – P. 105–114.
9. Ruiz-Aragon M.J., Moran E., Amador U. et al. Low-temperature magnetic structure of YBaCuFeO_5 and the effect of partial substitution of yttrium by calcium // *Phys. Rev. B.* – 1998. – II. – V. 58, № 10. – P. 6291–6297.
10. Клындюк А.И., Чижова Е.А., Петров Г.С., Башкиров Л.А. Аномалии свойств твердых растворов $\text{RBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (R – Y, La; Me – Sr, Ca, Mg) // *Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорган. в-в.* – 2002. – Вып. X. – С. 89–95.
11. Чижова Е.А., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Петров Г.С. Структура и некоторые физико-химические свойства твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ // *Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорган. в-в.* – 2001. – Вып. IX. – С. 3–7.
12. Чижова Е.А., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Петров Г.С. Влияние природы 3d-металла на свойства твердых растворов феррокупратов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_5$ (M – Mn, Co, Ni) // *Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорган. в-в.* – 2002. – Вып. X. – С. 95–101.
13. Rentschler T. Substitution of Co into the system $\text{YBaFeCuO}_{5+\delta}$ // *Journal of Allous and Compounds.* – 1996. – V. 232. – P. 43–52
14. Rentschler T. Thermal reactivity of the Co-substituted perovskite-related phase $\text{YBaFeCuO}_{5+\delta}$ // *Thermochimica Acta.* – 1996. – V. 284. – P. 367–378.
15. Чижова Е.А., Клындюк А.И., Петров Г.С. и др. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 // *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Мат. Междунар. научно-техн. конф.; Минск, 26–28 ноября 2003 г.* – Мн.: БГТУ, 2003. – С. 317–319.
16. International Centre of Diffraction Data. Joint Committee of Powder Diffraction Standards. Files № 4–510, 4–817, 6–720, 14–228, 25–1079, 25–1200, 33–511, 38–1402, 38–1434, 39–1497, 41–463, 41–936.

17. Nagase M., Linden J., Suematsu H. et al. Layered (Cu,Fe) oxides of double perovskite structure. II. Extension of solid solubility of copper in (Ba,La)Y(Cu,Fe)₂O_{5+δ} via high-pressure heat treatment // *Phys. Rev. B.* – 1999. – II. – V. 59, № 2. – P. 1377–1382.
18. Beales T. P., Moellg M., Jutson J. The role of BaMnO_{3-δ} in the formation of YBaMn₂O_{6±δ} // *J. Mat. Sci. Lett.* – 1997. – V. 16, № 2. – P. 663–664.
19. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii // *Acta Cryst.* – 1969. – V. B 25. – Pt. 5. – P. 946–960.
20. Atanassova Y. K., Popov V. N., Bogachev G. G. et al. Raman- and infrared-active phonos in YBaCuFeO₅: Experimental and lattice dynamics // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47, № 22. – P. 15201–15207.