

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи

Бедарькова Анжелика Олеговна

**ИОННЫЙ (O^{2-} , H^+) ТРАНСПОРТ В ДОПИРОВАННЫХ СЛОЖНЫХ
ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$ СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-
ПОППЕРА**

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Тарасова Наталия Александровна

Екатеринбург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1 Основные структурные типы кислородно-ионных и протонных проводников.....	10
1.2 Структура блочно-слоевых сложных оксидов. Структура Раддлесдена-Поппера. Области применения.....	22
1.3 Процессы гидратации в блочно-слоевых сложных оксидах.....	27
1.4 Кислородно-ионный транспорт в соединениях со структурой Раддлесдена-Поппера.....	29
1.4.1 Историческая справка.....	29
1.4.2 Механизмы миграции кислорода в блочно-слоевых структурах.....	30
1.4.3 Ионная проводимость в сложных оксидах на основе SrLaInO_4	32
1.4.4 Ионная проводимость в сложных оксидах на основе BaNdInO_4	34
1.5 Возможность реализации протонного транспорта в соединениях со структурой Раддлесдена-Поппера.....	36
Постановка задачи исследования	38
Глава 2. Экспериментальные методы	40
2.1 Твердофазный метод получения сложных оксидов.....	40
2.2 Подготовка образцов для исследований.....	41
2.2.1 Получение безводных образцов.....	41
2.2.2 Получение гидратированных форм образцов.....	42
2.2.3 Получение керамических образцов.....	42
2.3 Метод гидростатического взвешивания.....	42
2.4 Метод порошковой рентгеновской дифракции.....	43
2.5 Метод сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ.....	44
2.6 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	44
2.7 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света.....	44
2.8 Метод инфракрасной спектроскопии.....	45
2.9 Метод термического анализа, масс-спектрометрия.....	45
2.10 Методы исследования электрических свойств.....	46
2.10.1 Метод электрохимического импеданса.....	46

2.10.2 Исследование электропроводности при варьировании парциального давления паров воды.....	48
2.10.3 Исследование электропроводности при варьировании парциального давления кислорода.....	48
Глава 3. Структурные характеристики допированных соединений на основе BaLaInO₄.....	50
3.1 Рентгеноструктурный анализ, морфология и количественное соотношение атомов.....	50
3.1.1 Влияние акцепторного допирования на структурные характеристики.....	50
3.1.2 Влияние донорного допирования на структурные характеристики.....	58
3.2 Влияние допирования на локальную структуру.....	68
Глава 4. Процессы водопоглощения и формы кислородно-водородных групп в соединениях на основе BaLaInO₄.....	78
4.1 Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования.....	78
4.2 Формы кислородно-водородных групп.....	83
Глава 5. Электрические свойства соединений на основе BaLaInO₄.....	88
5.1 Проводимость акцепторно-допированных составов в сухой атмосфере.....	88
5.2 Проводимость акцепторно-допированных составов во влажной атмосфере.....	92
5.3 Проводимость донорно-допированных составов в сухой атмосфере.....	98
5.4 Проводимость донорно-допированных составов во влажной атмосфере.....	101
5.5 Влияние концентрации допанта на транспортные свойства.....	105
Заключение.....	116
Список условных обозначений и сокращений.....	123
Список литературы.....	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Развитие экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики предполагает создание различных электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, для работы которых необходимы материалы, обладающие комплексом функциональных свойств [1]. Сложные оксиды с высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости могут быть использованы в качестве электролитного материала для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [2, 3]. В то же время использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ, таких как снижение рабочих температур (до 500 – 700 °С) [4] и повышение эффективности ТОТЭ [5].

Сложные оксиды, характеризующиеся кристаллической структурой перовскита или подобной ей, представляют наибольший интерес в качестве высокотемпературных протонных проводников. На сегодняшний день рекордной величиной протонной проводимости обладают акцепторно-допированные цераты и цирконаты щелочноземельных металлов. Возможность появления протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием в их структуре кислородных вакансий, которые можно создать введением акцепторной примеси. Концентрация протонов в структуре таких сложных оксидов определяется уровнем дефицита кислорода, заданным концентрацией допанта, и не превышает 10 – 15 мол.%. Однако практическое использование материалов на их основе ограничено рядом факторов таких как: 1) уменьшение концентрации способных к миграции «свободных» протонов за счет образования кластеров дефектов; 2) низкая устойчивость к давлению углекислого газа и воды из-за разложения сложного оксида; 3) наличие фазовых превращений, что является неблагоприятным фактором с точки зрения совместимости с компонентами топливных элементов. Соответственно, задача поиска новых высокотемпературных протонпроводящих материалов остается актуальной.

Новым перспективным классом протонных проводников могут стать сложные оксиды, характеризующие структурой Раддлесдена-Поппера. Блочно-слоевые фазы Раддлесдена-Поппера состава $AA'BO_4$ обладают различными физическими и химическими свойствами в зависимости от природы входящих в их состав химических элементов. Известны сверхпроводники [6], катализаторы [7], магниторезисторы [8] и диэлектрики [9]. Также материалы с такой структурой изучаются как смешанные ионно-

электронные проводники, пригодные для использования в качестве электродных материалов для ТОТЭ [10]. Так, разработка электролитного материала с аналогичным типом структуры может решить проблему совместимости электролитных и электродных материалов при создании ТОТЭ.

Степень разработанности темы

На сегодняшний день в литературе имеется небольшой цикл статей, посвященных изучению кислородно-ионного транспорта в фазах на основе BaNdInO_4 и SrLaInO_4 , обладающих блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера [11, 12]. Показано, что акцепторное и донорное допирование катионных подрешеток может приводить к увеличению значений проводимости. Однако остаются нерешенными несколько фундаментальных вопросов. Во-первых, большинство исследованных соединений на основе BaNdInO_4 и SrLaInO_4 остаются смешанными ионно-электронными проводниками и не могут быть использованы в качестве электролитных материалов ТОТЭ. Во-вторых, исследования их транспортных свойств проводились без контроля влажности атмосферы. Это означает, что увеличение значений проводимости может происходить не только за счет увеличения концентрации кислородно-ионных носителей заряда, но и за счет появления протонных носителей заряда. В-третьих, исследования транспортных свойств проводились только при малых концентрациях допанта, и остается неясным влияние изменения концентрации кислородных дефектов. В связи с этим, является актуальным вопрос установления фундаментальной взаимосвязи между особенностями структуры, процессами гидратации и транспортными свойствами в блочно-слоевых сложных оксидах.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ №МК-24.2019.3.

Цель работы

Установить влияние акцепторного и донорного допирования на кислородно-ионный и протонный транспорт в блочно-слоевом сложном оксиде BaLaInO_4 .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Получение сложных оксидов на основе BaLaInO_4 путем акцепторного допирования (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) подрешетки лантана и донорного допирования (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}) подрешетки индия при варьировании концентрации допанта;

- Аттестация фазового состава полученных сложнооксидных соединений, установление областей гомогенности для твердых растворов, установление влияния природы и концентрации допанта на параметры кристаллической решетки и локальную структуру;
- Исследование способности полученных соединений к водопоглощению из газовой фазы, установление формы протонных дефектов, образующихся при гидратации, а также анализ влияния природы и концентрации допанта на величину водопоглощения;
- Определение влияния природы и концентрации допанта на электрические свойства при изменении термодинамических параметров среды: температуры, парциального давления паров воды и кислорода;
- Установление основных факторов, влияющих на концентрацию и подвижность ионов кислорода и протонов в структуре блочно-слоевых сложных оксидов.

Научная новизна работы

Впервые синтезированы акцепторно-допированные $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+}), $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и донорно-допированные $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$, $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ сложные оксиды. Установлены границы областей гомогенности твердых растворов. С помощью комплекса методов (рентгеновская дифракция, фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света) исследованы особенности структуры, в том числе локальной. Установлено, что оба типа допирования приводят к увеличению расстояния между перовскитными блоками и средней длины связи металл-кислород (Ba/La-O), а также к расширению объема элементарной ячейки.

Показано, что полученные соединения способны к диссоциативному поглощению паров воды без гидролизного разложения. Выявлено, что значения водопоглощения имеют прямую корреляцию с объемом элементарной ячейки. Установлено, что протон-содержащими группами в структуре гидратированных образцов являются энергетически неэквивалентные гидроксогруппы. Показано, что при увеличении размера солевого слоя происходит перераспределение вкладов гидроксогрупп, вовлеченных в разные по силе водородные связи.

Комплексное исследование электрических свойств полученных сложных оксидов позволило установить влияние природы допанта на значения электропроводности.

Установлено, что для обоих типов допирования (акцепторного и донорного) увеличение электропроводности в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) обусловлено появлением дополнительных носителей заряда (вакансий кислорода и междоузельного кислорода). Доказано, что во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) все составы характеризуются наличием протонной проводимости, преобладающей при $T < 450$ °С. При варьировании концентрации допанта установлено, что наибольшие значения кислородно-ионной и протонной проводимости характерны для области малых концентраций допанта ($x \leq 0.1$).

Выявлено два фактора, определяющих величину кислородно-ионной и протонной проводимости: геометрический (расширение пространства между перовскитными блоками вдоль оси a и увеличение средней длины связи Ba/La–O) и концентрационный (появление дополнительных носителей заряда).

Теоретическая и практическая значимость работы

Данные о структурных и физико-химических характеристиках полученных соединений могут быть использованы в качестве справочного материала.

Полученные результаты расширяют представление о механизмах ионного переноса в блочно-слоевых сложных оксидах и вносят вклад в развитие химии твердого тела.

Предложенный метод исследования может быть использован как потенциальный способ улучшения электротранспортных свойств блочно-слоевых сложных оксидов.

Установленные закономерности могут быть внесены в материал курсов лекций или практических занятий по дисциплине, посвященной изучению химии твердого тела для студентов ВУЗов.

Методология и методы исследования:

Для выполнения поставленных целей и задач осуществлялось комплексное исследование сложных оксидов с применением современного научно-технического оборудования. Фазовый и структурный анализ безводных и гидратированных форм соединений проведен с помощью метода рентгеновской дифракции. Морфология безводных образцов охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии. Качественный и количественный анализ химического состава образцов проведен с помощью методов энергодисперсионного анализа и рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопии. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучена локальная структура безводных сложных оксидов. Способность к гидратации сложнооксидных соединений исследована методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. С помощью метода инфракрасной спектроскопии определена форма нахождения протонов в структуре гидратированных сложных оксидов. Методом импедансной спектроскопии исследованы электрические свойства при варьировании параметров среды (T , pO_2 , pH_2O).

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования морфологии и структурных характеристик акцепторно-допированных $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}$), $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ ($x \leq 0.15$) и донорно-допированных $BaLaIn_{0.9}Zr_{0.1}O_{4.05}$, $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ ($x \leq 0.15$), $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ ($x \leq 0.1$) сложных оксидов.
2. Данные о процессах водопоглощения акцепторно- и донорно-допированных соединений на основе $BaLaInO_4$.
3. Результаты исследования влияния акцепторного и донорного допирования на транспортные свойства сложного оксида $BaLaInO_4$ при варьировании температуры ($300 - 900$ °C), парциального давления кислорода ($10^{-20} - 0.21$ атм) и паров воды ($3 \cdot 10^{-5} - 0.02$ атм).
4. Общие закономерности, влияющие на величину кислородно-ионной и протонной проводимости в допированных блочно-слоевых сложных оксидах на основе $BaLaInO_4$.

Личный вклад автора включает в себя планирование и проведение экспериментов, получение результатов и их последующий анализ и интерпретацию. Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии. Обобщение полученных результатов и их оформление для публикации проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается комплексным подходом к получению и анализу результатов, применением современных методов исследования, непротиворечивостью экспериментально полученных результатов

фундаментальным научным представлениям в данной области и воспроизводимостью данных, апробацией полученных данных на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых зарубежных научных журналах. Все полученные результаты работы были представлены и обсуждены на 22th International Conference on Solid State Ionics (Pyeong Chang, Korea, 2019); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019); 8th International Conference on Material Science and Engineering Technology (Singapore, 2019); III Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (г. Новосибирск, 2019); VI, VII и VIII Международных молодежных научных конференциях «Физика. Технологии. Инновации.» (г. Екатеринбург, 2019, 2020, 2021); XXIX, XXX и XXXI Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2019, 2020, 2021); 26th International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (г. Москва, 2020); XI Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной химии» (г. Плес, 2020); 15-го Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионик твердого тела» (г. Черногловка, 2020).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 статей в рецензируемых журналах, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science, и 24 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 171 библиографическую ссылку. Текст работы изложен на 140 страницах, включая 26 таблиц и 65 рисунков.

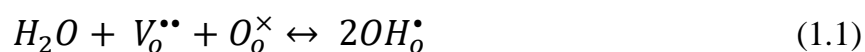
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Основные структурные типы кислородно-ионных и протонных проводников

Сложные оксиды со структурой перовскита

Сложные оксиды, обладающие протонной проводимостью, впервые были обнаружены в начале 1980-х гг. [13–15]. Х. Ивахара (H. Iwahara) с соавторами показали возможность появления протонного вклада проводимости во влажной атмосфере для соединения SrCeO_3 , обладающего структурой перовскита. С тех пор наиболее интенсивно изучаемыми протонными проводниками, благодаря их высоким значениям проводимости, стали допированные сложные оксиды на основе церата и цирконата бария, характеризующиеся структурой перовскита [16, 17]. К настоящему моменту свойства допированных перовскитов $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ хорошо известны и представлены в многочисленных литературных обзорах [18–21].

Сложные оксиды BaCeO_3 и BaZrO_3 обладают структурой перовскита ABO_3 , которая состоит из октаэдров BO_6 , сочлененных вершинами, а более крупные катионы А занимают межоктаэдрические пустоты (рисунок 1.1а). В зависимости от состава и степени гидратации идеальная кубическая структура перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) обычно стабильна при высоких температурах. Однако при более низких температурах могут возникать тригональные, ромбические и моноклинные искажения вследствие наклона октаэдров [22, 23]. Протонная проводимость в такой структуре обеспечивается появлением протонных дефектов за счет диссоциативного поглощения воды в соответствии с квазихимическим уравнением:



Молекулы воды диссоциируют на протоны и гидроксо-группы, последние из которых заполняют вакансии кислорода [24]. Недопированные BaCeO_3 и BaZrO_3 демонстрируют ограниченное водопоглощение из-за отсутствия структурных кислородных вакансий. Поглощению воды и, следовательно, появлению протонных дефектов способствует создание кислородных вакансий посредством акцепторного замещения ионов $\text{Ce}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$. Исследования материалов, допированных различными ионами, показали, что наиболее эффективными с точки зрения протонной проводимости являются соединения на основе $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$, допированные ионами Y^{3+} [25, 26].

Протонные дефекты, образующиеся при диссоциативном растворении паров воды, предпочтительно располагаются вблизи ребра O–O в октаэдре VO_6 , как показано на рисунке 1.1б, и имеют тенденцию образовывать водородные связи с соседними атомами кислорода [22, 27, 28]. Протонный транспорт в перовскитах осуществляется согласно механизму Гротгуса. Данный механизм характеризуется быстрым вращением протонного дефекта вокруг атома кислорода (с энергией активации 0.08 – 0.2 эВ) с последующим внутриоктаэдрическим перескоком одиночного протона к соседнему атому кислорода (0.4 – 0.5 эВ) и дальнейшей миграцией к атому кислорода соседнего октаэдра (рисунок 1.1в) [29, 30].

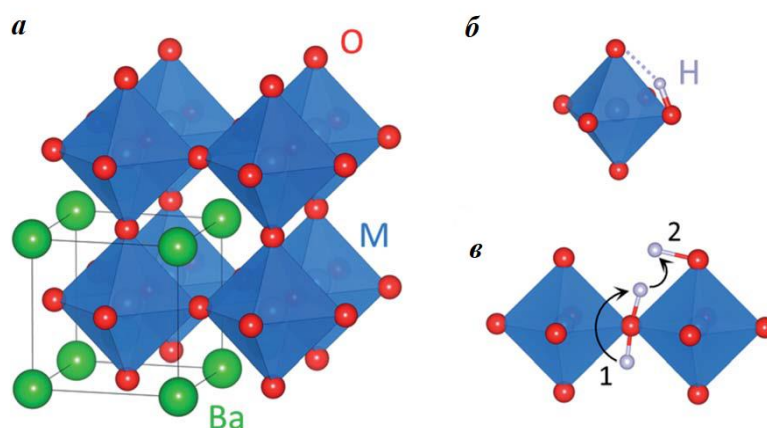


Рисунок 1.1 – Кубическая структура перовскита BaMO_3 ($M = \text{Ce}, \text{Zr}$) (а); схема типичного расположения протона вдоль ребра октаэдра (б); изображение механизма протонной проводимости (в)

Во влажной восстановительной атмосфере эти соединения демонстрируют чистую протонную проводимость с числом переноса протонов t_H близким к единице [16, 31]. Однако при высоких температурах и более высоком парциальном давлении кислорода как BaCeO_3 , так и BaZrO_3 обладают смешанной кислородно-ионной и электронной (p -типа) проводимостью. Числа переноса протонов при этом снижаются до 0.6 – 0.7 при 500 °С из-за увеличения подвижности кислородных вакансий и концентрации дырочных дефектов [31, 32].

Перовскиты состава $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ представляют собой один из наиболее перспективных классов сложнооксидных протонных проводников. Величина протонной проводимости сложного оксида $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ составляет $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре 500 °С. Однако эти материалы также имеют некоторые явные недостатки. Соединения на основе BaCeO_3 химически неустойчивы в присутствии CO_2 и H_2O и

разлагаются на BaCO_3 или Ba(OH)_2 и оксид церия CeO_2 [33]. Материалы на основе BaZrO_3 обладают бóльшей химической устойчивостью, но рост зерен затруднен, что приводит к большому сопротивлению границ зерен, что, в свою очередь, влияет на снижение общей проводимости [34, 35].

За последние несколько десятилетий исследования сложнооксидных протонных проводников, обладающих ионной проводимостью и химической устойчивостью, вышли за пределы семейства перовскитов. Так, протонная проводимость была открыта для других структурных типов, таких как гексагональные перовскиты ($\text{Ba}_4(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$, $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$) [36–38], кислород-дефицитные перовскиты ($\text{Sr}_6(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$) [39–43], браунмиллериты ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InGaO}_5$) [44–48], галлаты (LaBaGaO_4 , $\text{Ln}_3\text{Ga}_5(\text{Si,Ti})\text{O}_{14}$) [49–52], структуры типа фергусонита ($\text{Ln}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$) [53–56], монациты ($\text{La}(\text{V,As,Sb})\text{O}_4$) [57–59], апатиты ($\text{La}_{10-x}(\text{Ge,Si})_6\text{O}_{26+\delta}$) [60], структуры типа флюорита ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$) [61–64], пироклоры ($\text{La}_2(\text{Ce,Zr})_2\text{O}_7$) [65–68] и структуры типа веберита ($\text{Ln}_3(\text{Nb,Ti})\text{O}_7$) [69, 70]. Ниже рассмотрим некоторые типы протонных проводников с точки зрения их структурных особенностей, процессов гидратации и реализации протонного транспорта.

Сложные оксиды со структурой гексагонального перовскита

Структура гексагональных перовскитов состоит из последовательности гексагональной и кубической плотных упаковок слоев $[\text{AO}_3]$, что приводит к образованию октаэдров VO_6 с общими гранями и углами [71]. Различные сочетания октаэдров с общими углами и гранями могут давать множество производных структуры гексагонального перовскита [72]. Различные гексагональные политипные структуры обычно обозначаются указанием общего количества слоев, содержащихся в элементарной ячейке, за которой следует буква, обозначающая тип решетки (H для шестиугольного, C для кубического и R для ромбоэдрического). Такие гексагональные структуры являются достаточно гибкими и способны к образованию катионных и анионных вакансий, приводящих к смешанному координационному окружению металлов, что сопровождается различным способом их сочленения в структуре [72, 73].

Высокая протонная проводимость в гексагональном перовските была впервые обнаружена в катионодефицитном производном 7H $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ [36]. В сухой атмосфере электропроводность соединения $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ является преимущественно кислородно-ионной, числа переноса ионов кислорода близки к единице. Во влажной

атмосфере наблюдается вклад протонной проводимости, числа переноса протонов при этом составляют 0.8 при 500 °С. Значение протонной проводимости при 500 °С составляет $4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что сравнимо с допированными цератами и цирконатами щелочноземельных металлов. Это соединение также демонстрирует хорошую устойчивость в восстановительной атмосфере, CO_2 -содержащей атмосфере и химическую совместимость с такими электродными материалами, как NiO и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [36].

В безводном $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ катионные вакансии упорядочены. Усредненная структура состоит из срастания гексагональных перовскитных единиц 12R и кислорододефицитных ($[\text{BaO}_2]$) пальмиеритоподобных слоев P, образованных полиэдрами $[\text{MO}_x]$ со смешанными локальными 4-, 5-, и 6-кратными координациями за счет частичного заполнения двух различных средних кристаллографических тетраэдрических и октаэдрических позиций кислорода (O_{tet} и O_{oct}) (рисунок 1.2а) [37].

Процесс водопоглощения происходит благодаря наличию структурных вакансий кислорода, присутствующих в пальмиеритоподобном слое и преимущественно распределенных по позициям O_{oct} . Поглощение воды приводит к разупорядочению катионных вакансий. В результате отталкивания протона, направленного к ближайшему звену $[\text{MO}_x]$, и катиона происходит смещение последнего в слое пальмиерита в сторону соседнего взаимоисключающего вакантного места (рисунок 1.2б).

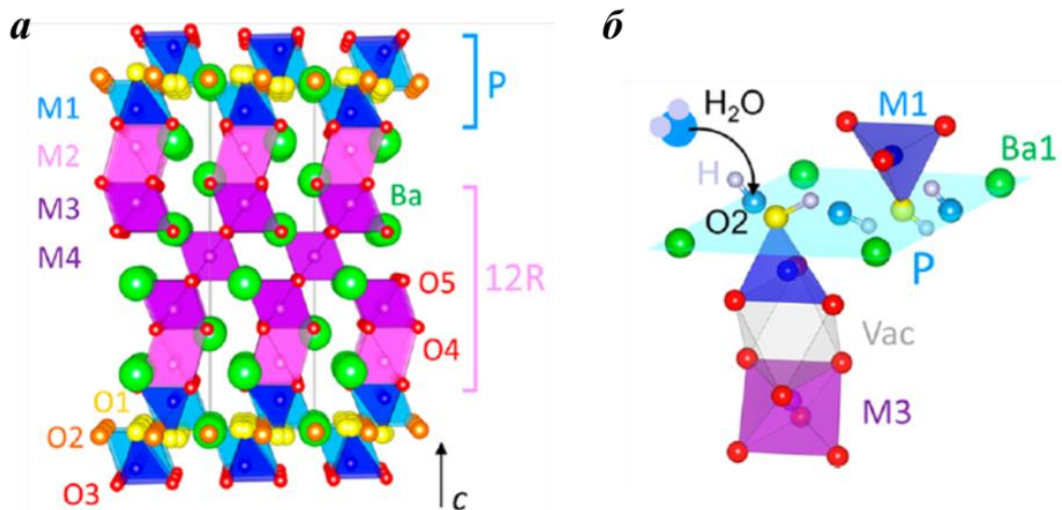


Рисунок 1.2 – Усредненная кристаллическая структура $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ (а); схема поглощения воды на вакантной позиции O2 вдоль кубической плоскости $[\text{Ba1O}_2]$ пальмиеритоподобного слоя (б) [37]

Благодаря структурной гибкости сложного оксида $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ возможно образование локального беспорядка катионов и анионов, образующегося при гидратации. Это обеспечивает появление значительной концентрации протонов в структуре, более 0.8 молекул H_2O на формульную единицу [36, 37].

Другим членом семейства гексагональных перовскитов, демонстрирующим высокую протонную проводимость, является соединение состава $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ [38]. Структура $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ представляет собой производное гексагонального перовскита 10H , состоящее из чередования кубических $[\text{BaO}_3]$ и гексагональных слоев с дефицитом кислорода $[\text{BaO}]$. В структурных слоях с дефицитом кислорода содержатся тетраэдрические позиции, занятые атомами алюминия, которые образуют структурные звенья Al_2O_7 (рисунок 1.3).

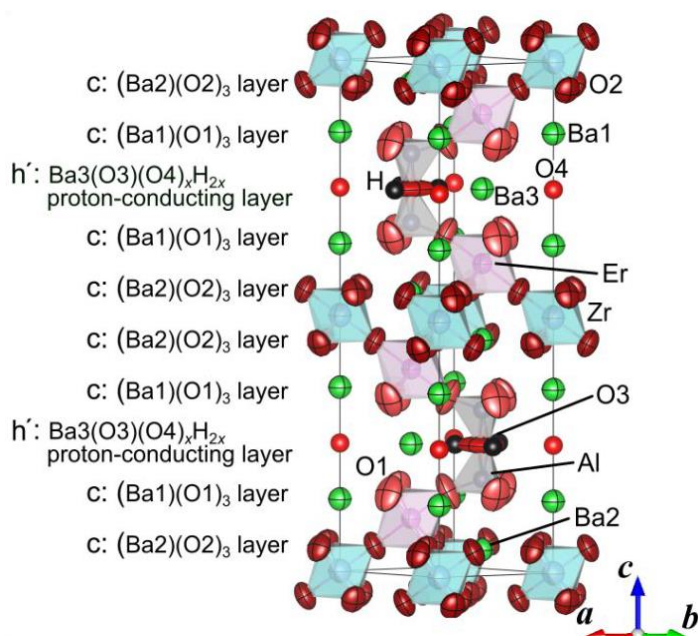


Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ из данных нейтронографии [38]

Электропроводность $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ в сухом воздухе является смешанной со значительной долей электронной (p-типа) составляющей проводимости. Однако в условиях влажного воздуха в диапазоне температур от 300 до 600 °C протонные числа переноса близки к 1, а значения проводимости составляют $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 500 °C [38]. Процесс водопоглощения происходит благодаря наличию незанятых кислородных вакансий в гексагональном слое $[\text{BaO}]$, образующиеся при этом протонные дефекты расположены на апикальных атомах кислорода звеньев Al_2O_7 . Как $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$, так и $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ имеют общие слои Ba–O со структурными кислородными вакансиями, обеспечивающими поглощение воды и быстрый протонный транспорт.

Сложные оксиды со структурой браунмиллерита

Другой класс перовскитоподобных сложных оксидов – это соединения со структурой браунмиллерита. Структура браунмиллерита с общей формулой $A_2B_2O_5$ может быть описана как структура перовскита с дефицитом кислорода, в которой $1/6$ кислородных позиций незаняты. Структурные кислородные вакансии полностью упорядочены в ряды вдоль кристаллографического направления $[110]_p$. Структура может быть описана как чередование перовскитных слоев с общими вершинами, чередующиеся с тетраэдрическими слоями (рисунок 1.5а). Наиболее изученным сложным оксидом, характеризующимся структурой браунмиллерита, является $Ba_2In_2O_5$ [74]. При высокой температуре $T > 925$ °С частичное разупорядочение кислородных вакансий приводит к изменению ромбической симметрии на тетрагональную. Дальнейшее повышение температуры выше 1075 °С сопровождается переходом в высокопроводящую кубическую фазу [74, 75].

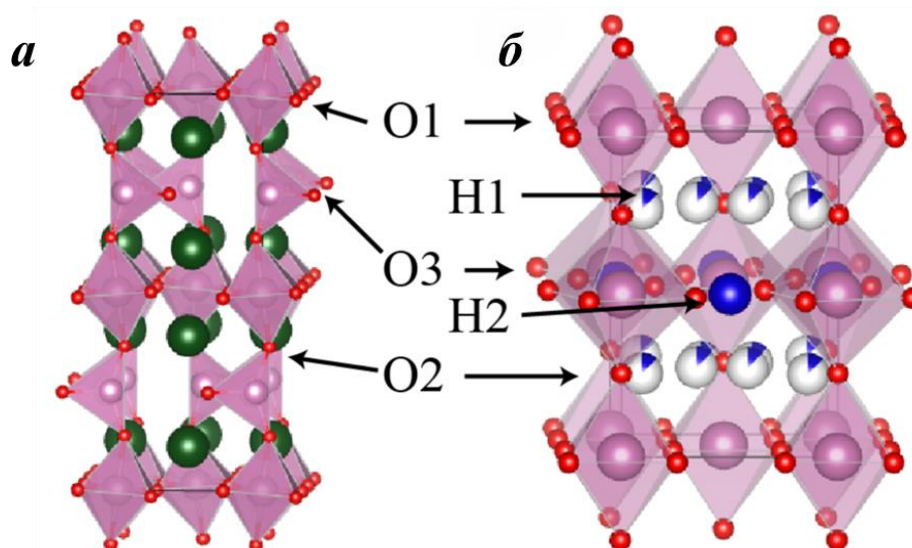


Рисунок 1.5 – Кристаллическая структура структуры браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$ (пр. гр. Ibm) (а); кристаллическая структура тетрагонального $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ (пр.гр. $P4/mbm$) (б) [81]

Во влажной атмосфере для соединения $Ba_2In_2O_5$ наблюдается значительный вклад протонной проводимости, числа переноса протонов $t_H > 0.70$ при температуре ниже 400 °С [44, 45]. Большое количество структурных вакансий кислорода способствует процессу диссоциативного поглощения воды. Индат бария $Ba_2In_2O_5$ может поглощать до 1 моль воды на моль вещества с образованием гидроксофазы $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ [76, 77]. При гидратации структура браунмиллерита трансформируется из ромбической в

тетрагональную перовскитоподобную фазу (при $T < 300\text{ }^\circ\text{C}$), где собственные кислородные вакансии в тетраэдрах полностью заняты атомами кислорода от молекул воды [78]. Протоны расположены в двух различных кристаллографических позициях. Н1 находится в частично занятой позиции, связанной с апикальным октаэдрическим кислородом, тогда как Н2 находится в полностью занятой позиции, лежащей между двумя экваториальными атомами кислорода, которая соответствует тетраэдру в безводной структуре (рисунок 1.5б) [79, 80].

Значения электропроводности $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ во влажных условиях составляют $10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$ [44]. Катионное допирование In-подрешетки приводит к стабилизации кубической структуры перовскита и увеличению протонной проводимости [46, 82]. Интересно также, что кубическую фазу можно стабилизировать и оксоанионным допированием путем введения силикатных, фосфатных или сульфатных групп, при этом проводимость возрастает до $2.4\cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{5.1}$ [47]. Однако $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ разлагается в водородосодержащей атмосфере при температуре выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием In_2O_3 и BaCO_3 , что сопровождается значительным снижением ионной проводимости с течением времени [45].

Другими соединениями со структурой браунмиллерита, обладающими протонной проводимостью, являются $\text{Ba}_2\text{InGaO}_5$ и $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ [48, 83]. Протонная проводимость $\text{Ba}_2\text{InGaO}_5$ довольно низкая из-за упорядочения катионов In и Ga, что дополнительно стабилизирует ромбическую структуру браунмиллерита. Соединение $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ также имеет низкий вклад протонной составляющей в общую проводимость. Однако Zn-замещенный $\text{Sr}_2\text{ScGaO}_5$ ($\text{Sr}_2\text{Sc}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GaO}_{5-0.5x}$) с высокой концентрацией допанта ($0.4 \leq x \leq 0.6$) представляет собой сильно разупорядоченную и сильно дефицитную по кислороду структуру перовскита и демонстрирует значительную протонную проводимость с увеличением проводимости на три порядка по сравнению с исходным соединением [48].

Сложные оксиды со структурой LaBaGaO_4

В литературе сообщается об относительно высокой протонной проводимости в галлатах лантана и бария с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_{4-x/2}$ [49, 50]. Исходное соединение LaBaGaO_4 имеет ромбическую структуру типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, состоящую из изолированных искаженных тетраэдров GaO_4 и чередующихся упорядоченных слоев атомов Ba и La (рисунок 1.6а). Сложный оксид LaBaGaO_4 характеризуется высоким

удельным сопротивлением с некоторой долей протонной проводимости. Изменение соотношения атомов La/Ba с образованием твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_{4-x/2}$ приводит к появлению кислородных вакансий, что способствует росту ионной проводимости. Сложный оксид с концентрацией допанта $x = 0.2$ $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{1.2}\text{GaO}_{3.9}$ имеет протонную проводимость $\sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии влажного O_2 [49, 50].

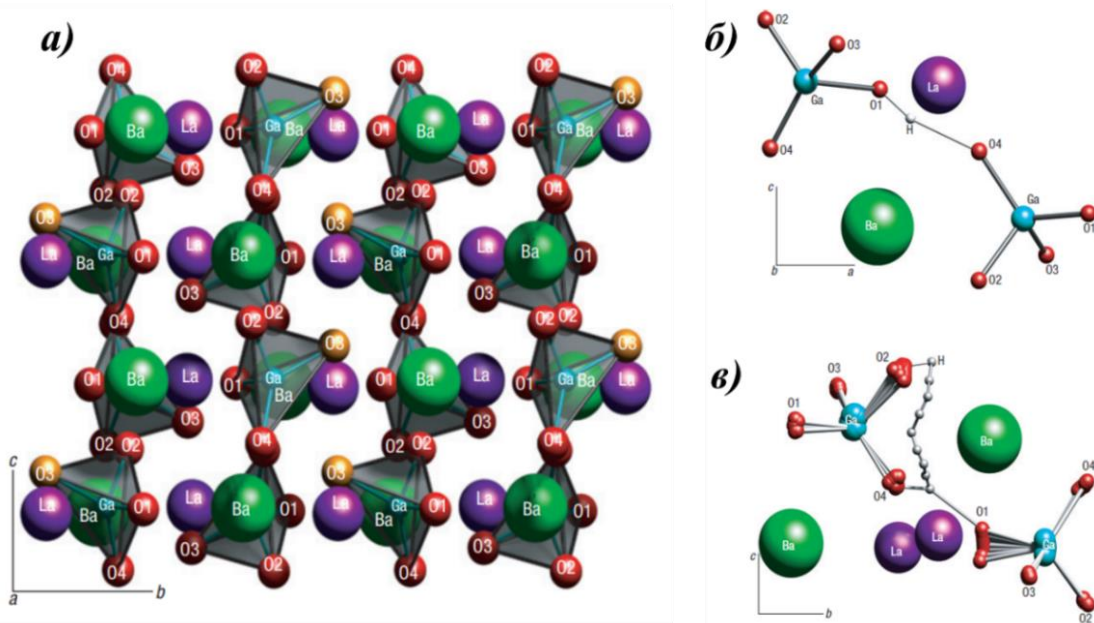


Рисунок 1.6 – Кристаллическая структура LaBaGaO_4 (а), конфигурация (б) и миграция протона (в) в $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{1.2}\text{GaO}_{3.9}$ [51]

Кислородные вакансии в структуре $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{1.2}\text{GaO}_{3.9}$ размещаются за счет конденсации двух соседних полиэдров $[\text{GaO}_4]$ с образованием звеньев $[\text{Ga}_2\text{O}_7]$ [51]. Процесс диссоциативного растворения воды приводит к распаду звеньев $[\text{Ga}_2\text{O}_7]$.

Протоны в гидратированном соединении $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{1.2}\text{GaO}_{3.9}$ расположены в трех разных позициях, почти перпендикулярно направлению связи Ga–O (рисунок 1.6б) [84]. Миграция протонов осуществляется по криволинейной траектории между двумя ионами кислорода внутри одного тетраэдра за счет отталкивающих взаимодействий с соседними крупными катионами Ba/La с последующим перескоком на атом кислорода соседнего полиэдра $[\text{GaO}_4]$ (рисунок 1.6в) [51].

Сложные оксиды со структурой флюорита

Сложные оксиды со структурой флюорита известны как кислородно-ионные проводники. Наиболее изученными являются такие материалы, как стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ) и допированный оксид церия. При этом некоторые

сложные оксиды, характеризующиеся структурой флюорита или флюоритоподобными сверхструктурами, обладают значительной протонной проводимостью.

Известно, что некоторые вольфраматы лантаноидов с молярным соотношением $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 3:1 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ и Er) имеют доминирующую протонную проводимость во влажной атмосфере при температуре ниже $900\text{ }^\circ\text{C}$ [61–63]. Сложные оксиды вольфрамата лантана в области составов 25 – 30 мол. % La_2O_3 имеют общую формулу $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}[\text{V}]_{2-3x/2}$ ($[\text{V}]$ обозначает число кислородных вакансий) и известны также как $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55.5-\delta}$, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ или $\text{La}_6\text{WO}_{12}$. Такие соединения характеризуются числом переноса протонов близким к единице и проводимостью $\sim 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ [62]. Эти соединения обладают хорошей устойчивостью в атмосфере CO_2 , без признаков деградации после отжига при 700 и $800\text{ }^\circ\text{C}$ [85].

Соединения $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}[\text{V}]_{2-3x/2}$ кристаллизуются в тетрагональной флюоритоподобной сверхструктуре с дефицитом в кислородной подрешетке (рисунок 1.8).

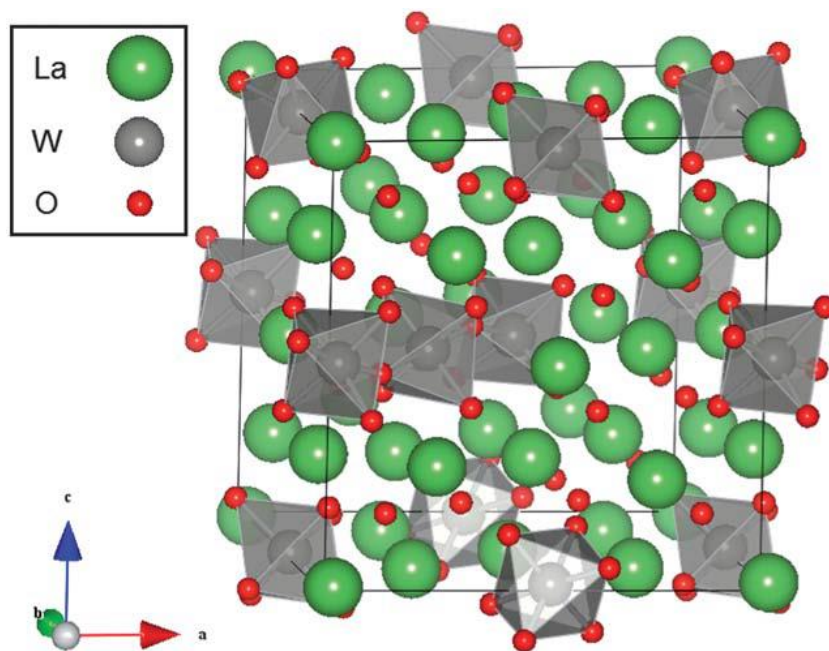


Рисунок 1.8 – Структура элементарной ячейки $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}[\text{V}]_{2-\delta}$ ($x = 1$, $\delta = 1.5$). Показан один атом W вместо атома La2 ($x = 1$) и различные ориентации октаэдров WO_6 [86]

Структура состоит из октаэдров WO_6 и ионов La^{3+} в кубической координации с к.ч. = 8 (La1) или сильно искаженной координации с к.ч. = 7 (La2). Некоторые из позиций La2 частично заняты избытком вольфрама, присутствующим в структуре (x), который создает внутренние дефекты замещения W_{La} [86]. Катионный беспорядок

сопровождается большим статическим беспорядком в кислородной подрешетке [64, 87]. Механизмы гидратации и протонной проводимости этих сложных оксидов до сих пор не изучены, вероятно, из-за проблем, связанных с моделированием большого анионного и катионного беспорядка, присутствующего в структуре.

Сложные оксиды со структурой пирохлора

Другими флюоритоподобными материалами, имеющими протонную проводимость, являются сложные оксиды с общей формулой $A_2B_2O_7$ ($A = La, Nd, Sm, Er$; $B = Ti, Zr, Sn, Ce$) [65–68]. Такие соединения обычно классифицируют как полностью упорядоченные структуры пирохлора или неупорядоченные структуры флюорита с кислородным дефицитом. Структура пирохлора (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) состоит из цепочек искаженных октаэдров BO_6 с катионами A в искаженной кубической координации (к.ч. = 8), тогда как структура флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) может быть описана как гранецентрированная кубическая решетка с катионами A в кубической координации (к.ч. = 8) (рисунок 1.9а). Структура пирохлора рассматривается как сверхструктура идеального кубического флюорита с удвоенным параметром элементарной ячейки и незанятой 1/8 позиций кислорода [88].

Образование фазы пирохлора с общей формулой $A_2B_2O_7$ обусловлено предрасположенностью структуры к упорядочению катионов A и B . Эта предрасположенность зависит от относительных размеров катионов. Увеличение разницы в размерах катионов (за счет увеличения радиуса катиона A -подрешетки) способствует стабилизации упорядоченной элементарной ячейки пирохлора [89]. Соотношение между ионными радиусами катионов A и B (r_A/r_B) можно использовать в качестве коэффициента толерантности для описания формирования структуры пирохлора или флюорита. Например, $La_2Zr_2O_7$ описывается структурой пирохлора [89], в то время как $La_2Ce_2O_7$ чаще всего рассматривается как неупорядоченный флюорит [67].

Как и для многих других структурных типов, процесс водопоглощения в структуре обеспечивается наличием кислородных вакансий, создаваемых при акцепторном допировании A -подрешетки [66, 68]. Величина водопоглощения практически не зависит от природы B -катиона, но коррелирует с размером редкоземельного элемента. При увеличении ионного радиуса катиона РЗЭ структура

становится более восприимчивой к диссоциативному растворению воды (энтальпия гидратации ниже). Эта закономерность полностью противоположна закономерности в материалах со структурой фергусонита. Например, энтальпия гидратации в допированном кальцием $A_2Sn_2O_7$ снижается до $-44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для $Er_2Sn_2O_7$, до $-76 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для $Sm_2Sn_2O_7$ и до $-103 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для $La_2Sn_2O_7$ [90].

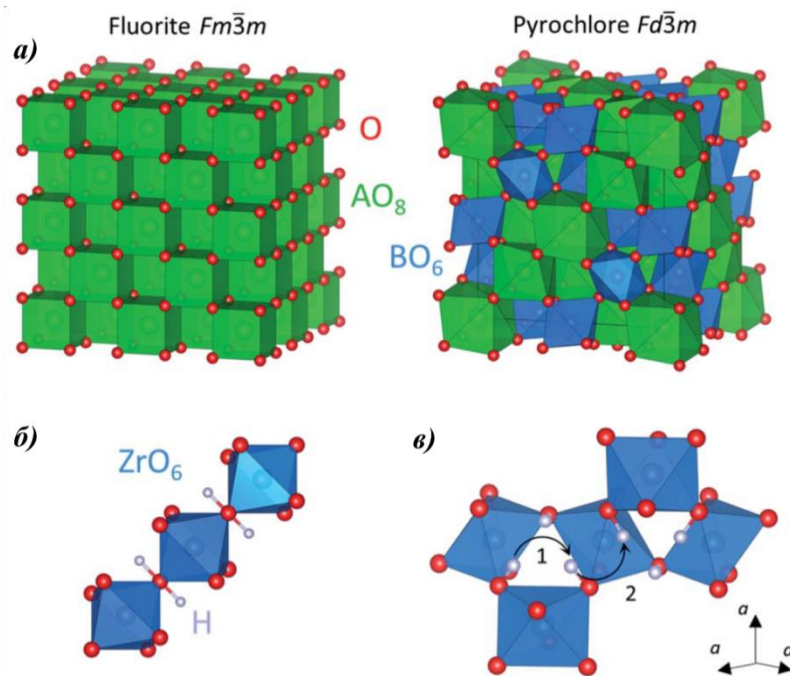


Рисунок 1.9 – Кристаллическая структура кубического флюорита и пирохлора $A_2B_2O_7$ (а); рассчитанное наиболее стабильное положение протона в пирохлоре $La_2Zr_2O_7$ (б); схематическое изображение пути миграции протона (в) [91]

Наиболее изученными составами являются допированные цирконат и церат лантана $La_2Zr_2O_7$ и $La_2Ce_2O_7$ благодаря их высокой проводимости. Допированный кальцием $La_2Zr_2O_7$ имеет проводимость $\sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и число переноса протонов ~ 1 во влажной восстановительной атмосфере [66, 92]. Сложный оксид $La_2Ce_2O_7$ с небольшим количеством примесей имеет проводимость порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при такой же температуре, но с меньшей протонной составляющей [93]. Допированные $A_2Ce_2O_7$ проявляют высокую химическую устойчивость в H_2O - и CO_2 -содержащих атмосферах, не проявляя признаков разложения после выдержки при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 часов [94].

Атомистическое моделирование структуры пирохлора $La_2Zr_2O_7$ показало, что протоны располагаются на позиции с наименьшей энергией на общем апикальном кислороде объединенных октаэдров ZrO_6 (рисунок 1.9б). Диффузия протонов на

дальнее расстояние происходит вдоль октаэдрической сетки ZrO_6 через внутриполиэдрический путь миграции, состоящий из двух отдельных прыжковых стадий [95]. Транспорт протона происходит по краям равностороннего треугольника, образованного тремя соседними эквивалентными протонными позициями, и затем может мигрировать к следующей закрытой области (рисунок 1.9в). Эти две стадии имеют очень близкие энергии миграции 0.32 эВ и 0.39 эВ соответственно. Третья стадия, соответствующая частичному вращению протона вокруг атома кислорода, вносит небольшой вклад из-за ее значительно более высокой энергии (0.54 эВ). Данный процесс миграции отличается от миграции, характерной для классических перовскитов, где она происходит посредством механизма вращения и прыжка, при этом стадия вращения имеет самый низкий энергетический барьер [96].

Завершая данный раздел литературного обзора, посвященного различным сложнооксидным протонным проводникам, представим их температурные зависимости электропроводности на рисунке 1.10.

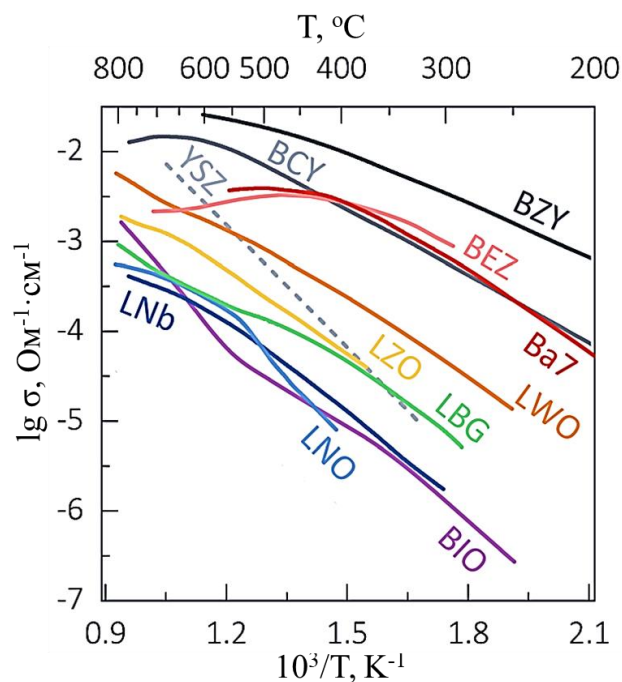


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости электропроводности твердооксидных протонных проводников: $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCY) [99]; и $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY) [99]; $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ (Ba7) [36]; $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ (BEZ) [38]; $Ba_2In_2O_5$ (BIO) [44]; $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_{4-\delta}$ (LNO) [53]; $La_{0.8}Ba_{1.2}GaO_{3.9}$ (LBG) [49]; $La_{1.95}Ca_{0.05}Zr_2O_{7-\delta}$ (LZO) [97]; $La_{2.85}Sr_{0.15}NbO_{7-\delta}$ (LNb) [70]; $La_{27}W_5O_{55.5}$ или « La_6WO_{12} » (LWO) [98] (проводимость кислородно-ионного электролита $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ (YSZ) [100] приведена для сравнения)

Как видно, значения электропроводности не для всех структурных типов на данный момент близки или сопоставимы со значениями электропроводности для допированных цератов и цирконатов бария. Однако такое разнообразие структурных особенностей, обеспечивающих внедрение протонов и протонную проводимость, изучено не в полной мере. Поэтому перед научным сообществом до сих пор стоит актуальная задача проведения дальнейших фундаментальных исследований свойств, в том числе протонной проводимости, других перспективных и неизученных сложнооксидных систем для открытия новых протонных проводников.

Также среди прочих структурных типов, описанных выше, относительно недавно появились сведения о возможности реализации протонного транспорта в блочно-слоевых сложных оксидах со структурой Раддлесдена-Поппера. Особенности структуры и функциональные свойства этих материалов будут рассмотрены более подробно далее в этой главе.

1.2 Структура блочно-слоевых сложных оксидов. Структура Раддлесдена-Поппера. Области применения.

В 1955 г. Д. Бальцем (D. von Balz) и К. Плитом (K. Plieth) впервые описано соединение состава K_2NiF_4 как блочно-слоевая структура [101]. Ее особенность заключается в чередовании слоев искаженных октаэдров $[NiF_6]$ и слоев $[KF]$ со структурой каменной соли (рисунок 1.11а). В 1957 году С.Н. Раддлесден (S.N. Ruddlesden) и П. Поппер (P. Popper) показали, что структура некоторых новых соединений, таких как Sr_2TiO_4 , Ca_2MnO_4 и $SrLaAlO_4$, относится к структурному типу K_2NiF_4 [102]. Также они показали возможность существования блочно-слоевых структур, в которых блок перовскита может содержать не один, а несколько слоев октаэдров [103]. Впоследствии такие структуры с общей формулой $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$, где А и В – катионы, X – анион (например, кислород, фтор), а n – количество октаэдрических слоев в блоке перовскита, были названы структурами Раддлесдена-Поппера.

В целом структура типа K_2NiF_4 имеет тетрагональную симметрию $I4/mmm$ и координационную формулу $A^{IX}A^{IX}B^{VI}O^{VI}$. Устойчивость такой структуры определяется несколькими факторами. Во-первых, фактор толерантности t (фактор Гольдшмидта) должен находиться в пределах от 0.95 до 0.985 [102]. Во-вторых, соотношение размеров катионов r_A/r_B должно быть в пределах 1.7 – 2.4 [104]. Структура Раддлесдена-Поппера с одним перовскитным слоем ($n = 1$) может быть получена комбинацией катионов с

различными зарядами, например, $A_2^+B^{2+}F_4$, $A_2^{2+}B^{4+}O_4$, $A_2^{3+}B^{2+}O_4$, $A^{2+}A^{3+}B^{3+}O_4$, $A^+A^{3+}B^{4+}O_4$, $A_2^+B^{6+}O_4$, $A_2^+B^{2+}Cl_4$, $A_{1.5}^{2+}A_{0.5}^{3+}B_{0.5}^{4+}B_{0.5}^{3+}O_4$ [105]. В литературе описаны различные типы структур, производных от структуры K_2NiF_4 : Т-структура (непосредственно структура K_2NiF_4) с тетрагональной симметрией $I4/mmm$ (например, La_2NiO_4); тетрагональная Т'-структура, характерная для купратов Ln_2CuO_4 ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$); ромбические О- и О'-структуры (например, La_2CoO_4 и $SmCoO_4$ соответственно); моноклинная М-структура (например, Pr_2NiO_4) [104]. Следует отметить, что понижение симметрии структуры приводит к увеличению угла наклона октаэдров $[BO_6]$. Поэтому, несмотря на некоторые различия в кристаллических структурах, соединения, производные от структуры типа K_2NiF_4 , также можно отнести и к структуре Раддлесдена-Поппера.

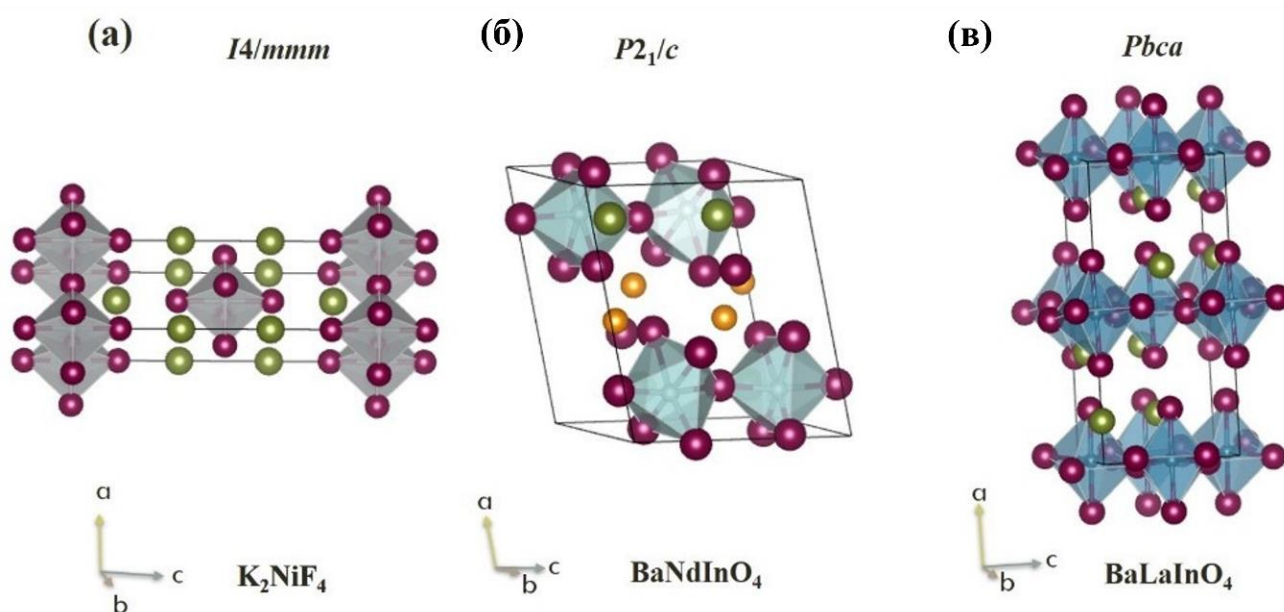


Рисунок 1.11 – Структура K_2NiF_4 (а), $BaNdInO_4$ (б) и $BaLaInO_4$ (в), где красные сферы представляют собой атомы кислорода, зеленые сферы – атомы А-подрешетки (К/Ва/Ла), оранжевые сферы – атомы неодима

За последние 30 лет различные соединения со структурой типа K_2NiF_4 или производной от нее были описаны как сверхпроводники [6, 106], магниторезисторы с гигантским магниторезистивным эффектом [8, 107], СВЧ-диэлектрики [9, 108], люминофоры [109, 110], смешанные ионно-электронные проводники [10, 111, 112], диэлектрики [113, 114], магнитные материалы [115], термоэлектрики [116], фотокатализаторы для получения водорода [117] и кислородно-ионные проводники [11, 12, 118–123].

Возможность существования блочно-слоевых структур при соотношении размеров катионов $r_A/r_B < 1.7$ была описана Ю. Титовым с соавторами [124]. Авторами показано, что сложные оксиды, обладающие структурой Раддлесдена-Поппера и характеризующиеся различным типом симметрии кристаллической решетки, могут существовать вплоть до $r_A/r_B = 1.473$. Иными словами, значительное различие в размерах радиусов катионов в А- и В-подрешетках приводит к искажению структуры и понижению группы симметрии. При этом последовательность слоев АО со структурой каменной соли и слоев ABO_3 со структурой перовскита остается неизменной.

Некоторые сложные оксиды, полученные Ю. Титовым и характеризующиеся $r_A/r_B < 1.7$, представлены в таблице 1.1. Общая формула этих соединений может быть записана как $A^{II}Ln_nIn_nO_{3n+1}$, где А – щелочноземельный элемент, Ln – лантаноид, $n = 1$. Позднее применение нейтронографии позволило К. Фуджи (К. Fujii) доказать однофазность $BaNdInO_4$ и охарактеризовать его моноклинной симметрией с пространственной группой $P2_1/c$ [119]. Так, были описаны новые структурные типы $BaNdInO_4$ и $BaLaInO_4$ как производные от структуры типа K_2NiF_4 и относящиеся к структуре Раддлесдена-Поппера с одним блоком перовскита ($n = 1$). Их элементарные ячейки представлены на рисунках 1.11б и 1.11в.

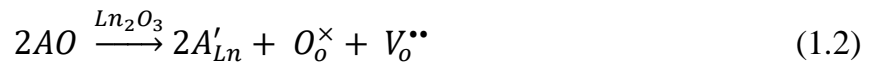
Таблица 1.1 – Сложные оксиды с блочно-слоевой структурой, описанные Ю. Титовым [124].

Соединение	Структура основной фазы	r_A/r_B	Наличие неопределенных примесей
$SrNdInO_4$	структура типа K_2NiF_4	1.545	есть
$SrSmInO_4$		1.526	есть
$BaLaInO_4$	ромбическая симметрия (пр.гр. $Pbca$)	1.678	-
$SrLaInO_4$		1.578	-
$SrPrInO_4$		1.555	-
$CaLaInO_4$	ромбическая структура перовскита	1.497	есть
$BaPrInO_4$		1.655	есть
$BaNdInO_4$		1.645	есть

В структуре $BaNdInO_4$ имеется семь независимых кристаллографических позиций Ba, Nd, In, O1, O2, O3 и O4. В этой структуре слои октаэдров $[InO_6]$ чередуются не с

солевыми слоями BaO, а с оксидными слоями (Ba,Nd)₂O₃. Значительное искажение структуры BaNdInO₄, по сравнению со структурой K₂NiF₄, приводит к изменению координационного окружения ионов. Координационная формула для BaNdInO₄ может быть записана как A^{XI}A^{VII}B^{VI}O^{VI}. Также установлено, что соединения BaYInO₄, BaSmInO₄, BaHoInO₄, BaErInO₄, BaYbInO₄ относятся к тому же структурному типу, что и BaNdInO₄ [11]. Увеличение ионного радиуса щелочноземельного элемента приводило к увеличению параметров решетки *a*, *b* и объема элементарной ячейки и уменьшению параметра *c* и угла β.

Блочно-слоевая структура BaNdInO₄ демонстрирует способность приспосабливаться к различным типам замещений. Описана возможность акцепторного допирования Nd-подрешетки [11, 119, 123] и донорного допирования In-подрешетки [122]. Введение катионов щелочноземельных металлов Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ в подрешетку Nd³⁺ приводило к образованию кислородных вакансий. В общем виде для формулы A^{III}LnInO₄ квазихимическое уравнение акцепторного допирования можно записать как:

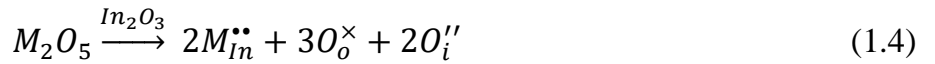


где A'_{Ln} – атом допанта А в кристаллографической позиции лантаноида, O_o[×] – атом кислорода в позиции кислорода, V_o^{••} – кислородная вакансия.

В то же время, допирование катионами с близкими ионными радиусами (Ca²⁺) приводило к уменьшению объема ячейки. Наоборот, допирование более крупными катионами (Sr²⁺, Ba²⁺) приводило к увеличению объема ячейки (r_{Ca(VII)2+} = 1.06 Å, r_{Sr(VII)2+} = 1.21 Å, r_{Ba(VII)2+} = 1.38 Å, r_{Nd(VII)3+} = 1.046 Å [125]). Объем элементарной ячейки твердых растворов BaNd_{1-x}Sr_xInO_{4-x/2} (0 ≤ *x* ≤ 0.3) [119] и Ba_{1+x}Nd_{1-x}InO_{4-x/2} (0 ≤ *x* ≤ 0.1) [123] линейно увеличивался с ростом концентрации допанта. Объем ячейки для твердого раствора BaNd_{1+x}Ca_xInO_{4-x/2} (0 ≤ *x* ≤ 0.2) несколько уменьшился [123].

Донорное допирование In-подрешетки такими ионами, как Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ с концентрацией допанта *x* = 0.1 приводило к образованию однофазных соединений изоструктурных сложному оксиду BaNdInO₄ [122]. Донорное допирование A^{III}LnInO₄ катионами M⁴⁺ и M⁵⁺ подрешетки In³⁺ предполагает образование в структуре междоузельного кислорода согласно уравнениям:





где M_{In}^{\bullet} и $M_{In}^{\bullet\bullet}$ – атом металла-допанта в кристаллографической позиции индия, O_o^{\times} – атом кислорода в позиции кислорода, $O_i^{\prime\prime}$ – кислород в междоузлии.

Тем не менее, особенности кристаллической структуры донорно-допированных образцов $BaNdIn_{0.9}M_{0.1}O_{4+\delta}$ не были изучены. Кроме того, не исследовано влияние допирования на локальную структуру, в том числе, на изменение координационного окружения ионов за счет образования точечных дефектов (кислородных вакансий, междоузельного кислорода) и на деформацию полиэдров.

Структура $BaLaInO_4$ имеет четыре независимых кристаллографических позиции Ba/La , In , $O1$ и $O2$ (рисунок 1.11в) и принадлежит к ромбической симметрии (пространственная группа $Pbca$). Координационная формула, как и для структуры типа K_2NiF_4 , может быть записана как $A_{(1)}^{IX}A_{(2)}^{IX}B^{VI}O^{VI}$. Сложные оксиды $SrLaInO_4$ и $SrPrInO_4$ характеризуются той же структурой, что и $BaLaInO_4$ [124]. Изменение ионных радиусов щелочноземельных металлов ($A_{(1)}$) и лантаноидов ($A_{(2)}$) приводит к некоторым изменениям в структуре этих составов (таблица 1.2). Как видно, уменьшение соотношения радиусов $r_{A(1)}/r_{A(2)}$ сопровождается уменьшением параметра a и межслоевого пространства (т.е. длины связи $A_{(1),A(2)}-O2$) и увеличением деформации полиэдров $[(A_{(1),A(2)})O_9]$. Деформация Δ многогранников рассчитывалась как:

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum [(l_i - \bar{l})/l]^2 \quad (1.5)$$

где l_i – длина связи $M-O$, \bar{l} – средняя длина связи $M-O$, n – координационное число.

Таблица 1.2 – Структурные характеристики блочно-слоевых сложных оксидов, полученных Ю.Титовым [124]

Соединение	r_A/r_B	$a, \text{Å}$	$\Delta(A_{(1),A(2)})O_9 \cdot 10^{-4}$	Длина связи $A_{(1),A(2)}-O2$ (межслоевое пространство)	$r_{A(1)}, \text{Å}$	$r_{A(2)}, \text{Å}$
$BaLaInO_4$	1.678	12.933(3)	106	2.431	1.47	1.216
$SrLaInO_4$	1.578	12.594(2)	192	2.382	1.31	1.216
$SrPrInO_4$	1.555	12.474(4)	249	2.322	1.31	1.179

Также в литературе описана возможность акцепторного и донорного допирования сложного оксида $SrLaInO_4$. Внедрение ионов Sr^{2+} в La^{3+} -подрешетку $SrLaInO_4$

(акцепторное допирование) приводило к образованию $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ ($x = 0.1, 0.2$) [118]. Внедрение ионов La^{3+} в подрешетку Sr^{2+} [12] и ионов M^{4+} ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) в подрешетку In^{3+} [121] (донорное допирование) приводило к образованию $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{1+x}\text{InO}_{4+0.5x}$ и $\text{SrLaIn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{4+0.5x}$ ($x = 0.1, 0.2$). Как акцепторное, так и донорное допирование сопровождались образованием кислородных дефектов в структуре (кислородных вакансий и междоузельного кислорода соответственно). Эти факторы могут оказать положительное влияние на процессы гидратации и ионный транспорт в сложных оксидах с блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера.

1.3 Процессы гидратации в блочно-слоевых сложных оксидах

Как известно, реализация протонного транспорта в сложных оксидах обусловлена присутствием протонных дефектов в кристаллической структуре вещества. В большинстве случаев концентрация протонов, определяемая величиной водопоглощения, зависит от количества кислородных вакансий. Вакансии в кислородной подрешетке могут быть созданы путем введения акцепторного допанта в кристаллическую решетку. Такой путь создания кислородного дефицита традиционно используется для сложных оксидов со структурой перовскита. Однако количество внедренной воды ограничено концентрацией допанта и не превышает 10 – 15 мол. %.

В сравнении с классическими перовскитами наиболее перспективными с точки зрения количества поглощенной воды являются перовскитоподобные сложные оксиды, обладающие собственными структурными дефектами. Так, рассмотренный ранее в пункте 1.1 индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ со структурой браунмиллерита способен к диссоциативному поглощению воды вплоть до 1 моль на формульную единицу. Для обеспечения больших значений величины водопоглощения структура перовскитоподобных сложных оксидов должна быть каким-либо образом дополнительно изменена.

С точки зрения внедрения большего количества воды в структуру за счет наличия слоев каменной соли АО, блочно-слоевые соединения Раддлесдена-Поппера представляют особый интерес.

Для сложных оксидов с блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера известно два принципиально разных механизма водопоглощения. Один из них протекает с образованием гидратов. В этом случае молекулы воды встраиваются в солевой слой без диссоциации на ионы H^+ и OH^- . Например, гидратированный

$\text{Ba}_2\text{ZrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ состоит из структурных блоков Раддлесдена-Поппера, разделенных статистически распределенными слоями $(\text{H}_2\text{O})_n$ [126]. При этом толщина таких слоев различна и зависит от условий гидратации, таких, как температура и парциальное давление воды.

Аналогичная ситуация наблюдалась для титанатов составов NaEuTiO_4 [127] и ALaTiO_4 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [128]. Однако для составов ALnTiO_4 , где A – щелочной металл, а Ln – редкоземельный металл, возможны оба механизма водопоглощения [129, 130]. В процессе водопоглощения происходит протонирование сложных оксидов, приводящее к образованию составов с общей формулой HLnTiO_4 . Наиболее распространена ситуация, когда существуют частично или полностью протонированные составы с некоторым количеством воды $\text{H}_x\text{Ln}_{1-x}\text{TiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом атомы водорода одновременно находятся и в кристаллографической позиции щелочного металла в A -подрешетке, и в составе молекул воды в пространстве солевого слоя. Следует отметить, что во всех случаях гидратация приводила к расширению пространства солевого слоя и сопровождалась изменением группы симметрии.

Вторым механизмом водопоглощения в сложнооксидных соединениях, характеризующихся структурой Раддлесдена-Поппера, является диссоциативное растворение воды в кристаллической решетке. Как упоминалось ранее, этот тип водопоглощения характерен для сложных оксидов со структурой перовскита или производных от неё, обладающих кислородными вакансиями.

За время выполнения данной диссертационной работы (2019 – 2023 гг.) в литературе появились некоторые данные о водопоглощении материалов с блочно-слоевой структурой, таких как BaNdInO_4 и SrLaInO_4 [131,132]. С использованием метода термогравиметрии доказано, что акцепторно-допированный твердый раствор $\text{BaNd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) способен к диссоциативному внедрению воды до 1.1 моль на моль вещества [131]. Данные порошковой нейтронной дифракции, полученные для донорно-допированных сложных оксидов $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{La}_{1.2}\text{InO}_{4+\delta}$ ($x = 0.2, 0.3$), показали наличие в структуре без предварительной гидратации около 0.5 молекул воды на формульную единицу [132]. Эти данные подтверждают, что сложные оксиды со структурой Раддлесдена-Поппера могут внедрять значительное количество воды в кристаллическую решетку.

1.4 Кислородно-ионный транспорт в соединениях со структурой Раддлесдена-Поппера

1.4.1 Историческая справка

Несмотря на то, что о сложных оксидах с блочно-слоевой структурой впервые сообщено в середине 1950-х годов [101–103], значимость этих материалов первоначально было ограничена открытием сверхпроводимости в купратах $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, обнаруженной в 1986 году [106]. Долгое время электрические свойства этого класса материалов не привлекали внимания. Так, например, изучение проводимости в сложном оксиде $\text{Sr}_3\text{Ti}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$, ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}$) показало низкий уровень проводимости [133].

Среди ранних работ по изучению кислородно-ионной проводимости в блочно-слоевых структурах следует отметить работу [134], в которой исследовались кислород-дефицитные индаты бария $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$. Структура $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$ состоит из фрагментов $[\text{BaO}]$ со структурой каменной соли, которые сочленяются плоскостями с фрагментами перовскитоподобного $[\text{BaInO}_{2.5}]$, характеризующимися дефицитом в кислородной подрешетке. Исследования электрических свойств этого сложного оксида показали высокие значения кислородно-ионной проводимости, сравнимой с диоксидом циркония, стабилизированного Y_2O_3 ($1.1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $450 \text{ }^\circ\text{C}$).

В 1992 г. исследовалась проводимость семейства сложных оксидов $\text{Sr}_{n+1}\text{Zr}_n\text{O}_{3n+1}$. Значения электропроводности сложного оксида Sr_2ZrO_4 составляли $7.5 \cdot 10^{-5}$ и $5.9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно [135]. Однако природа проводимости данного соединения авторами не была изучена.

В 1997 г. К. Навас и Х.-К. Лойе (С. Navas, Н.-С. Loye) начали исследования сложных оксидов со структурой Раддлесдена-Поппера с целью найти новую слоистую структуру срастания с дефицитом кислорода, аналогичную фазам Ауривиллиуса, но без содержания висмута [136]. Исследовались соединения $\text{Sr}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$), допированные ионами Al^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} . Ионная проводимость преобладала только в промежуточных диапазонах $p\text{O}_2$ ($10^{-5} - 10^{-15} \text{ атм}$) и лишь немного превышала $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Поскольку проводимость этих допированных сложных оксидов была довольно низкой, основная стратегия допирования во многих исследованиях заключалась в повышении электронной проводимости. Позднее, с развитием материаловедческих

исследований, были открыты системы с высокой кислородно-ионной проводимостью. Например, С. Като (S. Kato) с соавторами в 2002 г. исследовали электропроводность твердого раствора $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-\delta}$, значение проводимости которого составляло $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ [118]. Вероятно, это была первая работа, в которой была доказана перспективность использования сложных оксидов со структурой Раддлесдена-Поппера в качестве кислородно-ионных проводников и возможность существенного изменения проводимости при соответствующем допировании.

1.4.2 Механизмы миграции кислорода в блочно-слоевых структурах

Прежде чем ознакомиться с последующими исследованиями кислородно-ионной проводимости в блочно-слоевых структурах Раддлесдена-Поппера, необходимо рассмотреть особенности кислородного транспорта в этих структурах. Сложные оксиды со структурой Раддлесдена-Поппера, содержащие переходные металлы с переменной степенью окисления (в основном никелаты и купраты), широко изучались как смешанные проводники. Для таких систем важно понимание механизма транспорта ионов кислорода, поэтому работы, посвященные этой проблеме, широко обсуждались в литературе. Существует ряд литературных обзоров, достаточно подробно описывающих механизмы кислородно-ионного транспорта [137–139]. Образование дефектов в оксидах со структурой Раддлесдена-Поппера можно описать, используя механизм разупорядочения по анти-Френкелю:



где O_0^{\times} – кислород в позиции кислорода, $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода, $\text{O}_i^{\prime\prime}$ – атом кислорода в междоузлии.

В связи со структурными особенностями блочно-слоевых сложных оксидов и возможностью варьирования кислородной стехиометрии, миграция ионов кислорода может происходить по кислородно-вакансионным или кислородно-междоузельным механизмам. Принято считать, что в кислород-дефицитных структурах диффузия кислорода осуществляется за счет миграции кислородных вакансий внутри перовскитного слоя, а в кислород-избыточных фазах преобладает междоузельная миграция кислорода.

В целом, существуют три механизма диффузии кислорода: вакансионный механизм, прямой междоузельный механизм и междоузельный механизм [138]. Первый

– вакансионный механизм диффузии – обусловлен перескоком кислорода на соседнюю вакансию. Второй – прямой междуузельный механизм – связан с миграцией междуузельных ионов непосредственно в соседнюю междуузельную позицию. И третий – междуузельный механизм – заключается в следующем: междуузельный кислород выталкивает апикальный атом кислорода решетки из плоскости [АО], помещая его в ближайшее доступное междуузелье, а сам перемещается к месту смещенного апикального кислорода на плоскости [АО]. Облегченный транспорт междуузельного кислорода обеспечивается совместным наклоном октаэдров $[BO_6]$. Расчеты по методу функционала плотности показывают, что для этого процесса требуется меньшая энергия активации, чем для прямого междуузельного механизма [140].

Все эти три механизма описаны в литературе для структуры Раддлесдена-Поппера [141]. Большое количество исследовательских работ посвящено описанию миграции кислорода по междуузельным механизмам, однако есть работы, в которых уделяется внимание миграции вакансий [142]. Механизмы кислородного транспорта, описанные в работе [142], представлены на рисунке 1.12. Авторы показали, что миграция вакансий не обязательно ограничивается слоем перовскита, поскольку между апикальными атомами кислорода соседних слоев также происходят скачки.

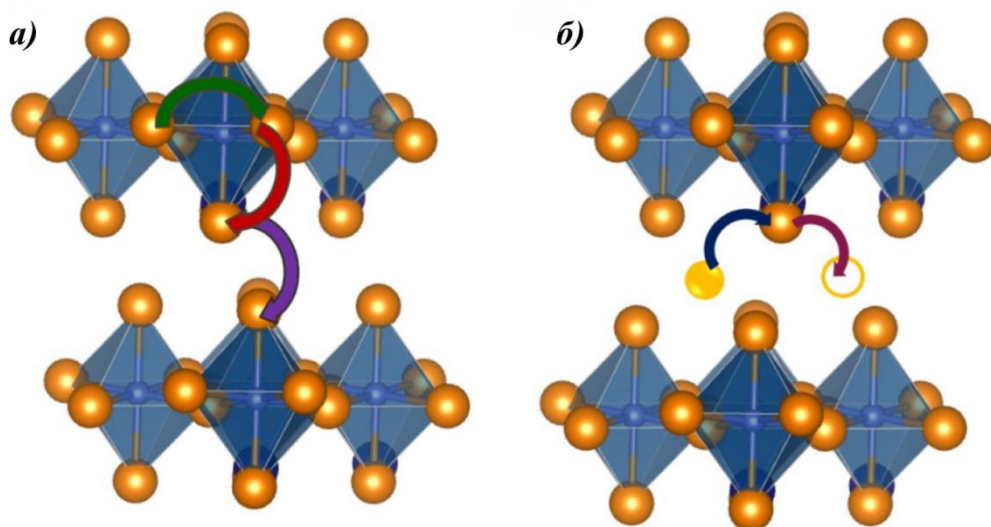


Рисунок 1.12 – Трехмерное изображение миграции вакансий (а) и междуузельных (б) ионов кислорода в структуре допированного A^nLnInO_4

Рисунок 1.12а иллюстрирует миграцию кислородных вакансий между экваториальными позициями, экваториально-апикальной позицией и между апикальными позициями, принадлежащими отдельным перовскитным слоям. Рисунок

1.126 отражает междоузельную миграцию кислорода, осуществляющуюся как двухмерный путь между апикальными и междоузельными позициями в плоскости ab .

Энергия активации миграции кислородных вакансий путем прыжков между двумя соседними экваториальными позициями внутри слоя перовскита имеет самую низкую энергию активации (0.97 эВ). Энергии активации миграции кислородных вакансий между экваториально-апикальными позициями и двумя апикальными позициями, принадлежащими отдельным перовскитным слоям, несколько выше (1.14 и 1.26 эВ соответственно). Энергия активации миграции кислородных вакансий между апикально-апикальными позициями внутри одного слоя перовскита является наибольшей и составляет 2.11 эВ. При этом для реализации междоузельной миграции кислорода требуется наименьшая энергия активации, равная 0.71 эВ [142].

Миграция кислорода в сложных оксидах со структурой Раддлсдена-Поппера, содержащих элементы с постоянными степенями окисления, менее изучена. Можно предположить, что в целом механизмы будут аналогичны описанным ранее механизмам для смешанных проводников. Структура сложного оксида BaNdInO_4 , допированного кальцием, была описана в работе [123] как с использованием модели статической решетки, так и с помощью молекулярно-динамического моделирования. Авторы показали наличие миграции кислородных вакансий внутри слоя перовскита в соединении $\text{BaNd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$. С помощью метода молекулярно-динамического моделирования определили два наиболее энергетически выгодных пути миграции вакансий: один путь внутри слоя вдоль оси b и один путь между слоями вдоль оси c . Полученный результат согласуется с двумерной диффузией кислорода в слое $[\text{NdO}]$, предложенной К. Фуджи (К. Fujii) с соавторами [119].

1.4.3 Ионная проводимость в сложных оксидах на основе SrLaInO_4

Твердый раствор $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-\delta}$ ($0 < x < 0.2$) был описан С. Като (S. Kato) с соавторами в 2002 г. [118]. Эти соединения демонстрируют преобладающую кислородно-ионную проводимость при $p\text{O}_2$ ниже 10^{-5} атм. В атмосфере воздуха они имеют вклад дырочной проводимости. Авторы показали, что увеличение соотношения радиусов $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ в А-позиции блочно-слоевого сложного оксида SrLaInO_4 приводит к появлению кислородных вакансий, что значительно повышает кислородно-ионную проводимость. Допирование увеличило проводимость почти на 2 порядка по сравнению с недопированным составом SrLaInO_4 (рисунок 1.13). Величина энергии активации E_a

кислородно-ионной проводимости достигала 0.87 эВ. Авторы отмечают, что ионная проводимость в Sr-допированном блочно-слоевом сложном оксиде SrLaInO_4 сравнима с ионной проводимостью в Sr-допированном перовските LaInO_3 , ($\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [143]).

Введение Ga^{3+} в In^{3+} -подрешетку SrLaInO_4 и твердого раствора $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-\delta}$ сопровождалось уменьшением проводимости [144], что объясняется уменьшением объема элементарной ячейки. Таким образом, для блочно-слоевых структур, помимо дефектности (концентрации дефектов), важным параметром, влияющим на кислородно-ионную проводимость, является увеличение объема решетки. В связи с этим могут представлять интерес Ва²⁺-замещенные соединения или Ва-содержащие блочно-слоевые сложные оксиды.

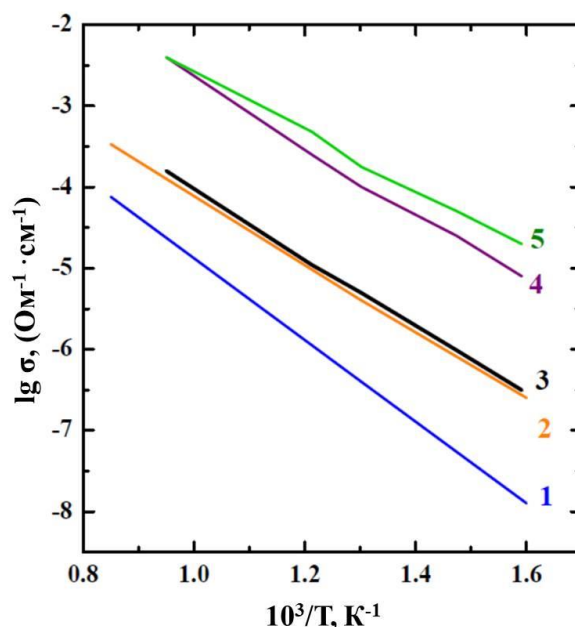


Рисунок 1.13 – Температурные зависимости электропроводности для составов SrLaInO_4 (1) [121]; $\text{SrLaIn}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (2) [121]; $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-\delta}$, $x = 0$ (3), $x = 0.1$ (4), $x = 0.2$ (5) [118]

Важной особенностью блочно-слоевых структур является способность внедрять междуузельный кислород в широком диапазоне, поэтому также исследовалось и донорное допирование соединения SrLaInO_4 . Например, In^{3+} можно заменить на Zr^{4+} или Ti^{4+} , что приводит к появлению некоторого избытка кислорода [12, 121]. Твердые растворы $\text{SrLaIn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{B} = \text{Zr}, \text{Ti}$) были синтезированы нитратно-цитратным методом. Нейтронографический структурный анализ показал, что междуузельные атомы O_3 располагаются в слое каменной соли $[(\text{La}, \text{Sr})\text{O}]$ и способствуют расширению плоскости ab . Хотя при допировании объем ячейки уменьшился (за счет сжатия по оси c),

проводимость допированных образцов увеличилась, например, на порядок величины для состава $\text{LaSrIn}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{4+0.08}$ [121] (рисунок 1.13). Таким образом, расширение пространства солевого слоя является важным фактором повышения кислородно-ионной проводимости в блочно-слоевых структурах.

1.4.4 Ионная проводимость в сложных оксидах на основе BaNdInO_4

В 2014 г. обнаружено новое структурное семейство кислородно-ионных проводников на основе BaNdInO_4 [119]. Выбор катионов Nd^{3+} , Ba^{2+} , In^{3+} был основан на следующих принципах. Во-первых, различные размеры катионов Nd^{3+} и Ba^{2+} приводят к упорядочению катионов Ba/Nd в структуре. Во-вторых, учитывая размеры катионов Ba^{2+} и In^{3+} , возможно образование перовскитной единицы $\text{BaInO}_{2.5}$. Структура BaNdInO_4 несколько отличается от структуры K_2NiF_4 , что ранее обсуждалось в пункте 1.2 данной главы.

В литературе имеются системные исследования по изучению структуры, механизмов ионного транспорта и электрических свойств соединений на основе BaNdInO_4 [11, 119, 120, 123]. Среди всех материалов на основе BaRInO_4 ($R = \text{Y, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb}$) с блочно-слоевой перовскитоподобной структурой, Nd -содержащее соединение показало самую высокую кислородно-ионную проводимость ($\sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $500 \text{ }^\circ\text{C}$). Это привело к тому, что допированный состав BaNdInO_4 является наиболее изученным.

Недопированный BaNdInO_4 характеризуется смешанной кислородно-ионной и дырочной проводимостью. Кислородно-ионная проводимость преобладает в промежуточной области $p\text{O}_2$ (например, $p\text{O}_2 = 10^{-22} - 10^{-9}$ атм при $858 \text{ }^\circ\text{C}$). Улучшение кислородно-ионной проводимости BaNdInO_4 осуществлялось путем допирования различными катионами. Были получены кислород-дефицитные Ca -, Sr -, Ba -допированные сложные оксиды на основе BaNdInO_4 , и существование кислородных вакансий в кристаллических структурах экспериментально подтверждено данными порошковой нейтронной дифракции [123]. Для допированных образцов при одинаковой концентрации кислородных вакансий общая проводимость на воздухе возрастает в ряду допантов $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ (рисунок 1.14). В той же последовательности энергия активации кислородно-ионной проводимости уменьшается с 0.95 эВ для недопированного BaNdInO_4 до $0.86 - 0.795 - 0.73 \text{ эВ}$ [123].

Авторы работы [123] выделили ряд причин, объясняющих влияние природы допантов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} на величину кислородно-ионной проводимости в BaNdInO_4 . Во-первых, рассчитанные энергии растворения Ca^{2+} (0.76 эВ), Sr^{2+} (0.84 эВ) и Ba^{2+} (1.6 эВ) на позициях Nd^{3+} показали, что Ba^{2+} является наиболее энергетически невыгодным допантом. Авторы указали, что замещение Nd^{3+} катионами близкого размера может уменьшить локальные искажения структуры, что позволило объяснить увеличение кислородной проводимости в ряду $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$. Во-вторых, хорошо известно, что уменьшение энергии связи кластера допант-вакансия способствует O^{2-} -проводимости. В то же время, рассчитанные энергии связи для Ca-, Sr-, Ba-допированного BaNdInO_4 были сопоставимы и составляли около 0.9 эВ, поэтому захват кислородных вакансий не является основным фактором, влияющим на изменения проводимости при допировании. И в-третьих, миграция кислородных вакансий является двумерной в пределах пограничной области перовскитного блока для акцепторно-допированного BaNdInO_4 . С помощью молекулярно-динамического моделирования авторы пришли к выводу, что Ca^{2+} является оптимальным допантом для BaNdInO_4 среди ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .

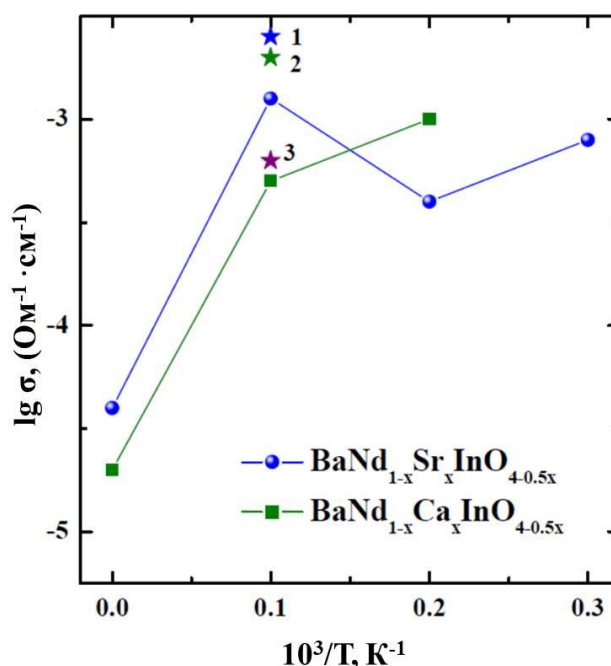


Рисунок 1.14 – Концентрационные зависимости электропроводности твердых растворов $\text{BaNd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{InO}_{4-0.5x}$ [120] и $\text{BaNd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0.5x}$ [131], а также составов $\text{BaNd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (1), $\text{BaNd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (2), $\text{BaNd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (3) [123] при 600 °C

Влияние замещения в In^{3+} -подрешетке BaNdInO_4 на кислородно-ионную проводимость исследовали для составов $\text{BaNdIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Si}, \text{Mg}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}$ и Sn) [122]. Общая проводимость на воздухе уменьшалась при допировании в следующем порядке: $\text{Cr} > \text{Mg} > \text{Ti} > \text{Ce} > \text{Nb} = \text{Ta} = \text{Sn} > \text{Zr} > \text{Ga} > \text{Si}$. В случае допирования хромом хотя и наблюдалась самая высокая общая проводимость, но появлялась значительная электронная составляющая и, кроме того, Cr-содержащая фаза была неустойчива при низких значениях $p\text{O}_2$. Хотя Mg-допированный образец имел высокую общую проводимость, ионная проводимость была ниже, чем у составов, содержащих Ti и Ce. Авторы пришли к выводу, что в целом допирование катионом с более высокой валентностью подходит для достижения более высокой проводимости. Установлено, что для повышения кислородно-ионной проводимости более эффективно замещение In^{3+} на Ti^{4+} в BaNdInO_4 .

1.5 Возможность реализации протонного транспорта в соединениях со структурой Раддлсдена-Поппера

Для классических перовскитов диссоциативное растворение воды приводит к образованию протонных дефектов. Этот процесс происходит за счет наличия кислородных вакансий и сопровождается образованием дефектов OH_o^\bullet в соответствии с уравнением 1.1. В настоящее время установлен факт, что миграция протонов в перовскитах происходит по механизму Гроттгуса [145]. Протон вращается вокруг кислорода и мигрирует, перескакивая на соседний атом кислорода.

Как показано в пункте 1.3, для слоистых перовскитов введение воды не связано с наличием кислородных вакансий, как для классических перовскитов. Вероятно, наличие слоев каменной соли влияет на возможность водопоглощения. Следовательно, механизмы миграции протонов в блочно-слоевых структурах будут отличаться от обычных перовскитов. В этом отношении метод нейтронской дифракции был бы полезен для получения подробной информации о локализации протонов и дальнейшего понимания механизма диффузии протонов. Однако такие исследования достаточно редки, и понимание механизма миграции протонов в блочно-слоевых перовскитоподобных сложных оксидах еще окончательно не достигнуто.

Впервые исследование протонного транспорта в блочно-слоевых перовскитоподобных соединениях проведено для составов $\text{M}_{1+x}\text{Pr}_{1-x}\text{InO}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; $x = 0, 0.1$) [146]. Доказано, что эти материалы обладают протонной проводимостью, но

кислородно-ионная проводимость крайне мала. Однако, соединения $\text{Ba}_{1+x}\text{Pr}_{1-x}\text{InO}_4$ проявляли как протонную, так и кислородно-ионную проводимость, и с повышением температуры числа переноса протонов уменьшались, а числа переноса ионов кислорода увеличивались.

За последние три года опубликовано несколько статей о протонной проводимости в других соединениях со структурой Раддлеса-Поппера. Для донорно-допированного $\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{La}_{1.2}\text{InO}_{4+\delta}$ наличие протонов в структуре доказано методом порошковой нейтронографии [132]. Однако измерения проводимости проводились без контроля парциального давления воды, и значения протонной проводимости не были получены.

В настоящей работе далее будут приведены и обсуждены исследования протонного транспорта в сложном оксиде BaLaInO_4 , выполненные в 2019-2023 гг. В это же время в литературных источниках появились результаты по изучению протонной проводимости в акцепторно-допированных BaNdInO_4 [131] и BaNdScO_4 [147]. Для твердых растворов $\text{BaNd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0.5x}$ и $\text{BaNd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{4-0.5x}$ ($x = 0.1, 0.2$ для обоих твердых растворов) установлено, что допирование приводит к увеличению значений протонной проводимости по сравнению с недопированными образцами. Составы с $x = 0.2$ демонстрировали наибольшую протонную проводимость. Однако систематических исследований влияния природы и концентрации допанта на протонную проводимость для этих блочно-слоевых сложных оксидов не проводилось.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно обзору имеющихся в литературе данных, материаловедческие исследования в области сложнооксидных протонных проводников охватывают большое разнообразие структурных типов. Накопленные научные знания в этой области способствуют более глубокому пониманию фундаментальных закономерностей между особенностями структуры и транспортными свойствами. Несмотря на обширное количество исследований, продолжается поиск материалов, в том числе среди новых структурных типов, характеризующихся высокими значениями ионной проводимости, химической стабильностью и пригодных для практического использования.

К одному из таких типов принадлежит класс блочно-слоевых сложных оксидов. Они интересны в первую очередь из-за особенности структуры, которая заключается в чередовании перовскитных блоков и солевых слоев. Наличие в солевом слое достаточного пространства для локализации протонных дефектов и катионов, потенциально способных повышать свое координационное число, открывает перспективы исследования с точки зрения возможности водопоглощения и проявления протонной проводимости. Известно, что на воздухе фазы BaNdInO_4 и SrLaInO_4 являются смешанными ионно-электронными проводниками. Изучены такие способы повышения проводимости как акцепторное и донорное допирование катионных подрешеток. Не установлены фундаментальные закономерности влияния концентрации допанта (то есть концентрации кислородных дефектов) на изменения локальной структуры сложных оксидов и на транспортные свойства.

Особое значение имеет то, что исследования ионной проводимости проводились без контроля влажности атмосферы. Следовательно, дифференциация проводимостей на кислородно-ионную и протонную также не была проведена. Однако для некоторых допированных соединений была изучена возможность локализации протонов в структуре с помощью порошковой нейтронографии.

В настоящей работе как модельный объект для исследования возможности реализации ионного (кислородно-ионного и протонного) транспорта выбрана фаза BaLaInO_4 , характеризующаяся блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера. Для исследования влияния точечных дефектов на структуру и транспортные характеристики BaLaInO_4 в качестве акцепторных допантов выбраны двухзарядные катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; в качестве донорных допантов – четырех- и пятизарядные катионы Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} .

Для наилучшего понимания фундаментальных закономерностей в концепции «структура-свойства» важно изучить влияние концентрации допанта на структуру и транспортные свойства BaLaInO_4 .

Таким образом, целью настоящей работы являлось установление влияния акцепторного и донорного допирования на кислородно-ионный и протонный транспорт в блочно-слоевом сложном оксиде BaLaInO_4 .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Получение сложных оксидов на основе BaLaInO_4 путем акцепторного допирования (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) подрешетки лантана и донорного допирования (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}) подрешетки индия при варьировании концентрации допанта;
- Аттестация фазового состава полученных сложнооксидных соединений, установление областей гомогенности для твердых растворов, установление влияния природы и концентрации допанта на параметры кристаллической решетки и локальную структуру;
- Исследование способности полученных соединений к водопоглощению из газовой фазы, установление формы протонных дефектов, образующихся при гидратации, а также анализ влияния природы и концентрации допанта на величину водопоглощения;
- Определение влияния природы и концентрации допанта на электрические свойства при изменении термодинамических параметров среды: температуры, парциального давления паров воды и кислорода;
- Установление основных факторов, влияющих на концентрацию и подвижность ионов кислорода и протонов в структуре блочно-слоевых сложных оксидов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

2.1 Твердофазный метод получения сложных оксидов

Синтез исследуемых в работе образцов $BaLaInO_4$, $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}$ ($M = Ca^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}), $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.30$), $BaLaIn_{0.9}Zr_{0.1}O_{4.05}$, $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ и $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ ($x \leq 0.20$) проводили из соответствующих оксидов и карбонатов металлов. Перед взвешиванием исходные соединения были подвержены термообработке с целью удаления адсорбционной воды. В таблице 2.1 приведена характеристика использованных оксидов и карбонатов металлов, а также режимы их предварительной термообработки.

Таблица 2.1 – Квалификация и режимы термообработки исходных соединений

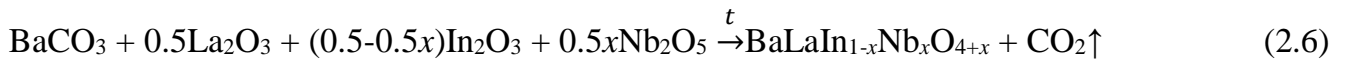
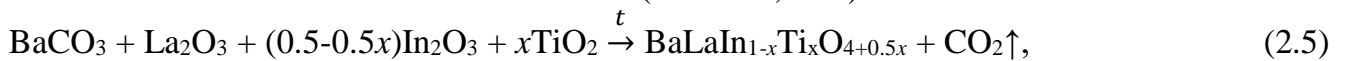
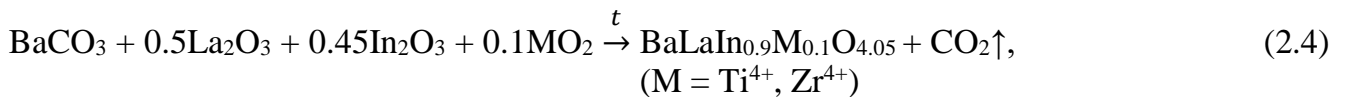
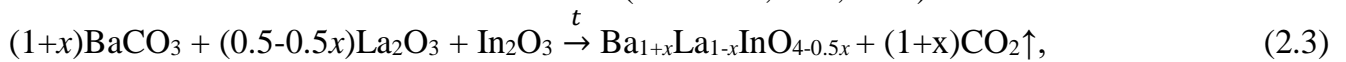
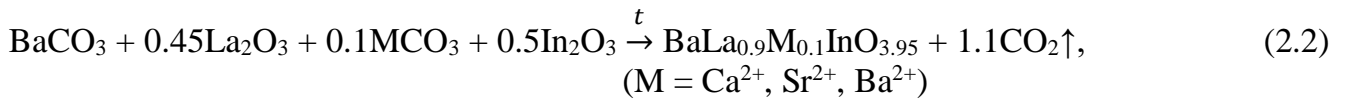
Название вещества	Химическая формула	Квалификация	Режим термообработки
Карбонат бария	$BaCO_3$	ос.ч. 7-4	500 °С, 3 часа
Оксид лантана	La_2O_3	ЛаО-Д	1100 °С, 3 часа
Оксид индия (III)	In_2O_3	ос.ч. 12-3	600 °С, 3 часа
Карбонат стронция	$SrCO_3$	ос.ч. 7-4	500 °С, 3 часа
Карбонат кальция	$CaCO_3$	ос.ч. 7-3	400 °С, 3 часа
Оксид циркония	ZrO_2	ос.ч. 9-2	600 °С, 3 часа
Оксид титана (IV)	TiO_2	ос.ч. 7-3	600 °С, 3 часа
Оксид ниобия (V)	Nb_2O_5	ос.ч. 8-2	600 °С, 3 часа

После термообработки навески исходных веществ были взяты с помощью электронных аналитических весов ALC-210d4 (ACCULAB, Германия); точность взвешивания ± 0.0001 г. Для гигроскопичного оксида лантана применяли метод «горячих навесок», заключающийся в следующем: предварительно обработанный при 1100 °С в течение 3 часов и подверженный закалке до 600 °С оксид доставали из печи и помещали в предварительно взвешенный бюкс с притертой крышкой. Затем бюкс с оксидом лантана охлаждали до комнатной температуры, взвешивали и проводили дошихтовку необходимыми исходными соединениями.

Стехиометрические количества исходных веществ тщательно гомогенизировали в агатовой ступке в среде этилового спирта (95 %) в течение 60 минут. Отжиги образцов проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры. Отжиги всех

исследуемых в работе образцов включали следующие температурные стадии: 800 °С, 900 °С, 1000 °С, 1100 °С, 1200 °С и 1300 °С. Время изотермической выдержки на каждой стадии составляло 24 часа. Выбор минимальной температуры отжига обусловлен процессами разложения карбонатов для достижения наилучшего связывания элементов. Выбор максимальной температуры отжига основывался на получении однофазного соединения по данным рентгенофазового анализа.

Протекающие химические уравнения можно записать следующим образом:



2.2 Подготовка образцов для исследований

2.2.1 Получение безводных образцов

Известно, что перовскитоподобные соединения при низких температурах способны взаимодействовать с парами воды из газовой фазы, образуя гидратированные формы соединений. Следовательно, это может исказить данные исследований и затруднять их интерпретацию. Для проведения наиболее качественных исследований, таких как рентгеновская дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния света и т.д., была проведена предварительная обработка в атмосфере с заданным парциальным давлением паров воды для получения безводных образцов. Для этого образцы выдерживали при высокой температуре (1000 °С) в течение 180 минут в атмосфере с пониженным парциальным давлением паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм) с последующим охлаждением. Далее при температуре 300 °С образцы извлекали, помещали в герметичную чистую сухую стеклянную емкость. Атмосферу с пониженным парциальным давлением паров воды создавали путем циркуляции воздуха через порошкообразный оксид фосфора (V) (P₂O₅). Вместе с этим, с целью удаления следов

углекислого газа, циркулирующий в системе воздух также пропускали через реактив АСКАРИТ, содержащий твердую щелочь.

2.2.2 Получение гидратированных форм образцов

Исследование на количество содержащихся в структуре протонов, а также установление их форм, предполагает использование полностью гидратированных образцов. Для этой цели все образцы сперва нагревали до 900 °С, а затем медленно охлаждали (со скоростью 1°С в минуту) до 200 °С в атмосфере с повышенным парциальным давлением паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). Атмосферу задавали циркуляцией воздуха через насыщенный раствор бромид калия (KBr) и 30% раствор NaOH (с целью очистки от CO₂ для предотвращения карбонизации керамики).

2.2.3 Получение керамических образцов

Порошковые образцы компактировали в виде таблеток диаметром ~10 мм и толщиной ~2 мм с помощью ручного прессы под давлением ~ 50 МПа. Спекание таблетированных образцов проводили при температуре 1300 °С с выдержкой 24 часа. Для последующего измерения электрических свойств торцевые поверхности полученной керамики шлифовали наждачной бумагой и покрывали дисперсной платиновой пастой в качестве электродов. Припекание электродов осуществляли при температуре 900 °С в течение 180 минут.

2.3 Метод гидростатического взвешивания

Плотность полученных керамических образцов определяли как отношение кажущейся плотности к истинной (рентгенографической) плотности. Величину кажущейся плотности образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Перед проведением эксперимента керамические образцы помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 150 °С в течение 180 минут с целью удаления адсорбционной воды. После выдержки в сушильном шкафу массу осушенных керамических образцов ($m_{\text{сух}}$) определяли с помощью аналитических весов. Далее образец погружали в керосин и выдерживали в течение 24 часов. После выдержки измеряли массу таблетки, непосредственно погруженной в жидкость ($m_{\text{зидр}}$). Затем насыщенный жидкостью образец вынимали, удаляли излишки керосина сухой бумажной салфеткой и снова фиксировали массу ($m_{\text{нас}}$).

Величину кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$) в г/см³ вычисляли по уравнению:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}} \rho_{\text{ж}}, \quad (2.7)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность керосина при температуре эксперимента ($\rho_{\text{ж}} = 0.81 \text{ г/см}^3$).

Истинную (рентгенографическую) плотность ($\rho_{\text{ист}}$) вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}, \quad (2.8)$$

где Z – число формульных единиц; M – молекулярная масса образца, г/моль; N_A – число Авогадро, $6.023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$; V – объем элементарной ячейки образца из данных порошковой рентгенографии, см^3 .

Относительная плотность ($\rho_{\text{отн}}$) для всех исследуемых в работе соединений составляла $\sim 89 - 93\%$. В таблице 2.2 представлены экспериментальные данные определения плотности для соединений на основе BaLaInO_4 с концентрацией допанта $x = 0.1$.

Таблица 2.2 – Экспериментальные данные, полученные методом гидростатического взвешивания и рассчитанные значения плотности (кажущейся, истинной и относительной) керамических образцов

Состав	$m_{\text{сух}}$, Г	$m_{\text{гидр}}$, Г	$m_{\text{нас}}$, Г	$\rho_{\text{каж}}$, Г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$, Г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
BaLaInO_4	0.7014	0.7041	0.6093	5.99	6.71	89.28
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$	0.3788	0.3304	0.3813	6.03	6.55	92.09
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$	0.5374	0.4678	0.5398	6.05	6.60	91.60
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$	0.4685	0.4097	0.4710	6.19	6.64	93.23
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$	0.6894	0.6026	0.6952	6.18	6.58	92.77
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$	0.5106	0.4450	0.5119	6.03	6.66	91.59

2.4 Метод порошковой рентгеновской дифракции

Анализ фазового состава полученных образцов, а также определение их структурных характеристик проводили с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции. Рентгеновские исследования проводили на безводных и гидратированных образцах (пункты 2.2.1 и 2.2.2) на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). При съемке использовали следующие параметры: CuK_α -излучение, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Рентгенограммы получены при комнатной температуре в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ с шагом 0.05° и экспозицией 5 с. Исследования проводились в

Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Института естественных наук и математики УрФУ.

Фазовый состав образцов был идентифицирован с помощью базы данных ICDD Powder Diffraction File™ (PDF-2). Уточнение структурных параметров образцов проводили с помощью программного обеспечения WinPlotr (пакет программ FullProf-2019)

2.5 Метод сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ

Морфологию поверхности и химического состава порошковых и керамических образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6390LV (JEOL, Япония), оснащенного EBSD-детектором Nordlys Nano (Oxford Instruments, Англия) и микрорентгеноспектральным энергодисперсионным анализатором INCA Energy 450 X-Max 80 (Oxford Instruments, Англия). Съемку проводили во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм. Исследования проводились в Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Института естественных наук и математики УрФУ.

2.6 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

В качестве дополнительного метода уточнения химического состава полученных сложных оксидов, а также для исследования электронного состояния атомов в образцах использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Съемку проводили с использованием спектрометра K-Alpha+ (Thermo Scientific, Великобритания) с монохроматором Al K α ($h\nu = 1486.6$ эВ). Диаметр анализируемой области составлял 400 мкм. Использовалась встроенная система компенсации заряда, давление в камере для анализа составляло около $5 \cdot 10^{-7}$ Па. Все спектры были скорректированы относительно значения энергии связи пика для постороннего углерода C 1s при 284.9 эВ. Исследования проводились в Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ.

2.7 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света

Исследование локальных изменений в структуре образцов исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Спектры КР безводных

образцов (пункт 2.2.1) регистрировали с помощью модульной системы конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR (WiTec, Германия). Система включает в себя конфокальный сканирующий лазерный микроскоп высокого разрешения, оптический спектрометр комбинационного рассеяния и модуль реализации методов атомно-силовой микроскопии. В качестве источника лазерного излучения использовали твердотельный лазер с длиной волны 488 нм (синий лазер) и максимальной мощностью 27 мВт. Фокусировку синего лазера осуществляли с помощью объектива с 10-кратным увеличением (числовая апертура 0.2) до размера пятна около 3 мкм (время экспозиции 5 секунд, усреднение трех спектров). Область используемых волновых чисел от 50 до 900 см⁻¹. Для разложения рассеянного образцом света использовали дифракционные решетки с плотностью штрихов 1800 мм со спектральным разрешением 1.22 см⁻¹. Для отсекаания рэлеевского рассеяния использовали ответвитель RayShield со специализированным узкополосным фильтром. Положения пиков были определены путем подгонки с использованием функции Лоренца. Исследования проводились на порошковых образцах при комнатной температуре на воздухе с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» Института естественных наук и математики УрФУ.

2.8 Метод инфракрасной спектроскопии

Определение формы кислородно-водородных групп, содержащихся в структуре гидратированных образцов (пункт 2.2.2) осуществляли с помощью метода инфракрасной спектроскопии. Исследование производилось на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США) оснащенного приставкой Smart Diffuse Reflectance. Съемка ИК-спектров осуществлялась методом диффузного отражения в спектральном диапазоне 400 – 4000 см⁻¹ с разрешением 0.4 см⁻¹. Исследования проводились в Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ.

2.9 Метод термического анализа, масс-спектрометрия

Определение возможности образцов к водопоглощению, сопровождающееся диссоциативным растворением молекул воды, проводили методом термогравиметрии. Исследование гидратированных образцов осуществляли с помощью синхронного термоанализатора STA 409 Luxx (Netzsch, Германия), совмещенного с квадрупольным

масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos (Netzsch, Германия) для анализа выделяющихся газообразных продуктов. Съемку проводили в алундовых тиглях в режиме нагрева со скоростью 10 °С/мин и интервале температур от 50 °С до 1000 °С в потоке аргона.

2.10 Методы исследования электрических свойств

Электрические свойства полученных сложных оксидов исследовали методом импедансной спектроскопии в двухконтактной электрохимической ячейке. Измерение сопротивления ячейки проводили с помощью импедансметра Z-1000P (ООО «Элинс», Россия) в интервале частот от 100 Гц до 1 МГц и в температурном диапазоне 300 – 900 °С. С помощью программируемого терморегулятора ТП403 (Варта, Россия) задавали температуру в измерительной печи. Контроль температуры вблизи образца осуществляли при помощи термопары ПП и измерительного прибора ТРМ200 (Овен, Россия).

Удельную величину электропроводности соединений рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{h}{S}\right) \quad (2.9)$$

Логарифмический вид уравнения 2.9:

$$\lg \sigma = \lg \left(\frac{h}{S}\right) - \lg R, \quad (2.10)$$

где σ – удельная электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹; h – высота керамического образца, см; S – площадь основания образца, см²; R – сопротивление образца, Ом.

2.10.1 Метод электрохимического импеданса

С помощью метода электрохимического импеданса можно определить вклад объемного и зернограничного сопротивления в общее сопротивление образца. Суть данного метода заключается в измерении полного сопротивления цепи на переменном токе в широком диапазоне частот. Величина тока, проходящего через сопротивление R при приложении поля U , определяется законом Ома и не зависит от частоты поля:

$$I = U/R \quad (2.11)$$

Конденсатор блокирует прохождение постоянного тока и проходящий через него переменный ток описывается как:

$$I = i \cdot \omega \cdot C \cdot U, \quad (2.12)$$

где ω – угловая частота, i – мнимая единица. Импедансом $Z^*(\omega)$ называют полное сопротивление электрической цепи синусоидальному переменному току с частотой ω . Так соотношения для сопротивления (R) и емкости (C) можно записать в виде:

$$I = U/RZ^*(\omega) \quad (2.13)$$

Полное сопротивление (импеданс) цепи включает в себя действительную и мнимую части:

$$Z^*(\omega) = Z' - iZ'' \quad (2.14)$$

Графическая зависимость импеданса в координатах $Z'' = f(Z')$ называется спектром или годографом импеданса. При параллельном соединении сопротивления R и емкости C годограф импеданса для поликристаллических образцов представляет собой одну или несколько полуокружностей с центром на оси Z' .

Разделение объемного и зернограничного сопротивления при обработке полученных спектров импеданса исследуемых образцов проводили с помощью программы ZView (Version 3.4e, Scribner Associates, США) с использованием метода эквивалентных схем. Выбор эквивалентной схемы определялся общим видом годографа образца. Идеальный вид годографа импеданса характеризуется неперекрывающимися (или частично перекрывающимися) полуокружностями. Каждая полуокружность соответствует определенному вкладу в общее сопротивление образца: объемному ($R_{об}$) вкладу, вкладу границ зерен ($R_{гз}$) и вкладу электродных процессов, происходящих на границе раздела образец/электрод ($R_{эл}$). На рисунке 2.1 показан идеальный (модельный) вид годографа импеданса с соответствующей ему эквивалентной схемой.

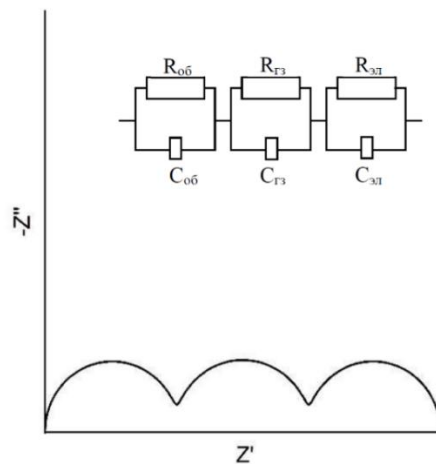


Рисунок 2.1 – Идеальный вид годографа и соответствующая ему эквивалентная схема для определения вклада сопротивления (R)

В действительности вид годографа может значительно меняться. Так полуокружности могут сильно перекрываться, или же могут отсутствовать некоторые их фрагменты. В зависимости от вида годографа меняется и эквивалентная схема для

обработки (рисунок 2.2). Также в случае, если центры полуокружностей смещены ниже относительно оси Z' , в эквивалентные схемы вместо емкости вводят элемент постоянной фазы (Q), который выступает как мнимая емкость.

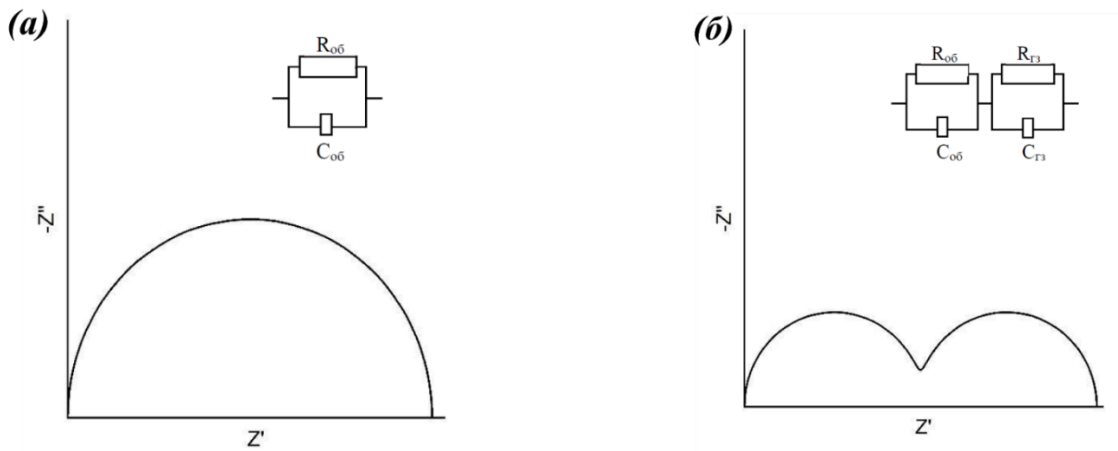


Рисунок 2.2 – Модельный вид годографа, состоящий из одной (а) или двух (б) полуокружностей с соответствующими эквивалентными схемами

2.10.2 Исследование электропроводности при варьировании парциального давления паров воды

Исследование электропроводности проводили в атмосфере с контролируемой влажностью. Атмосферу с пониженным парциальным давлением паров воды – сухая атмосфера – создавали циркуляцией газа (воздух, аргон) через порошкообразный оксид фосфора (V) P_2O_5 . Циркулирующий в системе газ предварительно пропускали через реактив АСКАРИТ, содержащий твердую щелочь, с целью очистки газа от следов CO_2 . Парциальное давление паров воды в системе составляло $\sim 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм. Атмосферу с повышенным парциальным давлением паров воды – влажная атмосфера – создавали циркуляцией газа (воздух, аргон) через насыщенный раствор соли бромид калия KBr . Для предотвращения карбонизации керамики поток газа также пропускали через 30% раствор щелочи $NaOH$. Парциальное давление паров воды в системе составляло $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ атм. Определение парциального давления паров воды осуществляли с помощью датчика влажности НН-4000 (Honeywell, США).

2.10.3 Исследование электропроводности при варьировании парциального давления кислорода

Измерительная установка, позволяющая проводить эксперимент при варьировании парциального давления кислорода в атмосфере включает в себя:

1) непосредственно электрохимическую ячейку для измерения сопротивления образца; 2) электрохимический кислородный насос и датчик, изготовленные из стабилизированного диоксида циркония (IV) ZrO_2 ; 3) программируемый регулятор Zirconia-M (ООО «Исследовательские технологии», Россия) для задания и контроля pO_2 . Интервал парциальных давлений кислорода для экспериментальных исследований составлял $10^{-20} - 0.21$ атм.

Также дополнительно при измерении температурных зависимостей электропроводности, кроме атмосферы воздуха ($pO_2 = 0.21$ атм), использовали атмосферу аргона чистотой 99.9995 % ($pO_2 \sim 10^{-5}$ атм) для создания более инертной атмосферы.

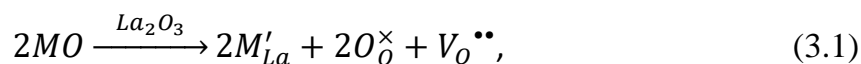
ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОПИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ BaLaInO₄

3.1 Рентгеноструктурный анализ, морфология и количественное соотношение атомов

Уточнение фазового состава и кристаллической структуры образцов проводили методом рентгеноструктурного анализа. Морфология однофазных образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии совместно с энергодисперсионным микроанализом. Также анализ качественного и количественного элементного состава образцов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

3.1.1 Влияние акцепторного допирования на структурные характеристики

В настоящей работе методом твердофазного синтеза был получен сложный оксид BaLaInO₄ и акцепторно-допированные образцы на его основе BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95} (M = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) и Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x} (0 ≤ x ≤ 0.30). В обобщенном виде квазихимическое уравнение, описывающее механизм акцепторного допирования, записывается как:



где M'_{La} – атом металла-допанта (Ca, Sr, Ba) в кристаллографической позиции лантана, O[×]_O – атом кислорода в позиции кислорода, V_O^{••} – кислородная вакансия.

Примеры рентгенограмм, обработанных структурным методом, представлены на рисунке 3.1. Недопированный образец BaLaInO₄ характеризуется ромбической симметрией с пространственной группой *Pbca*. Полученные при обработке рентгенограммы параметры элементарной ячейки (a = 12.932(3) Å, b = 5.906(0) Å, c = 5.894(2) Å, α = β = γ = 90°) хорошо согласуются с литературными данными [124]. Анализ рентгенограмм образцов BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95} (M = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) показал, что все они являются однофазными и изоструктурны недопированному BaLaInO₄ (пространственная группа *Pbca*, ромбическая сингония).

Рентгенографическое исследование образцов Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x} (0 ≤ x ≤ 0.30) показало, что составы в интервале x ≤ 0.15 однофазны и изоструктурны BaLaInO₄. Образцы с концентрацией допанта 0.2 ≤ x ≤ 0.3 не являются однофазными. Их фазовый состав приведен в таблице 3.1.

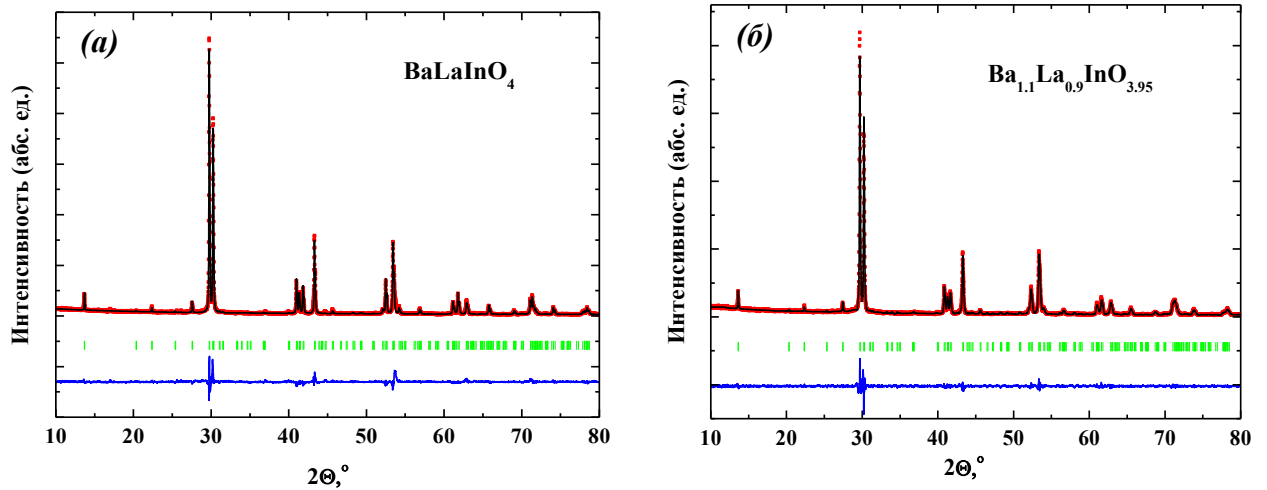


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы образцов BaLaInO_4 (а) и $\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$ (б), показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Таблица 3.1 – Фазовый состав образцов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ $0.2 \leq x \leq 0.3$

x	Фазовый состав
0.20	BaLaInO_4 , $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, La_2O_3
0.25	BaLaInO_4 , $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$
0.30	BaLaInO_4 , $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$, BaO

Морфология поверхности порошковых образцов была изучена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 3.2 в качестве примера представлены микрофотографии поверхности для порошков составов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Как видно, образцы состоят из зерен неправильной округлой формы размером ~ 3 мкм, образующих агломераты размером 10 – 15 мкм. Межзеренная область чистая. Можно сделать вывод, что введение допанта не приводит к существенному изменению дисперсности образцов.

Элементный анализ проводился на сколах таблетированных образцов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (таблица 3.2) и показал хорошее соответствие между рассчитанными теоретическими значениями и экспериментальными результатами. Катионный состав в целом сохраняется.

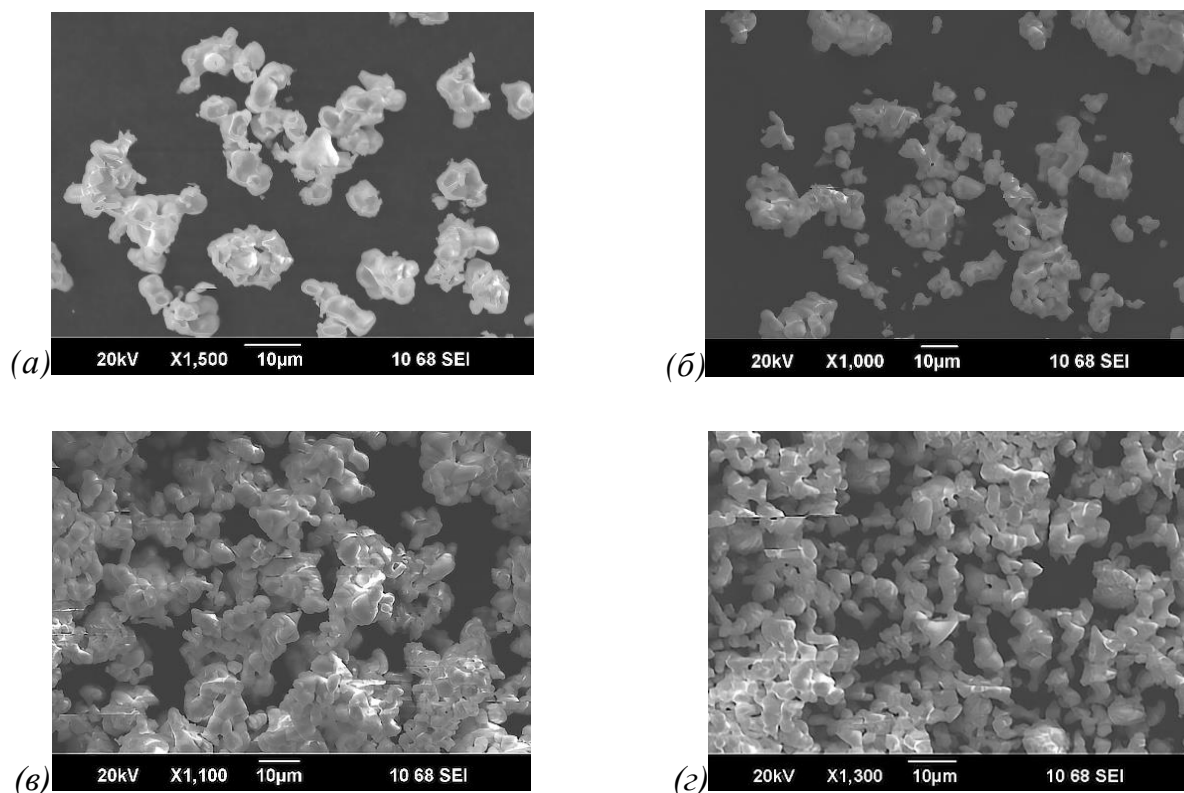


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения поверхности для порошков $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$: $x = 0$ (а), $x = 0.05$ (б), $x = 0.1$ (в), $x = 0.15$ (г)

Таблица 3.2 – Данные энергодисперсионной рентгеновской микроскопии для образцов $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ (в скобках указаны теоретические значения)

Элемент	Содержание элементов, % ат.			
	$BaLaInO_4$	$Ba_{1.05}La_{0.95}InO_{3.975}$	$Ba_{1.1}La_{0.9}InO_{3.95}$	$Ba_{1.15}La_{0.85}InO_{3.925}$
Ba	33.9 (33.4)	35.2 (35.0)	36.9 (36.7)	38.4 (38.4)
La	33.7 (33.3)	33.0 (31.7)	31.2 (30.0)	29.9 (28.3)
In	32.4 (33.3)	31.8 (33.3)	31.9 (33.3)	31.7 (33.3)

Полученные в ходе анализа рентгеновских данных значения параметров элементарных ячеек для образцов $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{6.95}$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) представлены в таблице 3.3.

Как видно, замещение ионов La^{3+} на ионы M^{2+} приводит к изменению параметров элементарной ячейки. С увеличением ионного радиуса допанта (в ряду $Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+}$), ($r_{Ca(IX)^{2+}} = 1.18 \text{ \AA}$, $r_{Sr(IX)^{2+}} = 1.31 \text{ \AA}$, $r_{Ba(IX)^{2+}} = 1.47 \text{ \AA}$, $r_{La(IX)^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}$) [125] происходит увеличение параметров и объема ячейки. Соответственно, значительное увеличение параметров решетки наблюдается для состава $BaLa_{0.9}Ba_{0.1}InO_{3.95}$ вследствие

наибольшей разницы в значениях ионных радиусов La^{3+} и Ba^{2+} . Несмотря на близость ионных радиусов La^{3+} и Ca^{2+} , для Ca-допированного образца наряду с уменьшением параметра c наблюдалось некоторое увеличение параметра a , объемы элементарных ячеек допированного и недопированного образцов при этом остаются относительно близки. Наблюдаемое уменьшение параметра c можно объяснить меньшим размером ионного радиуса кальция относительно ионного радиуса лантана.

Таблица 3.3 – Параметры и объемы элементарных ячеек образцов $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	Объем ячейки, (Å ³)
BaLaInO_4	12.932(3)	5.906(0)	5.894(2)	450.19(5)
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$	12.967(4)	5.909(3)	5.884(5)	450.84(4)
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$	12.950(2)	5.917(1)	5.897(5)	451.91(1)
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$	13.002(1)	5.919(3)	5.901(3)	454.18(3)

Полученные структурные параметры для BaLaInO_4 , а также для Sr- и Ba-замещенных составов на его основе, приведены в таблицах 3.4, 3.5, 3.6. На основе полученных данных были рассчитаны длины связей М–О (таблица 3.7). Данные для недопированного состава BaLaInO_4 хорошо согласуются с описанными данными в работе [124]. Поскольку в структуре находится большое количество эквивалентных друг другу связей, для удобства анализа их изменения в таблицах здесь и далее приводятся усредненные величины для каждого типа связей.

Таблица 3.4 – Структурные параметры для BaLaInO_4

Атом	Позиция	Коэффициент заполнения	BaLaInO_4		
			x	y	z
Ba/La	$8c$	1	0.143(8)	-0.002(2)	0.003(3)
In	$4b$	1	0.5	0	0
O1	$8c$	1	0.020(1)	0.201(2)	0.201(2)
O2	$8c$	1	0.332(2)	0.020(1)	0.008(2)

Таблица 3.5 – Структурные параметры для $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$

Атом	Позиция	Коэффициент заполнения	$\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$		
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ba/La	8 <i>c</i>	1	0.144(8)	-0.003(5)	0.003(9)
In	4 <i>b</i>	1	0.5	0	0
O1	8 <i>c</i>	0.9875	0.015(3)	0.217(3)	0.217(3)
O2	8 <i>c</i>	0.9875	0.331(9)	0.018(7)	0.008(1)

Таблица 3.6 – Структурные параметры для $\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$

Атом	Позиция	Коэффициент заполнения	$\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$		
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ba/La/Sr	8 <i>c</i>	1	0.144(4)	-0.003(1)	0.003(7)
In	4 <i>b</i>	1	0.5	0	0
O1	8 <i>c</i>	0.9875	0.020(8)	0.211(1)	0.211(1)
O2	8 <i>c</i>	0.9875	0.332(1)	0.019(1)	0.008(1)

Таблица 3.7 – Длины связей (Å) для образцов BaLaInO_4 , $\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ и $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$

Связь	BaLaInO_4	$\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$	$\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$
<Ba/Sr/La–O1>	2.815(2)	2.818(2)	2.822(9)
<Ba/Sr/La–O2>	2.864(0)	2.862(4)	2.859(6)
<Ba/Sr/La–O>	2.839(6)	2.840(3)	2.841(3)
<In–O1>	2.141(3)	2.130(7)	2.116(7)
<In–O2>	2.180(2)	2.171(7)	2.184(9)
<In–O>	2.162(2)	2.151(2)	2.150(8)

Наблюдаемое увеличение длины связи металлов в А-подрешетке с кристаллографической позицией кислорода O1 можно связать с частичным замещением ионов лантана La^{3+} на ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} , обладающих бóльшим ионным радиусом. При этом длина связи Ba/Sr/La–O2 характеризуется меньшей длиной для допированных образцов по сравнению с недопированным BaLaInO_4 . Такое уменьшение длины связи вероятно обусловлено появлением вакансий кислорода в позиции O2. При этом средняя длина связи А–О при введении допанта бóльшего радиуса увеличивается. В In-содержащих полиэдрах также происходит перераспределение длин связей индия с

кислородом, однако средняя длина связи In–O при введении допанта практически не изменяется.

Рисунок 3.3 демонстрирует схему акцепторного допирования с обозначением кристаллографических позиций атомов и вероятным местоположением образующейся кислородной вакансии.

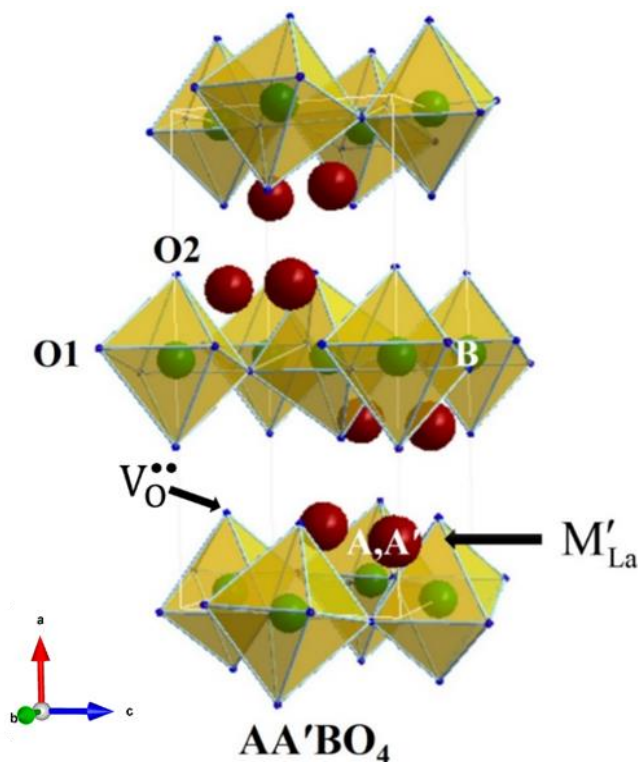


Рисунок 3.3 – Схема акцепторного замещения в структуре AA'BO₄ (BaLaInO₄) с обозначением кристаллографических позиций атомов

Анализ полученных рентгенограмм для твердого раствора Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x} показал, что при увеличении x изменение параметров решетки происходит в соответствии с правилом Вегарда: монотонный рост параметров и объема ячейки происходит вследствие замещения ионов La³⁺ ионами Ba²⁺, характеризующихся бóльшим ионным радиусом (таблица 3.8) [124].

Таблица 3.8 – Параметры и объемы элементарных ячеек образцов Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	Объем ячейки, (Å ³)
BaLaInO ₄	12.932(3)	5.906(0)	5.894(2)	450.19(5)
Ba _{1.05} La _{0.95} InO _{3.975}	12.950(0)	5.907(6)	5.897(6)	451.18(6)
Ba _{1.1} La _{0.9} InO _{3.95}	13.002(1)	5.919(3)	5.901(3)	454.18(3)
Ba _{1.15} La _{0.85} InO _{3.925}	13.026(9)	5.921(9)	5.910(8)	455.98(3)

Анализируя изменение параметров элементарной ячейки можно заметить, что наиболее значимо происходит расширение элементарной ячейки вдоль оси a , которое может указывать на увеличение размера как перовскитного блока, так и солевого слоя. С точки зрения реализации кислородно-ионного и протонного транспорта, которые будут обсуждаться далее в работе, важно оценить изменение размера солевого слоя.

Для твердого раствора также были уточнены структурные параметры методом Ритвельда и рассчитаны длины связей М–О. Для удобства сравнения таблицы с рассчитанными длинами связей М–О перенесены далее в пункт 3.2 к данным по изучению локальной структуры методом комбинационного рассеяния света. Здесь выделим наиболее значимые структурные изменения при допировании.

Во-первых, как упомянуто ранее, необходимо оценить изменения размера солевого слоя. Для блочно-слоевых структур Раддлесдена-Поппера размер солевого слоя вдоль оси a определяет одна из девяти связей металла А-подрешетки с кислородом [124]. Восемь атомов кислорода Ва,La-содержащего полиэдра (четыре связи с O1 и четыре связи с O2) принадлежат к тому же перовскитному блоку, что и атомы Ва/La, а девятый атом кислорода O2 является аксиальным атомом октаэдра $[InO_6]$ соседнего перовскитного блока. Длина этой связи Ва/La–O2 для недопированного $BaLaInO_4$ составляет 2.427 Å. С увеличением содержания Ba^{2+} связь Ва/La–O2 составляет 2.431 Å для $x = 0.05$, 2.439 Å для $x = 0.1$ и 2.448 Å для $x = 0.15$. Другими словами, с ростом концентрации бария размер солевого слоя в структуре увеличивается.

Во-вторых, с ростом концентрации Ba^{2+} в твердом растворе $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ перераспределение длин связей металла в А-подрешетке с кислородом приводит к увеличению средней длины связи Ва/La–О.

С целью определения возможных структурных изменений, обусловленных процессами взаимодействия исследуемых образцов с молекулами воды, были проведены рентгеновские исследования предварительно гидратированных фаз $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95} \cdot nH_2O$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) и $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Рентгенофазовый анализ всех исследуемых твердых растворов подтвердил отсутствие гидролизного разложения. Как для матричного соединения $BaLaInO_4$, так и для составов на его основе, процессы гидратации сопровождаются изменением симметрии с ромбической на моноклинную (пространственная группа $P2/m$). На рисунке 3.4 приведен пример обработки рентгенограммы для состава $BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95} \cdot nH_2O$.

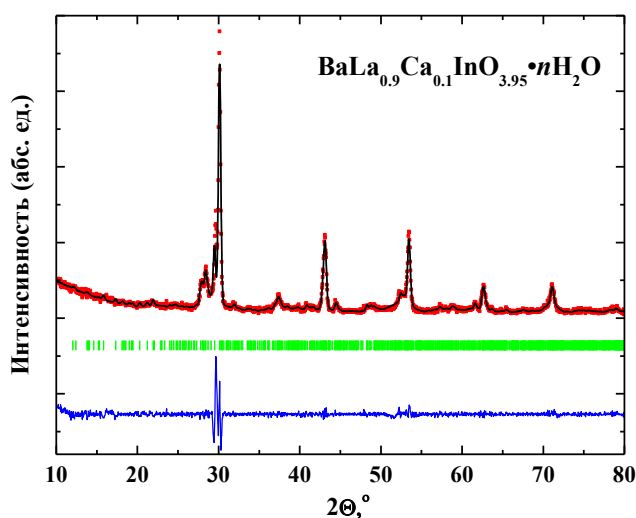


Рисунок 3.4 – Рентгенограмма гидратированного образца $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Параметры элементарных ячеек для гидратированных образцов $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) и $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) представлены в таблице 3.9 и на рисунке 3.5 соответственно. Для гидратированных фаз наблюдается тенденция увеличения всех параметров и, соответственно, объема элементарной ячейки для всех акцепторно-допированных образцов относительно недопированного BaLaInO_4 . Для твердого раствора $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) с ростом концентрации допанта (x) наблюдается монотонное увеличение параметров a , b и c , что также приводит к увеличению объема элементарной ячейки.

Таблица 3.9 – Параметры и объемы элементарных ячеек гидратированных образцов $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	Объем ячейки, (Å^3)
$\text{BaLaInO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.683(6)	14.708(1)	7.169(9)	92.81(9)	1 335.(9)
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.710(8)	14.770(8)	7.218(6)	92.82(2)	1 353.(6)
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.725(3)	14.791(2)	7.220(4)	92.79(0)	1 357.(4)
$\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.741(0)	14.806(5)	7.222(6)	92.75(2)	1 360.(9)

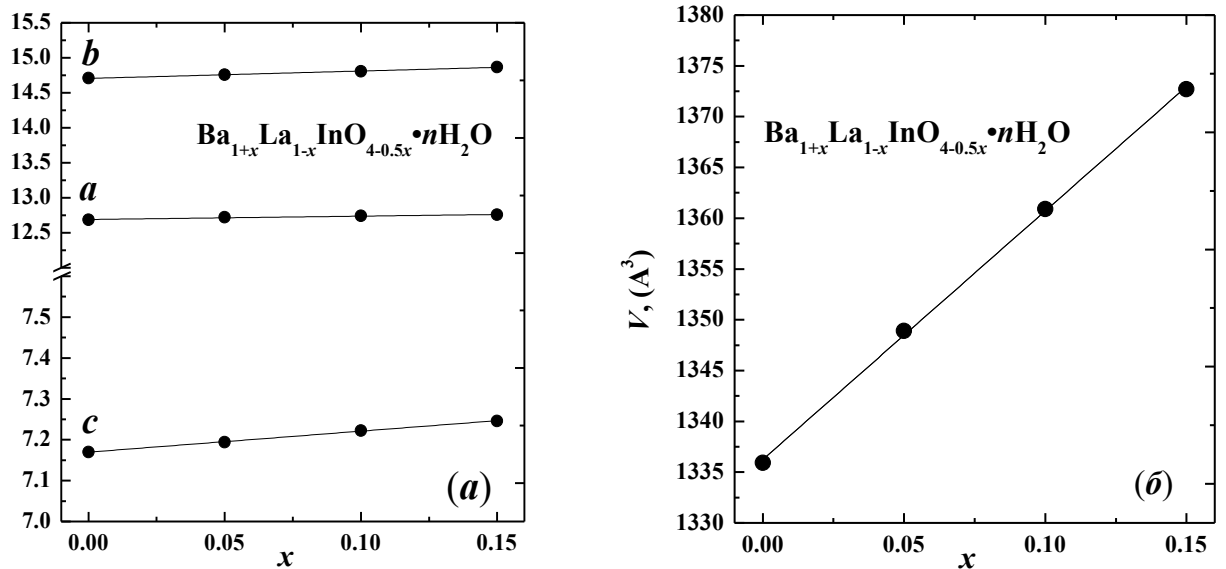


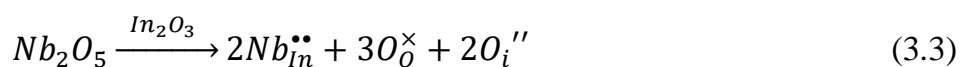
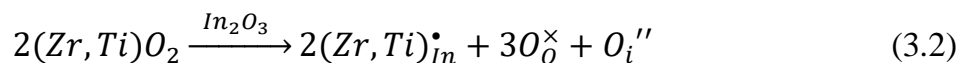
Рисунок 3.5 – Зависимости параметров (а) и объема (б) элементарной ячейки от концентрации допанта для составов $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x} \cdot nH_2O$

Таким образом, можно заключить, что на основе $BaLaInO_4$ происходит формирование твердого раствора $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), а также составов $BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95}$ и $BaLa_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3.95}$. Все полученные образцы характеризуются ромбической симметрией. Введение ионов бóльшего радиуса способствует увеличению и размера солевого слоя, и в целом увеличению средней длины связи $Ba/La-O$. Объем элементарной ячейки при допировании увеличивается как для безводных, так и для гидратированных образцов.

3.1.2 Влияние донорного допирования на структурные характеристики

Помимо акцепторного допирования, в работе было проведено донорное допирование подрешетки индия в $BaLaInO_4$ ионами различной природы (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+}). Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы составов $BaLaIn_{0.9}Zr_{0.1}O_{4.05}$, $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ и $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ ($x \leq 0.20$).

В обобщенном виде квазихимические уравнения, описывающие механизм донорного допирования записываются как:



где $(\text{Zr, Ti})_{\text{In}}^{\bullet}$ и $\text{Nb}_{\text{In}}^{\bullet\bullet}$ – атом металла-допанта (Zr, Ti, Nb) в кристаллографической позиции индия, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – атом кислорода в позиции кислорода, $\text{O}_i^{\prime\prime}$ – кислород в междоузлии.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы с концентрацией титана Ti^{4+} $x > 0.15$ и ниобия Nb^{5+} $x > 0.1$ являются неоднородными. Помимо основной фазы в данных образцах присутствуют La_2O_3 , $\text{Ba}(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ и BaTiO_3 .

Все однофазные образцы характеризуются ромбической симметрией с пространственной группой *Pbca*, аналогично недопированному BaLaInO_4 . На рисунке 3.6 в качестве примера представлены результаты рентгеноструктурной обработки для образца состава $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$.

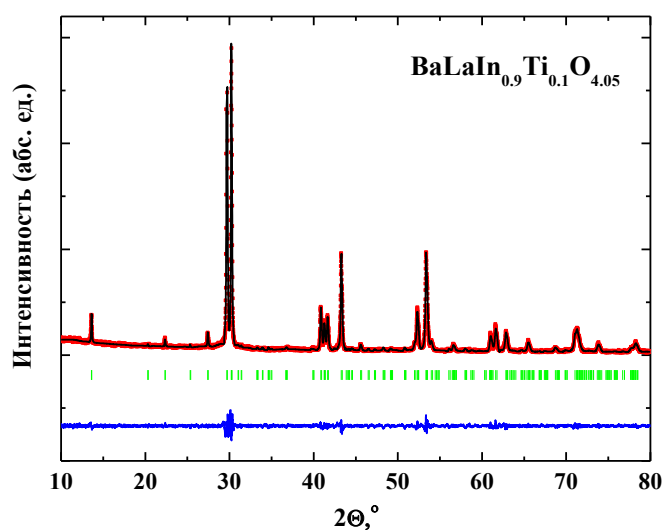


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Методом сканирующей электронной микроскопии проведен анализ морфологии поверхности исследуемых твердых растворов. На рисунке 3.7 показаны СЭМ-изображения для образцов из области гомогенности $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

При введении допанта значительного изменения дисперсности сложных оксидов не наблюдается. Зерна всех образцов имеют неправильную округлую форму размером $\sim 3 - 5$ мкм и образуют агломераты размером $10 - 15$ мкм, при этом границы зерен чистые.

Исследование элементного состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии проводили на полированных сколах таблетированных образцов. В

таблице 3.10 приведены данные для образцов из области гомогенности твердого раствора $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Во всем концентрационном интервале сохраняется стехиометрия по катионному составу. Значения, полученные экспериментально, хорошо соотносятся с теоретическими для всех образцов.

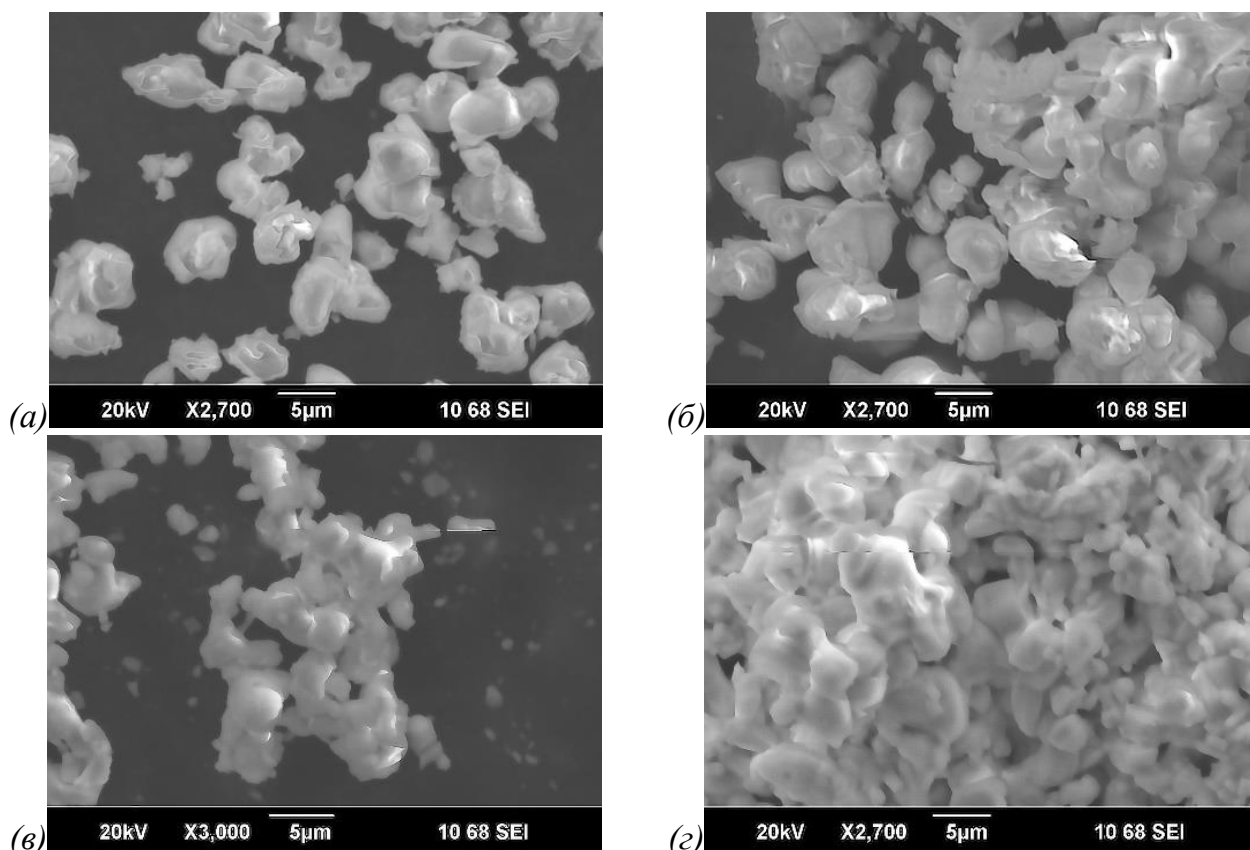


Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения поверхности для порошков $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$: $x = 0$ (а), $x = 0.05$ (б), $x = 0.1$ (в), $x = 0.15$ (г)

Таблица 3.10 – Данные энергодисперсионного рентгеновского микроанализа для образцов $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ (в скобках указаны теоретические значения)

Элемент	Содержание элементов, ат. %			
	BaLaInO_4	$\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{4.025}$	$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$	$\text{BaLaIn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{4.075}$
La	33.6 (33.3)	33.7 (33.3)	33.3 (33.3)	34.0 (33.3)
Ba	34.0 (33.3)	33.9 (33.3)	34.3 (33.3)	33.7 (33.3)
In	32.4 (33.4)	30.8 (31.7)	29.1 (30.0)	27.5 (28.4)
Ti	–	1.6 (1.7)	3.3 (3.3)	4.8 (5.0)

В работе также было проведено исследование химического состава образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рисунке 3.8 показаны РФЭС-спектры для BaLaInO_4 , $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$.

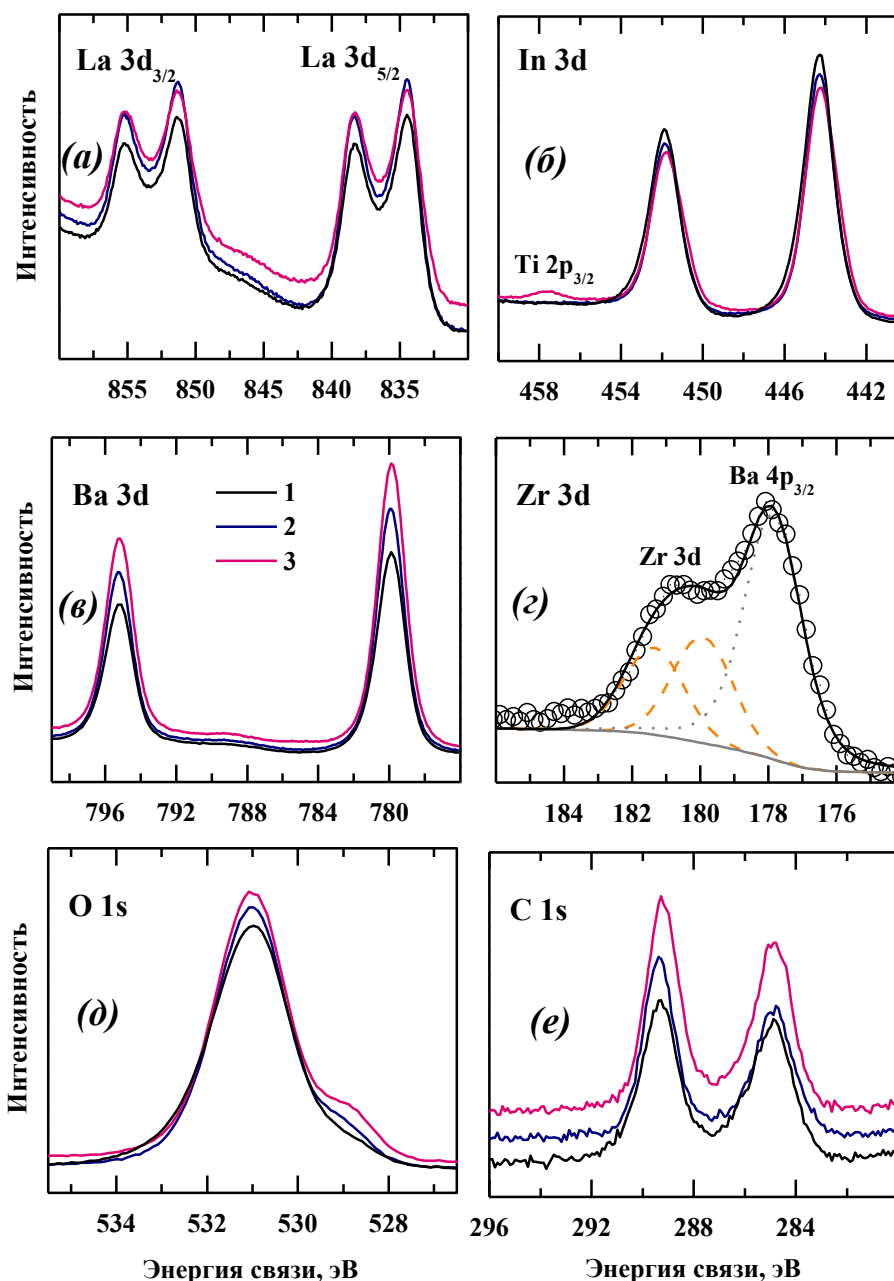


Рисунок 3.8 – Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для образцов BaLaInO_4 (черная линия), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ (синяя линия) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ (красная линия) для элементов La 3d (а), In 3d (б), Ba (в), O 1s (д), C 1s (е); и спектр Zr 3d (г) для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$

Рисунок 3.8а показывает расщепленное состояние La3d ($3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$). Согласно литературным данным, подобное расщепление в дублет соответствует степени окисления лантана +3 [149–151]. Также в РФЭС-спектрах In3d (рисунок 3.8б)

наблюдается дублет, соответствующий состояниям In 3d_{3/2} и In 3d_{5/2}. Значения энергий связи типичны для In-содержащих перовскитов [149, 152]. Такое разделение дублетов предполагает степень окисления индия +3. Спектры РФЭС Ва3d показаны на рисунке 3.8в. Интенсивный пик с энергией 779.9 эВ соответствует состоянию Ва 3d_{5/2}, а с энергией 795.2 эВ – состоянию Ва 3d_{3/2}.

Также в спектрах были обнаружены сигналы, отвечающие присутствию в образцах ионов-допантов Ti⁴⁺ и Zr⁴⁺ (рисунки 3.8б и 3.8г соответственно). При этом сдвига энергии связи основных сигналов вследствие низкой концентрации допантов не наблюдается.

Спектры O1s представлены на рисунке 3.8д. Следует отметить, что наличие нескольких сигналов O1s типично для оксидов со структурой Раддлесдена-Поппера [153] и может быть обусловлено различными кристаллографическими позициями кислорода. Причина существования пика с энергией 528.9 эВ – это появление апикального кислорода, находящегося в области солевого слоя [Ва/La–O] структуры Раддлесдена-Поппера [154–156]. Другими словами, этот апикальный кислород в соевом слое является междуузельным кислородом.

Полученные значения энергии связи близки к значениям энергии связи для большинства допированных оксидов на основе LaInO₃ и оксидов с блочно-слоевой структурой [149, 150]. Помимо основных элементов, на поверхности также содержится около 4% углерода.

На основании анализа приведенных выше рентгенограмм установлено, что донорно-допированные образцы изоструктурны исходному составу BaLaInO₄ (пространственная группа *Pbca*). Изменения параметров и объемов элементарных ячеек приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Параметры и объемы элементарных ячеек образцов BaLaInO₄, BaLaIn_{0.9}Zr_{0.1}O_{4.05}, BaLaIn_{0.9}Ti_{0.1}O_{4.05} и BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.1}

Образец	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Объем ячейки, (Å ³)
BaLaInO ₄	12.932(3)	5.906(0)	5.894(2)	450.19(5)
BaLaIn _{0.9} Zr _{0.1} O _{4.05}	12.958(3)	5.920(0)	5.891(9)	451.91(7)
BaLaIn _{0.9} Ti _{0.1} O _{4.05}	12.980(3)	5.939(0)	5.877(0)	453.05(7)
BaLaIn _{0.9} Nb _{0.1} O _{4.1}	12.961(8)	5.938(5)	5.878(5)	452.70(9)

Как видно, при введении ионов-допантов (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+}) в подрешетку In происходит увеличение параметров a и b и уменьшение параметра c , при этом объем элементарной ячейки увеличивается. Очевидно, что, как и в случае допирования La-подрешетки, на изменение параметров элементарной ячейки оказывают влияние два фактора, а именно, введение ионов-допантов иного радиуса и образование кислородных дефектов при допировании. В случае донорного допирования введение ионов с меньшим ионным радиусом ($r_{In(VI)^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$, $r_{Zr(VI)^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{Ti(VI)^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$, $r_{Nb(VI)^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$ [125]) по сравнению с радиусом In^{3+} должно приводить к сокращению части межатомных расстояний и уменьшению параметров решетки (наблюдаемое уменьшение параметра c). В то же время, данный механизм допирования предполагает образование в структуре междуузельного кислорода (уравнения 3.2, 3.3), локализация которого возможна в слое каменной соли. Это, в свою очередь, должно приводить к увеличению параметров решетки (наблюдаемое увеличение параметров a и b).

Следует отметить, что аналогичный эффект, то есть включение междуузельных атомов кислорода в солевой слой, способствующее расширению плоскости ab , был ранее описан для других соединений с блочно-слоевой структурой [121].

В таблицах 3.12 и 3.13 в качестве примера приведены структурные параметры для сложных оксидов $BaLaIn_{0.9}Ti_{0.1}O_{4.05}$ и $BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.1}$. На основе полученных данных были рассчитаны длины связей M–O. В таблице 3.14 приведены усредненные величины длин связей для удобства анализа изменений, происходящих при допировании.

Таблица 3.12 – Структурные параметры для $BaLaIn_{0.9}Ti_{0.1}O_{4.05}$

Атом	Позиция	Коэффициент заполнения	$BaLaIn_{0.9}Ti_{0.1}O_{4.05}$		
			x	y	z
Ba/La	$8c$	1	0.1432(2)	-0.0044(3)	0.0041(1)
In/Ti	$4b$	1	0.5	0	0
O1	$8c$	1	0.015(3)	0.221(1)	0.221(1)
O2	$8c$	1	0.336(5)	0.015(4)	0.007(9)
O3	$8c$	0.025*	0.235(6)	0.231(1)	0.200(1)

* Коэффициент заполнения O3 указан из расчета на формульную единицу

Таблица 3.13 – Структурные параметры для $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$

Атом	Позиция	Коэффициент заполнения	$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$		
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ba/La	<i>8c</i>	1	0.1421(3)	-0.0052(1)	0.0049(2)
In/Nb	<i>4b</i>	1	0.5	0	0
O1	<i>8c</i>	1	0.0091(1)	0.2312(1)	0.2312(1)
O2	<i>8c</i>	1	0.3392(2)	0.0093(0)	0.0075(2)
O3	<i>8c</i>	0.05*	0.2101(0)	0.2253(3)	0.1753(5)

* Коэффициент заполнения O3 указан из расчета на формульную единицу

Таблица 3.14 – Длины связей (Å) для образцов BaLaInO_4 , $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$

Связь	BaLaInO_4	$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$	$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$
<Ba/La–O1>	2.815(2)	2.857(9)	2.866(8)
<Ba/La–O2>	2.864(0)	2.888(7)	2.892(6)
Ba/La–O3	–	2.382(9)	2.291(6)
<Ba/La–O>	2.839(6)	2.848(5)	2.852(5)
<In/Ti/Nb–O1>	2.141(3)	2.112(1)	2.098(2)
<In/Ti/Nb–O2>	2.180(2)	2.124(7)	2.085(2)
<In/Ti/Nb–O>	2.162(2)	2.118(4)	2.091(7)

Введение ионов Ti^{4+} и Nb^{5+} , обладающих меньшим ионным радиусом, в подрешетку In^{3+} приводит к уменьшению длин связей In/Ti/Nb–O1 и In/Ti/Nb–O2. Другими словами, допирование приводит к появлению более коротких длин связей металлов В-подрешетки с кислородом, что сопровождается уменьшением средней длины связи In/Ti/Nb–O. В свою очередь, это приводит к увеличению длин связей металлов А-подрешетки с кислородом (Ba/La–O1 и Ba/La–O2). Несмотря на появление новой, более короткой связи Ba/La–O3 вследствие допирования, средняя длина связи Ba/La–O увеличивается.

Рисунок 3.9 демонстрирует схему донорного допирования с обозначением кристаллографических позиций атомов и местоположением образующегося междуузельного кислорода

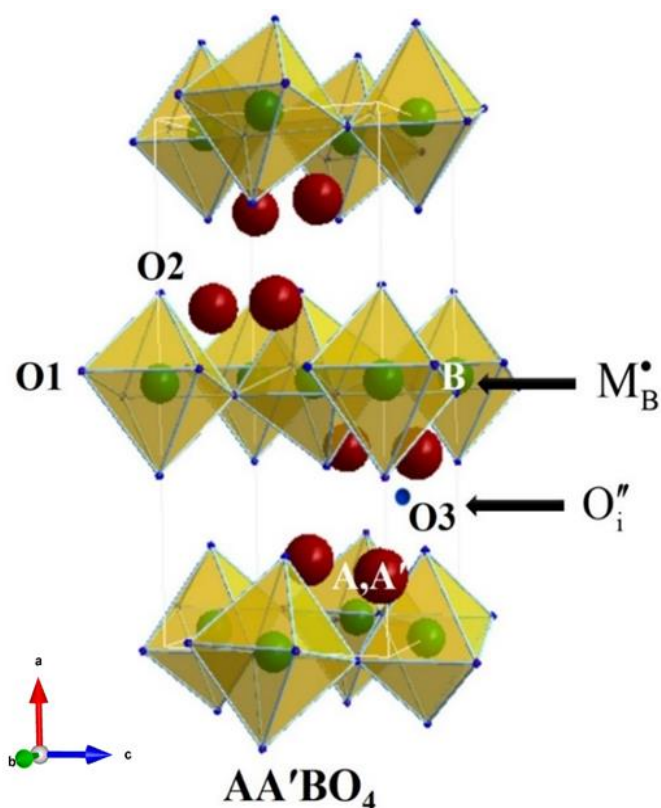


Рисунок 3.9 – Схема донорного замещения в структуре $AA'BO_4$ ($BaLaInO_4$) с обозначением кристаллографических позиций атомов

Изменения параметров элементарных ячеек для твердых растворов $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) и $BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) приведены на рисунке 3.10.

С ростом концентрации допанта наблюдается сжатие элементарной ячейки вдоль оси c в перовскитном блоке, что сопровождается уменьшением параметра c элементарной ячейки. При этом происходит расширение в плоскости ab в слое каменной соли, что сопровождается увеличением параметров a и b элементарной ячейки. Суммарный эффект влияния введения донорного допанта меньшего радиуса проявляется в увеличении объема элементарной ячейки допированных образцов относительно недопированного.

Как для Ва-замещенного твердого раствора, для Ti-замещенного твердого раствора наблюдается значимое увеличение параметра a элементарной ячейки, что может свидетельствовать об увеличении пространства между перовскитными блоками.

Усредненные величины рассчитанных длин связей для твердого раствора $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$, будут обсуждаться далее в пункте 3.2 совместно с данными по изучению локальной структуры для удобства сравнения. Здесь выделим два наиболее интересных для дальнейшего обсуждения изменяющихся параметра: связь А-металла с кислородом (Ba/La–O2), длина которой характеризует размер солевого слоя, и средняя величина всех длин связей А-металла с кислородом.

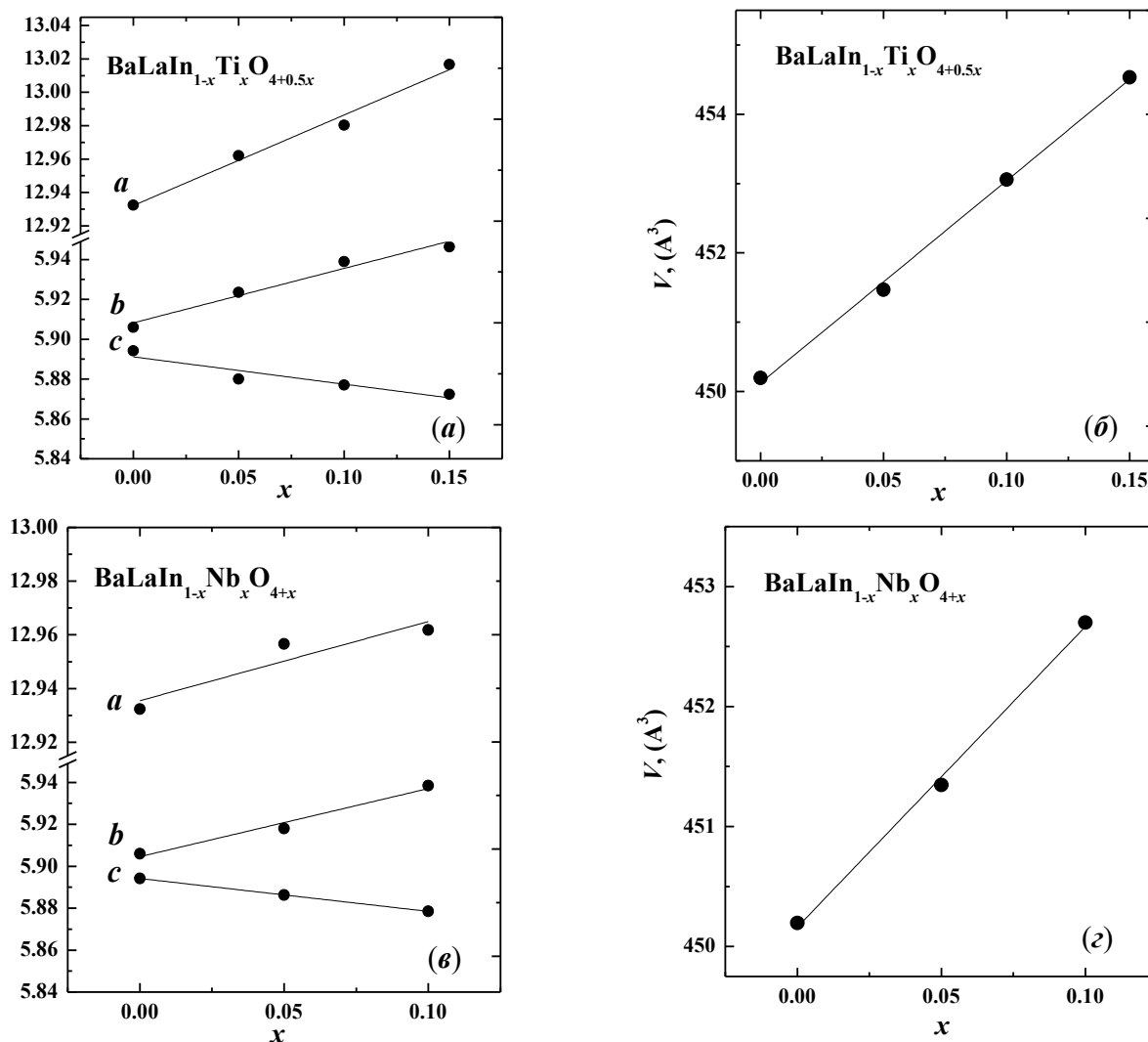


Рисунок 3.10 – Зависимости параметров и объема элементарной ячейки от концентрации допанта для составов $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ (а, б) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ (в, г)

С ростом концентрации ионов Ti^{4+} происходит значительное увеличение размера солевого слоя, т.е. длины связи Ba/La–O2, за счет появления междуузельного кислорода в этом пространстве при допировании. Так, величина характеризующая размер солевого слоя увеличивается с 2.427 Å для BaLaInO_4 до 2.476 Å – 2.512 Å – 2.547 Å в ряду концентрации допанта 5, 10 и 15 мол.% соответственно. В целом донорное допирование, как и акцепторное, приводит к увеличению средней длины связи Ba/La–O.

Анализ результатов рентгенографического анализа предварительно гидратированных образцов показал изменение пространственной группы с ромбической на моноклинную, как ранее было показано для акцепторно-допированных образцов. Пример обработки рентгенограмм приведен для состава $\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{4.025}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.11).

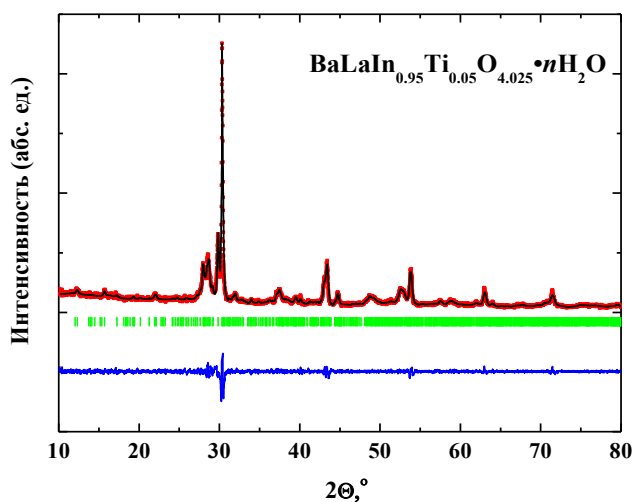


Рисунок 3.11 – Рентгенограмма гидратированного образца $\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{4.025}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Все гидратированные образцы характеризуются моноклинной симметрией (пространственная группа $P2/m$). Гидролизного разложения соединений не обнаружено. Введение ионов различной природы (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+}) (таблица 3.15) и концентрации (таблица 3.16) также приводит к росту параметров и объема элементарной ячейки относительно недопированного состава $\text{BaLaInO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3.15 – Параметры и объемы элементарных ячеек гидратированных образцов $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{4}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb}$)

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	Объем ячейки, (Å^3)
$\text{BaLaInO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.683(6)	14.708(1)	7.169(9)	92.81(9)	1 335.(9)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.684(9)	14.718(3)	7.180(0)	92.82(5)	1 338.(8)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.685(7)	14.743(1)	7.218(0)	92.98(8)	1 348.(1)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.685(1)	14.722(3)	7.181(6)	92.89(8)	1 339.(4)

Таблица 3.16 – Параметры и объемы элементарных ячеек гидратированных образцов $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	Объем ячейки, (Å^3)
$\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.683(6)	14.708(1)	7.169(9)	92.81(9)	1 335.(9)
$\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{4.025} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.684(4)	14.727(2)	7.201(8)	92.90(8)	1 343.(6)
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.685(7)	14.743(1)	7.218(0)	92.98(8)	1 348.(1)
$\text{BaLaIn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{4.075} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.686(8)	14.753(9)	7.232(3)	93.15(4)	1 351.(7)

Исходя из представленных результатов, можно заключить, что донорное замещение реализуется в подрешетке In^{3+} для блочно-слоевого оксида BaLaInO_4 с образованием твердых растворов $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.1$). Все исследуемые образцы характеризуются ромбической симметрией. При гидратации они претерпевают фазовый переход, сопровождающийся изменением симметрии на моноклинную. Введение ионов меньшего радиуса в подрешетку индия приводит к увеличению параметров a , b и объема элементарной ячейки безводных образцов как результат увеличения средней длины связи Ba/La-O и появления «дополнительного» кислорода в пространстве солевого слоя.

Таким образом, независимо от типа допанта (акцепторного и донорного), происходит увеличение размера солевого слоя и средней длины связи Ba/La-O . Для понимания происходящих структурных изменений при допировании дополнительно было проведено исследование локальной структуры.

3.2 Влияние допирования на локальную структуру

С целью более точного понимания влияния допирования на локальную структуру было проведено исследование полученных сложных оксидов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия).

Для соединений с пространственной группой $Pbca$ анализ неприводимого представления групп симметрии указывает на наличие 69 оптических сигналов [157]:

$$\Gamma = 9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g} + 9A_{1u} + 8B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u}, \quad (3.4)$$

где A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} являются активными в спектрах КР, сигналы B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} активны в спектрах ИК, а сигнал A_{1u} является неактивным как в КР-, так и в ИК-спектрах [158]. Таким образом, неприводимое представление групп симметрии для спектров комбинационного рассеяния можно записать как:

$$\Gamma = 9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g} \quad (3.5)$$

Основываясь на этом, можно ожидать наличие 36 сигналов в КР-спектрах исследованных образцов. Однако в экспериментально полученных спектрах количество наблюдаемых сигналов меньше, поскольку некоторые сигналы имеют очень низкую интенсивность, а другие могут накладываться друг на друга. Отнесение экспериментально наблюдаемых сигналов к конкретным колебаниям является сложной задачей для структуры с низкой симметрией кристалла (например, ромбической). Поэтому для идентификации сигналов в спектрах использованы имеющиеся в литературе данные, содержащие результаты КР-спектроскопических исследований для составов со структурой Раддлесдена-Поппера, а также со структурой перовскита, содержащих те же группы связанных атомов (Ba, Sr, La, In, Ti, Nb, O).

Спектры комбинационного рассеяния света для акцепторно- и донорно-допированных соединений на основе $BaLaInO_4$ представлены на рисунках 3.12 и 3.13 соответственно. Для удобства анализа изменений в спектрах в таблицах 3.17 и 3.18 приведены характеристические частоты сигналов.

Спектр КР недопированного $BaLaInO_4$ имеет 13 четко выраженных сигналов в диапазоне $125 - 800 \text{ см}^{-1}$. Поскольку сигналы B_{2g} и B_{3g} могут находиться ниже предела обнаружения для образцов со структурой Раддлесдена-Поппера [159], можно предположить, что все сигналы в спектре принадлежат колебаниям A_{1g} и B_{1g} . Для удобства обсуждения рассмотрим три области частот.

1. Область I, от 125 см^{-1} до 300 см^{-1} , характеризует валентные и деформационные колебания Ba,La-содержащих полиэдров.

2. Область II, от 300 см^{-1} до 500 см^{-1} , характеризует валентные и деформационные колебания октаэдров $[InO_6]$.

3. Область III, от 500 см^{-1} до 800 см^{-1} , характеризует деформационные колебания октаэдров $[InO_6]$.

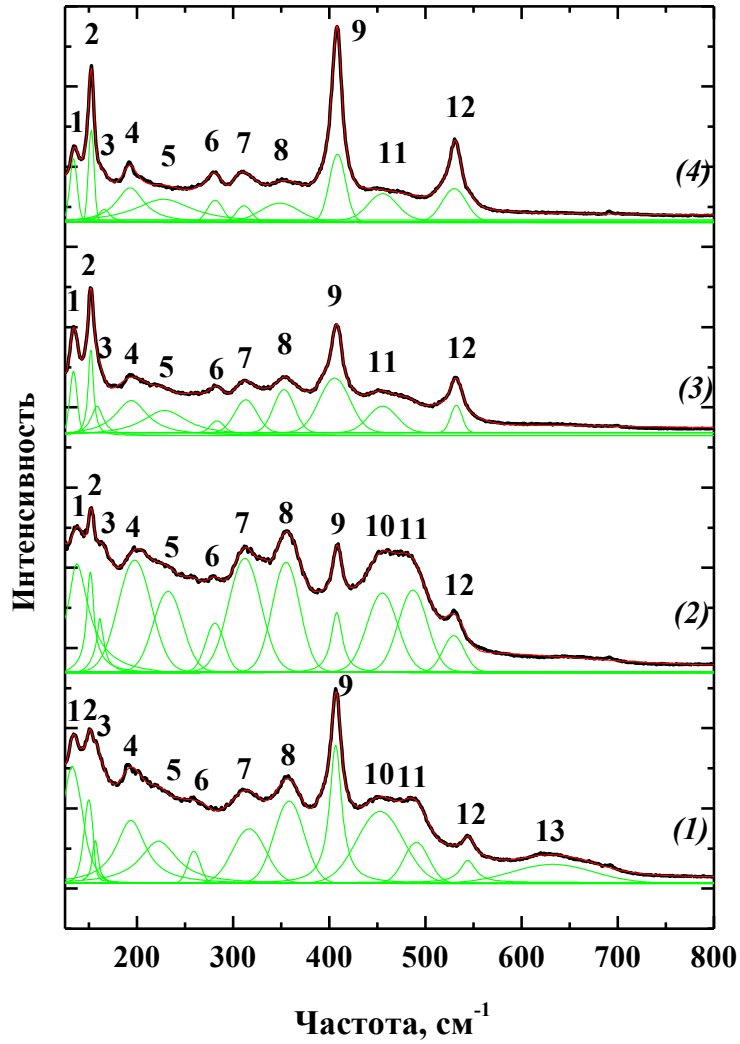


Рисунок 3.12 – Спектры КР для твердого раствора $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$: $x = 0$ (1), $x = 0.05$ (2), $x = 0.10$ (3), $x = 0.15$ (4)

Таблица 3.17 – Частота сигналов в КР-спектрах твердого раствора $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$

	BaLaInO_4	$\text{Ba}_{1.05}\text{La}_{0.95}\text{InO}_{3.975}$	$\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$	$\text{Ba}_{1.15}\text{La}_{0.85}\text{InO}_{3.925}$
1	132	133	134	134
2	150	151	152	153
3	157	159	160	165
4	193	196	194	194
5	223	233	229	231
6	260	280	280	280
7	315	315	315	315
8	355	355	355	355
9	407	407	407	407
10	450	455	–	–
11	490	487	455	455
12	545	530	530	530
13	630	–	–	–

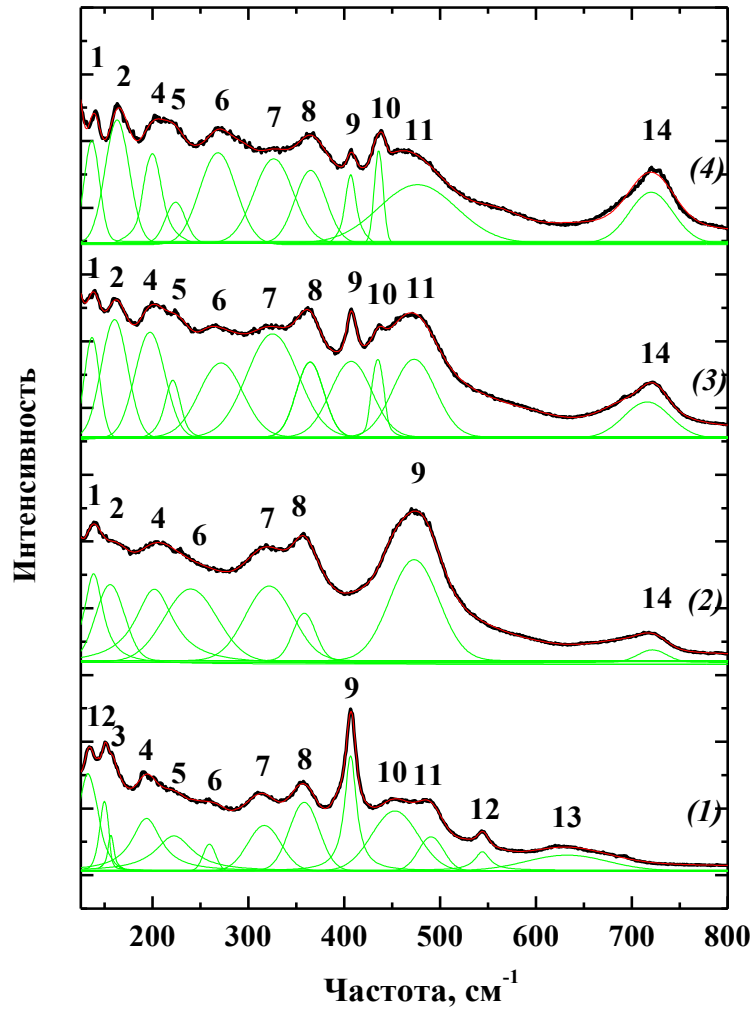


Рисунок 3.13 – Спектры КР для твердого раствора $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$: $x = 0$ (1), $x = 0.05$ (2), $x = 0.10$ (3), $x = 0.15$ (4)

Таблица 3.18 – Частота сигналов в КР-спектрах твердого раствора $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$

	BaLaInO_4	$\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{4.025}$	$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$	$\text{BaLaIn}_{0.85}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.075}$
1	132	134	136	137
2	150	155	160	163
3	156	–	–	–
4	193	201	197	200
5	223	–	221	224
6	260	241	271	270
7	315	320	325	326
8	355	358	360	365
9	407	473	407	407
10	450	–	436	436
11	490	–	473	473
12	545	–	–	–
13	630	–	–	–
14	–	715	715	720

В области I для недопированного состава BaLaInO_4 регистрируется шесть колебаний: 132, 150, 157, 193, 223 и 260 см^{-1} . На основании спектроскопических исследований акцепторно-допированного BaCeO_3 , характеризующегося ромбической симметрией, эти сигналы можно отнести к валентным колебаниям связей Ba/La-O и деформационным колебаниям связей O-Ba/La-O Ba/La -содержащих полиэдров.

Как акцепторное ($\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$), так и донорное ($\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$) допирование приводит к смещению сигналов в область больших частот (таблицы 3.17 и 3.18 соответственно). Несмотря на то, что тенденция изменения одинакова, причина смещения различна для каждого вида допирования.

В случае акцепторного допирования (твердый раствор $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$) изменение частоты сигналов может быть обусловлено двумя факторами: образованием вакансий кислорода и изменением концентрации допанта (Ba^{2+}), характеризующегося большим ионным радиусом. С одной стороны, образование вакансий кислорода при допировании (уравнение 3.1) приводит к понижению координационного числа металла. Это коррелирует с уменьшением длины связи Ba/La-O_2 (таблица 3.19) в полиэдрах, содержащих вакансии кислорода, что сопровождается смещением сигналов в спектре в сторону больших частот. С другой стороны, замещение ионов La^{3+} ионами Ba^{2+} с большим ионным радиусом [125] приводит к увеличению длин связей Ba/La-O_1 и, соответственно, к смещению частоты сигналов в спектрах в сторону меньших частот.

Таблица 3.19 – Длины связей в твердом растворе $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$, рассчитанные из обработки рентгенограмм по методу Ритвельда

Связь	BaLaInO_4	$\text{Ba}_{1.05}\text{La}_{0.95}\text{InO}_{3.975}$	$\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$	$\text{Ba}_{1.15}\text{La}_{0.85}\text{InO}_{3.925}$
$\langle\text{Ba/La-O}_1\rangle$	2.815(2)	2.817(8)	2.822(9)	2.828(8)
$\langle\text{Ba/La-O}_2\rangle$	2.864(0)	2.863(1)	2.859(6)	2.855(1)
$\langle\text{Ba/La-O}\rangle$	2.839(6)	2.840(4)	2.841(3)	2.841(9)
$\langle\text{In-O}_1\rangle$	2.141(3)	2.129(8)	2.116(7)	2.113(8)
$\langle\text{In-O}_2\rangle$	2.180(2)	2.177(6)	2.184(9)	2.198(1)
$\langle\text{In-O}\rangle$	2.162(2)	2.153(7)	2.150(8)	2.155(9)

В случае донорного допирования (твердый раствор $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$) изменение частоты сигналов может быть обусловлено образованием междоузельного кислорода

O_i'' (уравнение 3.2). С одной стороны, появление «дополнительного» кислорода O_3 , приводит к увеличению координационного числа части ионов Ba^{2+}/La^{3+} . Что, в свою очередь, приводит к увеличению длин связей $Ba/La-O1$ и $Ba/La-O2$ (таблица 3.20) и в КР-спектрах характеризуется сдвигом частоты сигналов в сторону меньших частот. С другой стороны, образование новой связи $Ba/La-O3$, длина которой меньше длин связей $Ba/La-O1$ и $Ba/La-O2$, будет приводить к смещению сигналов в спектре в сторону бóльших частот.

Таблица 3.20 – Длины связей в твердом растворе $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$, рассчитанные из обработки рентгенограмм по методу Ритвельда

Связь	$BaLaInO_4$	$BaLaIn_{0.95}Ti_{0.05}O_{4.025}$	$BaLaIn_{0.9}Ti_{0.1}O_{4.05}$	$BaLaIn_{0.85}Ti_{0.15}O_{4.075}$
Ba/La–O1	2.815(2)	2.835(6)	2.857(9)	2.895(2)
Ba/La–O2	2.864(0)	2.877(3)	2.888(7)	2.896(0)
Ba/La–O3	–	2.428(0)	2.382(9)	2.239(0)
Ba/La–O	2.839(6)	2.841(9)	2.848(5)	2.853(7)
In/Ti–O1	2.141(3)	2.127(2)	2.112(1)	2.098(7)
In/Ti–O2	2.180(2)	2.150(7)	2.124(7)	2.103(6)
In/Ti–O	2.162(2)	2.138(9)	2.118(4)	2.101(2)

Очевидно, что наблюдаемое в спектрах акцепторно- и донорно-допированных образцов смещение частоты сигналов $125 - 230 \text{ см}^{-1}$ в сторону бóльших частот является результатом наложения данных процессов друг на друга. Дополнительно необходимо отметить, в спектрах акцепторно-допированных образцов наблюдается значительное усиление интенсивности сигнала 150 см^{-1} . Можно предполагать, что это изменение обусловлено увеличением доли связей $Ba-O$ с ростом концентрации Ba^{2+} .

Смещение сигнала 260 см^{-1} в сторону бóльших частот для акцепторно- и донорно-допированных сложных оксидов имеет одинаковую тенденцию, но различную причину. Как обсуждалось ранее, допирование La-подрешетки ионами Ba^{2+} приводит к появлению кислородных вакансий в структуре (уравнение 3.1) и, как следствие, к уменьшению координационного числа части ионов Ba^{2+}/La^{3+} . Для катион-допированного $La_2Ce_2O_7$ [93] и Y-допированного CeO_2 [164] было показано, что появление в их структуре кислородных вакансий при допировании сопровождается появлением в КР-спектре сигнала с частотой $\sim 260 \text{ см}^{-1}$. Это позволяет говорить о том, что

регистрирующийся в КР-спектрах акцепторно-допированных образцов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ сигнал 280 см^{-1} может быть отнесен к колебаниям связей металл- $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$. Введение ионов Ti^{4+} в In-подрешетку приводит к появлению в структуре междуузельного кислорода (уравнение 3.2) и, как следствие, к увеличению координационного числа части ионов $\text{Ba}^{2+}/\text{La}^{3+}$. Другими словами, междуузельный кислород O_i'' должен располагаться в межслоевом пространстве $[\text{Ba/La-O}]$ [121]. Следовательно, частота колебания связей, относящихся к движениям кислорода, должна быть близка к области колебаний O_i'' -содержащих частиц (область колебаний Ba/La-O и O-Ba/La-O в нашем случае). Поэтому регистрируемый сдвиг сигнала 260 см^{-1} также может быть отнесен к колебаниям связей металл- O_i'' .

Область II для недопированного образца BaLaInO_4 содержит пять сигналов с частотами 315, 355, 407, 450 и 490 см^{-1} (рисунок 3.12). Основываясь на результатах анализа КР-спектров образцов со структурой Раддлесдена-Поппера [159], а также соединений с той же группой симметрии (*Pbca*) [158], в интервале частот $300 - 500 \text{ см}^{-1}$ можно ожидать появление одного сигнала колебания A_{1g} и нескольких сигналов колебаний B_{1g} . При этом наиболее интенсивный сигнал с частотой 407 см^{-1} может быть отнесен к колебанию A_{1g} [159], характеризующему валентные колебания связей в октаэдрах $[\text{InO}_6]$ [149, 152]. Данный сигнал будет обсуждаться далее, совместно с другими сигналами колебаний связей в In-содержащих полиэдрах, регистрирующимися в области III.

Проводя сравнение спектров недопированного и допированных образцов, можно выделить такие различия как перераспределение интенсивности сигналов в области частот $450 - 490 \text{ см}^{-1}$ и смещение сигнала 355 см^{-1} в сторону больших частот для Ti-допированных образцов. Основываясь на исследовании КР-спектров образцов RInO_3 (где R – это редкоземельный элемент) [160], колебания в области частот $300 - 500 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей в октаэдрах $[\text{InO}_6]$, а также к колебаниям, характеризующих изменение положения (наклон) этих октаэдров в пространстве относительно начала координат. Как видно из рисунка 3.12, для недопированного образца в области частот $450 - 490 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкий размытый пик, представляющий собой суперпозицию нескольких сигналов. Замещение ионов La^{3+} ионами Ba^{2+} приводит к исчезновению высокочастотного плеча сигнала, сигнал становится более однородным и характеризуется частотой 450 см^{-1} . В случае

замещения ионов In^{3+} ионами Ti^{4+} наблюдается перераспределение интенсивностей и смещение обоих сигналов 450 и 490 см^{-1} в область меньших частот. Смещение сигнала 407 см^{-1} в сторону бóльших частот и отсутствие сигналов 450 и 490 см^{-1} в КР-спектре образца $\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{4.025}$ можно объяснить результатом перекрытия нескольких сигналов в этой области частот (рисунок 3.13). Таким образом, оба типа допирования (акцепторное и донорное) приводят к смещению обсуждаемых сигналов в область меньших частот.

Взаимосвязь изменения частоты колебаний со степенью искажения (наклона) полиэдров рассматривалась в литературе для ромбических [161], ромбоэдрических [162] и гексагональных [160] перовскитов. Было показано, что при увеличении искажения октаэдра (то есть, при увеличении угла его наклона) наблюдается смещение частоты колебаний в сторону бóльших частот. Очевидно, наблюдаемое в нашем случае смещение в область меньших частот обусловлено уменьшением угла наклона октаэдров $[\text{InO}_6]$ вследствие увеличения объема элементарной ячейки при допировании. Иначе говоря, происходит повышение симметрии структуры и приближение ее к структуре перовскита.

Поскольку для блочных перовскитоподобных структур в качестве критерия степени их отклонения от структуры идеального перовскита может быть использован фактор толерантности t (Гольдшмидта) [101], его значения были рассчитаны для исследуемых в работе образцов как:

$$t = (r_{\text{Ba/La}} + r_{\text{O}}) / \sqrt{2}(r_{\text{In/Ti}} + r_{\text{O}}) \quad (3.6)$$

где $r_{\text{Ba/La}}$ и $r_{\text{In/Ti}}$ — это средние ионные радиусы по Шеннону [124], полученные значения представлены в таблице 3.21.

Как видно, для всех образцов наблюдается увеличение значения фактора толерантности с ростом объема элементарной ячейки. Поскольку структуры с более высоким значением фактора толерантности характеризуются меньшим искажением (наклоном) полиэдров [162], можно говорить о том, что допирование приводит к образованию более симметричной структуры.

Перейдем к рассмотрению смещения сигнала 355 см^{-1} в сторону бóльших частот для донорно-допированных образцов $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$. Можно предположить, что наблюдаемый сдвиг связан с уменьшением значений средней длины связи In/Ti-O (таблица 3.20), поскольку ионы Ti^{4+} обладают меньшим радиусом относительно ионов

In^{3+} ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$ [125]). Необходимо отметить, что средняя величина длины связи In–O для акцепторно-допированных образцов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ практически не изменяется.

Таблица 3.21 – Значения фактора толерантности (t) и угла наклона октаэдра (Ψ) исследуемых образцов

Образец	t	Ψ (deg)
BaLaInO_4	0.881	7.97
$\text{Ba}_{1.05}\text{La}_{0.95}\text{InO}_{3.975}$	0.883	6.28
$\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$	0.884	5.26
$\text{Ba}_{1.15}\text{La}_{0.85}\text{InO}_{3.925}$	0.887	4.69
$\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{4.025}$	0.886	5.48
$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$	0.888	4.69
$\text{BaLaIn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{4.075}$	0.893	3.49

Область III для недопированного образца BaLaInO_4 содержит два сигнала с частотами 545 и 630 cm^{-1} . Сигнал с частотой 545 cm^{-1} , как и сигнал с частотой 407 cm^{-1} , характеризует валентные колебания связей In–O в In-содержащих полиэдрах и может быть описан как колебание A_{1g} [159]. Локальное разупорядочение кристаллической решетки может приводить к появлению вакансий кислорода в октаэдрах $[\text{InO}_6]$ для недопированного образца BaLaInO_4 , согласно разупорядочению по анти-Френкелю (уравнение 1.6). В этом случае КР-спектр должен содержать несколько сигналов, относящихся к колебаниям связей In–O в In-содержащих полиэдрах. В области более низких частот должен регистрироваться сигнал, отвечающим колебаниям связей In–O в октаэдрах $[\text{InO}_6]$, а в области более высоких частот – колебаниям связей In–O в полиэдрах с пониженным координационным числом $[\text{InO}_x]$, где $x < 6$. В нашем случае, можно полагать, что сигнал с частотой 407 cm^{-1} характеризует колебания связей In–O в октаэдрах $[\text{InO}_6]$ [159], а сигнал 545 cm^{-1} отвечает колебаниям связей In–O в полиэдрах $[\text{InO}_x]$.

Спектры КР акцепторно-допированных образцов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$, как и недопированного BaLaInO_4 , содержат оба сигнала, характеризующих валентные колебания связей In–O. Однако сигнал, отвечающий колебаниям связей в полиэдрах с пониженным координационным числом, смещается в область более низких частот

(530 cm^{-1}). Данное смещение может свидетельствовать о некотором увеличении длин связей In–O₂ в полиэдрах [InO_x] при допировании (таблица 3.19). В КР-спектрах донорно-допированных образцов BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x} наблюдается исчезновение сигнала 545 cm^{-1} . Это можно объяснить появлением междоузельного кислорода O_i'' при допировании, что приводит к трансформации полиэдров с пониженным координационным числом [InO_x] в октаэдры [InO₆].

Также, для донорно-допированных образцов, в отличие от акцепторно-допированных, в КР-спектрах наблюдается появление сигнала с частотой 715 cm^{-1} . Поскольку ионы Ti⁴⁺ обладают меньшим радиусом относительно ионов In³⁺, связь Ti–O будет характеризоваться меньшей длиной относительно связи In–O (таблица 3.20). Следовательно, регистрируемый сигнал 715 cm^{-1} в КР-спектрах донорно-допированных образцов можно отнести к валентным колебаниям связи Ti–O [165].

Сигнал с частотой 630 cm^{-1} наблюдаемый в спектре недопированного образца BaLaInO₄, можно отнести к кислородным колебаниям, возникающим за счет отталкивания между ионами Ba²⁺/La³⁺ и апикальными ионами кислорода в In-содержащих полиэдрах [160]. Можно предположить, что отсутствие или очень слабая выраженность этого сигнала в спектрах допированных образцов обусловлена увеличением длин связей Ba/La–O и уменьшением наклона In-содержащих полиэдров при допировании.

Таким образом, исследования спектров комбинационного рассеяния света показывают, что допирование катионных подрешеток (La³⁺, In³⁺) BaLaInO₄ приводит к изменению локальной структуры соединений. Оба типа допирования приводят к появлению кислородных дефектов (кислородных вакансий и междоузельного кислорода) и к перераспределению длин связей металл-кислород. Для всех образцов наблюдается расширение элементарной ячейки и уменьшение наклона октаэдров, что приводит к образованию более симметричной структуры.

ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ И ФОРМЫ КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ ГРУПП В СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$

4.1 Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования

Появление протонного вклада проводимости в большинстве сложных оксидов связано с возможностью диссоциативного поглощения молекул воды из газовой фазы в их структуру с дальнейшим образованием протонных дефектов. Присутствие в соединении молекул воды можно идентифицировать с помощью метода синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией. По убыли массы вещества при его нагревании можно оценить количество моль воды, приходящееся на моль исследуемого соединения, при условии, что никаких других летучих веществ не выделяется.

На рисунке 4.1 представлены данные синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией для гидратированного образца состава $BaLaInO_4 \cdot nH_2O$.

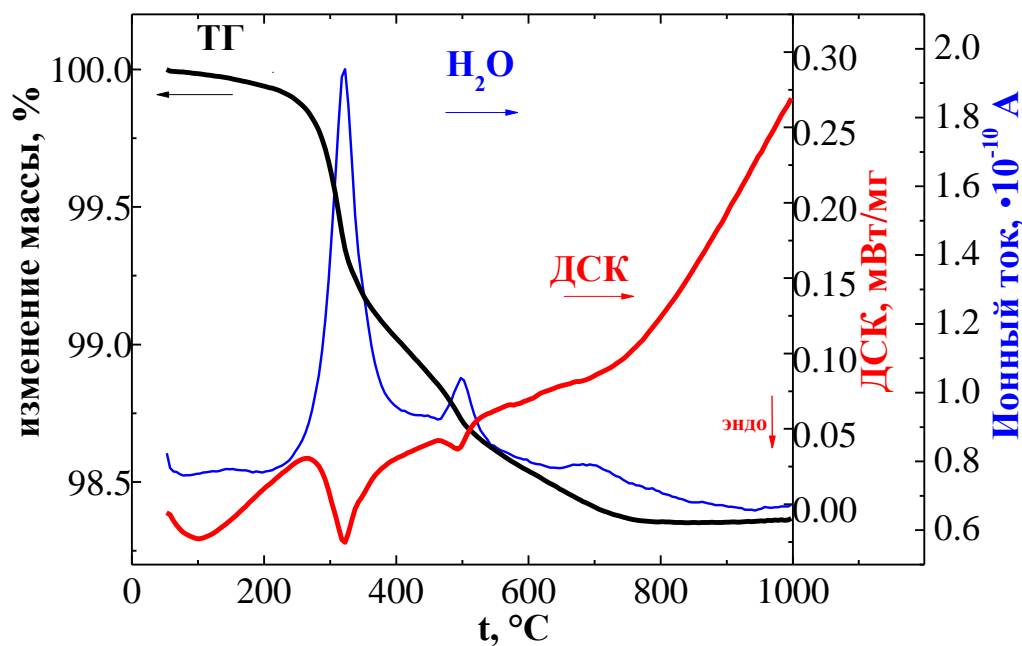


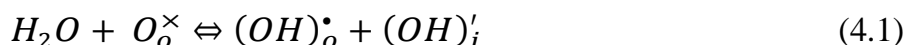
Рисунок 4.1 – Данные термогравиметрических измерений, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии для гидратированного образца $BaLaInO_4 \cdot nH_2O$

Как видно, значительное уменьшение массы предварительно гидратированного образца происходит в интервале от 200 °С до 800 °С и сопровождается тремя эндотермическими сигналами на ДСК-кривой: двумя хорошо выраженными (~320 °С и

~500 °С) и одним слабо выраженным (~700 °С). Анализ масс-спектра также имеет три пика, соответствующих выделению молекул H₂O. Наличие пиков на масс-спектре указывает на стадийность выделения воды из образца, что позволяет предположить наличие в структуре протонных дефектов, вовлеченных в разные по силе водородные связи. Других возможных летучих соединений (O₂, CO₂) не было обнаружено.

Исходя из экспериментальных данных, количество воды при пересчете составило 0.62 моль на моль сложного оксида. Как известно, в сложных оксидах со структурой Раддлесдена-Поппера отсутствуют кислородные вакансии BaLaInO₄[VO]₀. Следовательно, теоретическое значение водопоглощения должно быть равно нулю. Однако полученные экспериментальные значения водопоглощения указывают на иной процесс диссоциативного поглощения воды из газовой фазы, отличный от уравнения 1.1.

Для блочно-слоевых структур диссоциативное поглощение воды может реализоваться за счет включения гидроксильных групп в солевой слой [Ba/La-O] согласно квазихимическому уравнению:



где (OH)_o[•] – гидроксильная группа в кислородной подрешетке, (OH)_i' – гидроксильная группа, расположенная в пространстве солевого слоя. Этот процесс теоретически возможен за счет увеличения координационного числа металлов в А-подрешетке с 9 до 12 (рис. 4.2).

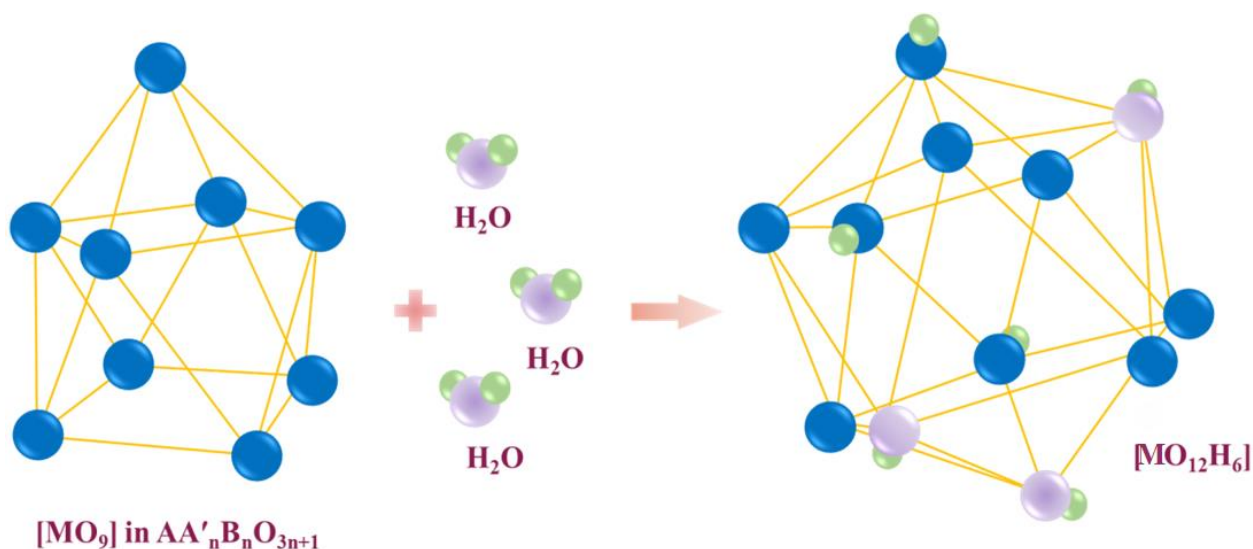


Рисунок 4.2 – Схематическое изображение трансформации кислородных полиэдров из КЧ = 9 до 12 при гидратации

Соответственно, диссоциативное внедрение воды в кристаллическую решетку слоистых перовскитов общей формулы $AA'BO_4$ будет осуществляться при наличии возможности увеличения координационного числа металлов в А-подрешетке, а также при наличии достаточного размера межслоевого пространства для локализации гидроксильных групп.

Результаты термогравиметрических исследований для акцепторно-допированных сложных оксидов представлены на рисунке 4.3.

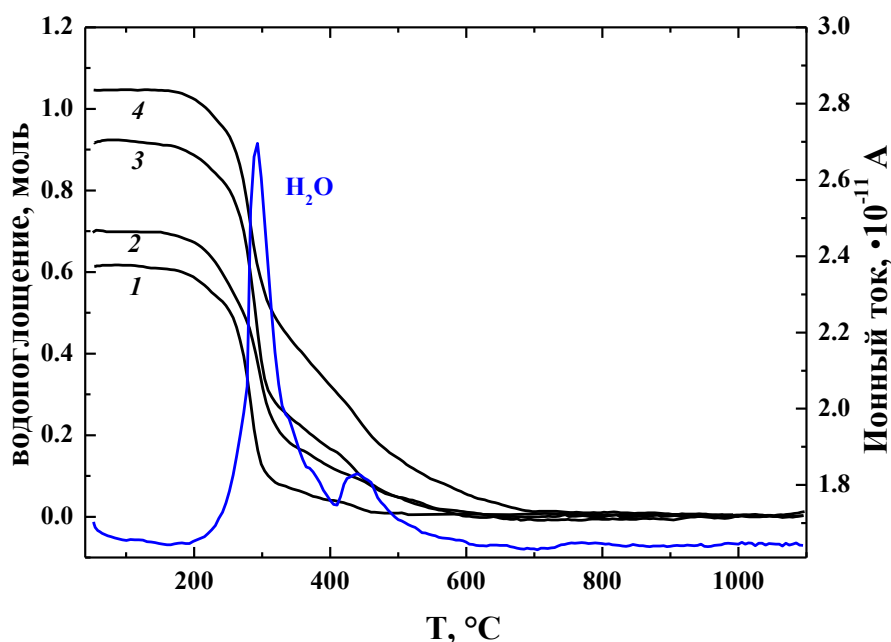


Рисунок 4.3 – Данные термогравиметрических измерений для гидратированных образцов $BaLaInO_4 \cdot nH_2O$ (1), $BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95} \cdot nH_2O$ (2), $BaLa_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3.95} \cdot nH_2O$ (3) и $BaLa_{0.9}Ba_{0.1}InO_{3.95} \cdot nH_2O$ (4), а также данные масс-спектрометрии для $BaLa_{0.9}Ba_{0.1}InO_{3.95} \cdot nH_2O$

Как видно, наблюдается увеличение значений водопоглощения в ряду $Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+}$. ТГ-кривые имеют схожий вид для всех исследуемых образцов. Выделение воды происходит в том же температурном интервале 200 – 800 °С. Важно отметить, что присутствие кислородных вакансий в структуре акцепторно-допированных образцов не вносит значительного вклада в увеличение водопоглощения, как это свойственно типичным перовскитоподобным соединениям. Исходя из концентрации кислородных вакансий в акцепторно-допированных составах $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}[V_O]_{0.05}$ степень водопоглощения должна увеличиться лишь на 0.05 моль H_2O для всех образцов. Однако значения водопоглощения образцов намного выше, чем концентрация кислородных вакансий, и состав образцов представляет собой $BaLaInO_4 \cdot 0.62H_2O$ (или в структурном

виде $\text{BaLaInO}_{3.42}(\text{OH})_{1.16}$, $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}\cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.25}(\text{OH})_{1.4}$), $\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}\cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.03}(\text{OH})_{1.84}$) и $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}\cdot 1.05\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{2.9}(\text{OH})_{2.1}$). При этом в ряду $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$ происходит увеличение объема элементарной ячейки, что объясняет возможность внедрения бóльшего количества молекул воды при одинаковой концентрации вакансий кислорода, то есть, при одинаковой концентрации допанта.

Данные термогравиметрии для акцепторно- и донорно-допированных твердых растворов $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ приведены на рисунке 4.4.

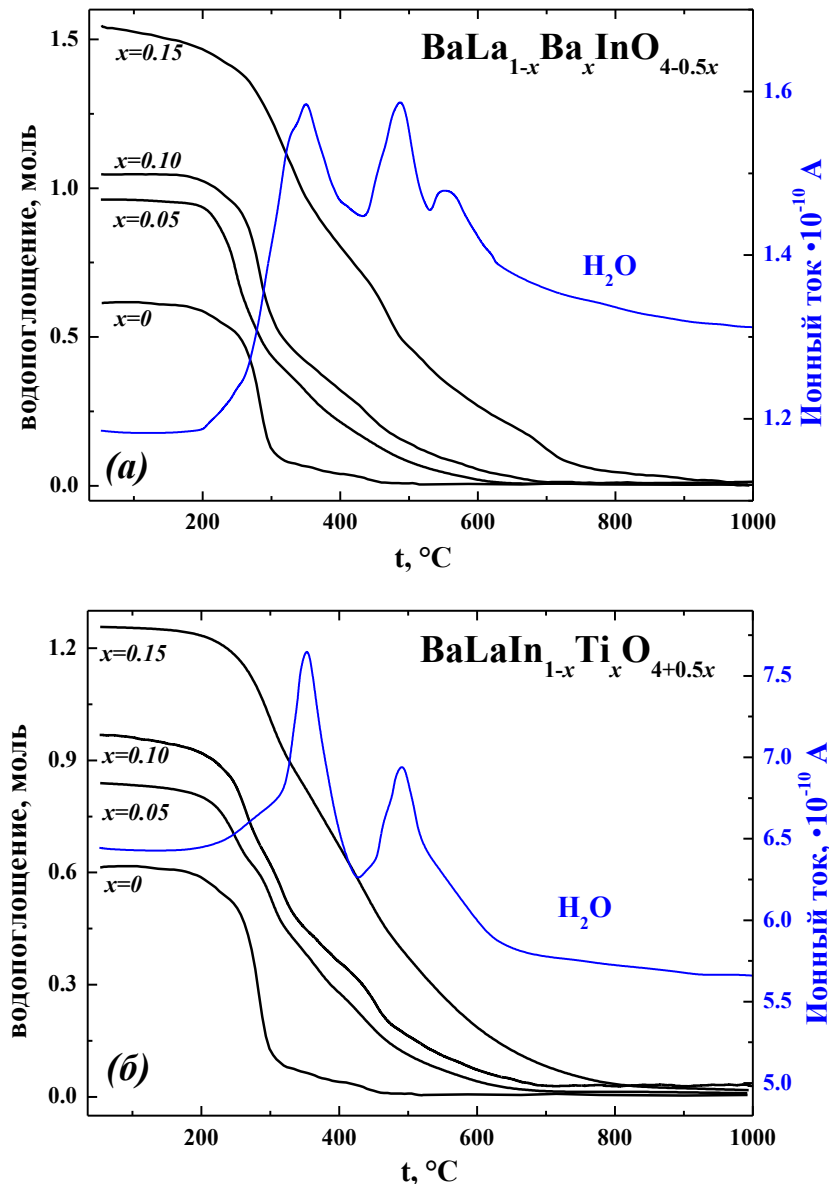


Рисунок 4.4 – Данные термогравиметрических измерений для гидратированных твердых растворов $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), а также данные масс-спектрометрии для образцов с концентрацией допанта $x = 0.1$

Для обоих типов допирования сохраняется ступенчатый характер выделения воды от 200 °С до 800 °С. С ростом концентрации допанта в обоих случаях наблюдается увеличение значений водопоглощения, что также может быть объяснено расширением решетки при допировании.

Рисунок 4.5 показывает зависимость значения водопоглощения от объема элементарной ячейки для всех исследуемых соединений. Как видно, независимо от типа допирования (акцепторное, донорное) наблюдается общая закономерность увеличения значений водопоглощения с ростом объема элементарной ячейки. При этом, увеличение объема элементарной ячейки, как было показано ранее, обусловлено не только природой допанта, но и его концентрацией.

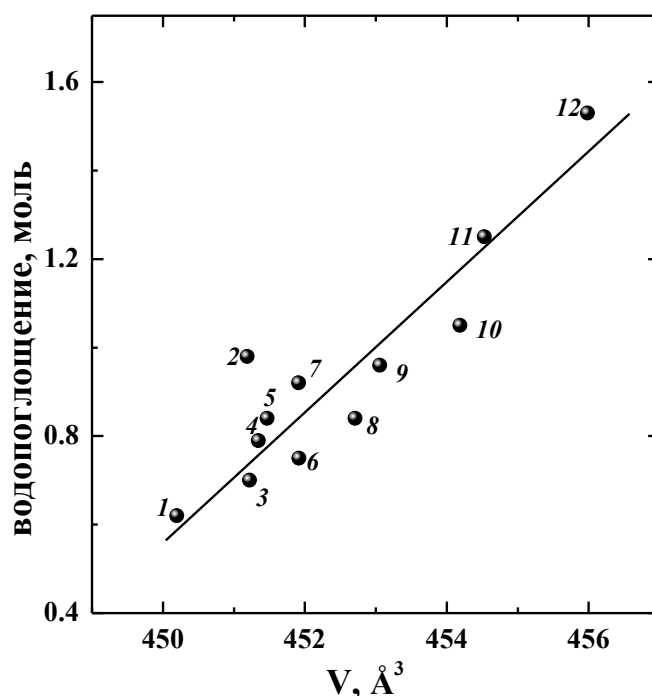


Рисунок 4.5 – Зависимость степени водопоглощения от объема элементарной ячейки для образцов BaLaInO_4 (1), $\text{BaLa}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{InO}_{3.975}$ (2), $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (3), $\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{4.025}$ (4), $\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{4.05}$ (5), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ (6), $\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (7), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.10}$ (8), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ (9), $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (10), $\text{BaLaIn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{4.075}$ (11), $\text{BaLa}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{InO}_{3.925}$ (12)

Таким образом, можно заключить, что процесс гидратации в блочно-слоевых сложных оксидах на основе BaLaInO_4 сопровождается диссоциативным поглощением молекул воды с образованием протонных дефектов. Независимо от типа допирования, степень водопоглощения увеличивается пропорционально увеличению объема элементарной ячейки.

Другими словами, основным фактором, определяющим значение водопоглощения, в отличие от перовскитоподобных соединений, является объем элементарной ячейки.

4.2 Формы кислородно-водородных групп

С помощью метода инфракрасной спектроскопии можно установить форму кислородно-водородных групп, находящихся в структуре гидратированных образцов. Для сложнооксидных соединений возможно наличие воды в структуре в виде гидроксид-ионов OH^- , ионов гидроксония H_3O^+ , либо непосредственно молекул воды H_2O .

Присутствие молекул воды H_2O идентифицируют по наличию сигналов 1595 см^{-1} (деформационное колебание δ), 3654 см^{-1} (симметричное валентное колебание ν_s) и 3756 см^{-1} (асимметричное валентное колебание ν_{as}). В интервале частот $2100 - 2300\text{ см}^{-1}$ также может присутствовать слабый сигнал, являющийся суперпозицией валентных и деформационных колебаний молекул воды.

Ион гидроксония H_3O^+ характеризуется наличием узкой интенсивной полосы в области деформационных колебаний в пределах $1670 - 1750\text{ см}^{-1}$. Полосы валентных колебаний располагаются в интервале частот $3400 - 2700\text{ см}^{-1}$ и отличаются большой шириной.

Валентные колебания гидроксогрупп OH^- лежат в интервале частот $3700 - 3650\text{ см}^{-1}$, а деформационные – ниже 1500 см^{-1} [165, 166].

ИК-спектры гидратированных твердых растворов $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приведены на рисунке 4.6. Все исследуемые спектры имеют схожий вид и характеризуются одним сигналом 1420 см^{-1} в области деформационных колебаний и широкой полосой в диапазоне частот $2800 - 3600\text{ см}^{-1}$ в области валентных колебаний.

Рассмотрим область деформационных колебаний. Для обоих твердых растворов регистрируемый сигнал 1420 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям M-OH групп. Отсутствие сигналов в областях $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ доказывает, что в структуре всех исследуемых соединений нет ионов гидроксония и молекул воды. Следовательно, широкая полоса в области валентных колебаний может быть отнесена к колебаниям OH^- -групп. Сложный вид данной полосы характеризуется наложением сигналов, имеющих различные частоты. Такая неоднородность обусловлена наличием

гидроксогрупп с различным кристаллографическим положением и, соответственно, с разной степенью вовлеченности в водородные связи [165].

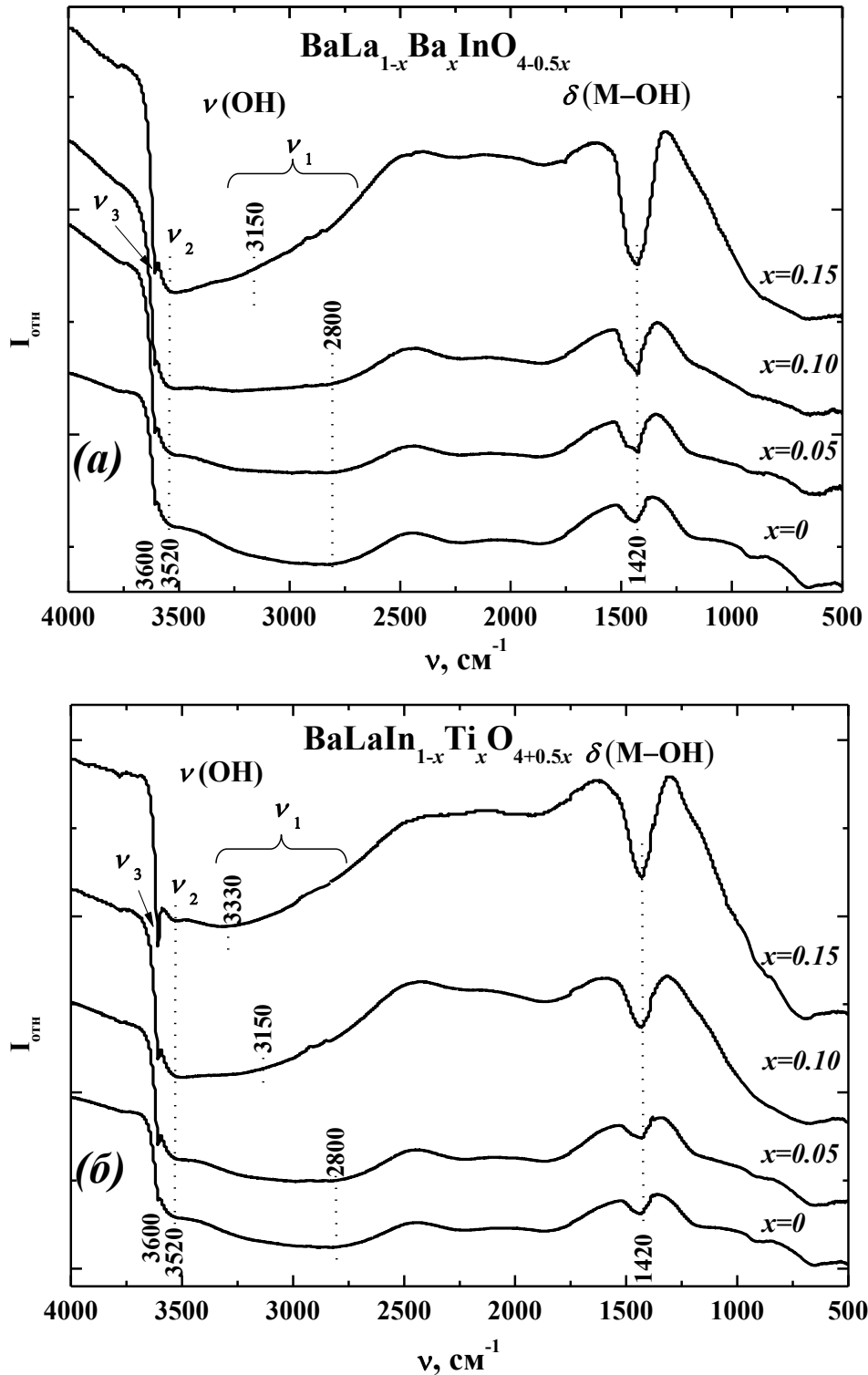


Рисунок 4.6 – ИК-спектры гидратированных твердых растворов $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) в области высоких частот

Известно, что смещение характеристических частот в области валентных колебаний в сторону более низких значений указывает на появление водородных связей.

При анализе ИК-спектра недопированного BaLaInO_4 (рис. 4.6 кривая $x=0$) в области валентных колебаний видно, что основной максимум широкой полосы проявляется около 2800 см^{-1} . Это указывает на то, что некоторая доля OH^- -групп вовлечена в сильные водородные связи. Причиной возникновения таких межатомных взаимодействий является близкое расположение соседнего атома кислорода, непосредственно не связанного химической связью с протоном ($\text{O-H}\dots\text{O}$). Второй 3520 см^{-1} и третий 3600 см^{-1} сигналы характеризуют колебания OH^- -групп, вовлеченных в более слабые водородные связи, и колебания относительно изолированных OH^- -групп соответственно.

С увеличением концентрации допанта как при акцепторном, так и при донорном допировании наблюдается смещение полосы 2800 см^{-1} в сторону более высоких частот. Такое смещение говорит об уменьшении доли гидроксогрупп, участвующих в сильных водородных связях. Другими словами, происходит перераспределение вкладов OH^- -групп, вовлеченных в разные по силе водородные связи. Данное перераспределение можно объяснить увеличением размера солевого слоя вдоль оси a при допировании. Чем больше концентрация допанта, тем больше расстояние между перовскитными блоками (длина связи Ba/La-O_2). Следовательно, расстояние между протонами в OH^- -группах и соседними атомами кислорода увеличивается ($\text{O-H}\dots\dots\text{O}$), что приводит к уменьшению силы водородных связей. Следует отметить, что вид спектров и закономерности, описанные выше, характерны и для других исследуемых в данной работе соединений ($\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$, $\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$, $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.1$)).

Данные инфракрасной спектроскопии хорошо соотносятся с данными синхронного термического анализа (рисунок 4.7). На ИК-спектрах в области валентных колебаний можно выделить три сигнала, характерных для гидроксогрупп, участвующих в сильных (I) и более слабых (II) водородных связях и относительно изолированных протонов (III), что соответствует стадийности выделения молекул H_2O из данных термогравиметрии. Так, для OH^- -групп, участвующих в сильных (I) водородных связях, характерная наибольшая длина связи O-H , для разрыва которой требуются наименьшие затраты энергии. Следовательно, отщепление таких групп будет происходить при более низких температурах (до $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$). Затем, до $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит отщепление OH^- -групп, участвующих в более слабых (II) водородных связях. Окончательное выделение

воды, обусловленное отщеплением относительно изолированных (III) гидроксогрупп, происходит вплоть до ~ 800 °С.

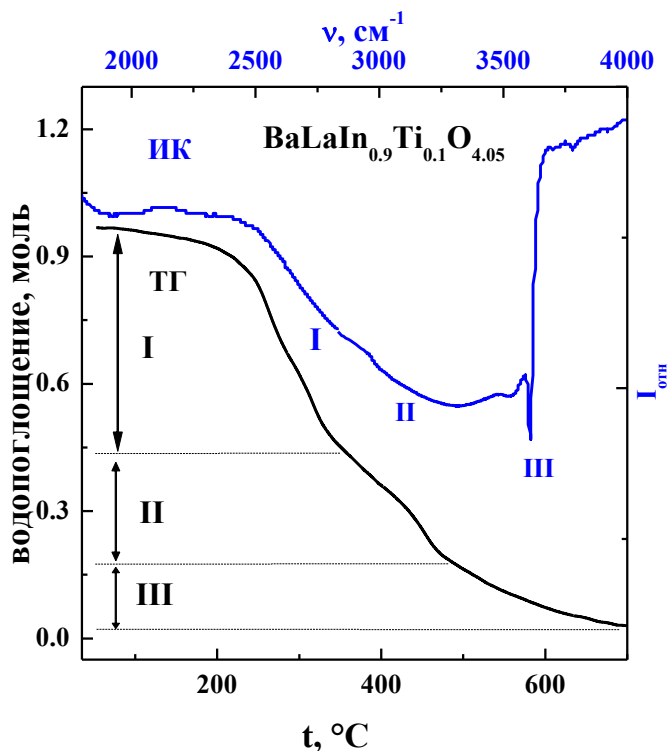


Рисунок 4.7 – Сопоставление данных термогравиметрии и ИК-спектроскопии для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$

Исходя из данных, полученных методом синхронного термического анализа, были рассчитаны доли OH^- -групп, вовлеченные в различные по силе водородные связи (табл. 4.1).

Для обоих твердых растворов наблюдается уменьшение вклада гидроксогрупп, участвующих в сильных (I) водородных связях, что согласуется со сдвигом полосы 2800 см^{-1} в ИК-спектрах. Соотношение вклада гидроксогрупп, участвующих в сильных (I) водородных связях к общему числу OH^- -групп проиллюстрировано на рисунке 4.8.

Как видно, с ростом концентрации акцепторного допанта (рис. 4.8a) происходит небольшое увеличение доли гидроксогрупп, вовлеченных в сильные водородные связи (I). Однако на фоне увеличения общего количества гидроксогрупп, их вклад наоборот уменьшается. В случае донорного допирования в целом наблюдается аналогичная закономерность уменьшения доли гидроксогрупп, вовлеченных в сильные водородные связи, относительно общего числа гидроксогрупп.

Таблица 4.1 – Доля гидроксогрупп, участвующих в сильных (I) и более слабых (II) водородных связях и относительно изолированных гидроксогрупп (III) по данным термогравиметрии

$\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	I	II + III	$\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	I	II + III
$x = 0$	0.68	0.32	$x = 0$	0.68	0.32
$x = 0.05$	0.48	0.52	$x = 0.05$	0.39	0.61
$x = 0.10$	0.47	0.53	$x = 0.10$	0.30	0.70
$x = 0.15$	0.39	0.61	$x = 0.15$	0.28	0.72

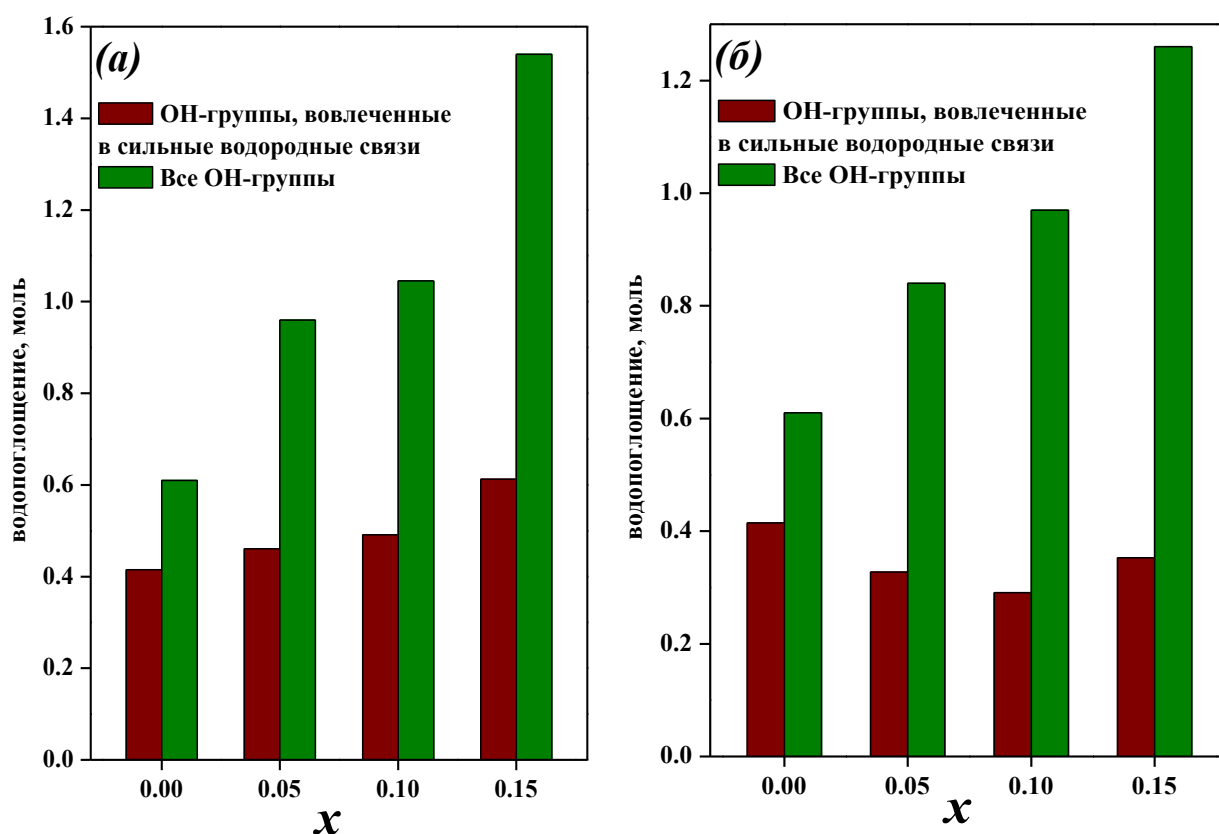


Рисунок 4.8 – Зависимость степени поглощения от концентрации допанта для твердых растворов $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б)

Таким образом, можно сказать, что единственной формой нахождения протонов в структуре BaLaInO_4 и допированных соединений на его основе являются энергетически неэквивалентные OH^- -группы. Оба типа допирования приводят к перераспределению вкладов гидроксогрупп. Доля гидроксогрупп, участвующих в сильных водородных связях, уменьшается с ростом концентрации допанта, а прирост значений водопоглощения происходит за счет относительно изолированных OH^- -групп и групп, вовлеченных в слабые водородные связи.

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ BaLaInO_4

В данной главе приведены результаты исследования электрических свойств, изучаемых блочно-слоевых сложных оксидов при варьировании термодинамических параметров внешней среды (T , $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$). Ранее было показано, что базовый состав BaLaInO_4 и сложнооксидные соединения на его основе способны внедрять в структуру молекулы воды из газовой фазы с образованием протонных дефектов. Вследствие этого можно ожидать появление протонного вклада проводимости в условиях повышенной влажности окружающей среды. Поэтому, для анализа вклада протонной проводимости в общую проводимость, исследования электрических свойств проводились с контролируемой влажностью.

5.1 Проводимость акцепторно-допированных составов в сухой атмосфере

Исследования электропроводности полученных образцов проводились с использованием метода импедансной спектроскопии. На рисунке 5.1 приведена температурная эволюция годографов импеданса, полученных для образца $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ в атмосфере сухого воздуха. Важно отметить, что спектры для BaLaInO_4 и остальных допированных сложных оксидов имеют аналогичный вид.

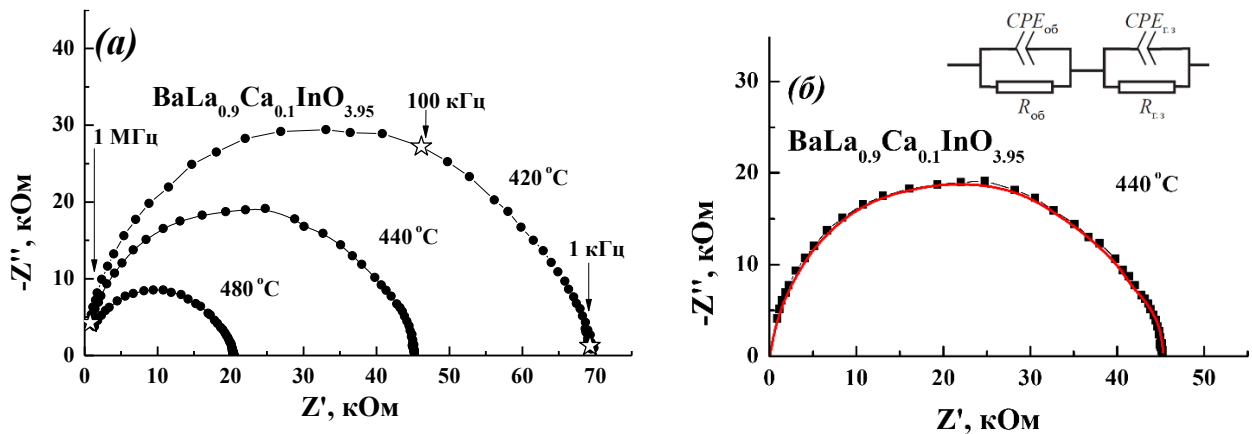


Рисунок 5.1 – Эволюция годографов импеданса с температурой в атмосфере сухого воздуха (а) и пример математической обработки годографа (б) для образца $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$

Как видно, спектры состоят из двух перекрывающихся полуокружностей. Полуокружность, выходящая из нуля и лежащая в области высоких частот, характеризуется емкостью $C \sim 10^{-11}$ Ф, что указывает на вклад объемного сопротивления

образца. Анализ полуокружности, располагающейся в области низких частот, показал значение емкости $C \sim 10^{-8} \text{ Ф}$, что соответствует зернограничному вкладу в сопротивление образца. Для дальнейшего изучения температурных зависимостей электропроводности использовали значения объемной составляющей, вычисленной путем экстраполяции соответствующей полуокружности на ось абсцисс.

На рисунке 5.2 представлены температурные зависимости электропроводности для BaLaInO_4 и акцепторно-допированных составов $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), полученных в атмосферах сухого воздуха и сухого аргона. В атмосфере сухого воздуха введение допанта приводит к росту электропроводности вплоть до ~ 2 порядков величины.

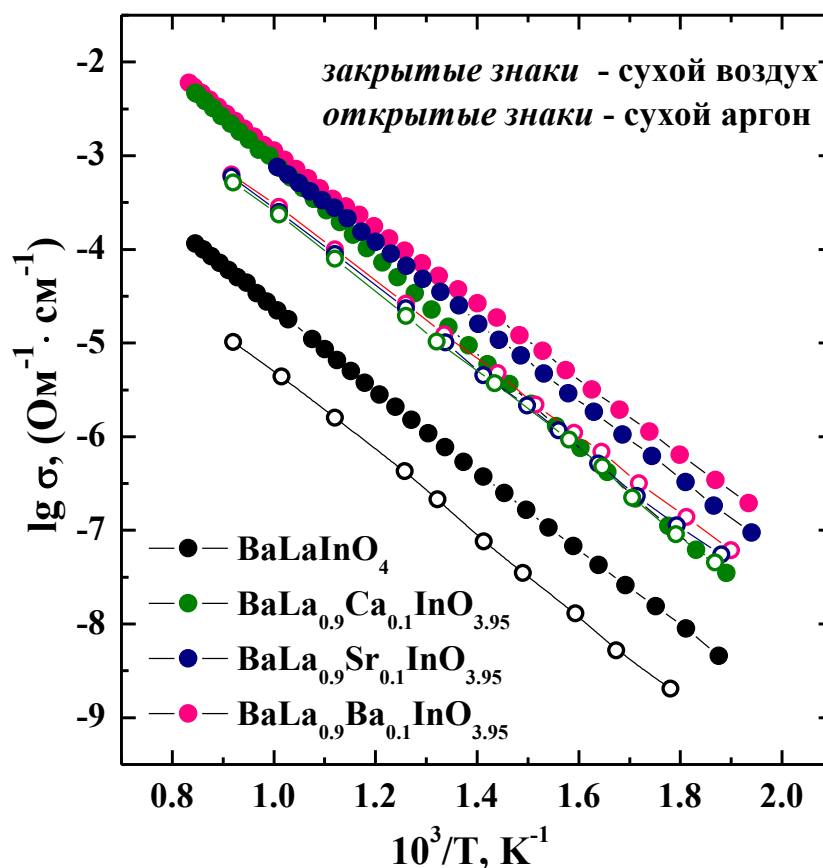


Рисунок 5.2 – Температурные зависимости электропроводности для BaLaInO_4 и $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) в сухом воздухе и в сухом аргоне

Рассмотрим природу проводимости в сухом воздухе, проанализировав зависимости электропроводности от парциального давления кислорода. Изотермы проводимостей всех исследуемых образцов имели схожий вид. На рисунке 5.3 приведено сравнение изотерм проводимости BaLaInO_4 с наиболее высокопроводящим составом $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$.

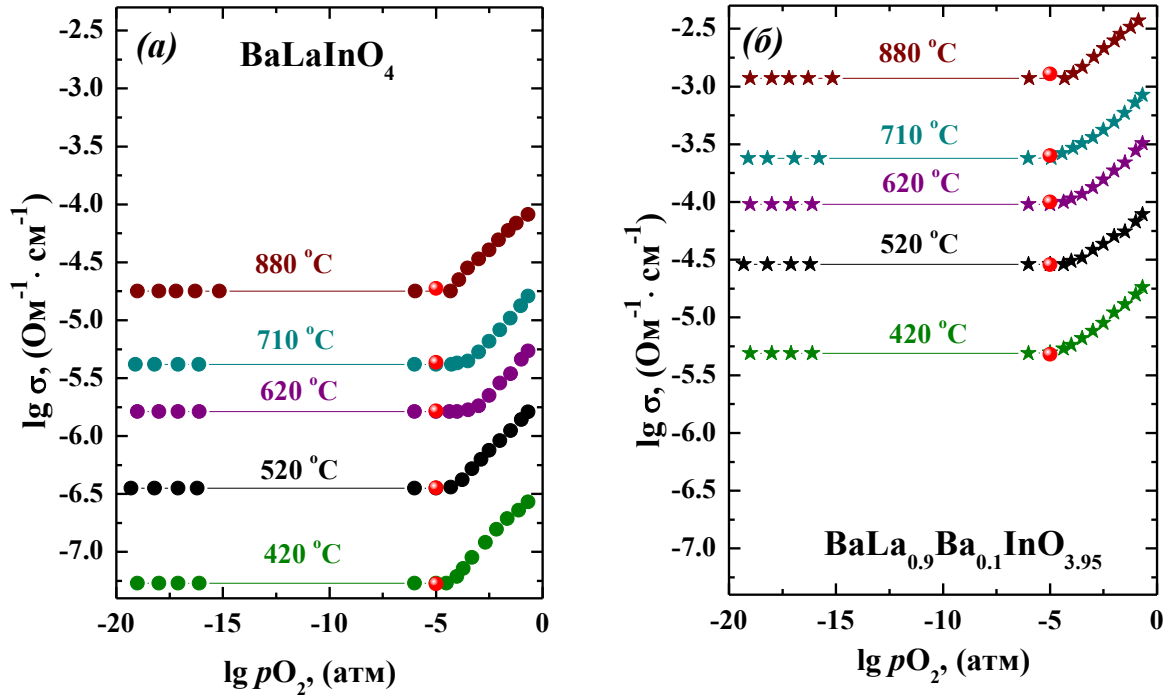


Рисунок 5.3 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для BaLaInO_4 (а) и $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ (б) в сухом воздухе в сравнении со значениями из температурных зависимостей электропроводности в аргоне (красные символы)

При высоком парциальном давлении кислорода ($pO_2 \geq 10^{-5}$ атм) кривые имеют положительный наклон, что указывает на появление электронного (p -типа) вклада проводимости в соответствии с квазихимическими реакциями:



В интервале значений $10^{-19} \leq pO_2 \leq 10^{-5}$ электропроводность практически не меняется, что свидетельствует о доминировании кислородно-ионной проводимости. Следовательно, базовый состав BaLaInO_4 и допированные образцы на его основе характеризуются смешанным (ионно-электронным) характером проводимости в атмосфере сухого воздуха.

Важно отметить, что значения электропроводности, полученные из температурных зависимостей в атмосфере аргона (красные знаки на рисунке 5.3), совпадают со значениями, полученными из зависимостей от парциального давления кислорода в электролитической области. Это позволяет рассматривать значения

электропроводности, полученные в атмосфере сухого аргона, как значения кислородно-ионной проводимости.

Числа переноса ионов были рассчитаны исходя из соотношения:

$$t_{O^{2-}} = \frac{\sigma_{\text{сухой аргон}}}{\sigma_{\text{сухой воздух}}} \quad (5.3)$$

В соответствии с расчетом, доля ионных чисел переноса для BaLaInO_4 составляет 20% в интервале температур 500 – 700 °С. Акцепторно-допированные составы $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ обладают долей ионного переноса 40 – 60 % в том же температурном интервале. Таким образом, допирование увеличивает не только величину кислородно-ионной проводимости, но и ее долю. Это можно объяснить увеличением концентрации носителей заряда в результате образования кислородных вакансий при допировании (уравнение 3.1).

Сравнивая кислородно-ионную проводимость акцепторно-допированных образцов, можно отметить тенденцию ее увеличения в ряду $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ – $\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ – $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$, то есть с ростом ионного радиуса допанта ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.18 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.31 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.47 \text{ \AA}$) [125]. Поскольку концентрация кислородных вакансий для всех образцов одинакова $[\text{V}_O]_{0.05}$, различие в значениях электропроводности можно объяснить их подвижностью. В связи с этим необходимо учитывать влияние природы допанта на проводимость.

Данные о взаимосвязи ионного транспорта с природой допанта для структуры Раддлсдена-Поппера в литературе немногочисленны. Однако, для перовскитов ABO_3 влияние А- и В-катионов, а также ионов допантов, на кислородно-ионную проводимость достаточно хорошо изучено. Как известно, на подвижность кислородных вакансий влияет множество факторов. Для соединений с одинаковой структурой и одинаковой концентрацией допанта одним из основных является геометрический фактор.

Хорошо известно, что соотношение размеров катионов А- и В-подрешеток влияет на значения ионной проводимости. Взаимосвязь структурных параметров и кислородно-ионного транспорта была изучена в работе [168]. Автор построил графическую зависимость энергии активации (E_a) от объема элементарной ячейки (V) для множества ионных проводников и обнаружил простое соотношение согласно уравнению $E_a = A_v/V^{2/3}$, где A_v – постоянная величина. Данное соотношение указывает на то, что значение энергии активации уменьшается при ослаблении силы связи из-за увеличения объема решетки. Аналогичная тенденция наблюдалась и для ионной проводимости в

смешанных ионно-электронных проводниках. Например, для составов $\text{Ln}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$, $\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) увеличение соотношения радиусов ионов Ln^{3+} и M^{2+} ослабляет связь металл-кислород и увеличивает подвижность кислорода [169].

Возвращаясь к анализу экспериментальных данных (рисунок 5.2), можно сделать предположение о причине повышения кислородно-ионной проводимости в ряду $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95} - \text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95} - \text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$. Исходя из результатов анализа структуры, наблюдаемое увеличение параметров и объема элементарной ячейки сопровождается увеличением средней длины связи металл-кислород, что приводит к ее ослаблению (таблица 3.7 в Главе 3). Как видно, на примере образца состава $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$, средняя длина связи Ba/La–O изменилась при допировании с 2.839 Å до 2.841 Å. Такое увеличение длины связи требует меньших энергетических затрат для ее разрыва, что способствует облегчению кислородно-ионного транспорта. Следует отметить, что энергия активации кислородно-ионной проводимости уменьшалась в ряду Ca^{2+} (0.86 эВ) – Sr^{2+} (0.85 эВ) – Ba^{2+} (0.82 эВ).

Как видно, полученные результаты изменения кислородно-ионной проводимости с ростом радиуса допанта согласуются с основными закономерностями, описанными для перовскитов. При этом различия в значениях электропроводности между наименее проводящим допированным составом $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ и наиболее проводящим допированным составом $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ составляли менее 0.3 порядка величины при низких температурах.

Таким образом, введение акцепторного допанта приводит к увеличению проводимости BaLaInO_4 , как общей, так и кислородно-ионной. При этом при одинаковой концентрации кислородных вакансий наблюдается рост значений электропроводности при увеличении ионного радиуса допанта. Влияние концентрации кислородных вакансий на ионный транспорт в допированном BaLaInO_4 будет обсуждаться далее в этой главе.

5.2 Проводимость акцепторно-допированных составов во влажной атмосфере

Для того, чтобы оценить возможность появления протонного переноса, были проведены измерения электропроводности в атмосфере повышенной влажности ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). Сравнение значений, полученных из политерм проводимостей в атмосферах влажного воздуха и влажного аргона, показано на рисунке 5.4.

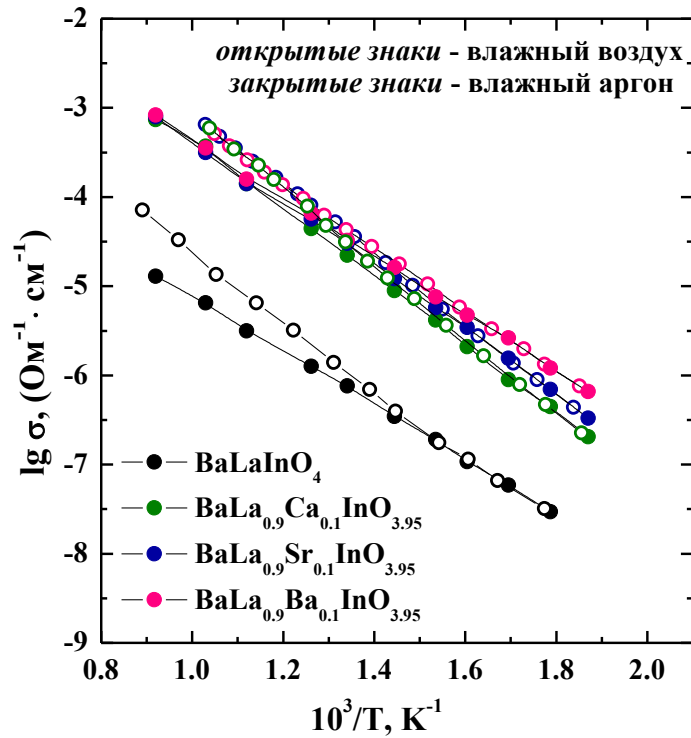


Рисунок 5.4 – Температурные зависимости электропроводности для BaLaInO_4 и $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) во влажном воздухе и влажном аргоне

Во влажной атмосфере, так же, как и в сухой, наблюдается увеличение значений электропроводности для акцепторно-замещенных образцов относительно недопированного BaLaInO_4 . При этом проводимость увеличивается в ряду $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95} - \text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95} - \text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$, то есть с ростом ионного радиуса допанта.

Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для образцов BaLaInO_4 и $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ при 420°C во влажной и сухой атмосферах показаны на рисунке 5.5. Видно, что во влажной атмосфере электропроводность практически не зависит от $p\text{O}_2$, что указывает на преобладание ионной проводимости для обоих исследуемых составов.

Возвращаясь к рисунку 5.4, значения электропроводности в атмосфере влажного аргона при температурах ниже 450°C совпадают со значениями электропроводности, полученными во влажном воздухе для всех исследуемых образцов. Это позволяет говорить о том, что в области низких температур доминирующим типом проводимости является протонный перенос.

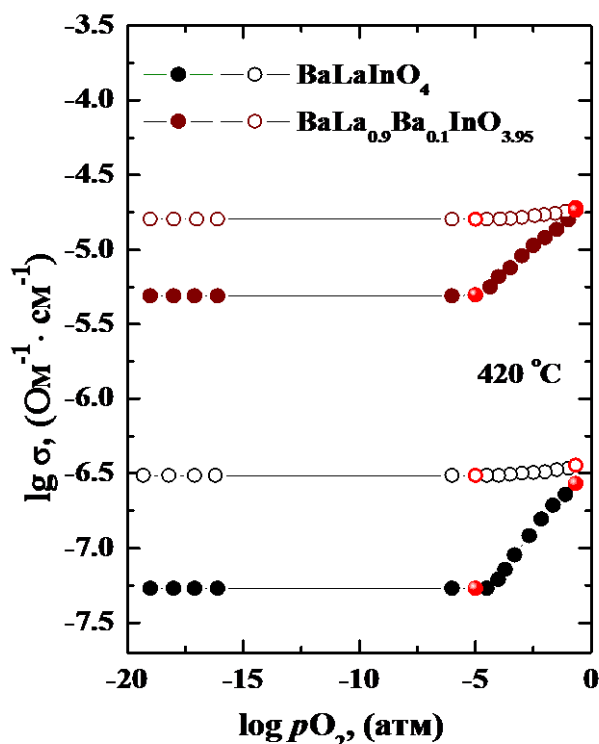


Рисунок 5.5 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для образцов $BaLaInO_4$ и $BaLa_{0.9}Ba_{0.1}InO_{3.95}$ при 420 °С во влажной (открытые знаки) и сухой (закрытые знаки) атмосферах в сравнении со значениями из температурных зависимостей электропроводности в аргоне (красные знаки)

На рисунке 5.6 приведены температурные зависимости электропроводности для $BaLaInO_4$ и допированных составов $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}$ в атмосферах сухого и влажного аргона. Как видно, значения электропроводности во влажной атмосфере выше значений, полученных в сухой атмосфере, как для базового состава $BaLaInO_4$, так и для допированных $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}$. Этот факт доказывает наличие протонного вклада проводимости в общую проводимость исследуемых составов. При этом с понижением температуры разность в значениях электропроводности увеличивается. Это является закономерным, так как с уменьшением температуры величина водопоглощения для исследуемых соединений возрастает. Наблюдаемый рост значений электропроводности для допированных составов в ряду $BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95} - BaLa_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3.95} - BaLa_{0.9}Ba_{0.1}InO_{3.95}$ можно объяснить увеличением концентрации протонных носителей заряда, как следует из данных термогравиметрии (Глава 4).

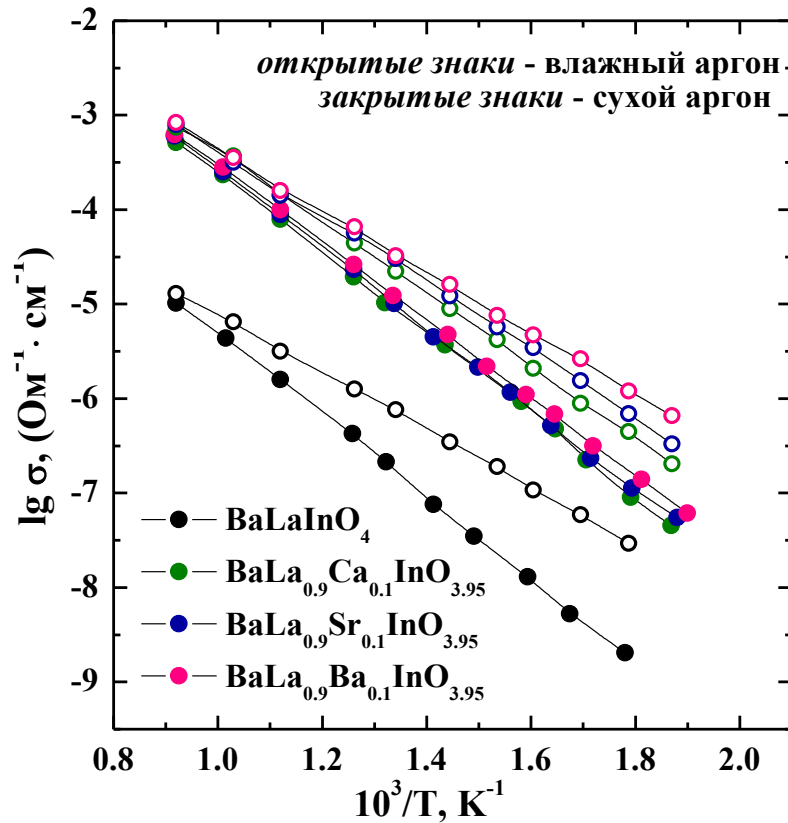


Рисунок 5.6 – Температурные зависимости электропроводности для BaLaInO_4 и $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) в сухом и влажном аргоне

Протонная проводимость была рассчитана как разность между значениями электропроводности, полученными в атмосферах влажного и сухого аргона:

$$\sigma_{\text{H}^+} = \sigma_{\text{влажный Ar}} - \sigma_{\text{сухой Ar}} \quad (5.4)$$

На рисунке 5.7 представлены температурные зависимости протонной проводимости для BaLaInO_4 и акцепторно-допированных составов. Как видно, значения протонной проводимости допированных образцов увеличивается в ряду $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95} - \text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95} - \text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$. Можно полагать, что такой рост обусловлен увеличением концентрации протонов в этом ряду. Энергия активации протонов уменьшается в ряду Ca^{2+} (0.70 эВ) – Sr^{2+} (0.68 эВ) – Ba^{2+} (0.65 эВ). Полученные значения энергии активации выше, чем типичные значения для перовскитов ~ 0.5 эВ.

Хорошо известно, что подвижность протонов зависит от прочности водородной связи, если они вовлечены в таковую, а энергетические барьеры для протонного транспорта в соединениях без водородной связи достаточно высоки [170]. Поскольку в структуре исследуемых блочно-слоевых сложных оксидов значимая доля протонов является изолированными либо вовлеченными в слабые водородные связи, можно

предполагать, что протонный транспорт в пространстве солевого слоя затруднен по сравнению с протонным транспортом в объеме перовскитного блока. Более высокие значения энергии активации по сравнению со значениями для типичных перовскитов подтверждают это предположение.

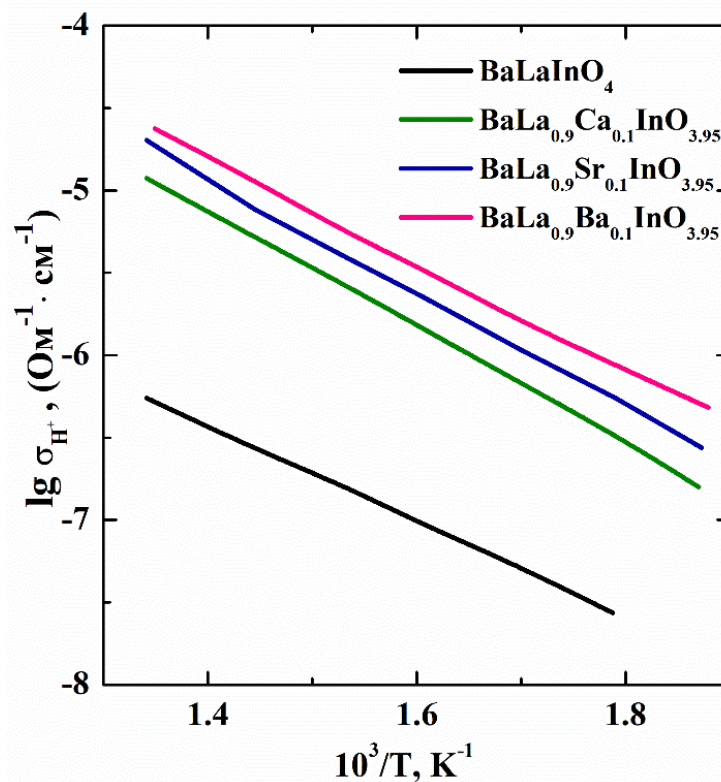


Рисунок 5.7 – Температурные зависимости протонной проводимости для BaLaInO_4 и $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$)

Числа переноса протонов были рассчитаны по формуле:

$$t_{H^+} = \frac{\sigma_{H^+}}{\sigma_{\text{влажный воздух}}} \quad (5.5)$$

Температурные зависимости протонных чисел переноса показаны на рисунке 5.8. Как для базового состава BaLaInO_4 , так и для допированных образцов, числа переноса протонов увеличиваются при понижении температуры. При $T < 450^\circ\text{C}$ все исследуемые составы характеризуются долей протонного переноса $\sim 90 - 95\%$, которая увеличивается в ряду $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$.

Таким образом, введение акцепторного допанта в La-подрешетку BaLaInO_4 приводит к росту значений кислородно-ионной проводимости до ~ 2 порядков величины. Наблюдаемое увеличение проводимости связано как с появлением кислородных вакансий при допировании, так и с изменением геометрических характеристик

элементарной ячейки. Кислородно-ионная проводимость увеличивается в ряду $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ – $\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ – $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$, что связано с ростом ионного радиуса допанта. Увеличение параметров и объема элементарной ячейки приводит к ослаблению связи металл-кислород и, как следствие, к увеличению подвижности кислорода. Значения энергии активации кислородно-ионной проводимости уменьшаются в этом же ряду.

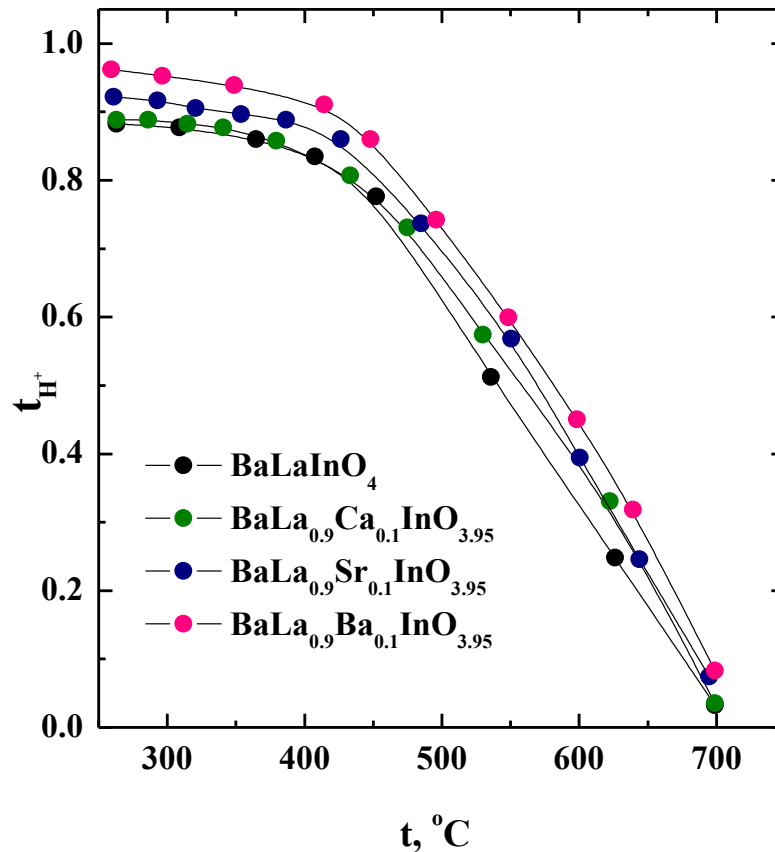


Рисунок 5.8 – Температурные зависимости протонных чисел переноса для BaLaInO_4 и $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$)

В атмосфере с повышенной влажностью все исследуемые составы проявляют протонную проводимость вследствие диссоциативного поглощения воды из атмосферы и образования протонных носителей заряда. Протонная проводимость допированных образцов возрастает в ряду $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ – $\text{BaLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ – $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ за счет увеличения концентрации протонов. В области низких температур ($T < 450$ °C) во влажной атмосфере все исследуемые соединения являются преимущественно протонными проводниками, при этом наиболее проводящим является состав $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$.

5.3 Проводимость донорно-допированных составов в сухой атмосфере

Образцы, полученные методом донорного допирования BaLaInO_4 , также были изучены методом импедансной спектроскопии в атмосферах с контролируемой влажностью. На рисунке 5.9 в качестве примера показана температурная эволюция годографов для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ в атмосфере сухого воздуха.

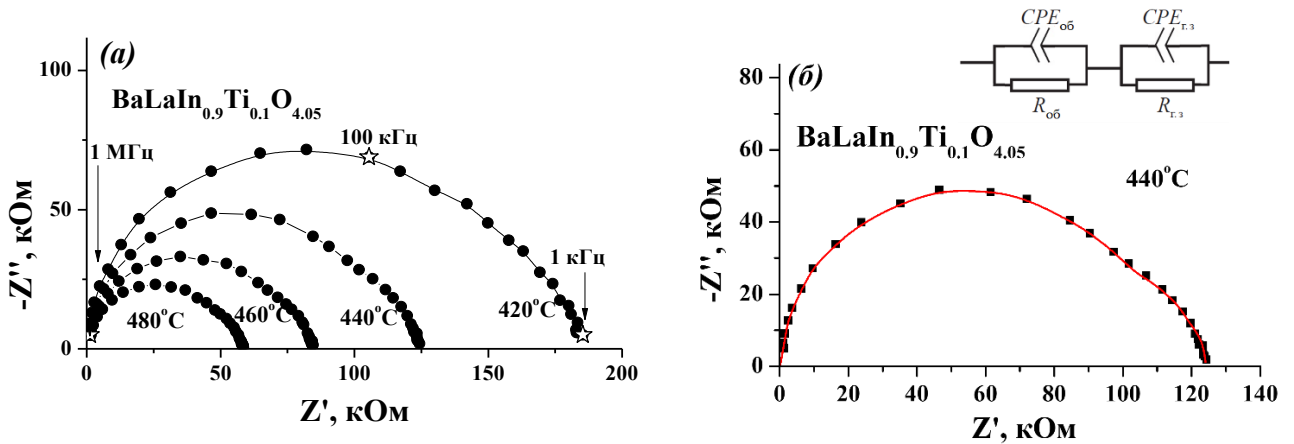


Рисунок 5.9 – Температурная эволюция годографов импеданса в атмосфере сухого воздуха (а) и пример математической обработки годографа (б) для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$

Полученные годографы для всех допированных образцов можно описать двумя перекрывающимися полуокружностями. Для первой полуокружности, выходящей из нуля, характерно значение емкости $C \sim 10^{-11}$ Ф. Следовательно, экстраполяция данной полуокружности на ось x позволяет выделить вклад объемного сопротивления образца. Для второй полуокружности, лежащей в области меньших частот, значение емкости составляет $C \sim 10^{-8}$ Ф, что характерно для вклада границ зерен образца в общее сопротивление. Для расчета значений электропроводности использовали значения объемного вклада проводимости.

Температурные зависимости электропроводности для донорно-допированных образцов в сравнении с недопированным BaLaInO_4 представлены на рисунке 5.10. Введение иона допанта (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}) в In-подрешетку BaLaInO_4 приводит к росту значений электропроводности в атмосфере сухого воздуха до ~ 1 порядка величины. Значения электропроводности, полученные в атмосфере сухого аргона, т. е. при пониженном парциальном давлении кислорода, также возрастают при допировании. При этом значения электропроводности в атмосфере аргона ниже значений, полученных на воздухе, для всех донорно-допированных образцов. Как и для акцепторно-

допированных образцов, рост электропроводности на воздухе можно объяснить появлением дырочных дефектов в соответствии с уравнением 5.1.

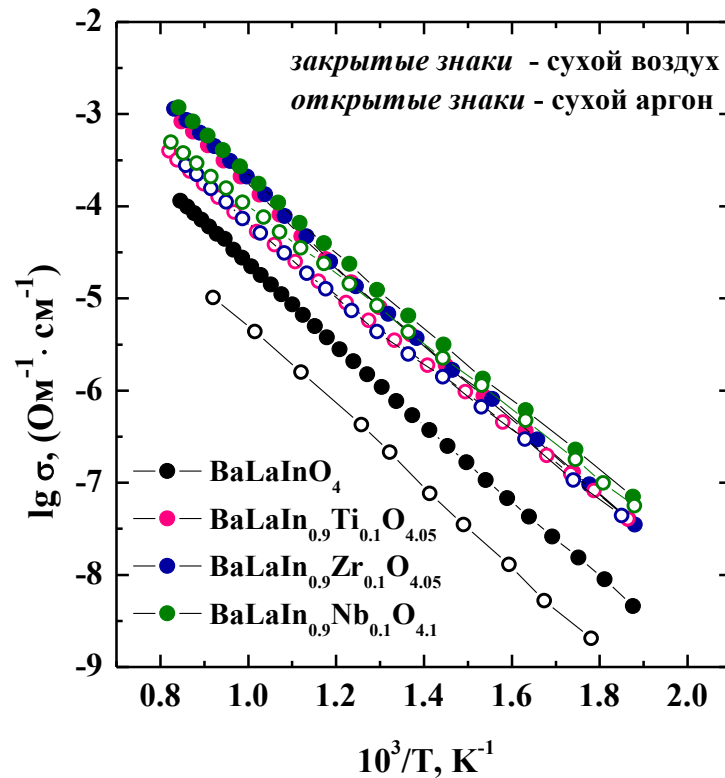


Рисунок 5.10 – Температурные зависимости электропроводности для BaLaInO_4 , $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ в сухом воздухе и сухом аргоне

На рисунке 5.11 приведены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ при температурах 920 °С и 820 °С.

Снижение значений электропроводности при понижении парциального давления кислорода указывает на наличие дырочной проводимости (p -типа). При $p\text{O}_2 \leq 10^{-5}$ значения электропроводности не зависят от парциального давления кислорода, что свидетельствует о доминировании кислородно-ионной проводимости. Красные символы, соответствующие значениям электропроводности, полученным из зависимостей $\lg \sigma - 10^3/T$ в атмосфере сухого аргона, лежат в электролитической области, что позволяет рассматривать значения, полученные из температурных зависимостей электропроводности в атмосфере сухого аргона, как кислородно-ионную проводимость.

Возвращаясь к анализу рисунка 5.10, видно, что донорное допирование увеличивает значения кислородно-ионной проводимости вплоть до ~ 1.5 порядка величины. Для Ti- и Zr-допированных соединений значения электропроводности близки, в то время как для образца, допированного ниобием, значения несколько выше.

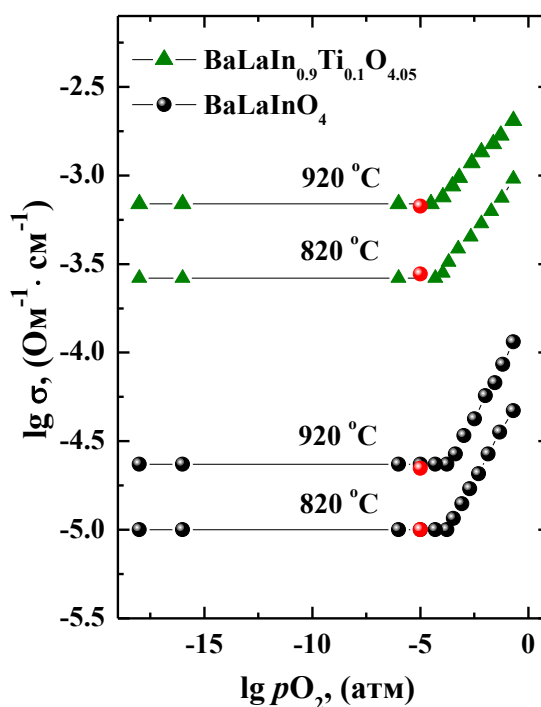


Рисунок 5.11 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ при температурах 920 °C и 820 °C в сухом воздухе в сравнении со значениями, полученными из температурных зависимостей электропроводности в сухом аргоне (красные знаки)

Рост кислородно-ионной проводимости допированных образцов объясняется появлением дополнительных носителей заряда (междоузельный кислород). Однако при одинаковой концентрации допанта $x = 0.1$ для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ концентрация кислородных дефектов вдвое больше, чем для $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ согласно уравнениям 3.2 и 3.3. Как было показано ранее в Главе 3, появление междоузельного кислорода приводит к значительному увеличению параметра a элементарной ячейки, сопровождающемуся увеличением размера солевого слоя, и объема решетки в целом. Анализ структурных параметров показал, что при донорном допировании, как и при акцепторном, происходит увеличение средней длины связи $\text{Ba/La}-\text{O}$. Так, наблюдается изменение с 2.839 Å для BaLaInO_4 до 2.848 Å и 2.852 Å для $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ соответственно. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению энергии связи и облегчению ее разрыва, способствуя облегчению миграции ионов кислорода. Следовательно, имеют место два фактора, влияющих на увеличение кислородно-ионной проводимости: увеличение концентрации ионных носителей заряда за счет образования междоузельного кислорода и увеличения

подвижности ионов кислорода, как результат увеличения средней длины связи Ba/La–O и расстояния между перовскитными блоками (размера солевого слоя).

Расчет доли кислородно-ионной проводимости, или чисел переноса ионов кислорода, был выполнен с использованием уравнения 5.3. Так, для донорно-допированных составов доля кислородно-ионной проводимости в интервале температур составляет 30 – 60 % в интервале температур 500 – 700 °С. Напомним, что для недопированного BaLaInO₄ это значение не превышает 30 % в том же температурном интервале. Такое увеличение объясняется появлением дополнительного носителя заряда (междоузельного кислорода) при введении донорного допанта в соответствии с уравнениями 3.2 и 3.3.

Таким образом, введение донорного допанта, так же, как и акцепторного, приводит не только к росту величины кислородно-ионной проводимости BaLaInO₄, но и ее доли. На рост электропроводности влияет как появление дополнительных носителей заряда (междоузельного кислорода), так и увеличение их подвижности, как результат увеличения размера солевого слоя.

5.4 Проводимость донорно-допированных составов во влажной атмосфере

На рисунке 5.12 представлены температурные зависимости электропроводности для образцов составов BaLaInO₄, BaLaIn_{0.9}Ti_{0.1}O_{4.05}, BaLaIn_{0.9}Zr_{0.1}O_{4.05} и BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.1} в атмосфере сухого и влажного аргона. Для всех образцов значения электропроводности во влажной атмосфере выше значений, полученных в сухой атмосфере. Такой рост проводимости обусловлен появлением протонного вклада проводимости. Как и для акцепторно-допированных образцов, значения электропроводности для донорно-допированных составов выше, чем для недопированного BaLaInO₄ в атмосфере аргона.

Природа проводимости во влажной атмосфере установлена из зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода (рисунок 5.13). Как видно, во влажной атмосфере, по сравнению с сухой, электропроводность практически не зависит от парциального давления кислорода во всем интервале p_{O_2} . Это позволяет утверждать, что проводимость во влажной атмосфере является преимущественно ионной, а именно протонной. Значения электропроводности, полученные из температурных зависимостей электропроводности во влажном аргоне (красные символы на рисунке 5.13), лежат в электролитической области, что позволяет рассматривать эти значения электропроводности как значения ионной проводимости.

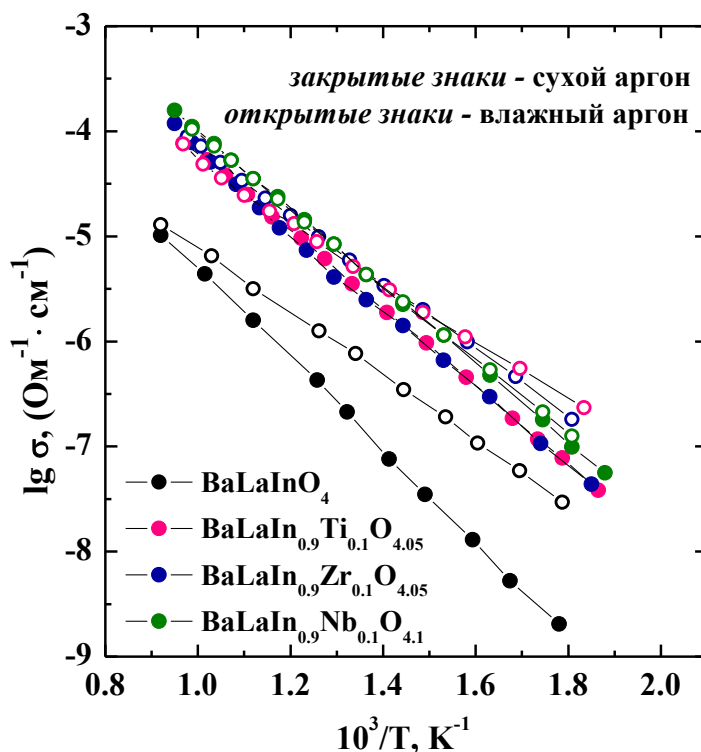


Рисунок 5.12 – Температурные зависимости электропроводности для образцов BaLaInO_4 , $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ в сухом и влажном аргоне

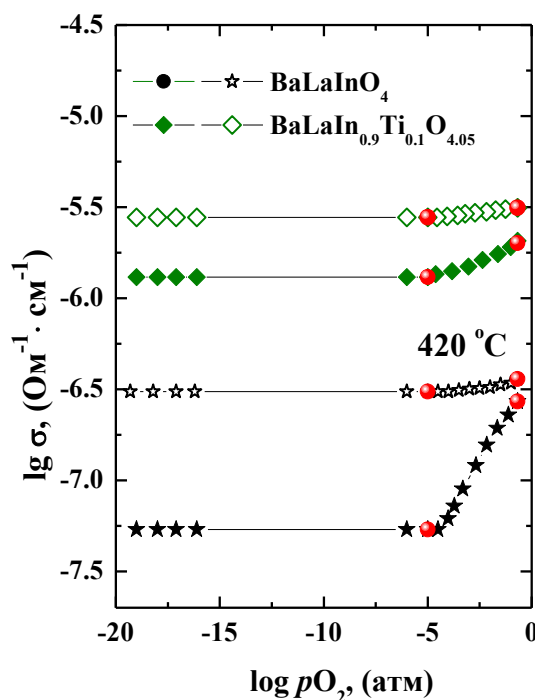


Рисунок 5.13 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для образцов BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ при 420 °C во влажной (открытые знаки) и сухой (закрытые знаки) атмосферах в сравнении со значениями, полученными из температурных зависимостей электропроводности во влажном аргоне (красные символы).

На рисунке 5.14 представлены температурные зависимости общей электропроводности для BaLaInO_4 и донорно-допированных образцов, полученных в атмосферах влажного воздуха и влажного аргона. Значения электропроводности в обеих атмосферах сопоставимы при $T < 450^\circ\text{C}$ для Ti- и Zr-допированных образцов, что указывает на преимущественно протонный тип проводимости. Для состава $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ наблюдается небольшая разность значений электропроводностей во влажном аргоне и влажном воздухе, что говорит о смешанном (ионном и электронном) характере проводимости во всем исследуемом температурном интервале.

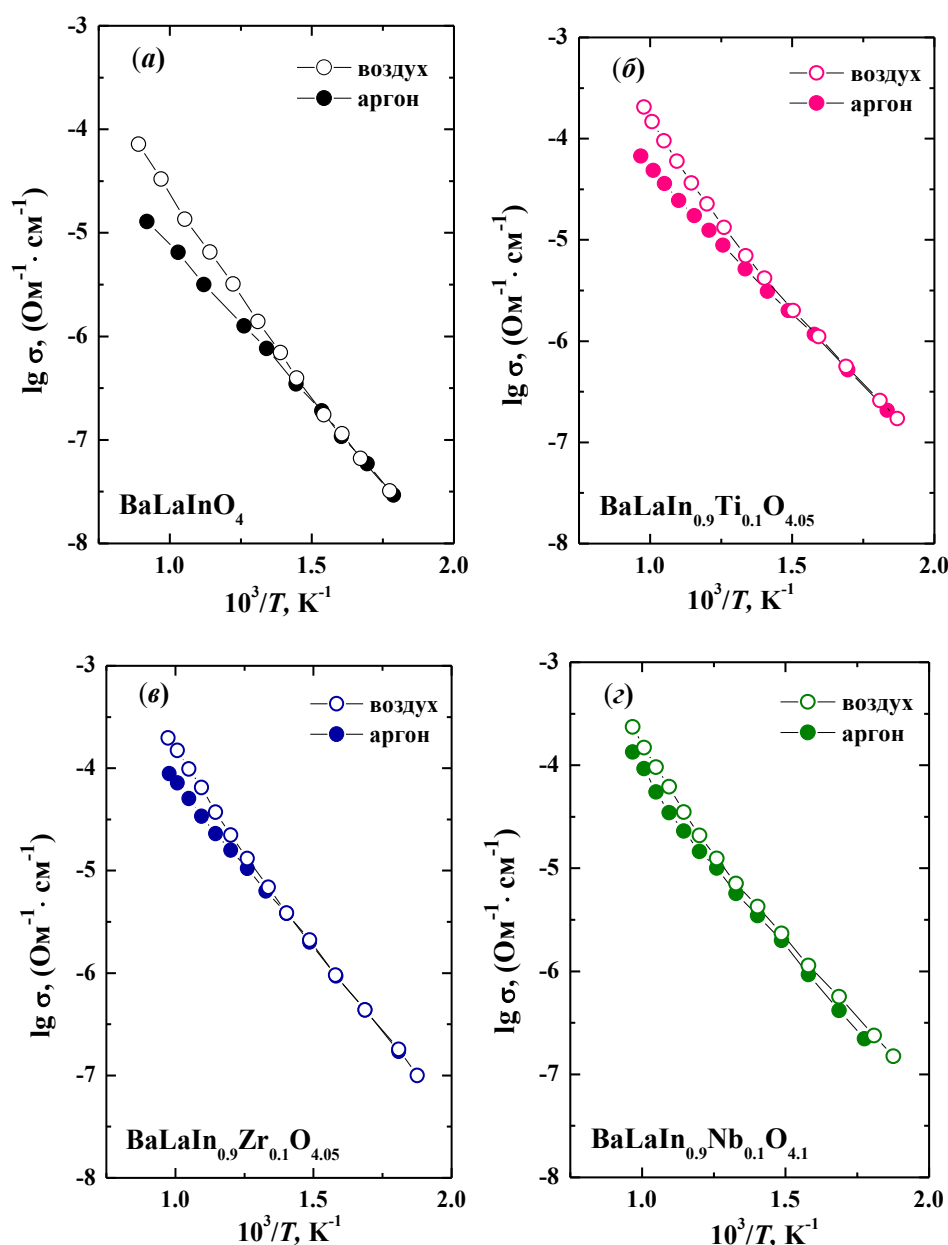


Рисунок 5.14 – Температурные зависимости общей электропроводности для образцов составов BaLaInO_4 (а), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ (б), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ (в) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ (г) во влажном воздухе и влажном аргоне

Величину протонной проводимости, как и для акцепторно-допированных образцов, рассчитывали, как разность между значениями электропроводности, полученными в атмосферах влажного и сухого аргона в соответствии с уравнением 5.4. Результаты расчета показаны на рисунке 5.15.

Рассчитанные значения протонной проводимости для Ti- и Zr-допированных образцов близки и выше, чем для недопированного, на ~ 1 порядок величины. Образец $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ демонстрирует более высокие значения протонной проводимости, чем для недопированного, но ниже, чем для Ti- и Zr-замещенных составов.

Известно, что электропроводность определенного сорта частиц определяется их концентрацией и подвижностью. Исходя из данных термогравиметрии, степень водопоглощения увеличивается в ряду $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ – $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ – $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, что не коррелирует со значениями протонной проводимости. Таким образом, влияние подвижности протонов на значение электропроводности, вероятно, более значимо.

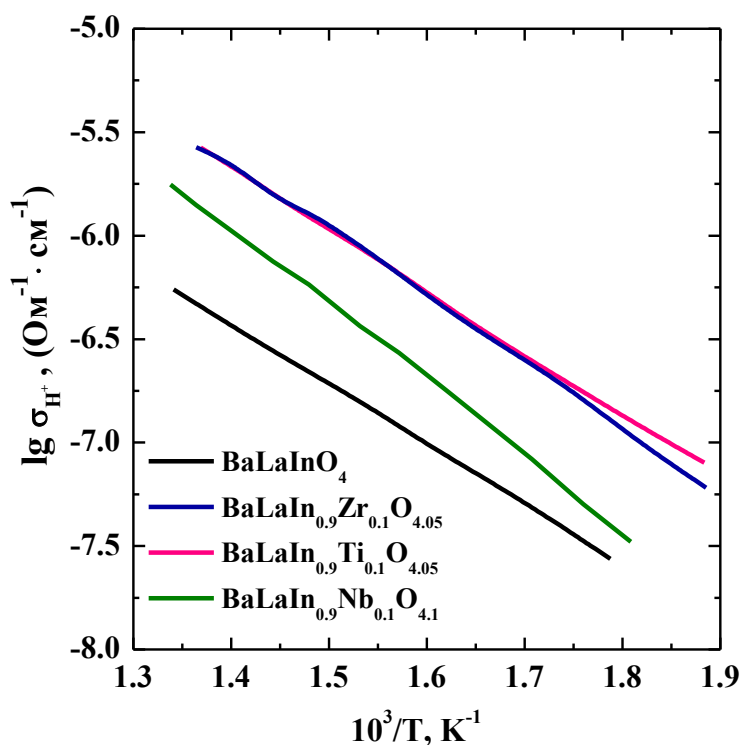
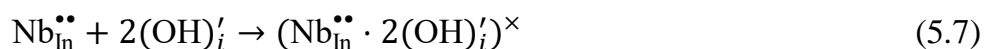


Рисунок 5.15 – Температурные зависимости протонной проводимости для BaLaInO_4 , $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$

Известно, что заряженные дефекты, образующиеся при допировании (например, $\text{Zr}_{\text{In}}^\bullet$) и в результате гидратации $(\text{OH})_i'$ способны к образованию кластеров, что, в свою

очередь, снижает подвижность носителей заряда. Ниже приведены квазихимические уравнения образования кластеров:



Несмотря на то, что концентрация примесных дефектов одинакова, заряды их различны. Так, они являются однозарядными (в случае допированием Zr^{4+} и Ti^{4+}) и двухзарядными (в случае допированием Nb^{5+}). Следовательно, для образования кластеров с положительным дефектом $\text{Nb}_{\text{In}}^{\bullet\bullet}$ требуется в 2 раза больше отрицательных дефектов $(\text{OH})'_i$, чем для $\text{Zr}_{\text{In}}^{\bullet}$. Данный факт может объяснить более низкую подвижность протонов, и, следовательно, более низкую протонную проводимость образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$.

Таким образом, введение донорного допанта (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}) в In-подрешетку BaLaInO_4 приводит к росту электропроводности до ~ 1.5 порядка величины. Как и для акцепторно-допированных образцов, такое повышение проводимости обусловлено появлением дополнительных носителей заряда (междоузельного кислорода) при допировании, а также увеличением их подвижности за счет расширения элементарной ячейки. Во влажной атмосфере все донорно-допированные соединения демонстрируют вклад протонной проводимости, при этом для Ti- и Zr-допированных образцов такой тип проводимости является преобладающим при $T < 450$ °C.

5.5 Влияние концентрации допанта на транспортные свойства

Для того, чтобы определить влияние концентрации кислородных дефектов (вакансий кислорода и междоузельного кислорода) на транспортные свойства, были выбраны наиболее проводящие акцепторно- и донорно-допированные составы, и получены твердые растворы $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

На рисунках 5.16 и 5.17 представлены температурные зависимости электропроводности для твердых растворов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ соответственно, полученные в атмосферах сухого воздуха и сухого аргона. Как видно на рисунках, значения электропроводности в сухом воздухе для акцепторно- и донорно-допированных образцов выше на $\sim 1 - 1.5$ порядка величины, чем для недопированного.

При этом для всех образцов значения электропроводности в атмосфере сухого аргона ниже значений, полученных в атмосфере сухого воздуха.

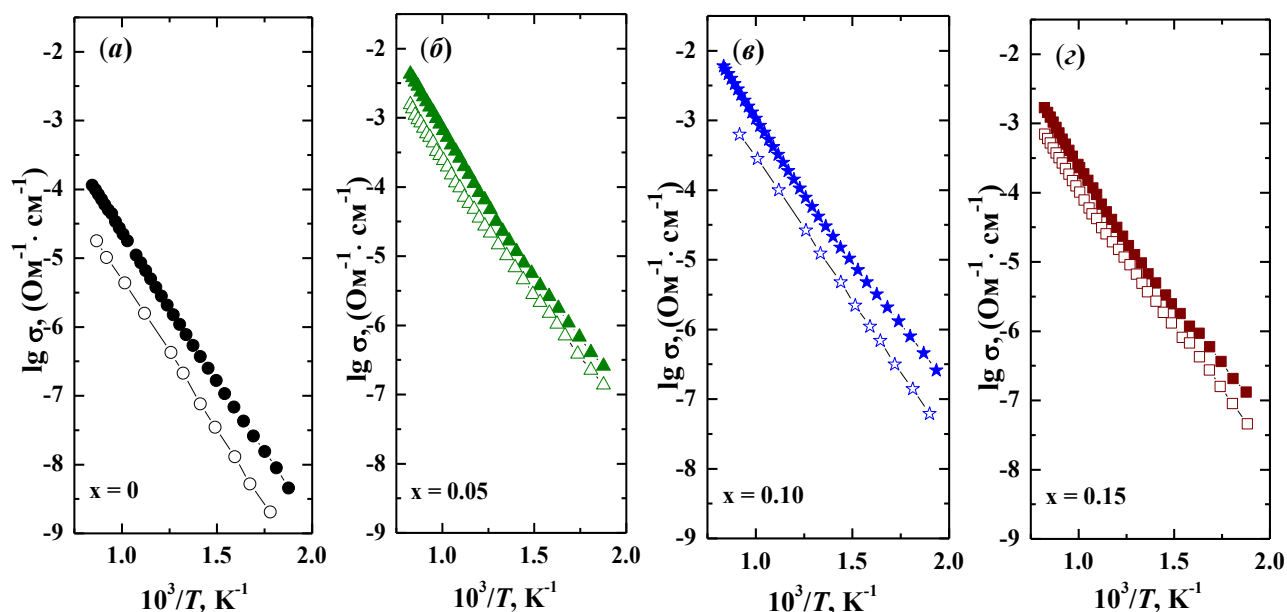


Рисунок 5.16 – Температурные зависимости общей электропроводности для твердого раствора $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ в сухом воздухе (закрытые символы) и в сухом аргоне (открытые символы) для образцов: $x = 0$ (а); $x = 0.05$ (б); $x = 0.10$ (в); $x = 0.15$ (г)

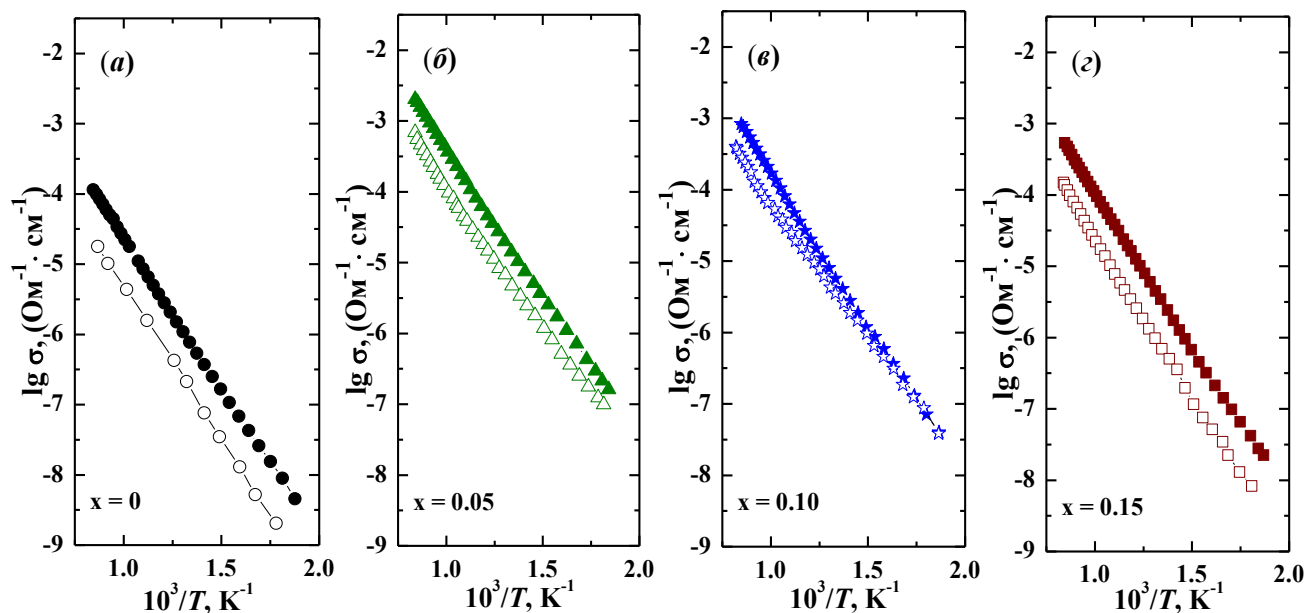


Рисунок 5.17 – Температурные зависимости общей электропроводности для твердого раствора $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ в сухом воздухе (закрытые символы) и в сухом аргоне (открытые символы) для образцов: $x = 0$ (а); $x = 0.05$ (б); $x = 0.10$ (в); $x = 0.15$ (г)

Природа проводимости в сухом воздухе для всех исследуемых твердых растворов была изучена при варьировании парциального давления кислорода и постоянстве температуры. В качестве примера, на рисунке 5.18 показаны зависимости $\lg \sigma - \lg pO_2$ для образцов с концентрацией допанта $x = 0.05$ и $x = 0.1$ в твердом растворе $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$. Важно дополнить, что зависимости электропроводности от pO_2 для акцепторно-допированного твердого раствора $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ имеют аналогичный вид.

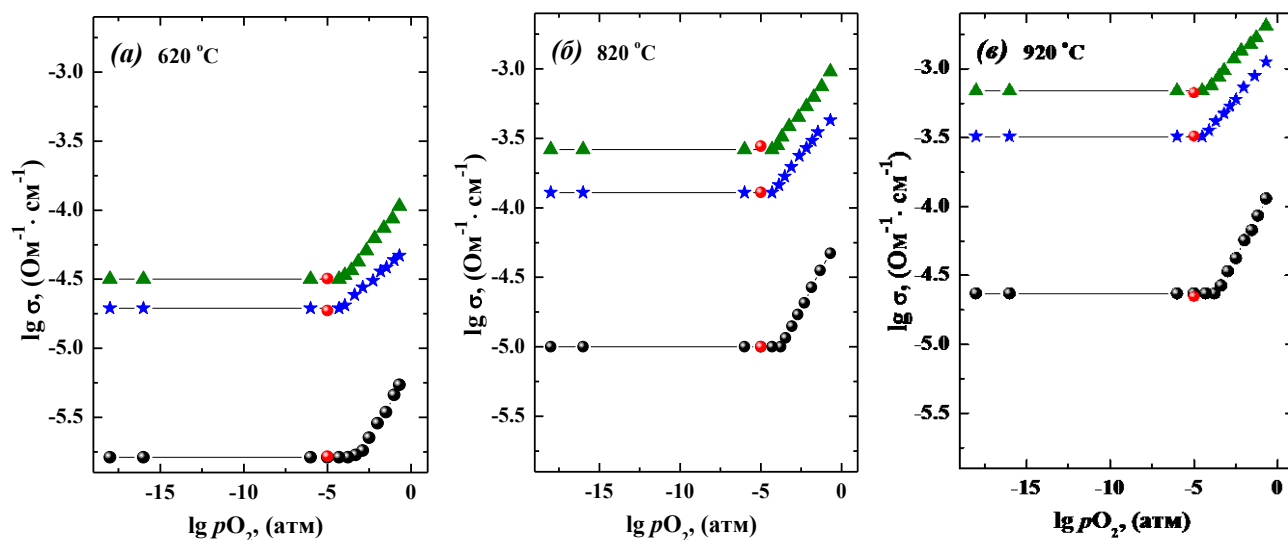


Рисунок 5.18 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для $BaLaInO_4$, $BaLaIn_{0.95}Ti_{0.05}O_{4.025}$, $BaLaIn_{0.9}Ti_{0.1}O_{4.05}$ при $620\text{ }^\circ\text{C}$ (а), $820\text{ }^\circ\text{C}$ (б) и $920\text{ }^\circ\text{C}$ (в) в сравнении со значениями из температурных зависимостей электропроводности в сухом аргоне (красные символы)

Все полученные зависимости схожи по виду между собой и аналогичны недопированному составу $BaLaInO_4$. Как наблюдалось ранее, изотермы проводимости имеют положительный наклон в области высоких парциальных давлений кислорода ($pO_2 \geq 10^{-5}$ атм). Такой наклон соответствует электронному вкладу проводимости дырочного типа, который может быть описан с помощью уравнений 5.1 и 5.2 для донорно- и акцепторно-допированных твердых растворов соответственно.

При значениях $pO_2 < 10^{-5}$ атм электропроводность практически не зависит от парциального давления кислорода, что указывает на преимущественно ионный тип проводимости. Следовательно, все исследуемые твердые растворы обладают смешанным ионно-электронным типом проводимости в атмосфере сухого воздуха. При этом наблюдается хорошее соответствие значений электропроводности, полученных из

зависимостей $\lg \sigma - 10^3/T$ в атмосфере сухого аргона (красные символы на рисунке 5.18), и значений электропроводности при $pO_2 < 10^{-5}$ атм. Таким образом, значения проводимости для твердых растворов, полученные в атмосфере сухого аргона, можно рассматривать как значения кислородно-ионной проводимости.

Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости для твердых растворов $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ и $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ представлены на рисунке 5.19.

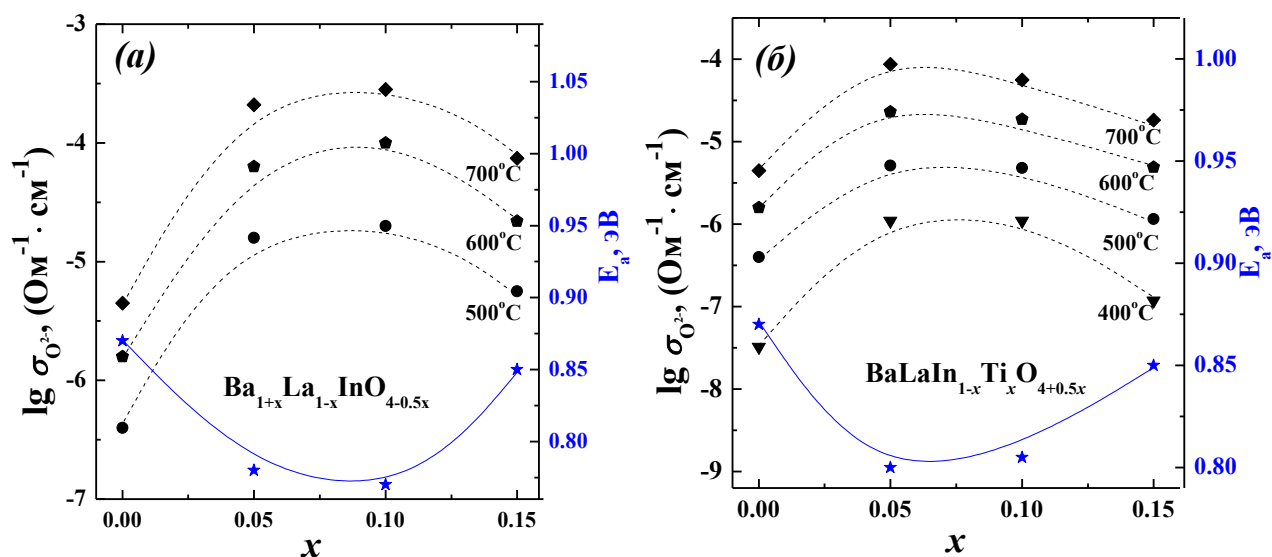
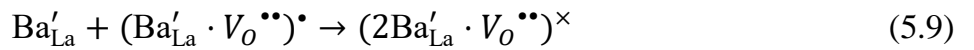


Рисунок 5.19 – Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости и энергий активации для твердых растворов $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ (а) и $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ (б)

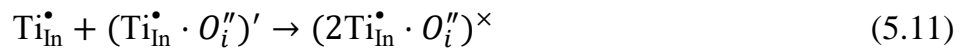
Как для акцепторно-, так и для донорно-допированного твердого раствора при введении допанта наблюдается увеличение значений кислородно-ионной проводимости. Такой рост проводимости обусловлен появлением дополнительных носителей заряда (вакансий кислорода и междуузельного кислорода) и увеличением их подвижности, как результат увеличения пространства солевого слоя при допировании. Максимум значений электропроводности наблюдается при $x = 0.1$ для твердого раствора $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$, и при $x = 0.05$ для твердого раствора $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$. Далее с ростом концентрации допанта значения электропроводности несколько уменьшаются. Как известно, электропроводность определенного сорта частиц определяется их концентрацией и подвижностью. Для обоих твердых растворов с ростом концентрации допанта возрастает концентрация носителей заряда: вакансий кислорода в случае акцепторного допирования и междуузельного кислорода в случае донорного

допирования. Тогда наблюдаемое снижение электропроводности можно объяснить уменьшением подвижности кислородных дефектов.

В случае акцепторного допирования возникают разно заряженные дефекты Va'_{La} и V_o'' , между которыми может происходить взаимодействие, приводящее к образованию кластеров в соответствии с квазихимическими уравнениями:



В случае донорного допирования образующиеся разно заряженные дефекты Ti_{In}^\bullet и O_i'' могут приводить к формированию нижеприведенных кластеров:



В обоих случаях такое взаимодействие между дефектами может приводить к уменьшению подвижности носителей заряда, и, соответственно, к снижению проводимости, что характерно для кислородно-ионных проводников.

Следует отметить, что наблюдаемый максимум на концентрационных зависимостях кислородно-ионной проводимости хорошо коррелирует с минимумом на кривой концентрационной зависимости энергии активации E_a (синие символы на рис. 5.19). Для обоих твердых растворов наблюдается аналогичная тенденция изменения энергии активации. Значения E_a уменьшаются от 0.87 эВ для недопированного состава до ~ 0.8 эВ для образцов с $x = 0.1$ и $x = 0.05$ для твердых растворов $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ и $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ соответственно, а затем значения E_a возрастают до 0.85 эВ для составов с $x = 0.15$.

Таким образом, можно сделать вывод, что независимо от типа допирования (акцепторное или донорное) в сложном оксиде $BaLaInO_4$ происходит увеличение значений кислородно-ионной проводимости, при этом кривые концентрационных зависимостей проводимости проходят через максимум.

Чтобы определить влияние концентрации допанта на протонную проводимость были проведены измерения электропроводности исследуемых твердых растворов во влажной атмосфере.

Значения электропроводности, полученные в атмосфере аргона, для всех акцепторно-допированных образцов выше, чем для недопированного образца (рис. 5.20)

При этом, все составы демонстрируют более высокие значения электропроводности в атмосфере влажного аргона, по сравнению со значениями, полученными в атмосфере сухого аргона. Основываясь на ранее полученных результатах в данной работе, можно заключить, что такая разность в значениях электропроводности обусловлена наличием вклада протонной проводимости в общую проводимость.

Анализ зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода (рис. 5.20а) показывает, что для акцепторно-допированных составов, так же как для недопированного состава, значения электропроводности во влажной атмосфере выше, чем в сухой атмосфере. При этом, во влажной атмосфере практически исчезает положительный наклон, характерный для кривых в сухой атмосфере и указывающий на вклад электронной проводимости. Поскольку значения электропроводности во влажной атмосфере практически не зависят от pO_2 , ионная проводимость является доминирующей.

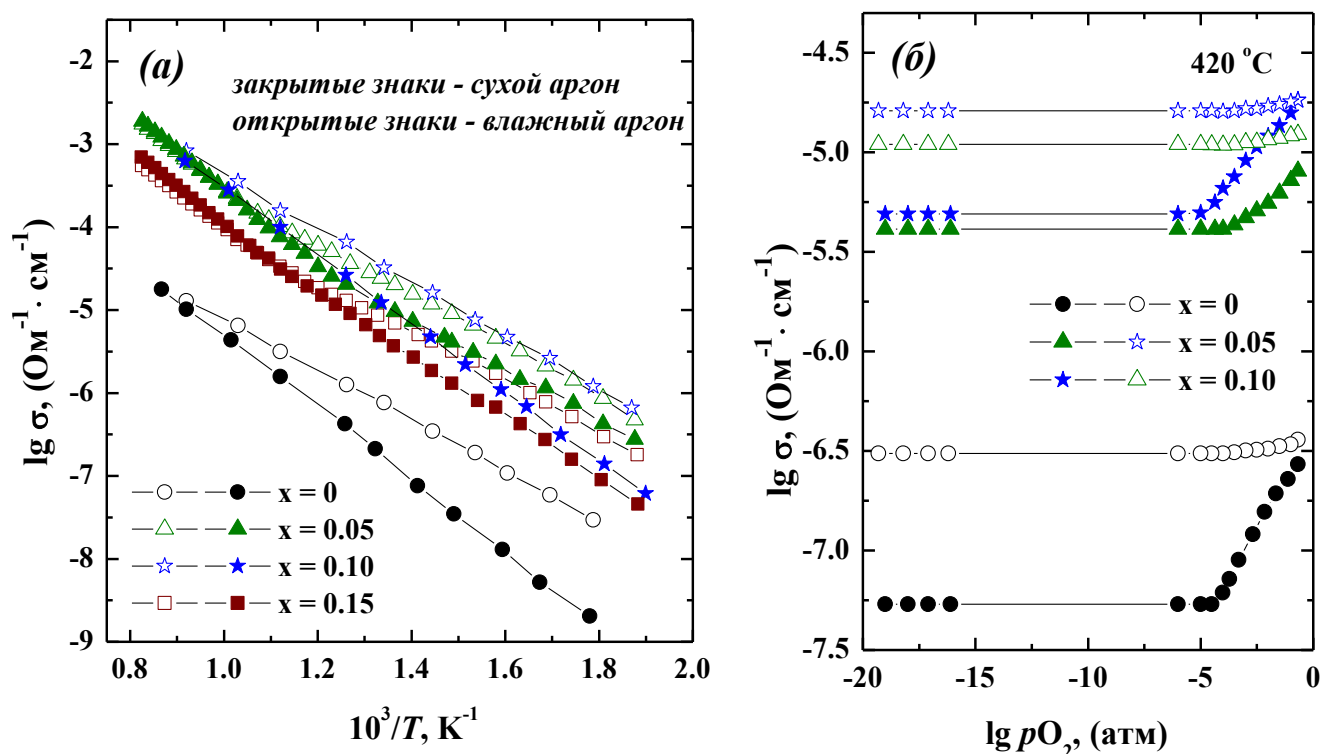


Рисунок 5.20 – Температурные зависимости общей электропроводности для твердого раствора $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ в сухом и влажном аргоне (а) и зависимости электропроводности от парциального давления кислорода (б) для образцов $BaLaInO_4$, $Ba_{1.05}La_{0.95}InO_{3.975}$ и $Ba_{1.1}La_{0.9}InO_{3.95}$ при 420°C

Аналогичное увеличение проводимости в атмосфере аргона наблюдается и для всех донорно-допированных образцов в твердом растворе $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ (рис. 5.21).

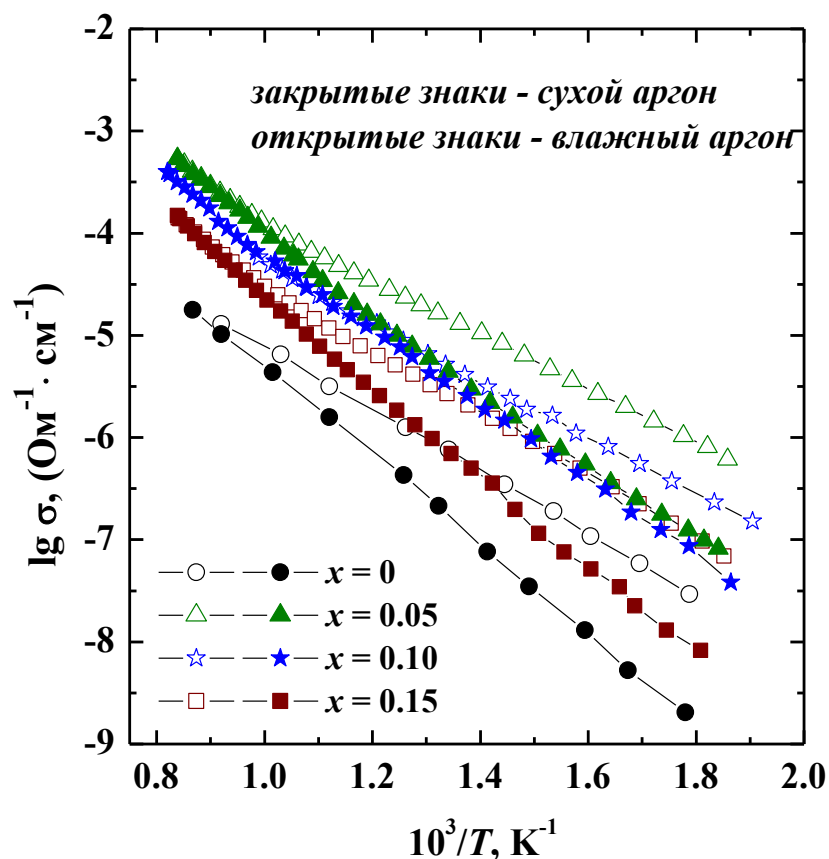


Рисунок 5.21 – Температурные зависимости общей проводимости для твердого раствора $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ в сухом и влажном аргоне

Из рисунка видно, что, аналогично твердому раствору $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$, все донорно-допированные составы демонстрируют более высокие значения электропроводности в атмосфере влажного аргона, по сравнению со значениями в сухом аргоне. Это также указывает на появление вклада протонной проводимости для исследуемых сложных оксидов.

Значения протонной проводимости для обоих твердых растворов были рассчитаны как разность между значениями электропроводности, полученными в атмосферах влажного и сухого аргона (уравнение 5.4). На рисунке 5.22 представлены температурные зависимости протонной проводимости для твердых растворов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$.

Значения протонной проводимости для всех допированных образцов выше, чем для недопированного BaLaInO_4 . Наибольшими значениями протонной проводимости характеризуются составы с концентрацией допанта $x = 0.1$ в твердом растворе

$\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и с концентрацией допанта $x = 0.05$ в твердом растворе $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$. Другими словами, несмотря на значимый рост протонной проводимости при допировании, наибольшими значениями протонной проводимости обладают образцы с небольшой концентрацией допанта.

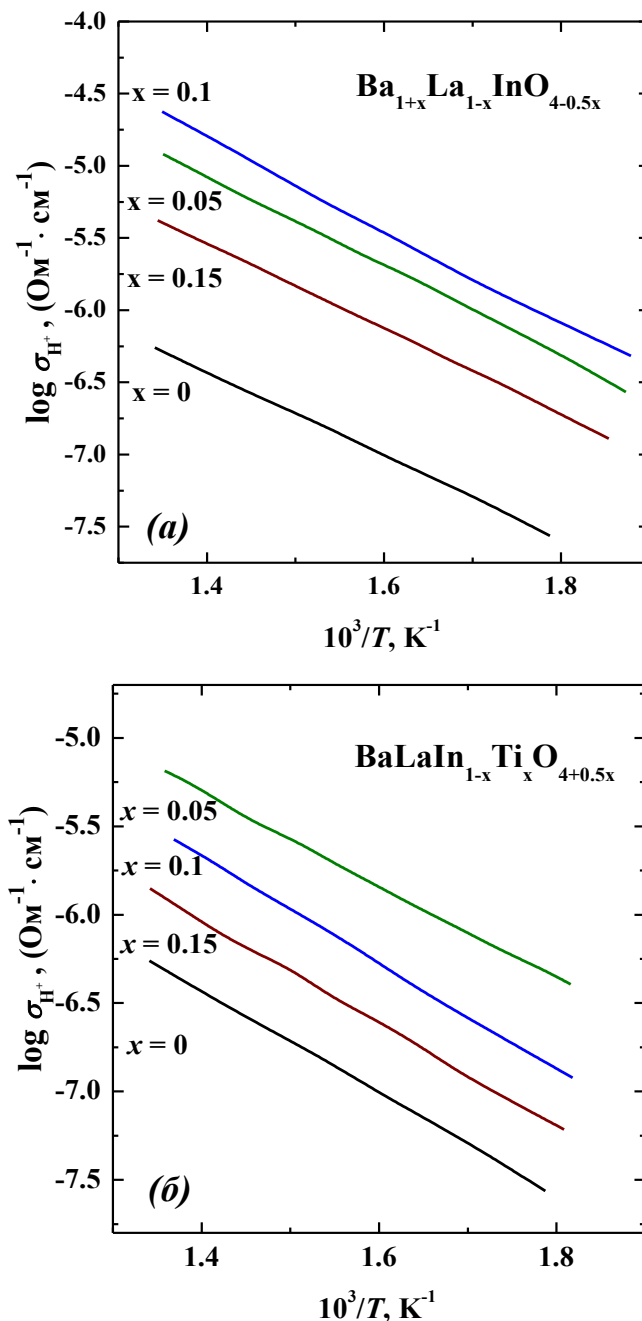


Рисунок 5.22 – Температурные зависимости протонной проводимости для твердых растворов (а) $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и (б) $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$

Как и кислородно-ионная проводимость, величина протонной проводимости зависит от двух факторов: концентрации носителей заряда и их подвижности. Как известно из данных термогравиметрии (Глава 4), с ростом концентрации допанта для

обоих твердых растворов происходит увеличение значений водопоглощения, то есть увеличение концентрации протонов. Подвижность протонов была рассчитана в соответствии с уравнением:

$$\mu_{H^+} = \sigma_{H^+} / Ze \cdot c_{H^+} \quad (5.12)$$

где σ_{H^+} – протонная проводимость, Ze – абсолютная величина заряда, c_{H^+} – концентрация протонов.

Концентрация протонов рассчитывалась как:

$$c_{H^+} = \frac{2 \cdot n}{V_{яч}} \quad (5.13)$$

где n – количество поглощенной воды в расчете на элементарную ячейку (из данных термогравиметрии), $2 \cdot n$ – количество атомов водорода в элементарной ячейке, $V_{яч}$ – объем элементарной ячейки (см^3).

Концентрационные зависимости протонной проводимости и подвижности протонов для твердых растворов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ показаны на рисунках 5.23 и 5.24 соответственно.

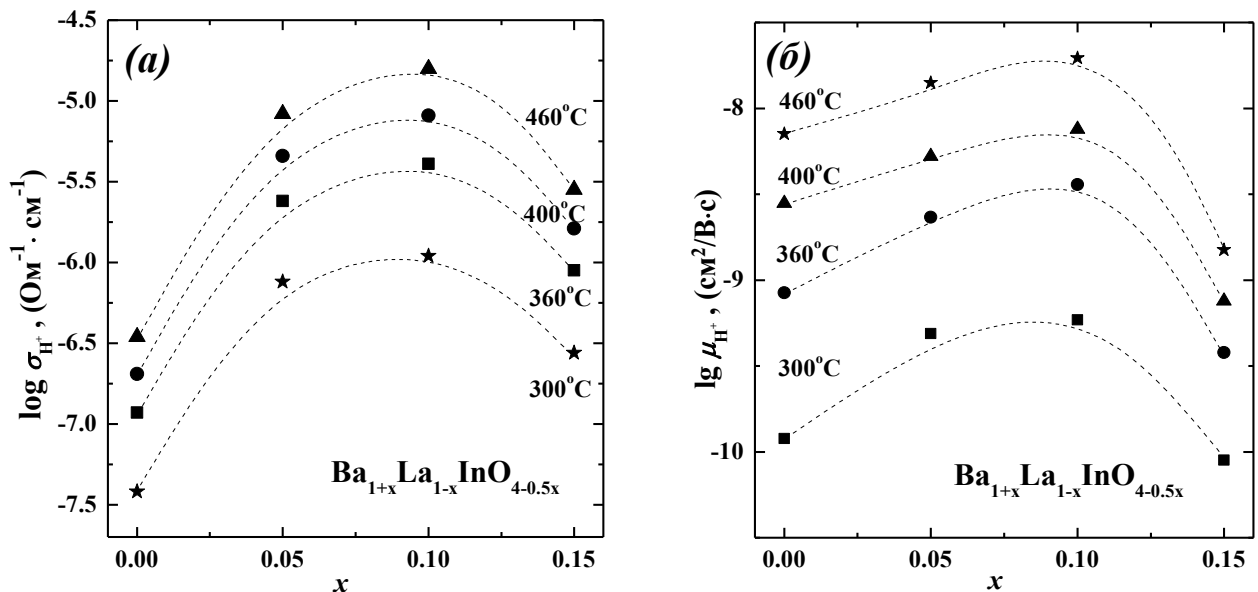


Рисунок 5.23 – Концентрационные зависимости протонной проводимости (а) и подвижности протонов (б) для твердого раствора $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$

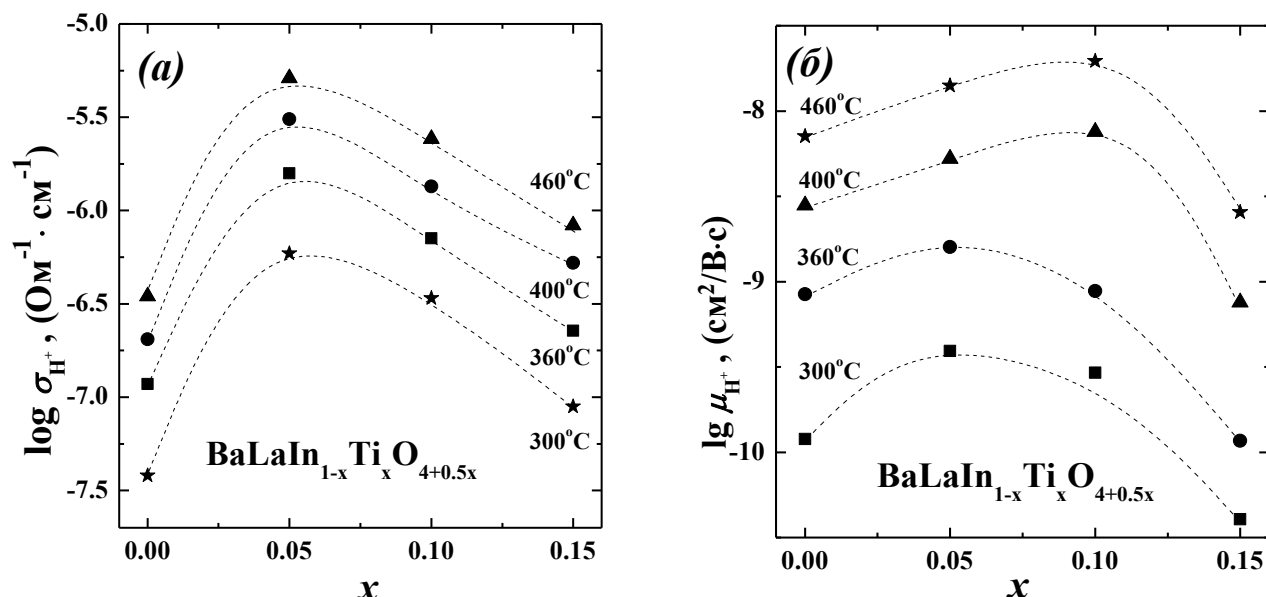
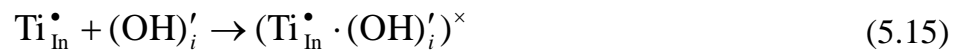


Рисунок 5.24 – Концентрационные зависимости протонной проводимости (а) и подвижности протонов (б) для твердого раствора $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$

Как видно, для обоих твердых растворов подвижность протонов возрастает при введении малых концентраций допанта, проходя через максимум, и значительно снижается при дальнейшем увеличении концентрации допанта. Поскольку перенос протонов происходит по ионам кислорода в узлах кристаллической решетки, можно предполагать наличие корреляции между величинами подвижности ионов кислорода и протонов, по аналогии с классическими перовскитами. Как обсуждалось ранее, при введении допанта (акцепторного и донорного) происходит расширение кристаллической решетки, благоприятно влияющее на кислородный транспорт. Следовательно, увеличение подвижности протонов в области малых концентраций допанта наиболее вероятно обусловлено динамикой кислородной подрешетки.

При дальнейшем увеличении концентрации допанта наблюдается значительное уменьшение подвижности протонов. Известно, что взаимодействие между заряженными дефектами может препятствовать миграции носителей заряда, и этот эффект усиливается с увеличением концентрации дефектов. Следует отметить, что уменьшение подвижности при образовании кластеров было описано ранее для других протонных проводников, таких как Y-допированные BaCeO_3 и BaZrO_3 [25]. По аналогии с известными протонпроводящими перовскитами взаимодействие дефектов можно описать следующим образом:





Таким образом, введение как акцепторного, так и донорного допанта в структуру BaLaInO₄ приводит к увеличению подвижности протонов. Протонная проводимость изменяется симбатно значениям кислородно-ионной проводимости. Несмотря на возрастающую концентрацию протонов при допировании, подвижность значительно снижается для составов с концентрацией допанта $x = 0.15$ вследствие образования кластеров между дефектами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая все вышеизложенное, можно выделить два параметра, изменяющихся как при донорном, так и при акцепторном допировании. Во-первых, введение допанта в обоих случаях приводит к значимому увеличению параметра a , характеризующего размер солевого блока (геометрический фактор). Во-вторых, допирование $BaLaInO_4$ приводит к увеличению концентрации носителей заряда, вследствие появления кислородных вакансий в случае акцепторного допирования и междоузельного кислорода в случае донорного допирования (концентрационный фактор).

Рассмотрим тенденции изменения структурного параметра a элементарной ячейки и кислородно-ионной проводимости в зависимости от кислородной стехиометрии для всех исследуемых в работе образцов (рис. 6.1). С ростом концентрации допанта (рис. 6.1а) наблюдается монотонное увеличение параметра a элементарной ячейки, то есть, расширение кристаллографического пространства решетки. Вместе с этим значения кислородно-ионной проводимости при введении допанта значительно увеличиваются (рис. 6.1б). Следовательно, для малых концентраций допанта наблюдается прямая зависимость расширения элементарной ячейки и роста кислородно-ионной проводимости. Также не менее значимым фактором, влияющим на увеличение значений кислородно-ионной проводимости при введении допанта, является увеличение концентрации ионных носителей заряда. Однако кривые кислородно-ионной проводимости проходят через максимум, и при больших концентрациях допанта наблюдается некоторое уменьшение значений проводимости. В данном случае, объяснить такое изменение проводимости только за счет изменения геометрического фактора не представляется возможным. С другой стороны, при дальнейшем увеличении концентрации допанта возрастает и концентрация кислородных дефектов, что может приводить к взаимодействию между разноименно заряженными дефектами элемента-допанта и кислородных вакансий, и к снижению кислородно-ионного транспорта. Следовательно, в области малых концентраций допанта оба фактора (геометрический и концентрационный) оказывают значимое влияние на увеличение кислородно-ионной проводимости. В области больших концентраций допанта более значимо влияет концентрация допанта, а именно, эффекты взаимодействия дефектов.

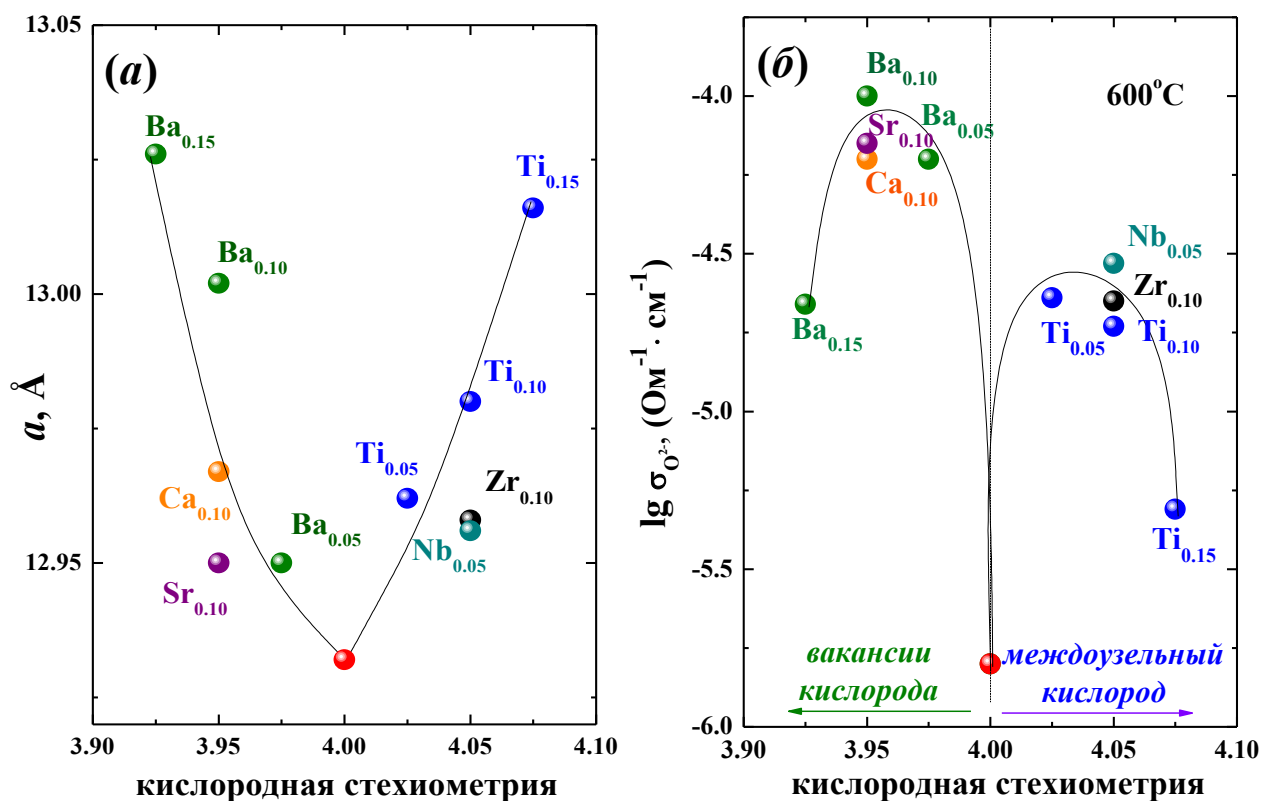


Рисунок 6.1 – Зависимости параметра a элементарной ячейки (а) и кислородно-ионной проводимости (б) в зависимости от кислородной стехиометрии в допированных образцах на основе $BaLaInO_4$: $BaLaInO_4$ (красный символ), $Ba_{1.05}La_{0.95}InO_{3.975}$ ($Ba_{0.05}$), $Ba_{1.1}La_{0.9}InO_{3.95}$ ($Ba_{0.1}$), $Ba_{1.15}La_{0.85}InO_{3.925}$ ($Ba_{0.15}$), $BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95}$ ($Ca_{0.1}$), $BaLa_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3.95}$ ($Sr_{0.1}$), $BaLaIn_{0.95}Nb_{0.05}O_{4.05}$ ($Nb_{0.05}$), $BaLaIn_{0.95}Ti_{0.05}O_{4.025}$ ($Ti_{0.05}$), $BaLaIn_{0.9}Ti_{0.1}O_{4.05}$ ($Ti_{0.1}$), $BaLaIn_{0.85}Ti_{0.15}O_{4.075}$ ($Ti_{0.15}$), $BaLaIn_{0.9}Zr_{0.1}O_{4.05}$ ($Zr_{0.1}$)

Перейдем к анализу аналогичных зависимостей для значений водопоглощения, протонной проводимости и подвижности протонов (рис. 6.2). Величина водопоглощения (рис. 6.2а) для всех образцов возрастает с увеличением объема элементарной ячейки, которое, в свою очередь, происходит при увеличении концентрации допанта. При этом зависимости протонной проводимости проходят через максимум (рис. 6.2б). То есть, для составов с наибольшей концентрацией протонов ($Ba_{0.15}$ и $Ti_{0.15}$) наблюдается уменьшение проводимости, что связано со значительным уменьшением их подвижности (рис. 6.2в). Данное явление также может быть объяснено образованием кластеров дефектов, приводящих к затруднению миграции протонов.

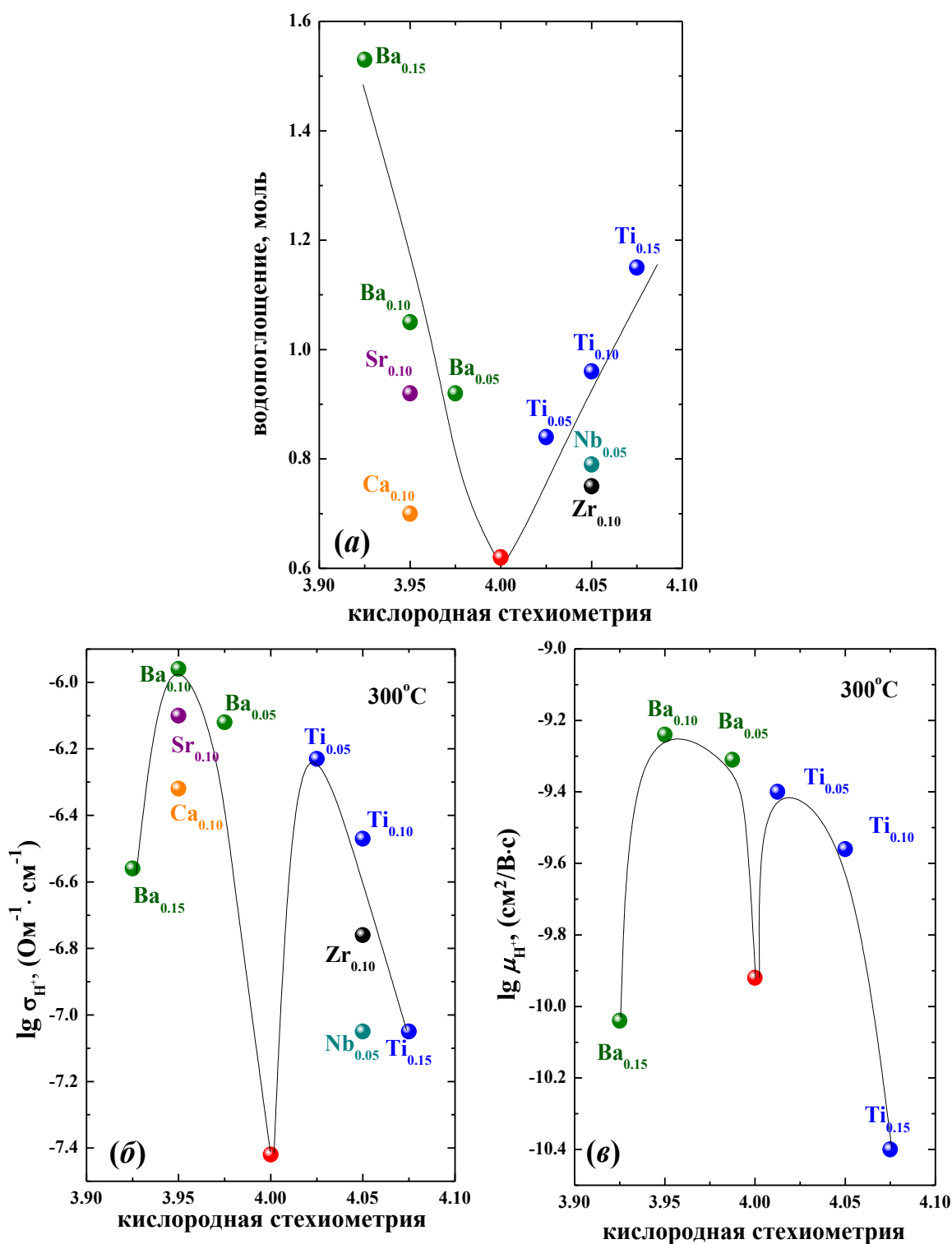


Рисунок 6.2 – Зависимости значения водопоглощения (а), протонной проводимости (б) и протонной подвижности (в) в зависимости от кислородной стехиометрии в допированных образцах на основе BaLaInO₄: BaLaInO₄ (красный символ), Ba_{1.05}La_{0.95}InO_{3.975} (Ba_{0.05}), Ba_{1.1}La_{0.9}InO_{3.95} (Ba_{0.1}), Ba_{1.15}La_{0.85}InO_{3.925} (Ba_{0.15}), BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95} (Ca_{0.1}), BaLa_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3.95} (Sr_{0.1}), BaLaIn_{0.95}Nb_{0.05}O_{4.05} (Nb_{0.05}), BaLaIn_{0.95}Ti_{0.05}O_{4.025} (Ti_{0.05}), BaLaIn_{0.9}Ti_{0.1}O_{4.05} (Ti_{0.1}), BaLaIn_{0.85}Ti_{0.15}O_{4.075} (Ti_{0.15}), BaLaIn_{0.9}Zr_{0.1}O_{4.05} (Zr_{0.1})

Важно добавить, что транспорт протонов осуществляется по ионам кислорода в кристаллической решетке. Следовательно, облегчение кислородно-ионного транспорта приводит к росту подвижности протонов. Этим фактом, можно объяснить увеличение их подвижности в области малых концентраций допанта.

Таким образом, введение допанта приводит к увеличению до ~ 2 порядков величины кислородно-ионной проводимости и до ~ 1.5 порядков величины протонной проводимости. При этом значения ионной (кислородно-ионной и протонной) проводимости несколько уменьшаются в области больших концентраций допанта. На данном этапе исследования не представляется возможным определить, какой фактор, влияющий на увеличение значений ионной проводимости в области малых концентраций допанта, является наиболее значимым: увеличение параметра элементарной ячейки (геометрический) или увеличение концентрации носителей заряда (концентрационный). В качестве одного из возможных вариантов дальнейшего изучения этого вопроса предлагается провести исследование влияния изовалентного допирования блочно-слоевого сложного оксида BaLaInO_4 на величину электропроводности с целью исключения влияния концентрационного фактора.

Рассматривая полученные в настоящей работе результаты с практической точки зрения, можно сказать, что исследованные соединения обладают ионной (кислородно-ионной и протонной) проводимостью, сопоставимой с проводимостью для известных на сегодняшний день ионных проводников. В рамках настоящего исследования, наибольшими значениями кислородно-ионной и протонной проводимости характеризуется акцепторно-допированный сложный оксид состава $\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$. На рисунках 6.3 и 6.4 приведены температурные зависимости электропроводности для BaLaInO_4 и $\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$ в сравнении с известными сложно-оксидными проводниками в сухой и во влажной атмосферах соответственно.

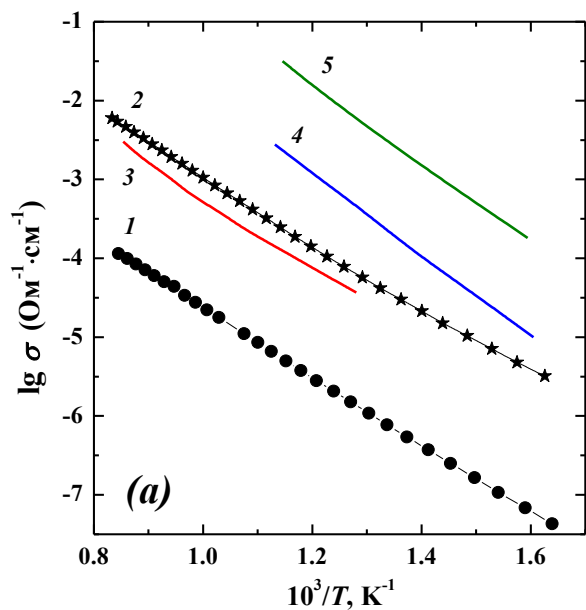


Рисунок 6.3 – Температурные зависимости электропроводности в сухом воздухе для BaLaInO_4 (1) и $\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$ (2) в сравнении с различными кислород-ионными проводниками: $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{La}_{1.2}\text{InO}_{4+\delta}$ (3) [138], ZrO_2 (8 mol % Y_2O_3) (4) [100], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (5) [171]

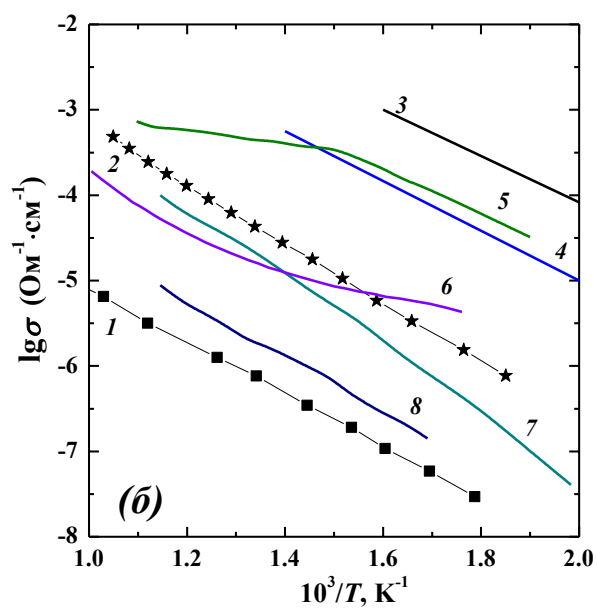


Рисунок 6.4 – Температурные зависимости электропроводности во влажном воздухе для BaLaInO_4 (1) и $\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$ (2) в сравнении с различными протонными проводниками: BaCeO_3 (10 mol % Y_2O_3) (3) [99], SrCeO_3 (10 mol % Y_2O_3) (4), $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (5) [40], $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (6) [44], $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ (7) [41], $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ (8) [42]

Перспективы дальнейшей разработки темы с точки зрения фундаментальных исследований связаны с изучением влияния изовалентного допирования катионных подрешеток блочно-слоевых сложных оксидов на кристаллическую структуру, процессы водопоглощения и транспортные свойства. Интерес проведения изовалентного допирования заключается том, чтобы установить влияние геометрического фактора на величину кислородно-ионной и протонной проводимости сложных оксидов.

С точки зрения прикладного аспекта дальнейшие перспективы разработки темы заключаются в исследовании наиболее проводящих сложных оксидов, например, образца состава $\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$, в качестве электролитного материала единичного топливного элемента. Особый интерес в проведении такого исследования заключается в возможном решении проблемы совместимости материалов электрод/электролит при использовании такого перспективного электродного материала как La_2NiO_4 , обладающего блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе было проведено комплексное исследование физико-химических свойств акцепторно- и донорно-допированных сложных оксидов на основе BaLaInO_4 . Полученные в работе результаты позволяют сделать следующие обобщения и выводы.

1. Впервые получены акцепторно-допированные $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$), $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ ($x \leq 0.15$) и донорно-допированные $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ ($x \leq 0.15$), $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ ($x \leq 0.1$) сложные оксиды. Для твердых растворов установлены границы областей гомогенности.

2. Анализ структуры образцов показал, что оба типа допирования приводят к увеличению объема элементарной ячейки. Введение как акцепторного, так и донорного допанта приводит к перераспределению длин связей, при этом в обоих случаях происходит увеличение размера солевого слоя, сопровождающееся увеличением средней длины связи Ba/La-O , и уменьшение наклона In -содержащих полиэдров. Также установлено, что для гидратированных образцов характерно понижение симметрии с ромбической на моноклинную, и увеличение объема решетки при допировании.

3. Доказана возможность поглощения воды из газовой фазы для всех исследуемых образцов. Показано, что существует прямая корреляция между увеличением объема элементарной ячейки и ростом величины водопоглощения.

4. Анализ формы протон-содержащих групп показал, что гидратированный сложный оксид BaLaInO_4 и допированные соединения на его основе характеризуются наличием энергетически неэквивалентных OH^- -групп. Введение допанта приводит к перераспределению вкладов OH^- -групп, вовлеченных в разные по силе водородные связи, вследствие увеличения пространства в солевом слое.

5. Применен комплексный подход к изучению транспортных характеристик исследуемых блочно-слоевых сложных оксидов. Все соединения на основе BaLaInO_4 характеризуются смешанной ионно-электронной проводимостью в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм). Допирование позволяет увеличить значения электропроводности вплоть до ~ 2 порядков величины, а также долю кислородно-ионного транспорта с 20 % до 40 – 60%.

6. Во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) при температуре ниже 700°C все исследуемые соединения имеют вклад протонной проводимости. Допирование

приводит к росту величины протонной проводимости за счет увеличения как концентрации протонных дефектов, так и их подвижности относительно недопированного образца. При $T < 450$ °С для всех соединений протонная проводимость является преобладающей.

7. Доказано, что рост подвижности ионных носителей заряда обусловлен расширением пространства между перовскитными блоками вдоль оси a и увеличением средней длины связи Ba/La–O.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- ТОТЭ - твердооксидный топливный элемент
- РЗЭ - редкоземельный элемент
- r - радиус, Å
- пр.гр.* - пространственная группа
- к.ч. - координационное число
- nH_2O - число моль воды в расчете на моль вещества
- p_{H_2O} - парциальное давление паров воды в газовой фазе, атм
- p_{O_2} - парциальное давление кислорода, атм
- РФА - рентгенофазовый анализ
- СЭМ - сканирующая электронная микроскопия
- РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ТГ - термогравиметрия
- ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИК - инфракрасное излучение
- КР - комбинационное рассеяние света
- ν - волновое число, cm^{-1}
- t - фактор толерантности
- t - температура, °С
- T - температура, К
- x - содержание допанта
- мол.% - мольная доля
- m - масса, г
- ρ - плотность, g/cm^3
- S - площадь, cm^2
- h - высота, см
- R - сопротивление, Ом
- Z'' - сопротивление мнимой части спектра импеданса, Ом
- Z' - сопротивление действительной части спектра импеданса, Ом
- C - емкость, Ф
- σ - удельная электропроводность, $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$

$\sigma_{O^{2-}}, \sigma_{H^+}$ - кислородно-ионная, протонная проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

$t_{O^{2-}}, t_{H^+}$ - числа переноса ионов кислорода, протонов

E_a - энергия активации, эВ

c_{H^+} - концентрация протонов, $1/\text{см}^3$

μ - подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Al-Khori, K. Integration of Solid Oxide Fuel Cells into oil and gas operations: needs, opportunities, and challenges / K. Al-Khori, Y. Bicer, M. Коç // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V. 245. – P. 118924.
2. Belmonte, M. Advanced Ceramic Materials for High Temperature Applications / M. Belmonte // *Advanced Engineering Materials*. – 2006. – V. 8, № 8. – P. 693–703.
3. Fabbri, E. Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600 °C with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes / E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi [et al.] // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24, № 2. – P. 195–208.
4. Duan, C. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures / C. Duan, J. Tong, M. Shang [et al.] // *Science*. – 2015. – V. 349, № 6254. – P. 1321–1326.
5. Choi, S. Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells / S. Choi, C. J. Kucharczyk, Y. Liang [et al.] // *Nature Energy*. – 2018. – V. 3, № 3. – P. 202–210.
6. Suter, A. Superconductivity drives magnetism in δ -doped La_2CuO_4 / A. Suter, G. Logvenov, A. Boris V. [et al.] // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97, № 13. – P. 134522.
7. Polo-Garzon, F. Acid–base catalysis over perovskites: a review / F. Polo-Garzon, Z. Wu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6, № 7. – P. 2877–2894.
8. Moritomo, Y. Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure / Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara [et al.] // *Nature*. – 1996. – V. 380, № 6570. – P. 141–144.
9. Liu, B. Structural evolution of $\text{SrLaAl}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{O}_4$ ceramics and effects on their microwave dielectric properties / B. Liu, L. Li, X. Q. Liu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – V. 4, № 21. – P. 4684–4691.
10. Tarutin, A. P. Cu-substituted $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as oxygen electrodes for protonic ceramic electrochemical cells / A. P. Tarutin, J. G. Lyagaeva, A. S. Farlenkov [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 13. – P. 16105–16112.
11. Fujii, K. Discovery and development of BaNdInO_4 —A brief review— / K. Fujii, M. Yashima // *Journal of Ceramic Society of Japan*. – 2018. – V. 126, № 10. – P. 852–859.

12. Troncoso, L. Low activation energies for interstitial oxygen conduction in the layered perovskites $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{InO}_{4+\delta}$ / L. Troncoso, J. A. Alonso, A. Aguadero // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3, № 34. – P. 17797–17803.
13. Iwahara, H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1981. – V. 3–4. – P. 359–363.
14. Iwahara, H. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes / H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda // *Journal of Power Sources*. – 1982. – V. 7, № 3. – P. 293–301.
15. Iwahara, H. High temperature type proton conductor based on SrCeO_3 and its application to solid electrolyte fuel cells / H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 9–10, № Part 2. – P. 1021–1025.
16. Iwahara, H. Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction ($\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$) in BaCeO_3 -based electrolytes / H. Iwahara, T. Yajima, H. Ushida // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 70–71, № Part 1. – P. 267–271.
17. Iwahara, H. Proton conducting ceramics and their applications / H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86–88, № Part 1. – P. 9–15.
18. Rashid, N. L. R. M. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell / N. L. R. M. Rashid, A. A. Samat, A.A. Jais [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 6. – P. 6605–6615.
19. Singh, K. Perspective of perovskite-type oxides for proton conducting solid oxide fuel cells / K. Singh, R. Kannan, V. Thangadurai // *Solid State Ionics*. – 2019. – V. 339. – P. 114951.
20. Duan, C. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage / C. Duan, J. Huang, N. Sullivan [et al.] // *Applied Physics Reviews*. – 2020. – V. 7, № 1. – P. 011314.
21. Zhang, W. Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells: From materials to devices / W. Zhang, Y. H. Hu // *Energy Science & Engineering*. – 2021. – V. 9, № 7. – P. 984–1011.
22. Mather, G. C. Phase Transitions, Chemical Expansion, and Deuteron Sites in the $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Proton Conductor / G. C. Mather, G. Heras-Juaristi, C. Ritter [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2016. – V. 28, № 12. – P. 4292–4299.

23. Basbus, J. F. Revisiting the Crystal Structure of $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Proton Conducting Perovskite and Its Correlation with Transport Properties / J. F. Basbus, M. D. Arce, F. R. Napolitano [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – V. 3, № 3. – P. 2881–2892.
24. Norby, T. Hydrogen in oxides / T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2004. – № 19. – P. 3012–3018.
25. Haugrud, R. High Temperature Proton Conductors - Fundamentals and Functionalities / R. Haugrud // *Diffusion Foundations*. – 2016. – V. 8. – P. 31–79.
26. Matsumoto, H. Relation Between Electrical Conductivity and Chemical Stability of BaCeO_3 -Based Proton Conductors with Different Trivalent Dopants / H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito [et al.] // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2007. – V. 10, № 4. – P. B77.
27. Eriksson Andersson, A. K. Thermal evolution of the crystal structure of proton conducting $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ from high-resolution neutron diffraction in dry and humid atmosphere / A. K. Eriksson Andersson, S. M. Selbach, T. Grande [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44, № 23. – P. 10834–10846.
28. Perrichon, A. Local structure and vibrational dynamics of proton conducting $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_x$ / A. Perrichon, M. Jiménez-Ruiz, L. Mazzei [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7, № 29. – P. 17626–17636.
29. Kreuer, K. D. Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO_3 : A single crystal analysis / K. D. Kreuer, T. Dippel, Y. M. Baikov [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86–88, № Part 1. – P. 613–620.
30. Münch, W. Proton diffusion in perovskites: comparison between BaCeO_3 , BaZrO_3 , SrTiO_3 , and CaTiO_3 using quantum molecular dynamics / W. Münch, K. D. Kreuer, G. Seifert [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137, № 1–2. – P. 183–189.
31. Suksamai, W. Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO_3 SOFC / W. Suksamai, I. S. Metcalfe // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178, № 7–10. – P. 627–634.
32. Han, D. Transport properties of acceptor-doped barium zirconate by electromotive force measurements / D. Han, Y. Noda, T. Onishi [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41, № 33. – P. 14897–14908.

33. Zakowsky, N. Elaboration of CO₂ tolerance limits of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolytes for fuel cells and other applications / N. Zakowsky, S. Williamson, J. Irvine // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176, № 39–40. – P. 3019–3026.
34. Sažinas, R. Effect of CO₂ Exposure on the Chemical Stability and Mechanical Properties of BaZrO₃-Ceramics / R. Sažinas, C. Bernuy-López, M.-A. Einarsrud [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – V. 99, № 11. – P. 3685–3695.
35. Pergolesi, D. High proton conduction in grain-boundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition / D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'Epifanio [et al.] // *Nature Materials*. – 2010. – V. 9, № 10. – P. 846–852.
36. Fop, S. High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite / S. Fop, K. S. McCombie, E. J. Wildman [et al.] // *Nature Materials*. – 2020. – V. 19, № 7. – P. 752–757.
37. Fop, S. Hydration and Ionic Conduction Mechanisms of Hexagonal Perovskite Derivatives / S. Fop, J. A. Dawson, A. D. Fortes [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2021. – V. 33, № 12. – P. 4651–4660.
38. Murakami, T. High Proton Conductivity in Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃, a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers / T. Murakami, J. R. Hester, M. Yashima // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – V. 142, № 27. – P. 11653–11657.
39. Animitsa, I. States of H⁺-containing species and proton migration forms in hydrated niobates and tantalates of alkaline-earth metals with a perovskite-related structure / I. Animitsa, T. Denisova, A. Neiman [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162–163. – P. 73–81.
40. Animitsa, I. Proton and oxygen-ion conductivity of Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁ / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162–163. – P. 63–71.
41. Baliteau, S. Investigation on double perovskite Ba₄Ca₂Ta₂O₁₁ / S. Baliteau, F. Mauvy, S. Fourcade [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2020. – V. 11, № 9. – P. 1572–1575.
42. Animitsa, I. Oxygen-ion and proton transport in Ba₄Na₂W₂O₁₁ / I. Animitsa, E. Dogodaeva, N. Tarasova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 185, № 1. – P. 1–5.
43. Tarasova, N. The short-range structure and hydration process of fluorine-substituted double perovskites based on barium-calcium niobate Ba₂CaNbO_{5.5} / N. Tarasova,

Ph. Colomban, I. Animitsa // *Journal of Physics and Chemistry Solids*. – 2018. – V. 118. – P. 32–39.

44. Zhang, G. B. Protonic conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / G. B. Zhang, D. M. Smyth // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 82, № 3–4. – P. 153–160.

45. Jankovic, J. Proton Conductivity and Stability of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in Hydrogen Containing Atmospheres / J. Jankovic, D. P. Wilkinson, R. Hui // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2011. – V. 158, № 1. – P. B61.

46. Quarez, E. Water incorporation and proton conductivity in titanium substituted barium indate / E. Quarez, S. Noirault, M. T. Caldes [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195, № 4. – P. 1136–1141.

47. Shin, J. F. Oxyanion doping strategies to enhance the ionic conductivity in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / J. F. Shin, A. Orera, D. C. Apperley [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21, № 3. – P. 874–879.

48. Fuller, C. A. Oxide Ion and Proton Conductivity in Highly Oxygen-Deficient Cubic Perovskite $\text{SrSc}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{2.4}$ / C. A. Fuller, Q. Berrod, B. Frick [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2020. – V. 32, № 10. – P. 4347–4357.

49. Li, S. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_{4-x/2}$: a novel high temperature proton conductor / S. Li, F. Schönberger, P. Slater // *Chemical Communications*. – 2003. – V. 44, № 21. – P. 2694–2695.

50. Schönberger, F. Investigation of proton conduction in $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_{4-x/2}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{2+x}\text{GaO}_{5-x/2}$ / F. Schönberger, E. Kendrick, M. Islam [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176, № 39–40. – P. 2951–2953.

51. Kendrick, E. Cooperative mechanisms of fast-ion conduction in gallium-based oxides with tetrahedral moieties / E. Kendrick, J. Kendrick, K. S. Knight [et al.] // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6, № 11. – P. 871–875.

52. Coduri, M. Disorder in $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_{4-x/2}$ ionic conductor: resolving the pair distribution function through insight from first-principles modeling / M. Coduri, S. Casolo, N. Jalarvo [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 2019. – V. 52, № 4. – P. 712–721.

53. Haugrud, R. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates / R. Haugrud, T. Norby // *Nature Materials*. – 2006. – V. 5, № 3. – P. 193–196.

54. Haugrud, R. High-temperature proton conductivity in acceptor-doped LaNbO_4 / R. Haugrud, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177, № 13–14. – P. 1129–1135.

55. Haugrud, R. High-Temperature Proton Conductivity in Acceptor-Substituted Rare-Earth Ortho-Tantalates, LnTaO_4 / R. Haugrud, T. Norby // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90, № 4. – P. 1116–1121.
56. Mielewczyk-Gryń, A. Antimony substituted lanthanum orthoniobate proton conductor – Structure and electronic properties / A. Mielewczyk-Gryń, S. Wachowski, A. Witkowska [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – V. 103, № 11. – P. 6575–6585.
57. Huse, M. Proton Conductivity in Acceptor-Doped LaVO_4 / M. Huse, T. Norby, R. Haugrud // Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – V. 158, № 8. – P. B857.
58. Bjørheim, T. S. Hydration and proton conductivity in LaAsO_4 / T. S. Bjørheim, T. Norby, R. Haugrud // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22, № 4. – P. 1652–1661.
59. Winiarz, P. High-Temperature Proton Conduction in LaSbO_4 / P. Winiarz, K. Dzierzgowski, A. Mielewczyk-Gryń [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2021. – V. 27, № 17. – P. 5393–5398.
60. Orera, A. Water incorporation studies in apatite-type rare earth silicates/germinates / A.Orera, P. R. Slater // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181, № 3–4. – P. 110–114.
61. Shimura, T. Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures / T. Shimura, S. Fujimoto, H. Iwahara // Solid State Ionics. – 2001. – V. 143, № 1. – P. 117–123.
62. Haugrud, R. Defects and transport properties in $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) / R. Haugrud // Solid State Ionics. – 2007. – V. 178, № 7–10. – P. 555–560.
63. Partin, G. S. Conductivity and hydration of fluorite-type $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-1.5x}$ phases ($x = 0.4; 0.6; 0.8; 1$) / G. S. Partin, D. V. Korona, A. Y. Neiman [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – V. 51, № 5. – P. 381–390.
64. Magrasó, A. *In situ* high temperature powder neutron diffraction study of undoped and Ca-doped $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}$ ($x = 0.85$) / A. Magrasó, C. H. Hervoches, I. Ahmed [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – V. 1, № 11. – P. 3774–3782.
65. Shimura, T. Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature / T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86–88, № Part 1. – P. 685–689.

66. Omata, T. Water and hydrogen evolution properties and protonic conducting behaviors of Ca²⁺-doped La₂Zr₂O₇ with a pyrochlore structure / T. Omata, K. Okuda, S. Tsugimoto // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 104, № 3–4. – P. 249–258.
67. Besikiotis, V. Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient La₂Ce₂O₇ / V. Besikiotis, C. S. Knee, I. Ahmed [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 228. – P. 1–7.
68. Zhong, Z. Exploring the effects of divalent alkaline earth metals (Mg, Ca, Sr, Ba) doped Nd₂Ce₂O₇ electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Zhong, Y. Jiang, Z. Lian [et al.] // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46, № 8. – P. 12675–12685.
69. Shimura, T. Protonic conduction in lanthanum strontium aluminate and lanthanum niobate-based oxides at elevated temperatures / T. Shimura, Y. Tokiwa, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154–155. – P. 653–658.
70. Haugrud, R. Protons in Acceptor-Doped La₃NbO₇ and La₃TaO₇ / R. Haugrud, T. Risberg // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2009. – V. 156, № 4. – P. B425.
71. Katz, L. Structure Relations in Mixed Metal Oxides / L. Katz, R. Ward // *Inorganic Chemistry*. – 1964. – V. 3, № 2. – P. 205–211.
72. Darriet, J. Structural relationships between compounds based on the stacking of mixed layers related to hexagonal perovskite-type structures / J. Darriet, M. A. Subramanian // *Journal of Materials Chemistry*. – 1995. – V. 5, № 4. – P. 543–552.
73. Fop, S. Hexagonal perovskite derivatives: a new direction in the design of oxide ion conducting materials / S. Fop, K. S. McCombie, E. J. Wildman [et al.] // *Chemical Communications*. – 2019. – V. 55, № 15. – P. 2127–2137.
74. Goodenough, J. B. Oxide-ion conduction in Ba₂In₂O₅ and Ba₃In₂MO₈ (M=Ce, Hf, or Zr) / J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Diaz, Y. S. Zhen // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 44, № 1–2. – P. 21–31.
75. Adler, S. B. Chemical structure and oxygen dynamics in Ba₂In₂O₅ / S. B. Adler, J. A. Reimer, J. Baltisberger [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1994. – V. 116, № 2. – P. 675–681.
76. Schober, T. Phase transition in the oxygen and proton conductor Ba₂In₂O₅ in humid atmospheres below 300 °C / T. Schober, J. Friedrich, F. Krug // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 99, № 1–2. – P. 9–13.

77. Schober, T. The oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: Thermogravimetry of proton uptake / T. Schober, J. Friedrich // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 113–115, № 1–2. – P. 369–375.
78. Fischer, W. Structural transformation of the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study / W. Fischer, G. Reck, T. Schober // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 116, № 3–4. – P. 211–215.
79. Martinez, J.-R. $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$: Proton sites, disorder and vibrational properties / J.-R. Martinez, C. E. Mohn, S. Stølen [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180, № 12. – P. 3388–3392.
80. Bielecki, J. Structure and dehydration mechanism of the proton conducting oxide $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_x$ / J. Bielecki, S. F. Parker, L. Mazzei [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4, № 4. – P. 1224–1232.
81. Dervişoğlu, R. Joint Experimental and Computational ^{17}O and ^1H Solid State NMR Study of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ Structure and Dynamics / R. Dervişoğlu, D. S. Middlemiss, F. Blanc [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2015. – V. 27, № 11. – P. 3861–3873.
82. Jayaraman, V. Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: Part II: The proton compounds $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{4+2x}(\text{OH})_y$ [$0 \leq x \leq 1$; $y \leq 2(1-x)$] / V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 170, № 1–2. – P. 25–32.
83. Didier, C. Crystal structure of brownmillerite $\text{Ba}_2\text{InGaO}_5$ / C. Didier, J. Claridge, M. Rosseinsky // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 218. – P. 38–43.
84. Kendrick, E. Combined experimental and modelling studies of proton conducting $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_{4-x/2}$: proton location and dopant site selectivity / E. Kendrick, K. S. Knight, M. S. Islam [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20, № 46. – P. 10412–10416.
85. Escolástico, S. Hydrogen separation and stability study of ceramic membranes based on the system $\text{Nd}_5\text{LnWO}_{12}$ / S. Escolástico, C. Solís, J. M. Serra // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, № 18. – P. 11946–11954.
86. Magrasó, A. Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects / A. Magrasó, J. M. Polfus, C. Frontera [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, № 5. – P. 1762–1764.

87. Scherb, T. Nanoscale order in the frustrated mixed conductor $\text{La}_{5.6}\text{WO}_{12-\delta}$ / T. Scherb, S. A. J. Kimber, C. Stephan [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 2016. – V. 49, № 3. – P. 997–1008.
88. Subramanian, M. A. Oxide pyrochlores — A review / M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1983. – V. 15, № 2. – P. 55–143.
89. Blanchard, P. E. R. Does Local Disorder Occur in the Pyrochlore Zirconates? / P. E. R. Blanchard, R. Clements, B. J. Kennedy [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – V. 51, № 24. – P. 13237–13244.
90. Bjørheim, T. S. Hydration thermodynamics of pyrochlore structured oxides from TG and first principles calculations / T. S. Bjørheim, V. Besikiotis, R. Haugsrud // *Dalton Transaction*. – 2012. – V. 41, № 43. – P. 13343–13351.
91. Kalland, L.-E. First principles calculations on order and disorder in $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ / L.-E. Kalland, C. E. Mohn // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22, № 25. – P. 13930–13941.
92. Islam, Q. A. Study of electrical conductivity of Ca-substituted $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / Q. A. Islam, S. Nag, R. N. Basu // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – V. 48, № 9. – P. 3103–3107.
93. Zamudio-García, J. Doping effects on the structure and electrical properties of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ proton conductors / J. Zamudio-García, L. dos Santos-Gómez, J. M. Porrás-Vázquez [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 816. – P. 152600.
94. Tao, Z. A stable $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$ as the electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Z. Tao, L. Bi, S. Fang [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196, № 14. – P. 5840–5843.
95. Toyoura, K. First-Principles Analysis of Proton Conduction Mechanism in Pyrochlore-Structured Lanthanum Zirconate / K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, № 16. – P. 8480–8487.
96. Gomez, M. A. The effect of octahedral tilting on proton binding sites and transition states in pseudo-cubic perovskite oxides / M. A. Gomez, M. A. Griffin, S. Jindal [et al.] // *Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 123, № 9. – P. 94703.

97. Omata, T. Electrical Properties of Proton-Conducting Ca²⁺-Doped La₂Zr₂O₇ with a Pyrochlore-Type Structure / T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo // Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – V. 148, № 6. – P. E252.
98. Zayas-Rey, M. J. Structural and conducting features of niobium-doped lanthanum tungstate, La₂₇(W_{1-x}Nb_x)₅O_{55.55-δ} / M. J. Zayas-Rey, L. dos Santos-Gómez, D. Marrero-López [et al.] // Chemistry of Materials. – 2013. – V. 25, № 3. – P. 448–456.
99. Kreuer, K. D. Proton-Conducting Oxides / K. D. Kreuer // Annual Review of Materials Research. – 2003. – V. 33, № 1. – P. 333–359.
100. Gibson, I. R. Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilised zirconias / I. R. Gibson, G. P. Dransfield, J. T. S. Irvine // Journal of the European Ceramic Society. – 1998. – V. 18, № 6. – P. 661–667.
101. Balz, D. Die Struktur des Kaliumnickelfluorids, K₂NiF₄ / D. Balz, K. Plieth // Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1955. – V. 59, № 6. – P. 545–551.
102. Ruddlesden, S. N. New compounds of the K₂NiF₄ type / S. N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Crystallographica. – 1957. – V. 10, № 8. – P. 538–539.
103. Ruddlesden, S. N. The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure / S. N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Crystallographica. – 1958. – V. 11, № 1. – P. 54–55.
104. Ganguly, P. Crystal chemistry and magnetic properties of layered metal oxides possessing the K₂NiF₄ or related structures / P. Ganguly, C. N. R. Rao // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – V. 53, № 2. – P. 193–216.
105. Ganguli D. Cationic radius ratio and formation of K₂NiF₄-type compounds / D. Ganguli // Journal of Solid State Chemistry. – 1979. – V. 30, № 3. – P. 353–356.
106. Bednorz, J. G. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system / J. G. Bednorz, K. A. Müller // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. – 1986. – V. 64, № 2. – P. 189–193.
107. Salamon, M. B. The physics of manganites: Structure and transport / M. B. Salamon, M. Jaime // Reviews of Modern Physics. – 2001. – V. 73, № 3. – P. 583–628.
108. Mao, M. M. Structure and Microwave Dielectric Properties of Solid Solution in SrLaAlO₄-Sr₂TiO₄ System / M. M. Mao, X. M. Chen, X. Q. Liu // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – V. 94, № 11. – P. 3948–3952.

109. Danielson, E. X-ray powder structure of Sr_2CeO_4 : a new luminescent material discovered by combinatorial chemistry / E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 1998. – V. 470, № 1–2. – P. 229–235.
110. Sahu, M. Solid state speciation of uranium and its local structure in Sr_2CeO_4 using photoluminescence spectroscopy / M. Sahu, S. K. Gupta, D. Jain [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018. – V. 195. – P. 113–119.
111. Kharton, V. V. Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with K_2NiF_4 -type structure / V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. V. Kovalevsky [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 143, № 3–4. – P. 337–353.
112. Tarutin, A. P. Performance of $\text{Pr}_2(\text{Ni,Cu})\text{O}_{4+\delta}$ electrodes in protonic ceramic electrochemical cells with unseparated and separated gas spaces / A. P. Tarutin, Y. G. Lyagaeva, A. I. Vylkov [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – V. 93. – P. 157–168.
113. Rivas, J. Dielectric response of the charge-ordered two-dimensional nickelate $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ / J. Rivas, B. Rivas-Murias, A. Fondado [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 85, № 25. – P. 6224–6226.
114. Jiang, D. Dielectric response and magneto-electric interaction of $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ single crystal / D. Jiang, Z. Xia, S. Huang [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – V. 510. – P. 166926.
115. Chichev, A. V. Structural, magnetic, and transport properties of the single-layered perovskites $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($x = 1.0\text{--}1.4$) / A. V. Chichev, M. Dlouhá, S. Vratilav [et al.] // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74, № 13. – P. 134414.
116. Putri, Y. E. Low Thermal Conductivity of RE-Doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_1$ Ruddlesden Popper Phase Bulk Materials Prepared by Molten Salt Method / Y. E. Putri, S. M. Said, R. Refinel [et al.] // *Electronic Materials Letters*. – 2018. – V. 14, № 5. – P. 556–562.
117. Jia, Y. Composite $\text{Sr}_2\text{TiO}_4/\text{SrTiO}_3(\text{La,Cr})$ heterojunction based photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation / Y. Jia, S. Shen, D. Wang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1, № 27. – P. 7905–7912.
118. Kato, S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-\delta}$ / S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 149, № 1–2. – P. 53–57.

119. Fujii, K. New Perovskite-Related Structure Family of Oxide-Ion Conducting Materials NdBaInO_4 / K. Fujii, Y. Esaki, K. Omoto [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V. 26, № 8. – P. 2488–2491.
120. Fujii, K. Improved oxide-ion conductivity of NdBaInO_4 by Sr doping / Fujii K., Shiraiwa M., Esaki Y. [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3, № 22. – P. 11985–11990.
121. Troncoso, L. Introduction of interstitial oxygen atoms in the layered perovskite $\text{LaSrIn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{4+\delta}$ system (B=Zr, Ti) / L. Troncoso, J. A. Alonso, M. T. Fernández-Díaz [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 282. – P. 82–87.
122. Ishihara, T. Oxide ion conductivity in doped NdBaInO_4 / T. Ishihara, Y. Yan, T. Sakai [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 288. – P. 262–265.
123. Yang, X. Acceptor Doping and Oxygen Vacancy Migration in Layered Perovskite NdBaInO_4 -Based Mixed Conductors / X. Yang, S. Liu, F. Lu [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120, № 12. – P. 6416–6426.
124. Тітов, Ю. О. Синтез і кристалічна структура BaLaInO_4 та SrLnInO_4 (Ln – La, Pr) / Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків [и др.] // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2009. – V. 4, № 12. – P. 160–166.
125. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751–767.
126. Shpanchenko, R. V. Ba_2ZrO_4 and its Hydrates / R. V. Shpanchenko, E. V. Antinov, L. M. Kovba // *Materials Science Forum*. – 1993. – V. 133–136. – P. 639–644.
127. Toda, K. Intercalation of Water in a Layered Perovskite Compound, NaEuTiO_4 / K. Toda, Y. Kameo, S. Kurita [et al.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1996. – V. 69, № 2. – P. 349–352.
128. Chen, D. Hydrothermal synthesis and characterization of the layered titanates MLaTiO_4 (M = Li, Na, K) powders / D. Chen, X. Jiao, R. Xu // *Materials Research Bulletin*. – 1999. – V. 34, № 5. – P. 685–691.
129. Nishimoto, S. Novel protonated and hydrated Ruddlesden–Popper phases, $\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{LaTiO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, formed by ion-exchange/intercalation reaction / S. Nishimoto, M. Matsuda, M. Miyake // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178, № 3. – P. 811–818.

130. Nishimoto, S. Structural change in a series of protonated layered perovskite compounds, HLnTiO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ and Y) / S. Nishimoto, M. Matsuda, S. Harjo [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – V. 179, № 6. – P. 1892–1897.
131. Zhou, Y. Protonic Conduction in the BaNdInO_4 Structure Achieved by Acceptor Doping / Y. Zhou, M. Shiraiwa, M. Nagao [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2021. – V. 33, № 6. – P. 2139–2146.
132. Troncoso, L. Water insertion and combined interstitial-vacancy oxygen conduction in the layered perovskites $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4+\delta}$ / L. Troncoso, M. D. Arce, M. T. Fernández-Díaz [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – V. 43, № 15. – P. 6087–6094.
133. Turrillas, X. Oxygen ion conductivity in selected ceramic oxide materials / X. Turrillas, A. P. Sellars, B. C. H. Steele // *Solid State Ionics*. – 1988. – V. 28–30. – P. 465–469.
134. Zhen, Y. S. Oxygen-ion conductivity in $\text{Ba}_9\text{In}_6\text{O}_{17}$ / Y. S. Zhen, J. B. Goodenough // *Materials Research Bulletin*. – 1990. – V. 25, № 6. – P. 785–790.
135. Willy Poulsen, F. Phase relations and conductivity of Sr- and La-zirconates / F. Willy Poulsen, N. van der Puil // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 53–56, № Part 2. – P. 777–783.
136. Navas, C. Conductivity studies on oxygen-deficient Ruddlesden-Popper phases / C. Navas, H.-C. zur Loye // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 93, № 1–2. – P. 171–176.
137. Lee, D. Controlling Oxygen Mobility in Ruddlesden-Popper Oxides / D. Lee, N. H. Lee // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 10, № 4. – P. 368.
138. Chroneos, A. Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: mechanistic insights from atomistic simulations / A. Chroneos, B. Yildiz, A. Tarancón [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – V. 4, № 8. – P. 2774–2789.
139. Chroneos, A. Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review / A. Chroneos, R. V. Vovk, I. L. Goulatis [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 494, № 1–2. – P. 190–195.
140. Kushima, A. Interstitialcy diffusion of oxygen in tetragonal $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ / A. Kushima, D. Parfitt, A. Chroneos [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – V. 13, № 6. – P. 2242–2249.
141. Ding, P. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells / P. Ding, W. Li, H. Zhao [et al.] // *Journal of Physics Materials*. – 2021. – V. 4, № 2. – P. 022002.

142. Tealdi, C. Vacancy and interstitial oxide ion migration in heavily doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\delta}$ / C. Tealdi, C. Ferrara, P. Mustarelli [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, № 18. – P. 8969–8975.
143. He, H. Sr-doped LaInO_3 and its possible application in a single layer SOFC / H. He, X. Huang, L. Chen // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 130, № 3–4. – P. 183–193.
144. Kato, S. Crystal Structure and Oxide Ion Conductivity of the In-Containing K_2NiF_4 -type Oxides / S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 684. – P. 681–684.
145. de Grotthuss, C. J. T. Memoir on the decomposition of water and of the bodies that it holds in solution by means of galvanic electricity / C. J. T. de Grotthuss // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 2006. – V. 1757, № 8. – P. 871–875.
146. Li, X. Conductivity of New Electrolyte Material $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_{1+x}\text{InO}_4$ (M=Ba,Sr) with Related Perovskite Structure for Solid Oxide Fuel Cells / X. Li, H. Shimada, M. Ihara // *ECS Transactions*. – 2013. – V. 50, № 27. – P. 3–14.
147. Shiraiwa M., Kido T., Fujii K. et al. High-temperature proton conductors based on the (110) layered perovskite BaNdScO_4 / M. Shiraiwa, T. Kido, K. Fujii [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – V. 9, № 13. – P. 8607–8619.
148. Jedvik, E. Size and shape of oxygen vacancies and protons in acceptor-doped barium zirconate / E. Jedvik, A. Lindman, M. P. Benediktsson [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 2–8.
149. Sood, K. Preferential occupancy of Ca^{2+} dopant in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.20$) perovskite: structural and electrical properties / K. Sood, K. Singh, S. Basu [et al.] // *Ionics*. – 2015. – V. 21, № 10. – P. 2839–2850.
150. Datta, P. Study of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate solid electrolyte surface by X-ray photoelectron spectroscopy / P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger // *Materials Research Bulletin*. – 2008. – V. 43, № 1. – P. 1–8.
151. Biswal, R. C. Novel way of phase stability of LSGM and its conductivity enhancement / R. C. Biswal, K. Biswas // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40, № 1. – P. 509–518.
152. Kumar, S. Study of structural, dielectric, optical properties and electronic structure of Cr-doped LaInO_3 perovskite nanoparticles / S. Kumar, G. D. Dwivedi, A. G. Joshi [et al.] // *Materials Characterization*. – 2017. – V. 131. – P. 108–115.

153. Ebrahimizadeh Abrishami, M. Oxygen Evolution at Manganite Perovskite Ruddlesden-Popper Type Particles: Trends of Activity on Structure, Valence and Covalence / M. Ebrahimizadeh Abrishami, M. Risch, J. Scholz [et al.] // *Materials*. – 2016. – V. 9, № 11. – P. 921.
154. Ferkhi, M. $\text{La}_{1.98}\text{NiO}_{4+\delta}$, a new cathode material for solid oxide fuel cell: Impedance spectroscopy study and compatibility with gadolinia-doped ceria and yttria-stabilized zirconia electrolytes / M. Ferkhi, A. Ringuedé, A. Khaled [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 75. – P. 80–87.
155. Tong, X. Performance and stability of Ruddlesden-Popper $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ oxygen electrodes under solid oxide electrolysis cell operation conditions / X. Tong, F. Zhou, S. Yang [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43, № 14. – P. 10927–10933.
156. Kumar, U. Investigation of structural, optical and electrical properties of Sr_2SnO_4 , $\text{Sr}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SnO}_4$ and $\text{Sr}_2\text{Sn}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{O}_4$ Ruddlesden Popper oxide / U. Kumar, S. Upadhyay // *Materials Research Express*. – 2019. – V. 6, № 5. – P. 055805.
157. Adams, D. M. Tables for factor-group analysis of the vibrational spectra of solids / D. M. Adams, D. C. Newton // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1970. – № 2822. – P. 2822–2827.
158. Tompsett, G. A. The Raman spectrum of brookite, TiO_2 (Pbca, $Z = 8$) / G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney [et al.] // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 1995. – V. 26, № 1. – P. 57–62.
159. Iliev, M. N. Comparative Raman studies of Sr_2RuO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ / M. N. Iliev, V. N. Popov, A. P. Litvinchuk [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2005. – V. 358, № 1–4. – P. 138–152.
160. Paul, B. Evolution of lattice dynamics in ferroelectric hexagonal REInO_3 (RE = Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm) perovskites / B. Paul, S. Chatterjee, S. Gop [et al.] // *Materials Research Express*. – 2016. – V. 3, № 7. – P. 075703.
161. Iliev, M. N. Distortion-dependent Raman spectra and mode mixing in RMnO_3 perovskites (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y) / M. N. Iliev, M. V. Abrashev, J. Laverdière [et al.] // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73, № 6. – P. 064302.
162. Abrashev, M. V. Comparative study of optical phonons in the rhombohedrally distorted perovskites LaAlO_3 and LaMnO_3 / M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev [et al.] // *Physical Review B*. – 1999. – V. 59, № 6. – P. 4146–4153.

163. Xu, L. Understanding hydrogen in perovskites from first principles / L. Xu, D. Jiang // *Computational Materials Science*. – 2020. – V. 174. – P. 109461.
164. Nakajima, A. Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂ / A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50, № 18. – P. 13297–13307.
165. Pokorný, J. Use of Raman spectroscopy to determine the site occupancy of dopants in BaTiO₃ / J. Pokorný, U. M. Pasha, L. Ben [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 109, № 11. – P. 114110.
166. Юхневич, Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г. В. Юхневич. – М.: Наука, 1973. – 205 с.
167. Карякин, А. В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова. – М.: Наука, 1973. – 176 с.
168. Wakamura, K. Ion conduction in proton- and related defect (super) ionic conductors: Mechanical, electronic and structure parameters / K. Wakamura // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180, № 26–27. – P. 1343–1349.
169. Kharton, V. V. Oxygen Nonstoichiometry, Mixed Conductivity, and Mössbauer Spectra of Ln_{0.5}A_{0.5}FeO_{3-δ} (Ln = La–Sm, A = Sr, Ba): Effects of Cation Size / V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, M. V. Patrakeev [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20, № 20. – P. 6457–6467.
170. Wakamura, K. Empirical relationships for ion conduction based on vibration amplitude in perovskite-type proton and superionic conductors / K. Wakamura // *Journal of Physical and Chemistry of Solids*. – 2005. – V. 66, № 1. – P. 133–142.
171. Drennan, J. Characterisation, conductivity and mechanical properties of the oxygen-ion conductor La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-x} / J. Drennan, V. Zelizko, D. Hay [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 1997. – V. 7, № 1. – P. 79–83.