

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\frac{1}{2}$ Eu₂O₃ – SrO – CoO*Легонькова В.С., Аксенова Т.В., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды со структурой перовскита и родственными структурами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных элементов являются перспективными материалами для создания электродов твердооксидных топливных элементов, кислород-проницаемых мембран и катализаторов.

Поликристаллические образцы синтезированы по глицерин-нитратной технологии с использованием Eu₂O₃, SrCO₃ и металлического Co. Заключительных отжиг проведен при 1373 К с последующей закалкой образцов на комнатную температуру. Фазовый состав и кристаллическая структура определены методом рентгеновской порошковой дифракции с использованием метода Ритвелда. Кислородная нестехиометрия исследована методом термогравиметрического анализа в интервале 298–1373 К на воздухе. Термическое расширение определено методом высокотемпературной дилатометрии.

По результатам РФА установлено, что в системе $\frac{1}{2}$ Eu₂O₃ – SrO – CoO образуются твердые растворы трех типов: перовскиты состава Eu_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} и фазы Раддлесдена-Поппера состава Eu_{2-y}Sr_yCoO_{4-δ} и Eu_{3-z}Sr_zCo₂O_{7-δ}. Определены их области гомогенности и кристаллическая структура: Eu_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} с $x=0.10$ кристаллизуется в орторомбической (пр. гр. *Pbnm*), с $0.55 \leq x \leq 0.80$ – тетрагональной $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (пр. гр. *I4/mmm*) и $x=0.90$ – кубической (пр. гр. *Pm-3m*) перовскитоподобной ячейке; кобальтиты Eu_{2-y}Sr_yCoO_{4-δ} с $0.8 \leq y \leq 1.2$ и Eu_{3-z}Sr_zCo₂O_{7-δ} с $z=1.0$ имеют тетрагональную решетку (пр. гр. *I4/mmm* и пр. гр. *P4₂/mnm*, соответственно). Для всех исследованных твердых растворов характерно монотонное увеличение параметров элементарной ячейки с увеличением содержания стронция, что обусловлено замещением ионов европия Eu³⁺ ($r = 1.12 \text{ \AA}$) большими по размеру ионами стронция Sr²⁺ ($r = 1.44 \text{ \AA}$).

Величина кислородной нестехиометрии кобальтитов Eu_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} ($x=0.6, 0.7, 0.8$) возрастает с повышением температуры и увеличением концентрации стронция. Оксид EuSrCoO_{4-δ} сохраняет практически постоянную стехиометрию по кислороду во всем исследованном интервале температур.

Дилатометрические измерения показали, что температурные зависимости относительного удлинения керамических образцов Eu_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} с $x=0.6-0.7$ имеют излом вблизи 700 К. В низкотемпературной области ЛКТР составляет $16.0-17.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, тогда как в высокотемпературной интервале он возрастает до $21.1-25.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Увеличение ЛКТР при высоких температурах связано с вкладом «химического расширения», обусловленного потерей кислорода и изменением зарядового состояния кобальта в образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ FEUZ-2026-0011).