

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

Егорова Анастасия Вячеславовна

**ЦИНК-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПЕРОВСКИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$,
ГДЕ $M^{+3}=\text{Al, Sc, In}$ (СИНТЕЗ, ГИДРАТАЦИЯ, ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ)**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Анимица Ирина Евгеньевна

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Структурный тип перовскита, общие закономерности ионного (O^{2-} , H^+) транспорта	11
1.2 Структура и транспортные свойства материалов на основе алюмината лантана $LaAlO_3$	16
1.2.1 Структурные характеристики материалов на основе алюмината лантана $LaAlO_3$	16
1.2.2 Транспортные характеристики алюмината лантана $LaAlO_3$	18
1.2.3 Транспортные характеристики материалов допированных по А-подрешетке $La_{1-x}A_xAlO_{3-\delta}$	20
1.2.4 Транспортные характеристики материалов допированных по В-подрешетке $LaAl_{1-y}B_yO_{3-\delta}$	23
1.2.5 Транспортные характеристики содопированных $La_{1-x}A_xAl_{1-y}B_yO_{3-\delta}$ материалов	24
1.3 Структура и транспортные свойства материалов на основе индата лантана $LaInO_3$	27
1.3.1 Структурные характеристики материалов на основе индата лантана $LaInO_3$	28
1.3.2 Транспортные характеристики индата лантана $LaInO_3$	29
1.3.3 Транспортные характеристики допированных $La_{1-x}A_xInO_{3-\delta}$ и $LaIn_{1-y}B_yO_{3-\delta}$ материалов	31
1.3.4 Транспортные характеристики содопированных $La_{1-x}A_xIn_{1-y}B_yO_{3-\delta}$ материалов	36
1.4 Структура и транспортные свойства соединений на основе скандата лантана $LaScO_3$	38
1.4.1 Структура скандата лантана $LaScO_3$	39
1.4.2 Транспортные свойства материалов на основе $LaScO_3$	41
1.4.3 Транспортные характеристики допированных $La_{1-x}A_xScO_{3-\delta}$ и $LaSc_{1-y}B_yO_{3-\delta}$ материалов	42

1.4.4	Транспортные характеристики содопированных $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Sc}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ материалов	47
1.5	Структура и транспортные свойства двойных перовскитов и других перовскитоподобных фаз.....	49
Постановка задачи исследования.....		53
Глава 2. Методики эксперимента.....		55
2.1	Синтез образцов	55
2.2	Исследование фазового состава методом рентгеновской дифракции.....	56
2.3	Определение химического состава атомно-эмиссионным методом.....	57
2.4	Определение кислорода методом карботермического сжигания в атмосфере инертного газа.....	57
2.5	Предварительная подготовка образцов для исследований.....	58
2.5.1	Определение относительной плотности керамических образцов	58
2.5.2	Задание и контроль влажности атмосферы	61
2.6	Исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии	61
2.7	Определение размера частиц методом динамического рассеяния света	61
2.8	Исследование термических свойств методом термогравиметрии.....	61
2.9	Определение типа кислородно-водородных группировок методом ИК-спектроскопии.....	62
2.10	Измерение электропроводности методом импедансной спектроскопии	62
2.10.1	Основы метода электрохимического импеданса	63
2.10.2	Измерение электропроводности при варьировании $p\text{O}_2$, T , $p\text{H}_2\text{O}$	65
2.11	Измерение протонных чисел переноса методом ЭДС	66
Глава 3. Zn-замещенные Фазы на основе LaAlO_3.....		67
3.1	Синтез, фазовая и морфологическая аттестация	67
3.1.1	Перовскит LaAlO_3	67
3.1.2	Твердые растворы $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$	68
3.1.3	Перовскит $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	70
3.1.4	Фаза $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$	73
3.2	Транспортные свойства	74
3.2.1	Транспортные свойства LaAlO_3	74

3.2.2	Транспортные свойства фаз $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	76
3.2.3	Электропроводность при варьировании парциального давления кислорода .	79
3.2.4	Анализ парциальных проводимостей и ионных чисел переноса фаз $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	81
Глава 4. Zn-замещенные Фазы на основе LaInO_3		85
4.1	Синтез, фазовая и морфологическая аттестация	85
4.1.1	Перовскит LaInO_3	85
4.1.2	Твердые растворы $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$	85
4.1.3	Перовскит $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	88
4.2	Процессы гидратации и природа кислородно-водородных групп.....	91
4.2.1	Процессы гидратации	91
4.2.2	Природа кислородно-водородных групп	94
4.3	Электрические свойства	95
4.3.1	Транспортные свойства фазы LaInO_3	95
4.3.2	Транспортные свойства твердых растворов $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ и фазы $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	97
4.3.3	Электропроводность при варьировании парциального давления кислорода в сухой атмосфере	101
4.3.4	Анализ парциальных проводимостей и ионных чисел переноса для сухой атмосферы.....	104
4.3.5	Электропроводность при варьировании парциального давления кислорода во влажной атмосфере	106
4.3.6	Анализ парциальных проводимостей и ионных чисел переноса для влажной атмосферы.....	107
4.3.7	Протонная проводимость фаз $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$	109
Глава 5. Zn-замещенные фазы на основе LaScO_3.....		112
5.1	Синтез, фазовая и морфологическая аттестация	112
5.1.1	Перовскит LaScO_3	112
5.1.2	Перовскит $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	112
5.2	Процессы гидратации и природа кислородно-водородных групп.....	114
5.3	Транспортные свойства LaScO_3 и $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	116
5.3.1	Транспортные свойства фазы LaScO_3	116

5.3.2	Транспортные свойства фазы $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	118
5.3.3	Электропроводность при варьировании парциального давления кислорода в сухой атмосфере	119
5.3.4	Анализ парциальных проводимостей и ионных чисел переноса для сухой атмосферы	120
5.3.5	Электропроводность при варьировании парциального давления кислорода для влажной атмосферы	121
5.3.6	Анализ парциальных проводимостей и ионных чисел переноса для влажной атмосферы	122
5.3.7	Протонная проводимость $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	123
Глава 6. Сравнение термических и электрических характеристик фаз $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M=\text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$)		125
Глава 7. Сравнение транспортных свойств твердых растворов на основе $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$		135
Глава 8. Химическая устойчивость		141
Заключение		147
Список сокращений и условных обозначений		149
Список литературных источников		151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Современные тенденции развития электроэнергетики демонстрируют повышенный интерес к разработкам твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) как альтернативных источников энергии. Наиболее перспективными являются ТОТЭ, работающие в интервале средних температур (500–700 °С), где в качестве электролитической мембраны могут быть использованы протонные проводники на основе сложных оксидов оксидов [1–3]. Основная материаловедческая задача состоит в подборе технологичного, химически устойчивого и относительно недорогого твердого электролита с высокой ионной проводимостью.

Соединения со структурой перовскита ABO_3 наиболее интенсивно исследуются как протонные проводники, поскольку могут адаптировать дефицит кислорода $ABO_{3-\delta}$ и инкорпорировать протоны. Наиболее подробно исследованы допированные $BaCeO_3$ и $BaZrO_3$ [1, 4] обладающие высокой протонной проводимостью, однако при этом цирконаты характеризуются высоким зернограничным сопротивлением, а цераты неустойчивы по отношению к атмосферному углекислому газу CO_2 из-за образования карбонатов бария.

Поэтому перспективным направлением является разработка новых материалов, не содержащих щелочноземельного компонента в составе химической формулы – «*alkaline earth elements free strategy*». Это можно реализовать при модифицировании перовскитов $A^{+3}B^{+3}O_3$ с зарядовыми комбинациями элементов *A*- и *B*-подрешеток +3 и +3. В ряде работ показано, что акцепторно-замещенные лантансодержащие перовскиты $LaM^{+3}O_3$ ($M^{+3}=Al, Ga, Sc, In$ и др.) обладают высоким уровнем ионного транспорта [5, 6]. Допированные перовскиты $LaGaO_3$ и $LaAlO_3$ [6–8] являются преимущественно кислород-ионными проводниками, в то время как $LaScO_3$ [9–11], $LaInO_3$ [12–15], $LaYO_3$ [16] и $LaYbO_3$ [17] способны к проявлению протонной проводимости.

Традиционно оптимизация транспортных свойств реализуется при акцепторном замещении катионной подрешетки. Однако границы областей гомогенности твердых растворов на основе $LaM^{+3}O_3$ небольшие, и это не позволяет достичь высоких концентраций вакансий кислорода, соответственно, значимых концентраций протонов. Кроме того, в качестве допантов используют щелочноземельные металлы, присутствие

которых снижает химическую устойчивость фаз. Более высокий дефицит кислорода может быть реализован при организации многоподрешеточных структур с двумя разнозарядными катионами в *B-подрешетке* в соотношении 1:1. Однако, имеющаяся в литературе информация о таких замещениях для перовскитов $A^{3+}B^{3+}O_3$ практически отсутствует.

В настоящей работе нами предложена стратегия создания новых кислород-дефицитных фаз на основе $LaM^{+3}O_3$, в которых, как альтернатива щелочноземельным металлам (двухзарядным допантам), предлагается использование цинка, при введении его в *B-подрешетку*.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства Российской Федерации (Государственное задание № 4.2288.2017), а также в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени Первого Президента России Б. Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Цель работы: установление взаимосвязи между составом, кристаллическим строением и кислород-ионной/протонной проводимостью новых кислород-дефицитных цинксодержащих перовскитов на основе $LaM^{+3}O_3$, где $M^{+3}=Al, Sc, In$.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Синтез новых фаз состава $LaM_{0.5}^{+3}Zn_{0.5}O_{2.75}$ ($M^{+3}=Al, Sc, In$) и твердых растворов $LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ и $LaIn_{1-y}Zn_yO_{3-1/2y}$;
- 2) Определение симметрии элементарной ячейки фаз и параметров решетки;
- 3) Исследование процессов гидратации, определение концентрации протонов, основных форм протонсодержащих групп;
- 4) Изучение электрических свойств образцов при изменении термодинамических параметров среды: температуры, парциального давления паров воды и кислорода. Дифференциация проводимости на составляющие, определение ионных чисел переноса;
- 5) Оценка химической стабильности исследуемых фаз к углекислому газу и парам воды.

Методология и методы исследования

Для комплексного исследования сложных оксидов использованы современные методы исследования. Экспериментальные данные были обработаны с учетом погрешностей измерений и измерительных приборов, для обработки использовалось лицензионное программное обеспечение. Структура охарактеризована методом

рентгеновской дифракции, морфология поверхности исследована методом сканирующей электронной микроскопии и методом динамического рассеяния света. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии установлен химический состав фаз. Процессы гидратации изучали методом термогравиметрии, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии. Транспортные свойства исследовали методом импедансной спектроскопии в широком диапазоне температур, парциальных давлений паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и кислорода p_{O_2} . Протонные числа переноса образцов определены методом ЭДС.

Научная новизна работы:

1) Впервые синтезированы кислород-дефицитные соединения состава $\text{LaM}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Al, Sc, In}$) со структурой перовскита.

2) Впервые получены твердые растворы $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) и $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($0 \leq y \leq 0.07$), определены границы областей гомогенности.

3) Доказана возможность стабилизации кубической структуры LaAlO_3 при допировании цинком.

4) Доказана способность полученных фаз к инкорпорированию протонов и установлены формы нахождения протонов в структуре. Определены концентрации протонов в зависимости от состава и температуры.

5) Установлены закономерности влияния концентрации допанта, температуры, парциальных давлений кислорода и паров воды на транспортные свойства новых фаз. Доказано, что фазы $\text{LaM}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Al, Sc, In}$) являются ионными проводниками ниже ~ 500 °С.

6) Доказана химическая устойчивость цинк-содержащих фаз в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) и CO_2 .

7) Выявлена взаимосвязь возможности появления протонной проводимости в перовскитах с величиной эффективного радиуса кислородных вакансий r_v ; в фазах с $r_v \leq 1.35$ Å протонный транспорт не реализуется.

Теоретическая и практическая значимость работы

Получены новые кислород- и протонпроводящие соединения и твердые растворы со структурой перовскита, что значительно расширяет круг объектов современного неорганического материаловедения для их использования в ТОТЭ.

Предложена стратегия введения цинка в структуру сложных оксидов как способ получения химически устойчивой и высокоплотной керамики (98 %) без использования высоких температур спекания.

Получены фазы, рекомендуемые для их практического использования в качестве электролитов ТОТЭ, с величиной кислород-ионной и протонной проводимости $1 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при 750 °С и $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при 500 °С, соответственно.

Установленные закономерности ионного (O^{2-} и H^+) транспорта позволяют прогнозировать свойства потенциальных твердых электролитов и могут быть использованы в дальнейшем поиске перспективных фаз.

Полученные данные о структуре, термических и электрических свойствах исследованных перовскитов, как и установленные в работе закономерности могут быть внесены в соответствующие базы данных, справочные материалы и методические пособия.

Положения, выносимые на защиту

1. Данные о границах областей гомогенности, полученных твердых растворов $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ и $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$.

2. Результаты исследования влияния цинка на кристаллическую структуру фаз состава $\text{LaM}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Zn}$), $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$, $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$;

3. Результаты исследования процессов гидратации синтезированных фаз и форм кислородно-водородных групп.

4. Результаты импедансной спектроскопии в интервале температур 300–900 °С, парциального давления кислорода 10^{-20} –0.21 атм, парциального давления паров воды $3 \cdot 10^{-5}$ –0.02 атм;

5. Закономерности формирования протонной проводимости в фазах на основе $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ ($M^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$).

6. Результаты исследования химической стабильности исследуемых фаз.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современного научного оборудования для проведения исследований, известных и аттестованных методик, непротиворечивостью экспериментально полученных результатов фундаментальным научным представлениям в данной области и воспроизводимостью данных, публикациями в высокорейтинговых зарубежных научных журналах,

апробацией результатов работы на международных и российских конференциях в устных и стендовых сообщениях: VII, VIII, IX Международные молодежные научные конференции: “Физика. Технологии. Инновации” (Екатеринбург, 2020, 2021, 2022); Всероссийская конференция с международным участием “Химия твердого тела и функциональные материалы” (Санкт-Петербург, 2018); XII Всероссийский симпозиум с международным участием “Термодинамика и материаловедение” (Санкт-Петербург, 2018); III, IV Байкальские материаловедческие форумы (Улан-Удэ, 2018, 2022); 14-ое, 15-ое, 16-ое Международные Совещания “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2018, 2020, 2022); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); III Всероссийская конференция “Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам” (Новосибирск, 2019); XVIII Российская конференция “Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов” (Нальчик, 2020); Первый Всероссийский семинар “Электрохимия в распределенной и атомной энергетике” (Нальчик, 2022); Молодежная научная конференция “Водородная энергетика сегодня” (Екатеринбург, 2023); IV Всероссийская конференция с международным участием “Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов” (Апатиты, 2023).

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментов, получении, обработке и анализе результатов, изложенных в диссертации. Все результаты, представленные в диссертации, получены автором самостоятельно или при непосредственном его участии. Егорова А. В. участвовала в постановке конкретных задач, самостоятельно провела анализ литературных источников по тематике диссертации. Интерпретация результатов и написание статей проводилась совместно с научным руководителем д.х.н. Анимицей И. Е.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликованы 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в базах Scopus и Web of Science и более 15 тезисов на конференциях и совещаниях различного уровня.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, заключения и списка литературы, содержащего 237 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 171 страницах, включает в себя 116 рисунков и 24 таблицы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структурный тип перовскита, общие закономерности ионного (O^{2-} , H^+) транспорта

В настоящее время соединения со структурой типа перовскита или производной от нее привлекают к себе значительный интерес исследователей вследствие широкого спектра практически важных свойств. Минерал состава $CaTiO_3$, открытый в 1839 году русским государственным деятелем графом Л. А. Перовским (1792–1856 гг.), названный *Перовскит*, стал родоначальником большого семейства соединений с таким же расположением атомов в структуре [18]. Перовскитами называют синтетические материалы, имеющие ту же структуру кристалла, что и титанат кальция. Общая химическая формула перовскитов – ABX_3 , где В-катионы занимают позиции в октаэдрах $[BX_6]$, а А-катион располагается в пустотах каркаса из октаэдров, как изображено на рисунке 1.1а. Анионом в таких соединениях могут быть кислород, фтор, хлор, бром, йод ($SrTiO_3$, $KZnF_3$, $CsGeCl_3$).

Родственной структурой к перовскитам является структура оксида рения ReO_3 (см. рис. 1.1б и 1.1с), который представлен в виде соединенных вершинами октаэдров $[BX_6]$, при этом пустоты в каркасе не заполнены. Так как заряд рения равен шести, то и для кислородсодержащих перовскитов ABO_3 суммарный заряд катионной подрешетки также должен быть равен 6, что дает возможности для подбора комбинации А- и В-катионов: (1+5), (2+4), (3+3).

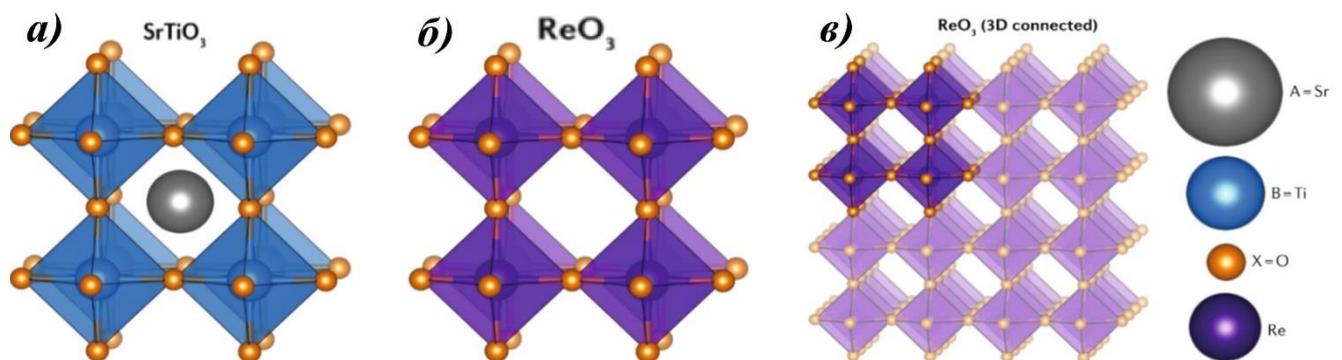


Рисунок 1.1 – (а) Структура перовскита $SrTiO_3$; (б) Структура ReO_3 ; (в) Структура ReO_3 , в расширенной трехмерной сетке [19]

На рисунке 1.1а показан идеальный кубический перовскит $SrTiO_3$, однако практически все перовскиты имеют искаженную структуру с более низкой симметрией, в том числе и сам минерал $CaTiO_3$. Из-за несоответствия иона кальция размеру

кубооктаэдрической полости симметрия CaTiO_3 снижается до ромбической (пространственная группа $Pnma$) и при этом координационное число иона Ca^{2+} понижается с 12 до 8. Искажение структуры происходит за счет вращения (“качания”) октаэдров $[\text{TiO}_6]$ относительно друг друга, октаэдры при этом чаще всего не искажаются. В неискаженной структуре перовскита размер А-катионов должен равняться размеру анионов X, тогда симметрия соединения будет соответствовать кубической. В элементарной ячейке идеального кубического кристалла длина диагонали грани в $\sqrt{2}$ раз больше длины ребра ячейки, и тогда, верно соотношение:

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X), \quad (1.1)$$

где r_A – радиус катиона А-подрешетки; r_B – радиус катиона В-подрешетки; r_X – радиус аниона.

В реальных структурах из-за различий в размерах катионов и анионов это равенство практически не выполняется, но оно может быть преобразовано в отношение, известное как фактор толерантности или критерий Гольдшмидта t :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1.2)$$

Фактор толерантности является критерием стабильности структуры для перовскитов и может принимать значения от 0.8 до 1.11: при $0.81 > t$ – А-катион слишком мал, октаэдры наклонены; $t = 1$ – идеальная кубическая структура [20]. При $t = 0.8$ более стабильной оказывается структура ильменита, а при 1.11 структура перовскита заменяется гексагональной модификацией.

Структура перовскита толерантна к различным модифицированиям, что позволяет оптимизировать функциональные характеристики материалов [21–23]. Сложные оксиды со структурой перовскита считаются перспективными и среди протонных проводников. Присутствие водорода в этих соединениях обеспечивается равновесием с $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -содержащей атмосферой и описывается, как процесс диссоциативного внедрения паров воды [3, 24–27].

Традиционными объектами исследования высокотемпературного ионного (O^{2-} или H^+) транспорта являются перовскиты состава $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$, а именно цераты и цирконаты щелочноземельных металлов, в которых вакансии кислорода задаются введением акцепторного допанта. Допированный BaCeO_3 показывает высокие значения протонной

проводимости, однако при этом он химически не устойчив в присутствии углекислого газа CO_2 при рабочих температурах топливных элементов ($600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$) из-за соответствующих карбонатов [3, 28–30]. Поэтому в последнее время появилась новая тенденция к поиску материалов – «*alkaline-earth elements free conductors*» – что означает создание материала без щелочноземельного компонента в составе химической формулы. В этом отношении, перовскитоподобные фазы показывают себя с лучшей стороны, т. к. в рамках этой структуры возможно существование соединений с комбинацией зарядов $3+3$, т. е., например, перовскиты состава $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$.

Среди перовскитов состава $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ наиболее перспективны лантансодержащие перовскиты, поскольку La^{3+} имеет ионный радиус близкий к радиусу O^{2-} [31], это дает возможность создавать высокосимметричные кристаллические соединения [32]. В составе этих соединений могут присутствовать, безусловно, элементы IIIA и IIIB группы Периодической системы, а также некоторые металлы с переменной степенью окисления (Co, Fe, Cr, Mn, Bi, Ce и др.). Материалы $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$, где M^{+3} – Fe, Co, Ni и Cr, исследуются как катализаторы [33], также широкое применение эти соединения нашли как компоненты газочувствительных датчиков [34]. Однако, в настоящей работе мы не рассматриваем материалы с поливалентными катионами вследствие их доминирующего электронного транспорта. В этой связи в качестве В-катиона были рассмотрены элементы III группы, а именно Al, Ga, Sc, In и Y с устойчивой степенью окисления. Бездефектные соединения $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$, как правило, из-за комплектной кислородной подрешетки не способны к поглощению паров воды, а также обладают низкими значениями электропроводности. Однако эти соединения могут проявлять высокую ионную (O^{2-} или H^+) проводимость за счет способности перовскитов адаптироваться к дефициту кислородной подрешетки $\text{ABO}_{3-\delta}$. Наличие кислородных вакансий является результатом акцепторного допирования (заряженные вакансии $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), и в ряде работ [5, 6, 32, 33, 35], был произведен сравнительный анализ структуры и свойств допированных по А- и/или В-подрешеткам фаз $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ ($\text{M}^{+3} = \text{Al, Sc, Ga, Y, In}$) для выявления закономерностей влияния В-катиона на функциональные свойства.

В ряду $\text{LaAlO}_3\text{--LaGaO}_3\text{--LaScO}_3\text{--LaInO}_3\text{--LaYbO}_3\text{--LaYO}_3$ [5] происходит увеличение ионного радиуса катиона [31], способствуя изменению многих функциональных характеристик. Процессы гидратации в этих материалах изменяются

при этом немонотонно. На рисунке 1.2 изображены термогравиметрические кривые для фаз $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MO}_{3-\delta}$ ($M=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Yb}, \text{Y}$).

Концентрации протонов в оксидах на основе $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ не достигают концентрации допанта. Ограничение степени гидратации может быть связано с тем, что кислородные вакансии в полиэдрах $[\text{MO}_5]$ структурно стабильны [36]. Кроме того, вакансии кислорода могут быть связаны с примесями с образованием нейтральных ассоциативных дефектов $(\text{Sr}_{\text{La}}\text{V}_{\text{O}}\text{Sr}_{\text{La}})^{\times}$. Они термодинамически стабильны и не проявляются как подвижные носители заряда.

Наиболее существенное влияние в процессах гидратации оказывают расстояния между соседним атомами кислорода O–O в структуре. Например, LaAlO_3 имеет только

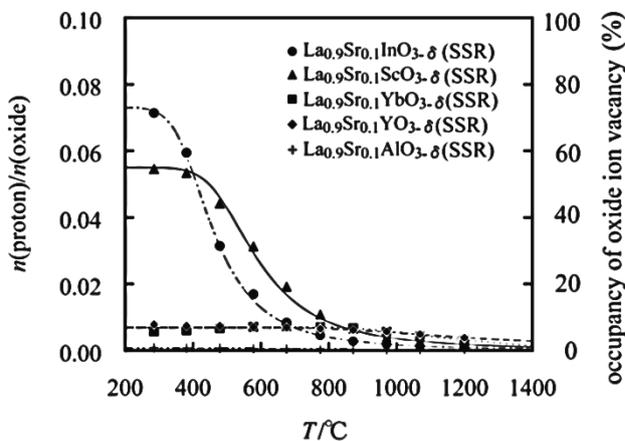


Рисунок 1.2 – Данные ТГ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MO}_{3-\delta}$ ($M=\text{Al}^{+3}, \text{Sc}^{+3}, \text{In}^{+3}, \text{Yb}^{+3}, \text{Y}^{+3}$) [5]

два различных расстояния O–O (0.2693 нм и 0.2683 нм), все остальные перовскиты $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ обладают тремя различными расстояниями между O–O. Средние расстояния O–O для этих структур увеличиваются в порядке роста размера катиона *B*-подрешетки: $\text{Al} < \text{Sc} < \text{In} < \text{Yb} < \text{Y}$. Максимальная растворимость протона характерна для индийсодержащей фазы, где расстояние O–O составило 0.2932–0.3111 нм. Однако дальнейшее увеличение или уменьшение расстояния O–O в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MO}_{3-\delta}$ уменьшало растворимость протонов ($\text{In} > \text{Sc} > \text{Yb} = \text{Y}$). Среднее расстояние O–O для известных протонных проводников CaZrO_3 , SrZrO_3 и BaZrO_3 достигает 0.2965 нм, 0.2957 нм и 0.2968 нм, соответственно. С этими значениями хорошо соотносятся расстояния O–O в допированных LaScO_3 и LaInO_3 . Для LaAlO_3 такое расстояние O–O было меньше, чем у $\text{Me}^{+2}\text{ZrO}_3$ ($\text{Me}^{+2}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Таким образом, для ионного транспорта оптимальным является расстояние O–O, которое составляет 0.29–0.31 нм. Кислородные вакансии на расстояниях O–O короче или длиннее подходящего диапазона могут не участвовать в гидратации [5].

С другой стороны, LaAlO_3 и LaGaO_3 обладают высокой симметрией и малыми параметрами элементарной ячейки, что обуславливает высокую прочность связей В–О.

При увеличении ионного радиуса B -катиона происходит увеличение искажений перовскитной элементарной ячейки и значительное увеличение её объема (с $V \approx 234 \text{ \AA}^3$ для ромбического LaGaO_3 до $V \approx 305 \text{ \AA}^3$ ромбического LaYO_3). В условиях небольших искажений, реализуемых для скандатов и индатов, прочность связей $B\text{--O}$ становится меньше и от этого увеличивается способность протонного переноса по кислородным мостикам. Для иттриатов и иттербатов искажения структуры настолько большие, что расстояние между соседними атомами кислорода составляет более 3 \AA , что осложняет образование водородных связей, требуемое для перескока протонов. При этом кислород-ионный перенос еще более затруднен, что приводит к преобладанию протонного переноса в материалах LaYO_3 и LaYbO_3 несмотря на их малые степени гидратации [32]. Электропроводность и ионные числа переноса для $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ показаны на рисунке 1.3.

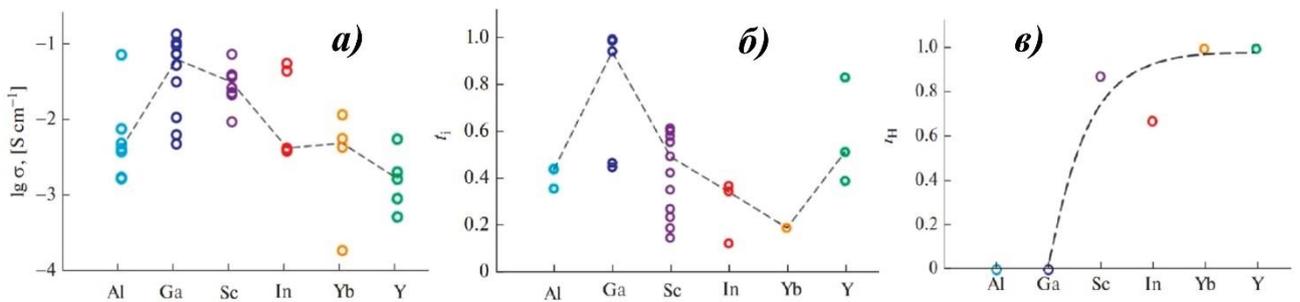


Рисунок 1.3 – Транспортные характеристики допированных материалов на основе $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$, измеренные при $800 \text{ }^\circ\text{C}$: (а) общая проводимость для воздушной атмосферы; (б) числа переноса ионов для воздушной атмосферы и (в) числа переноса протонов ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03 \text{ атм.}$) [32]

Транспортные свойства в системе перовскитов $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$, изменяются немонотонно, и имеются промежуточные представители ряда, которые демонстрируют наиболее высокие значения проводимости (допированные галлаты) или наиболее высокие степени гидратации и, соответственно, протонной проводимости (допированные скандаты). Для объяснения такого поведения используют структурный параметр свободный объем решетки ($V_{\text{св}}$). Значение $V_{\text{св}}$ определяется как разница между объемом элементарной ячейки по химической формуле соединения и объемом, занимаемым составляющими ионами. Соединения с галлием и скандием, чьи $V_{\text{св}}$ больше других и равняются 13.3 и 20.4 \AA^3 соответственно, показывают более высокие значения проводимости, чем другие.

В целом, тенденции в электрических свойствах перовскитов на основе $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ следующие: алюминаты и галлаты проявляют преимущественно кислород-ионный

перенос, остальные – *соионный* транспорт, в котором вклад протонного переноса постепенно увеличивается при росте ионного радиуса б-координированного катиона. В атмосферах с высоким $p\text{H}_2\text{O}$ при пониженных температурах проводимость LaScO_3 , LaInO_3 , LaYbO_3 и LaYO_3 определяется доминирующим протонным переносом [5].

Ниже более подробно рассмотрены особенности структуры, морфологии, процессов гидратации, а также электрических свойств материалов на основе лантансодержащих LaAlO_3 , LaInO_3 и LaScO_3 .

1.2 Структура и транспортные свойства материалов на основе алюмината лантана LaAlO_3

Алюминаты на основе LaAlO_3 (*LAO*) обладают такими преимуществами, как низкая стоимость исходных материалов, высокая термодинамическая стабильность за счет прочности связей Al–O и широкие T– $p(\text{O}_2)$ области ионной проводимости [37–39]. Благодаря высокой температуре плавления и низкой химической активности из-за стабильной и упорядоченной кристаллической структуры *LAO* широко используется в качестве подложек для тонких пленок [40–42] и находит применение в качестве поверхности катализатора для преобразования алканов [43, 44]. Матрица LaAlO_3 , допированная редкоземельными ионами Eu^{3+} [45, 46], Tb^{3+} [47], Tm^{3+} [48, 49], Dy^{3+} [50] также исследовалась как люминесцентная керамика с хорошими оптическими свойствами. В литературе подробно были исследованы электронные [51, 52], диэлектрические [53] и магнитные [54, 55] свойства материалов на базе LaAlO_3 . Системы на основе *LAO* могут быть хорошими ионными или смешанными проводниками при добавлении соответствующих допантов [39, 56].

1.2.1 Структурные характеристики материалов на основе алюмината лантана LaAlO_3

LaAlO_3 представляет собой псевдокубический перовскит, который имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру при комнатной температуре [46, 53, 55, 57]. Согласно базе данных *ICSD*, №191419, фаза *LAO* кристаллизуется в рамках пр. гр. $R\bar{3}C$, с параметрами ячейки $a=5.408(5) \text{ \AA}$, $c=13.182(3) \text{ \AA}$, $\gamma=120^\circ$. Ромбоэдрическая структура является стабильной модификацией LaAlO_3 при комнатной температуре. Однако в алюминате лантана наблюдается обратимый фазовый переход от

ромбоэдрической к кубической симметрии при термообработке выше $T_c=400\text{ }^\circ\text{C}$ [58–60]. На рисунке 1.4 показан переход от ромбоэдрической модификации к кубической.

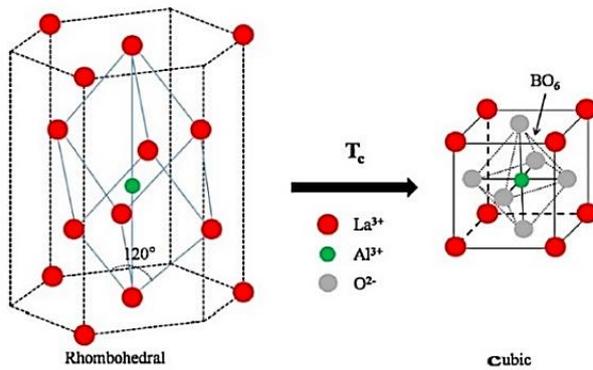


Рисунок 1.4 – Искажение ромбоэдрической в кубическую элементарную ячейку LaAlO_3 [61]

индуцирован давлением. После выдержки при 4.5 ГПа и 1400 °С в течение 15 мин образец медленно охлаждали до 1000 °С, и затем закаливали, отключив подачу электроэнергии. Давление медленно сбрасывали, и образец извлекали в условиях окружающей среды.

Кубическая симметрия также была заявлена в работе [45] для базового и Eu^{3+} -замещенных LaAlO_3 (от 1 до 20 мол%), полученных соосаждением $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующим твердофазным синтезом и синтезом в расплавленных солях. Хотя, те же фазы $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ($x=0.01-0.11$), но синтезированные гидротермальным методом [46], представляют собой ромбоэдрические модификации (пр. гр. $R\bar{3}m$).

Образцы **LAO**, синтезированные в четырех параллелях методом Печини и золь-гель методом с использованием различных природных реагентов (с маслом копайбы; с кокосовым маслом; с кокосовой водой), кристаллизовались в пр. гр. $R\bar{3}C$ [67], что свидетельствует о том, что метод синтеза не оказывает значительного влияния на формирование той или иной модификации. Несмотря на то, что эти методики синтеза могут оставлять загрязняющие элементы в конечном материале, они эффективны для получения малоразмерных кристаллов **LAO** в фазе $R\bar{3}C$ при более низких температурах.

Трудность однозначного определения симметрии заключается в том, что различия между дифрактограммами кубической и ромбоэдрической структур LaAlO_3 минимальны, это связано с очень низким ромбоэдрическим искажением [49]. Октаэдры $[\text{AlO}_6]$ образуют структурный остов перовскита LaAlO_3 . Ниже критической точки перехода,

Кубическая модификация $R\bar{3}m$ ($a=3.78\text{ \AA}$) нестабильна при комнатной температуре, но в некоторых исследованиях удалось получить кубические образцы в стандартных условиях. Кубическую модификацию получали механохимическим методом [62] и Печини [63–65]. Кроме того, в исследовании [66] сообщается, что фазовый переход из ромбоэдрической фазы в кубическую может быть

обусловленной вращением октаэдров вдоль направления (111) кубической элементарной ячейки, соседние октаэдры $[AlO_6]$ повернуты в противоположном направлении, приводя к ромбоэдрической структуре с пр. гр. $R\bar{3}C$, как это показано на рисунке 1.5.

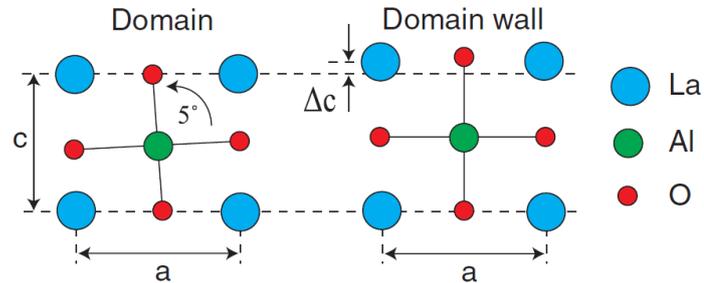


Рисунок 1.5 – Качание октаэдров в структуре $LaAlO_3$ [40]

В результате, уточнение по методу Ритвельда, выполненное для образца при $800\text{ }^\circ\text{C}$ хорошо подходит как для кубической симметрии $Pm\bar{3}m$, так и для ромбоэдрической симметрии $R\bar{3}C$ [60]. Фаза $R\bar{3}C$ при низкой температуре является наиболее энергетически стабильной структурой среди трех возможных структур: $R\bar{3}C$, $R\bar{3}M$, $R3C$ [68].

1.2.2 Транспортные характеристики алюмината лантана $LaAlO_3$

Фаза $LaAlO_3$ обладает очень низкой электропроводностью в области средних температур $500 - 700\text{ }^\circ\text{C}$. На рисунке 1.6 показаны спектры импеданса образцов LAO из работ [8, 69].

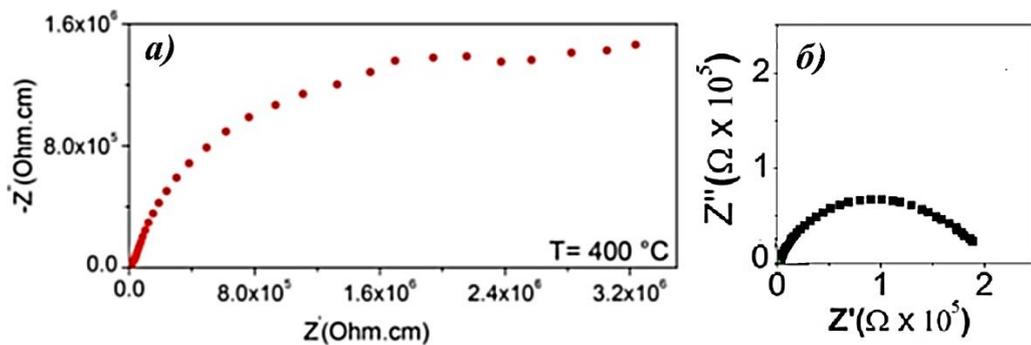


Рисунок 1.6 – Спектры импеданса LAO : при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (а) [8] и при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (б) [69]

Ионная проводимость в бездефектном $LaAlO_3$ очень низкая, так как перенос осуществляется через кислородные вакансии, а образование собственных кислородных вакансий в процессе термоактивации затруднено из-за высокой прочности связи $Al-O$. Таким образом, $LaAlO_3$ обладает высоким сопротивлением и высокой энергией активации, поскольку энергии активации для чистых образцов должны включать энтальпию образования кислородных вакансий, а также энтальпию миграции этих ионов [8]. В дополнение к высокому удельному сопротивлению материал обладает очень низкой

способностью к спеканию, что требует экстремальных условий спекания (до 1700 °С в течение 10 ч), чтобы достичь плотности, достаточно высокой для точной оценки электропроводности [63].

С точки зрения природы проводимости фаза *LAO* является смешанным ионно-дырочным проводником. На рисунке 1.7а показаны изотермы общей электропроводности образца LaAlO_3 из работы [70].

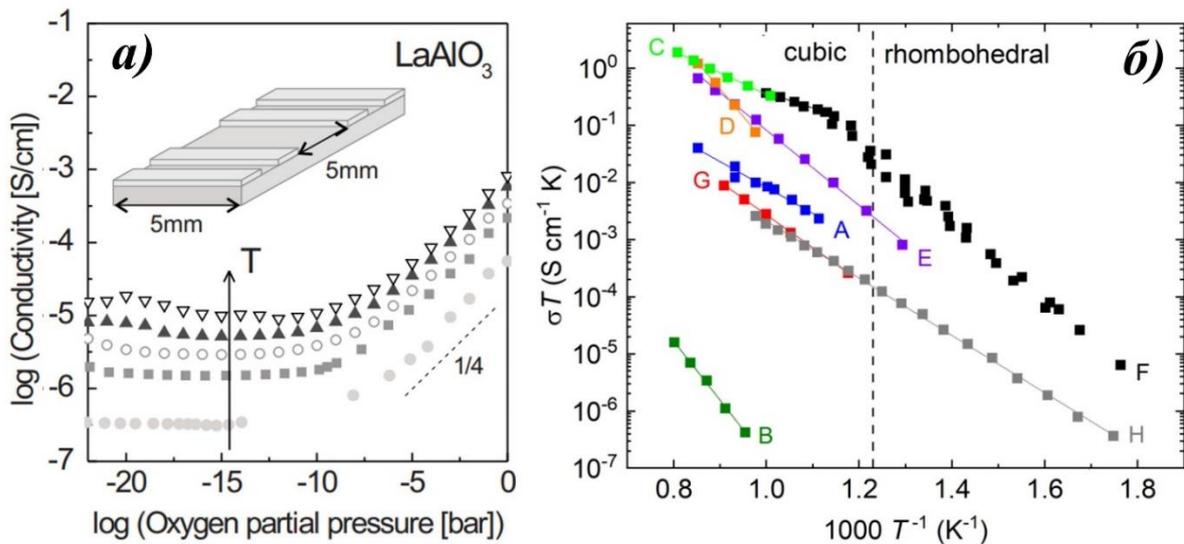


Рисунок 1.7 – (а) Изотермы общей электропроводности *LAO* при 850 К–1100 К [70]; (б) Политермы ионной проводимости *LAO* (линии А, В, С, D, E, F, G), сравненные в [71]

Аттестация электрических свойств этой фазы проводилась в ряде работ работ [7, 8, 62, 72, 73], однако эти результаты противоречивы. Например, на рисунке 1.7б показан внушительный разброс экспериментально полученных ионных проводимостей для *LAO*, сравненных в работе [71]. Тем не менее, несмотря на большие расхождения относительно уровня электропроводности в фазе LaAlO_3 , подавляющая часть исследователей все же сходится во мнении, что проводимость крайне низкая. Однако электрические свойства могут быть оптимизированы за счет допирования. Акцепторное замещение LaAlO_3 увеличивает концентрацию кислородных вакансий и, соответственно, индуцирует кислородно-ионный транспорт [69]. В недавнем обзоре [74] обобщены основные сведения о допированных алюминатах лантана: особенности их приготовления, химическая стабильность, термическое поведение и транспортные свойства. Ниже рассмотрим подробнее основные типы замещений в LaAlO_3 .

1.2.3 Транспортные характеристики материалов допированных по *A*-подрешетке $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{AlO}_{3-\delta}$

Традиционно для оптимизации свойств лантан-содержащих перовскитов замещения проводят в *A*-подрешетке. Например, благодаря изовалентным допантам Nd^{3+} [51] и Bi^{3+} [53] были улучшены функциональные характеристики материалов, при этом структура допированных образцов ($R\bar{3}C$) была подобна исходной матрице. Это также характерно и для Na^+ - и K^+ -замещенных *LAO* [75]. Классическим вариантом замены *A*-катиона в случае LaAlO_3 являются щелочноземельные металлы.

Фазы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ с малыми концентрациями допантов (до 1 мол%) были получены в работе [76]. В целом, установлено, что при твердофазном синтезе Ca^{2+} -замещенных образцов предел растворимости достигает всего 5 мол% [77]. В составе образцов с $x > 0.05$ присутствует примесная фаза $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$. Однако область гомогенности может быть расширена до 20 мол% благодаря использованию механосинтеза [62].

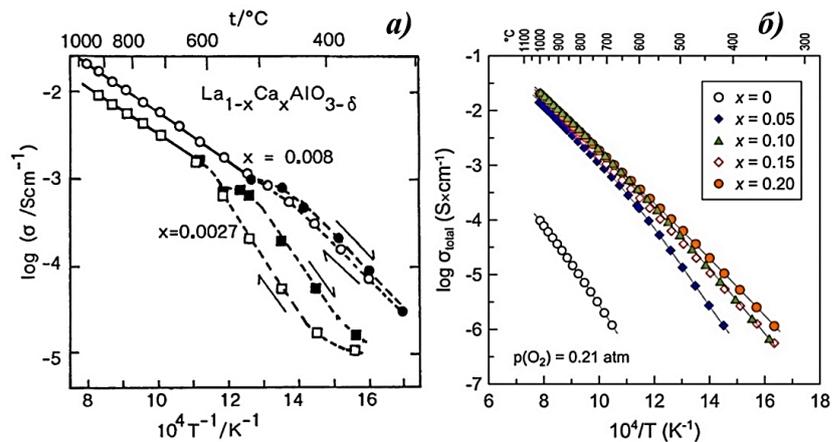


Рисунок 1.8 – (а) Полимеры проводимости монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ [76]; (б) Полимеры проводимости фаз $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ [62]

Исследования электрических свойств образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ показали, что проводимость твердых растворов значительно выше по сравнению с исходной матрицей (см. рис 1.8).

Керамика $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ обладает смешанной проводимостью в окислительных условиях и ионным переносом в восстановительной атмосфере, как это видно на изотермах (см. рис 1.9) общей электропроводности $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ [62, 76].

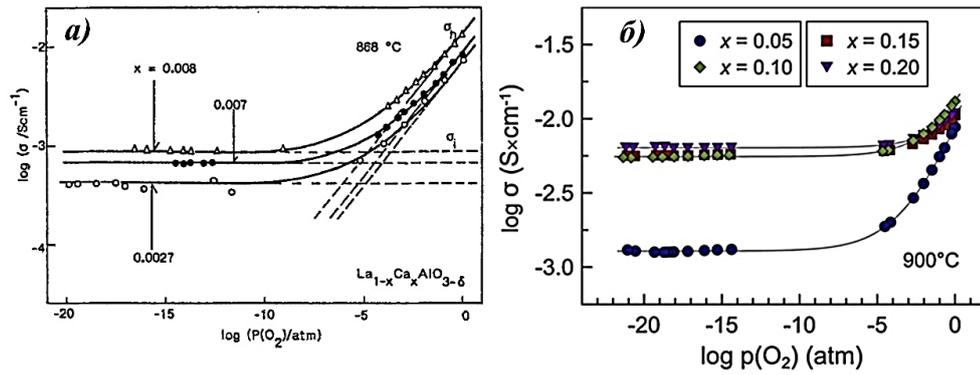


Рисунок 1.9 – Изотермы общей электропроводности $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ при (а) 868 °С [76] и (б) 900 °С [62]

Самый распространенный тип допанта в алюминате лантана, как, впрочем, и в других $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ – это стронций [5, 65, 72]. Ионный радиус стронция ($r_{\text{Sr}^{2+}}=1.44 \text{ \AA}$ при КЧ=12) немного больше по сравнению с лантаном ($r_{\text{La}^{3+}}=1.36 \text{ \AA}$ для КЧ=12) [31], поэтому допирование расширяет кристаллическую решетку оксида. Предел растворимости при замене лантана на Sr^{2+} достигает 20 мол% [73, 77]. Добавление оксида SrO происходит в соответствии со следующей реакцией дефектообразования [61]:



где Sr'_{La} – стронций в позициях лантана; $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – двукратно ионизированная вакансия кислорода; 2O_{O}^x – атом кислорода в регулярной позиции.

Допирование стронцием увеличивает ионную проводимость [6, 78] вследствие возникновения вакансий кислорода. Это также обусловлено тем, что энергия активации уменьшается из-за меньшей ковалентности связи между проводящим O^{2-} -ионом и двухвалентным стронцием [79]. На рисунке 1.10а изображены проводимости Sr^{2+} -допированных образцов из работы [77]. Среди всех стронций-замещенных алюминатов, максимальную проводимость демонстрирует образец состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ за счет наиболее высокой концентрации кислородных вакансий.

Были попытки введения в подрешетку лантана также и бария [8, 38, 77, 80], но т. к. ионный радиус Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}}=1.61 \text{ \AA}$, КЧ=12) намного больше радиуса La^{3+} ($r_{\text{La}^{3+}}=1.36 \text{ \AA}$, КЧ=12) [31], разумно ожидать, что растворимость ионов Ba^{2+} в подрешетке La^{3+} будет незначительной. В действительности растворимость Ba^{2+} составляет менее 5 мол%. Реакция дефектообразования при введении бария аналогична предыдущей реакции 1.3. Из этого уравнения следует, что при увеличении концентрации двухвалентной добавки

увеличится и концентрация кислородных вакансий, что подтверждается увеличением проводимости, как показано на рисунке 1.10б.

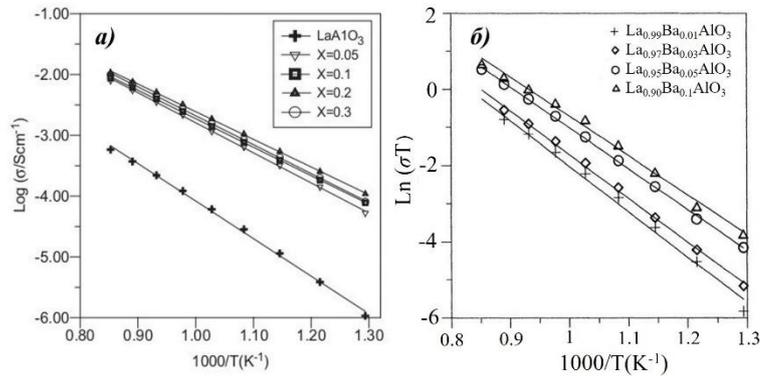


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости общей электропроводности фаз (а) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ [77] и (б) $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ [73]

Проводимости образцов с $x=0.05$ и $x=0.1$ сопоставимы, но в среднетемпературном участке видно, что наиболее проводящим является образец состава $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$. Эти данные не совсем корректны для сравнения, т. к. в составе $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ (см. рис. 1.11а) обнаружена вторая фаза BaAl_2O_4 [80]. На рисунке 1.11б показаны температурные зависимости объемной проводимости фаз $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [80]. Максимальной электропроводностью обладает Sr^{2+} -замещенный образец. Снижение проводимости для Ba^{2+} и Ca^{2+} -содержащих образцов вероятно связано с присутствием примесей в составе, как это видно на рисунке 1.11а в связи с низким пределом растворимости в 3 и 5 мол% соответственно.

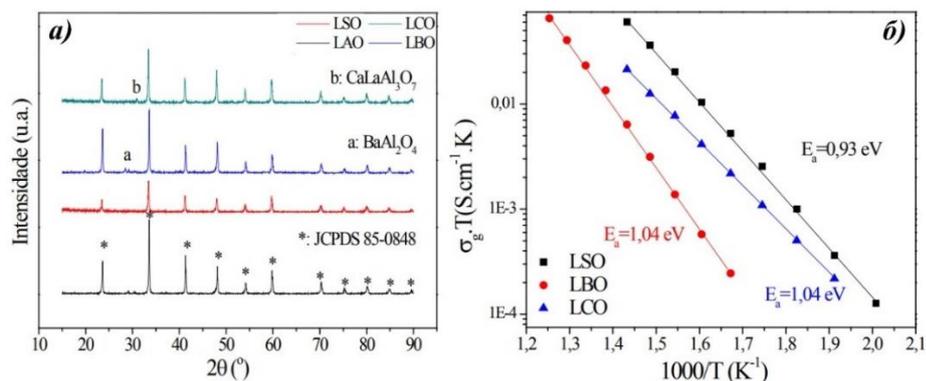


Рисунок 1.11 – Дифрактограммы (а) и Политермы электропроводности (б) образцов $\text{La}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$) [80]

Другая причина более низкой электропроводности образцов с допантами Ba^{2+} и Ca^{2+} может быть связана с кристаллической структурой. В таблице 1.1 представлены

значения критического радиуса канала миграции [81] ($r_{\text{крит}}$), свободного объема ($V_{\text{св}}$) и фактора толерантности (t) для этих сравниваемых составов и базового LaAlO_3 .

Таблица 1.1 – Структурные характеристики фаз $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [80]

состав	критический радиус, $r_{\text{крит}}$	свободный объем ячейки, $V_{\text{св}}, \text{\AA}^3$	фактор толерантности, t
LaAlO_3	0.9055	13.45	1.01
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	0.9016	14.06	1.01
$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{AlO}_{3-\delta}$	0.9008	13.72	1.02
$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{AlO}_{3-\delta}$	0.9002	13.39	1.01

В случае образцов, замещенных Ba^{2+} и Ca^{2+} , эти параметры рассчитывались с учетом предела растворимости составов [80]. Для **LAO** и кальций-допированных образцов значения $V_{\text{св}}$ и t практически равны, это может быть связано с тем, что ионные радиусы лантана и кальция очень близки [31]. Самое большое значение свободного объема ячейки характерно для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, и наиболее вероятно, это способствует бóльшей подвижности дефектов, что в итоге привело к наиболее высокой электропроводности среди сравниваемых материалов.

1.2.4 Транспортные характеристики материалов допированных по В-подрешетке $\text{LaAl}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$

Также для алюмината может быть вполне актуальным и введение допанта на место алюминия. К сожалению, допирование в В-подрешетке очень ограничено, т. к. размеры алюминия относительно малы. Например, для допантов $\text{LaAl}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ru}, \text{Pt}, \text{Pd}$) области гомогенности ограничены составом с $x=0.02$ [43]. Обычно для образцов с содержанием допанта более 5 моль% наблюдаются примеси, как это было описано на примере $\text{LaAl}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [75]. Безусловно, для катионов близких по размеру с алюминием (0.535\AA) области гомогенности могут быть довольно широкими. Например, для частичной замены на Co^{2+} и Mn^{2+} ($R_{\text{Mn}^{2+}}=0.67 \text{\AA}$) пределы растворимости расширены до [37], а для Cr^{3+} - [64] и Ni^{2+} -замещенных образцов [53, 57], достигают 60 мол%.

Структура и электрические свойства образцов **LAO** с изовалентным допантом Y^{3+} были исследованы в [82]. Так как, радиус иона Y^{3+} значительно больше, чем у иона Al^{3+} [31], то более 10 моль% допанта не удалось растворить в В-подрешетке. Для системы $\text{LaAl}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_3$ зависимость общей проводимости от обратной температуры от 500 до 900 °C

на воздухе, представлена на рисунке 1.12, наиболее высокая проводимость достигнута у состава $\text{LaAl}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$. Изовалентное замещение алюминия иттрием не создает кислородные вакансии, однако электропроводность возрастает с увеличением концентрации допанта, вероятно за счет расширения кристаллической решетки при введении крупного допанта.

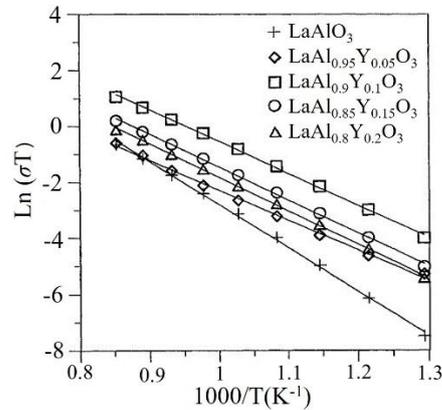
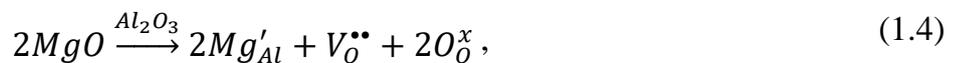


Рисунок 1.12 – Политермы общей электропроводности фаз $\text{LaAl}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_3$ [82]

Классический вариант замены алюминия – использование магния. В большинстве работ показано, что область гомогенности ограничивается 3 мол% допанта [73, 77]. При увеличении концентрации допанта до $x=0.1$ на рентгенограммах наблюдаются пики второй фазы состава $\text{La}_4\text{Al}_2\text{MgO}_{10}$ [6, 7, 73]. Образец состава $\text{LaAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ был получен однофазным только благодаря растворным методам синтеза [7, 75]. Для всех $\text{LaAl}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ наблюдалось увеличение общей электропроводности до 2 порядков величины, что связано с появлением кислородных вакансий при замещении алюминия на магний Mg'_{Al} по уравнению:



Температурные зависимости электропроводности магний-замещенных алюминатов приведена ниже на рисунке 1.13а на примере $\text{LaAl}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [73].

1.2.5 Транспортные характеристики содопированных $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Al}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ материалов

Одним из наиболее благоприятных сочетаний замещения для алюмината – это одновременное допирование по *A*- и *B*-подрешеткам. В содопированном LaAlO_3 наблюдаемое поведение растворения несколько отличается от монодопированного.

Из-за несоответствий ионных радиусов между ионами *B*-подрешетки, растворимость MgO была менее 10 моль% [73, 77, 78], но при содопировании область

гомогенности удалось расширить. При замене на 10 мол% Sr – 10 мол% Mg в LaAlO_3 была получена ромбоэдрическая фаза состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (*LSAM*), без каких-либо примесей. При этом, допирование MgO подавляет растворимость SrO. Стронций способен замещать лантан на 20 моль%, а в содопированном (Mg^{2+} и Sr^{2+}) LaAlO_3 , только на 10 моль%. Снижение растворимости SrO может быть связано с жесткостью решетки LaAlO_3 и электростатическим отталкиванием между ионами Mg^{2+} и Sr^{2+} . Так на растворимость одной акцепторной примеси повлияло присутствие другой добавки [73].

Увеличение концентрации вакансий кислорода в двойном размере, предполагает повышение ионной проводимости относительно LaAlO_3 . Электропроводности моно- и содопированных образцов показаны на рисунке 1.13а в сравнении с матричным составом LaAlO_3 . Как видно, уровень электропроводности $\text{Sr}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -замещенного образца выше примерно на 3.5 порядка величины относительно чистого *LAO*.

На рисунке 1.13б изображены изотермы общей электропроводности *LSAM9191* при 800–1000 °C [39]. Показано, что содопированные материалы на основе LaAlO_3 являются смешанными ионно-дырочными проводниками. В окислительных атмосферах эти соединения являются проводниками *p*-типа, а в восстановительных – ионными проводниками [39, 83, 84]. На основе *LSAM* проводились попытки внедрения второго допанта в *A*-подрешетку – бария [69], значения проводимости при этом возрастают, хотя область гомогенности по-прежнему остается в пределах 3 мол.% .

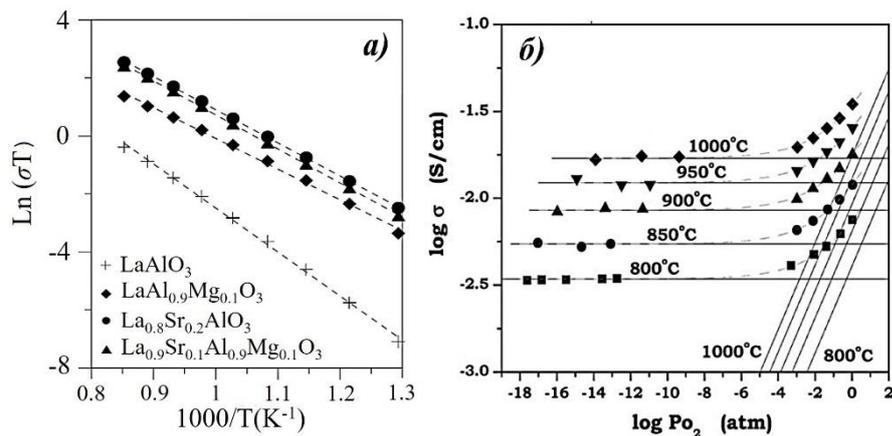


Рисунок 1.13 – (а) Политермы электропроводности базового, моно-, и со-замещенных *LAO* [73]; (б) Изотермы общей электропроводности *LSAM* при 800 °C–1000 °C [39]

Порошки состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ с различной концентрацией допантов были синтезированы в работах [8, 63, 65]. Добавки Sr^{2+} и Mn^{2+} сыграли важную роль в стабилизации структуры алюмината лантана, что повлияло на его способность к

спеканию, уменьшило его зернистость, увеличило его электропроводность до 5 порядков по сравнению с образцом *LAO* [8]. Однако рост проводимости при введении марганца в основном связан с появлением электронной проводимости.

Проводимость LaAlO_3 была улучшена комбинированным эффектом добавления $\text{Ba}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ к катионной подрешетке $\text{La}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ [38]. Растворимости ионов $\text{Ba}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ на местах $\text{La}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ при единичном замещении составляют не более 5 мол% и 10 мол% соответственно. Однако добавление ионов Y^{3+} в подрешетку алюминия не только эффективно расширило решетку, но и снизило энергию активации миграции ионов кислорода и энергию растворения катионов бария. Когда содержание Y^{3+} зафиксировано на уровне 10 %, растворимость ионов бария может достигать 10 % без формирования примесных фаз. Расширение кристаллической решетки за счет введения больших катионов, сопровождающее увеличением свободного объема миграции кислорода, поспособствовало росту проводимости [38]. Для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ зависимости общей проводимости образцов при 500–900 °С на воздухе, представлена на рисунке 1.14а. Наиболее высокая проводимость наблюдалась для однофазного образца с 10 % – Ba и 10 % – Y (*LBAY*). Рост проводимости относительно базового *LAO* составил до 4 порядков величины, как представлено на рисунке 1.14б.

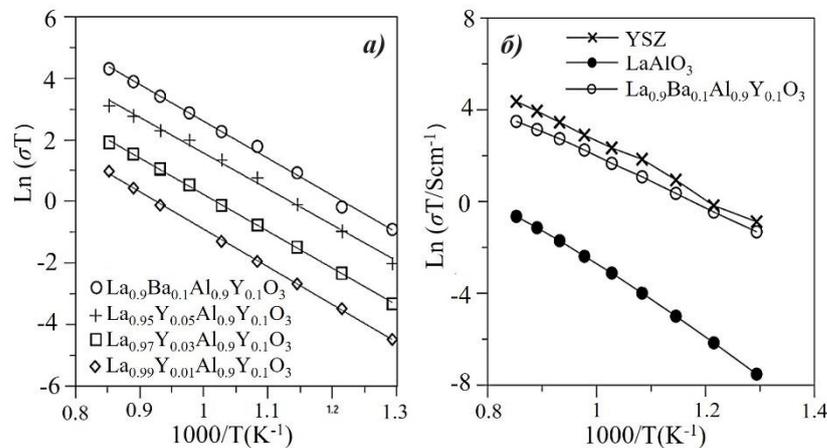


Рисунок 1.14 – Политермы электропроводности (а) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ [82]; (б) образцов *LBAY* и *LAO* [38]

Исследована система сложных оксидов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$ с разным содержанием цинка ($0 \leq y \leq 0.3$) [61]. Исследования транспортных свойств показали, что образец с одинаковым содержанием А- и В-допанта $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ демонстрирует наиболее высокую проводимость (см. рис. 1.15). В целом, уровень проводимости необъяснимо

высок даже для матричного состава LaAlO_3 , однако эти данные сложно интерпретировать в отсутствие годографов импеданса.

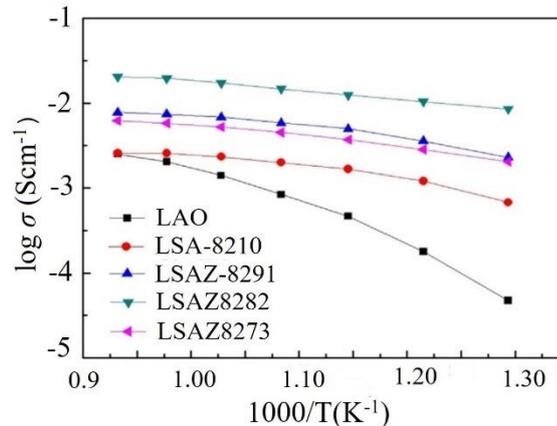


Рисунок 1.15 – Политермы проводимости образцов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$ [61]

Таким образом, допированные алюминаты лантана показывают весьма высокие электрические характеристики относительно базового состава LaAlO_3 . При монопировании происходит возрастание проводимости **LAO** примерно от 1 до 3 порядков величины. Максимальный рост проводимости до 3–4 порядков величины наблюдался у образцов с двойным замещением: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$.

Замещенные алюминаты не способны к значимой гидратации [5], и поэтому проявляют преимущественно кислород-ионный транспорт. В работах [85, 86] отмечено, что допированные LaAlO_3 демонстрируют протонную проводимость, но она пренебрежимо мала на фоне высокой кислород-ионной проводимости.

1.3 Структура и транспортные свойства материалов на основе индата лантана LaInO_3

Замещенные индаты LaInO_3 не были изучены так широко, но тем не менее эти фазы могут представлять большой интерес, поскольку они устойчивы к большому дефициту кислорода, т. к. индий легко адаптирует различную координацию по кислороду [InO_5], [InO_4]. Материалы на основе перовскита LaInO_3 считаются кислород-ионными проводниками, однако не исключается возможность протонной проводимости в среде, с повышенным содержанием паров воды [87]. В целом, LaInO_3 является хорошей матрицей для получения керамики с улучшенными люминесцентными и фотокаталитическими [88–90], магнитными [91], оптическими [92, 93] и диэлектрическими [93] свойствами.

Соединения LaInO_3 , где катион лантан замещен металлами, например: Sm^{2+} [89], Dy^{3+} [94], Eu^{2+} и Bi^{3+} [88], находят применение в автоэмиссионных устройствах отображения.

К сожалению, широкое использование индатов сдерживается вследствие относительно высокой стоимости оксида индия. А также возможностью испарения некоторого количества In_2O_3 при синтезе, что негативно влияет на термическую стабильность материала [6, 92].

1.3.1 Структурные характеристики материалов на основе индата лантана LaInO_3

Структуру индата лантана LaInO_3 исследовали уже в середине XX века. Х. Падуров и Шлустериус (1955) рассчитали параметры ячейки ($a=11.402 \text{ \AA}$, $b=8.198 \text{ \AA}$ и $c=11.796 \text{ \AA}$) LaInO_3 , не определяя пространственную группу. М. Кит и Р. Рой [95] сообщили, что LaInO_3 имеет структуру типа YCrO_3 , при этом представляя только рентгенограмму без пространственной группы. Р. Рот [96] сообщил, что LaInO_3 является ромбическим (с параметрами ячейки $a=5.723 \text{ \AA}$, $b=8.207 \text{ \AA}$ и $c=5.914 \text{ \AA}$), но не определил структуру [97]. Позднее структура LaInO_3 подробно была проанализирована в работах [87, 97]. Ромбический перовскит LaInO_3 (пр. гр. $Pnma$ или $Pbnm$ [14, 90] состоит из цепочек октаэдров $[\text{InO}_6]$, как показано на рисунке 1.16. Ионный радиус La^{3+} (КЧ=12) и In^{3+} (КЧ=6) составляет 1.36 и 0.80 \AA [31] соответственно, поэтому несоответствие между слоем In-O и слоем La-O может вызвать искажение решетки, например наклон октаэдров $[\text{InO}_6]$. Как следствие, валентный угол In-O-In будет меньше 180° [94].

Искажение становится очевидным, когда его изображают в виде сетки октаэдров $[\text{InO}_6]$, обычно используемых для описания идеального кубического перовскита, как показано на рисунке 1.16б. В отличие от кубического перовскита в LaInO_3 имеется два кристаллографических положения атома кислорода, два апикальных (O1) в противоположных углах октаэдра вдоль оси b и четыре экваториальных (O2) в плоскости $a-c$ октаэдра. Наличие нескольких расстояний O-O играет важную роль в миграции водорода, поскольку снижение симметрии может препятствовать транспорту протонов из-за согласованного движения кислорода, необходимого для прыжка [99].

Ромбическая структура индата лантана остается устойчивой даже при допировании, хотя концентрации допантов обычно не высоки. Например, при замещении лантана на другие редкоземельные элементы Nd^{3+} [91] или Dy^{3+} [94] она едва достигает 5–10 мол.%. В LaInO_3 проводилось также допирование ионами Ca , Sr , Ba или Ga [15, 99–101], и количество допанта не превышало 10–20 мол.%. Однако в [102, 103] было

достигнуто замещение лантана барием до 60 мол. %, это способствовало формированию кубической модификации с коэффициентом Гольдшмидта t , равным примерно 1.

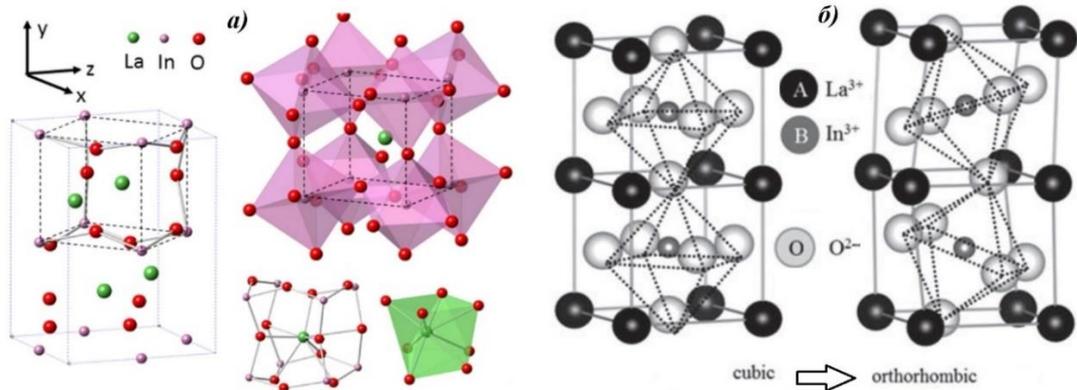


Рисунок 1.16 – (а) Структура LaInO_3 [98]; (б) Переход из ромбической структуры к кубической [99]

На сегодняшний день большая часть исследований LaInO_3 основана на замене катионов именно в *A-подрешетке*, но имеются работы и о влиянии допирования В-катиона на свойства системы. Впрочем, пределы растворимости при замене катиона In^{3+} , например на Mn^{3+} [90, 91], Cr^{3+} [91, 93] или Sb^{3+} [90] также не более 5 мол.%. Во всех этих случаях симметрия исходной фазы LaInO_3 оставалась неизменной.

1.3.2 Транспортные характеристики индата лантана LaInO_3

Транспортные характеристики, а именно миграцию иона кислорода в структуре LaInO_3 исследовали с помощью методов молекулярной динамики [104]. На рис. 1.17а показан октаэдр $[\text{InO}_6]$, где видно, что миграция ионов кислорода происходит не по прямой траектории между двумя соседними атомами кислорода, а по криволинейной. В структуре LaInO_3 расстояния O–O и металл–O отличаются для апикальных (O1) и экваториальных (O2) позиций кислорода, соответственно значения энергии активации миграции для данных позиций будет различаться. Атом кислорода O1 может осуществлять четыре различных прыжка, и, хотя некоторые пути имеют одинаковую длину, они имеют разные энергии активации. Большая часть процесса прыжка с позиции O1 включает прыжок в ближайший O2. Движение через позиции O2 на плоскости *a-c* также имеет два возможных пути, и поскольку они взаимосвязаны, мигрирующий кислород должен пройти через оба из них. Кроме того, при высоких температурах могут происходить прыжки из позиции O1 в позицию O1 соседнего октаэдра. Рассчитанные значения E_a находятся в пределах 0.70–0.84 эВ [87].

Экспериментально электрические свойства индата лантана были впервые исследованы в работе [105]. То, что *LIO* обладает низкой проводимостью, было показано также позднее работах [13, 15], на рисунке 1.17*б* и 1.17*в* приведены спектры импеданса LaInO_3 . Стоит отметить, что сведения по проводимости индата лантана сильно разнятся [13, 15, 106] однако для всех кривых характерно увеличение проводимости с ростом температуры, что свойственно для полупроводниковых материалов. Кроме того, при выдержке на воздухе в течение 500 ч. при 23 °C и влажности 70–75 % зависимость $\lg \sigma - 1/T$ не изменяется, что свидетельствует о том, что LaInO_3 не реагирует на изменение влажности, и значит не способен к проявлению протонной проводимости [87]. На рисунке 1.17*г* показан фрагмент изотермы проводимости в зависимости от парциального давления кислорода LaInO_3 , положительный наклон указывает на то, что недопированный индат лантана обладает смешанным типом проводимости, кислород-ионным и электронным *p*-типа [105, 106].

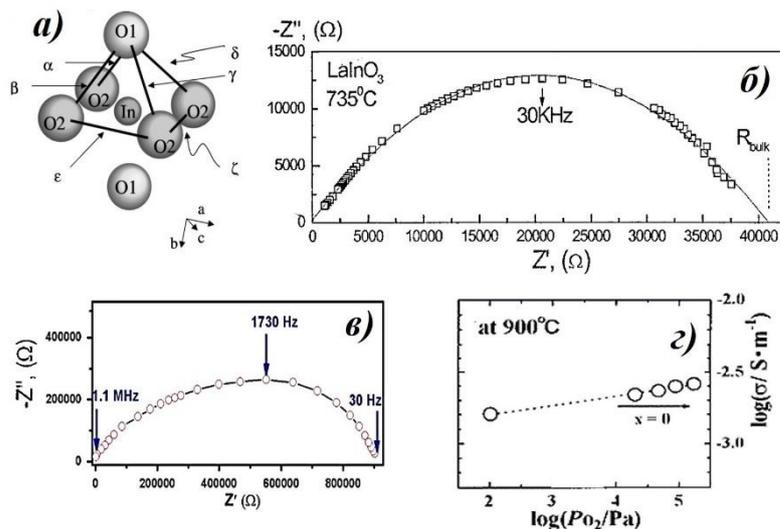
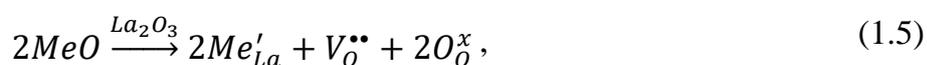


Рисунок 1.17 – (а) Искаженный октаэдр $[\text{InO}_6]$ [87]; Спектры импеданса фазы LaInO_3 при (б) 735 °C [13] и (в) 500 °C [15]; (г) Изотерма проводимости в зависимости от парциального давления кислорода LaInO_3 [106]

Оптимизацию электрических свойств индата лантана традиционно производят при акцепторном допировании. Ниже показаны основные примеры используемых допантов в матрице LaInO_3 .

1.3.3 Транспортные характеристики допированных $La_{1-x}A_xInO_{3-\delta}$ и $LaIn_{1-y}B_yO_{3-\delta}$ материалов

Толерантность перовскитной структуры индата $LaInO_3$ способствует проведению исследований относительно оптимизации структуры, с дальнейшим улучшением электрических свойств. В большинстве исследований замене подвергается крупный катион *A-подрешетки*, а в качестве допанта, как и в $LaAlO_3$ используются элементы ПА группы. При этом замена в La-позициях не меняет структуру исходного перовскита, а параметры решетки ожидаемо меняются в зависимости от радиуса введенных металлов. Реакция растворения оксида щелочноземельного металла MeO с локализацией металла Me'_{La} в местах лантана выглядит следующим образом:



В работе [87] были рассчитаны значения энергий растворения щелочноземельного металла в позициях лантана и индия $LaInO_3$. Результаты показаны на рисунке 1.18. С этой точки зрения, допирование стронцием по *A-подрешетки* наиболее выгодная стратегия, т. к. значение энергии растворения наименьшее. Аналогично для магния – потенциального допанта в *B-подрешетке*.

В работе [14] было рассмотрено допирование щелочноземельными металлами (10 мол.%) с точки зрения электрических свойств. Общие электропроводности фаз $La_{0.9}Me_{0.1}InO_{3-\delta}$ ($Me=Mg, Ca, Sr, Ba$) показаны на рисунке 1.19. Видно, что электропроводность $La_{0.9}Me_{0.1}InO_{3-\delta}$ сильно зависит от природы допанта. Для состава $La_{0.9}Sr_{0.1}InO_{2.95}$ характерно наибольшее значение проводимости, $7.6 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при 900°C , по сравнению с другими щелочноземельными металлами. Это вероятно обусловлено благоприятным сочетанием свободного объема миграции и расширением решетки, замена катионов происходит без сильных искажений по сравнению с другими добавками. Такое же поведение было описано для допированных алюминатов лантана в предыдущей главе. Однако, в отличие от алюминатов, в ромбических индатах предполагается внедрение молекул H_2O в вакантное пространство при низких температурах в увлажненных атмосферах [15, 102].

Рассмотрим подробнее формирование границ области гомогенности отдельно для Ca^{2+} -, Sr^{2+} - и Ba^{2+} -замещенных образцов, а также влияние щелочноземельного допанта на электрические свойства базового состава $LaInO_3$.

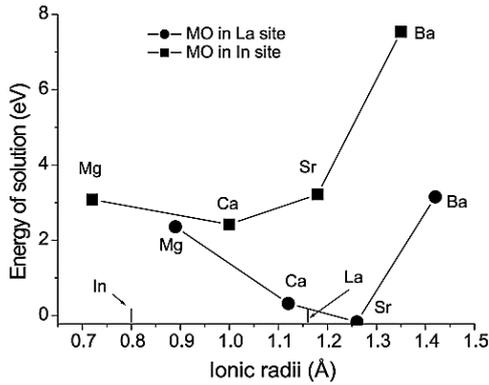


Рисунок 1.18 – Энергия растворения щелочноземельного металла в LaInO_3 [87]

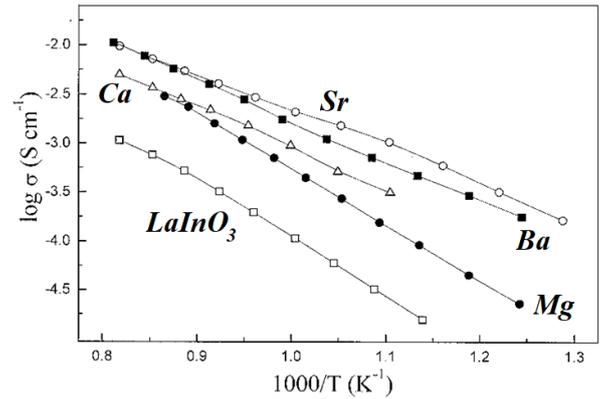


Рисунок 1.19 – Политермы электропроводности $\text{La}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [14]

Замещение лантана на кальций проведено в работах [12, 107], где были синтезированы твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{3-\delta}$. Предел растворимости в этих системах достигает $x=0.10$. При этом закономерно объем решетки увеличивается с концентрацией Ca до 10 мол.%, что объясняется энергией растворения CaO в позициях лантана. При увеличении содержания Ca (15–20 мол.%) на рентгенограммах появляются пики, относящиеся ко второй фазе CaIn_2O_4 , как показано на рисунке 1.20а.

Формирование вакансий в кальций-замещенных индатах увеличивает проводимость относительно базового LIO , как это видно на рисунке 1.20б.

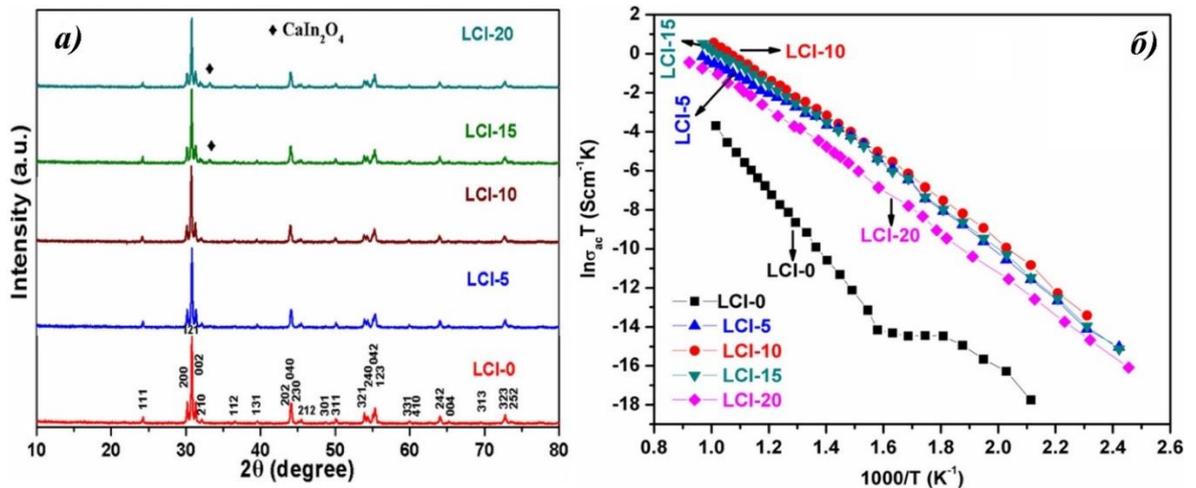


Рисунок 1.20 – Данные РФА (а) и политермы электропроводности (б) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{3-\delta}$ [12]

На зависимостях матричного образца наблюдается излом при $\sim 300^\circ\text{C}$. По всей видимости эти отклонения могут быть обусловлены неточностью определения уровня электропроводности, так как в этой области температур электропроводность крайне низкая. Максимум проводимости среди кальцийсодержащих фаз наблюдается у крайнего

образца из области гомогенности. Энергия активации замещенных образцов находится в диапазоне 0.69–0.86 эВ, что указывает на то, что основной вклад в проводимость в указанных образцах вносит ионный транспорт.

Аналогичное поведение наблюдается в индатах состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{InO}_{3-\delta}$ [14, 108]. При увеличении содержания Sr от 0 до 10 мол.% ромбическая структура искажается, и увеличивается объем элементарной ячейки. При увеличении x до 0.2 изменение объема элементарной ячейки сложно зафиксировать, к тому же, дополнительно образуется примесная фаза состава SrIn_2O_4 , поэтому максимальное содержание Sr^{2+} в LaInO_3 принималось равным 10 мол.% [14]. Для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$ построена кластерная модель (см. рисунок 1.21), где два иона In^{3+} связаны с кислородной вакансией [108], образуя кластеры точечных дефектов $\text{In}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-In}^{3+}$. Если концентрация таких дефектов будет слишком высокой, вполне вероятно, что сами кластеры могут взаимодействовать друг с другом, что приведет к формированию новой упорядоченной фазы, а координация ионов In^{3+} изменится с октаэдрической на плоскоквадратную или даже тетрагональную.

Исследование электрических свойств выявило увеличение электропроводности Sr-замещенных образцов относительно исходной матрицы. Максимальный уровень проводимости показал образец состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$. При этом наблюдалась проводимость p -типа и n -типа при высоком и низком парциальном давлении кислорода, соответственно, в то время как при промежуточных парциальных давлениях кислорода электропроводность лишь незначительно изменялась в зависимости от парциального давления кислорода, как это показано на рисунке 1.22.

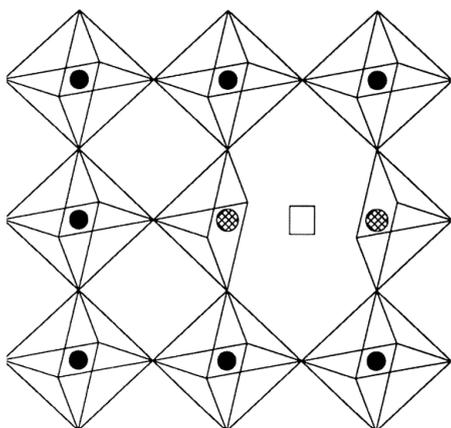


Рисунок 1.21 – Кластерная модель $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$, ● – In^{3+} , □ – кислородная вакансия [108]

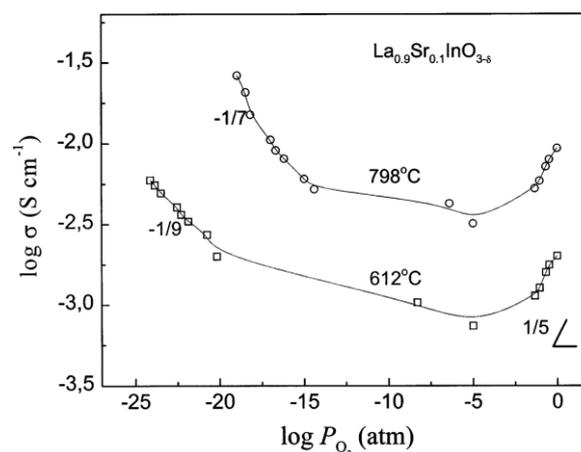


Рисунок 1.22 – Политермы электропроводности $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$ как функция $\sigma=f(p\text{O}_2)$ при 612 и 798 °C [108]

В зависимости от вида заместителя образование анионных вакансий может модифицироваться, и в результате изменяется симметрия [107]. Например, сложные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{3-\delta}$ [15, 103, 104, 109] имеют различную кристаллическую симметрию в зависимости от содержания Ва. Было обнаружено, что он существует в виде смеси кубической и ромбической фаз в случае, когда $x=0.1-0.3$; в виде кубической монофазы, когда $x=0.4-0.7$; и тетрагональной фазы, когда $x=0.8$ [103].

При комнатной температуре фазы с $x \leq 0.05$ однофазны (пр. гр. *Pnma*). Более высокая концентрация допанта ($x=0.1-0.15$) приводит к образованию смеси кубической и ромбической фаз [15]. В таблице 1.2 [15] показано соотношение ромбической и кубической модификаций при варьировании концентрации допанта.

Таблица 1.2 – соотношение содержания фаз в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{3-\delta}$ [15]

$x, \%$	Доля фазы, масс%		Фактор толерантности, t
	ромбическая	кубическая	
0	100.0	0.0	0.89
5	100.0	0.0	0.89
10	97.7	2.3	0.90
15	96.0	4.0	0.90

При допировании барием резко увеличиваются электрические свойства системы. На рисунке 1.23а показаны политермы электропроводности $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{3-\delta}$ [15]. Образование более симметричной кубической структуры у фаз с $x > 0.1$ дополнительно увеличивает электропроводность системы. Наивысшая наблюдаемая проводимость составляет $3 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ для образца $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ (LBI-10) при $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Небольшое снижение проводимости у образца с $x=0.15$ (LBI-15) можно объяснить тем, что замещение приводит как к увеличению концентрации кислородных вакансий, так и уменьшению количества эффективных подвижных носителей заряда. Природа проводимости Ва-замещенных образцов подобна кислород-ионным проводникам и практически не изменяется при увеличении содержания бария.

С другой стороны, снижение электропроводности образца LBI-15 может быть связано со структурной особенностью фаз [99]. На рисунке 1.23б показана схематично структура $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{3-\delta}$, где выделена плоскость, связывающая два катиона А-позиции и один катион В-позиции. Некоторое свободное пространство между катионами в такой

плоскости показано в виде окружности. Таким образом, в структуре образуется канал миграции O^{2-} -иона, радиус канала $r_{\text{крит}}$ [81] при этом сильно зависит от катионов. При увеличении концентрации ионов Ba^{2+} , образуется больше плоскостей, образованных между двумя катионами бария и одним катионом индия – $DBaBaIn$, где большое количество кислородных вакансий, в это же время плоскостей, образованных между катионами лантана и индия – $DLaLaIn$ становится меньше. Т. к. ионный радиус бария больше, чем у лантана [31], критический радиус пути миграции иона O^{2-} сужается, что объясняет снижение ионной проводимости при увеличении концентрации допанта. Таким образом, уменьшение эффективных путей компенсирует увеличение кислородных вакансий и уменьшение ионного транспорта. В результате ионная проводимость Ba -замещенного $LaInO_3$ сильно зависит от распределения допанта [103].

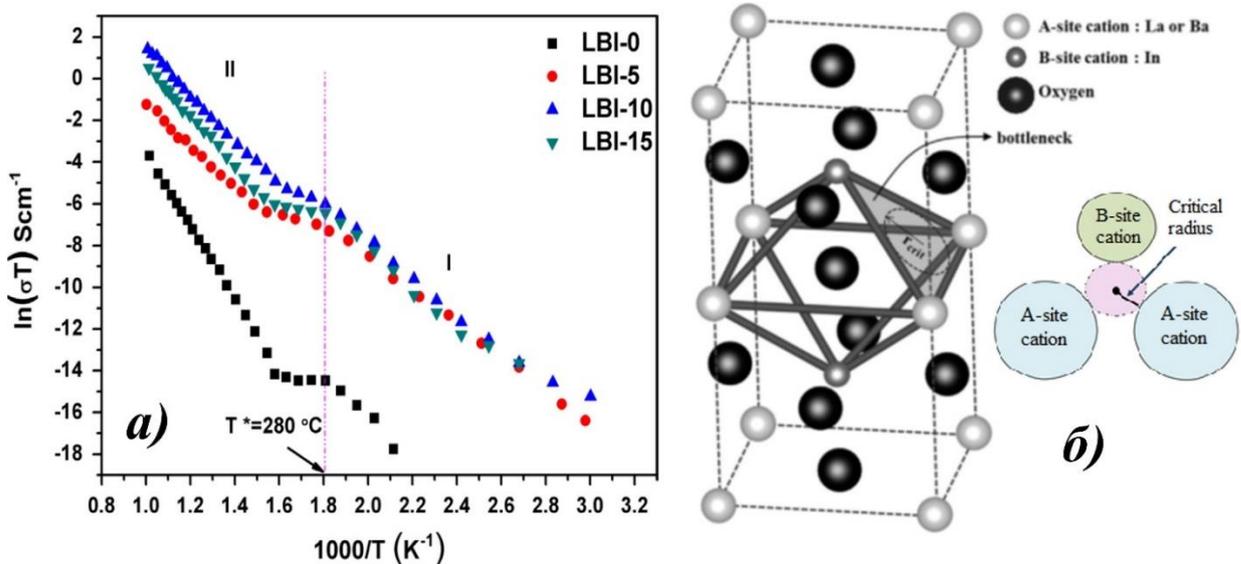


Рисунок 1.23 – (а) Политермы электропроводности для образцов $La_{1-x}Ba_xInO_{3-\delta}$ [15]; (б) Плоскости для миграции O^{2-} -иона в структуре $LaInO_3$ в [103]

По мере увеличения доли ионов Ba^{2+} , фактор толерантности приближается к 1 [102], и образование кубической фазы становится основным процессом. При $x=0.4$ образуется только кубическая модификация состава $La_{0.6}Ba_{0.4}InO_{2.8}$. Исследования электрических свойств показали, что в сухой атмосфере образец $La_{0.6}Ba_{0.4}InO_{2.8}$ обладает смешанным ионно-дырочным переносом при высоких парциальных давлениях кислорода. Однако в атмосфере азота он показал кислород-ионную проводимость. Протонную проводимость наблюдали в присутствии водяного пара, а энергия активации протонной проводимости составила 0.84 эВ. Большой параметр решетки, а именно большое расстояние кислород-кислород могло привести к такой высокой энергии

активации для протонной проводимости. Среди фаз в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{3-\delta}$ образец состава $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{InO}_{2.8}$ обладает максимумом проводимости, равным $3.16 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ при $350 \text{ }^\circ\text{C}$, что выше относительно соединений с бóльшим кислородным дефицитом ($0.4 \leq x \leq 0.8$). Это может быть связано с ассоциацией катионов допанта и кислородных вакансий. Эти экспериментальные данные были подтверждены с помощью методов классической молекулярной динамики [109].

Замещение в *B*-подрешетке рассматривалось всего лишь в нескольких исследованиях [13, 106]. В работе [13] был получен состав $\text{LaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$, проводимость которого была даже ниже, чем у базового состава (показан ниже, на рисунке 1.24б). Кроме того, авторы отмечают, что при низких значениях парциального давления кислорода происходит разложение материала. Наоборот, оптимизировать электрические характеристики удалось при введении на место индия иона Sn^{2+} с концентрацией 3 мол.% [106]. В [87] сообщалось, что *B*-катион может заменен любым щелочноземельным металлом. Энергии растворения CaO в *In*-позиции была наименьшей из всех, как было показано ранее на рисунке 1.18. Однако экспериментальные данные по влиянию замещений в *B*-позиции на транспортные характеристики в литературе отсутствуют. Замещение индия в основном практикуется в рамках совместного допирования *A*- и *B*-подрешеток.

1.3.4 Транспортные характеристики содопированных $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{In}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ материалов

Замена позиций лантана на стронций в значительной мере увеличивает электропроводность индата лантана. Поэтому в дальнейшем интерес исследователей был связан с поиском подходящего содопанта *B*-подрешетки.

На рисунке 1.24а приведены температурные зависимости проводимости исследуемых образцов состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ из работы [14]. Из рассмотренных заместителей только добавка кальция приводит к желаемому росту электропроводности, т. к. магний-замещенный образец со временем деградирует в восстановительной атмосфере.

В случае совместного замещения $\text{Sr}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$ с одинаковой концентрацией допантов, влияние на электропроводность акцепторного и донорного допанта будет частично скомпенсировано друг другом. В рамках работы [13] был получен образец состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{In}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, его электропроводность соответствует $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$, как показано на рисунке 1.24б.

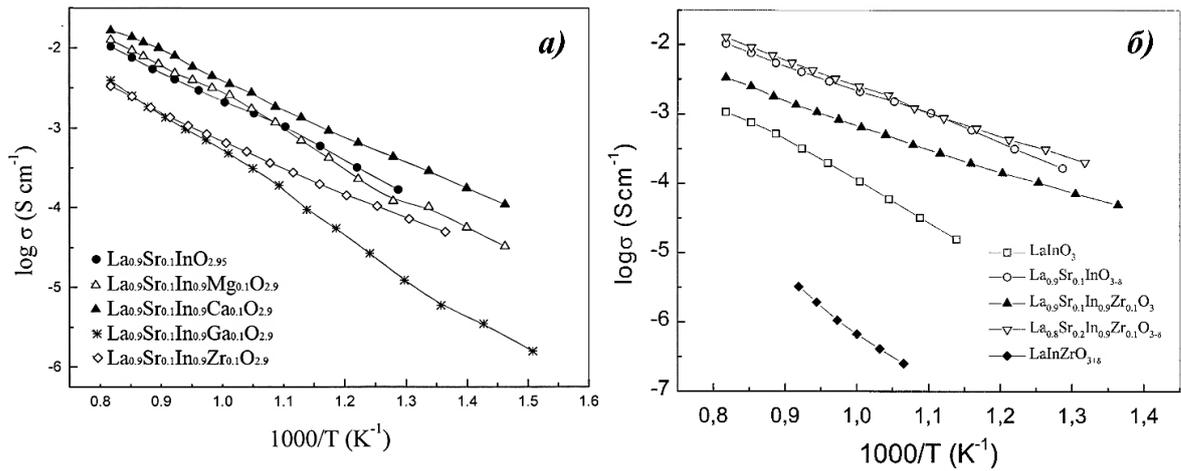


Рисунок 1.24 – Политермы проводимости образцов (а) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Mg}$, Ca, Ga, Zr) [14]; (б) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{In}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{3-\delta}$ [13]

Более высокий уровень проводимости наблюдался у образцов **ЛИО**, замещенных барием. Высокая концентрация вакансий и формирование кубической структуры не только увеличили проводимость, но также способствовали появлению значительного протонного переноса. В работе [110] исследовали электропроводность фазы $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{InO}_{3-\delta}$ с изовалентным замещением индия. Такие образцы обладают высоким протонным транспортом (см. рис. 1.25а), максимум проводимости характерен для состава $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Yb}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$. В иттербий-содержащей системе (см. рис. 1.25б) были проведены дополнительные исследования, в частности, варьировалось соотношения катионов как бария, так и иттербия.

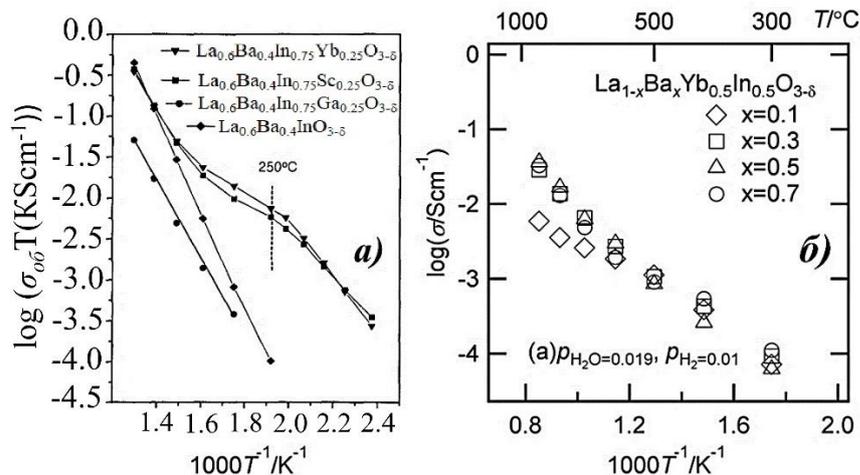


Рисунок 1.25 – Проводимости фаз (а) $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{In}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ga}^{3+}$, Sc^{3+} , Yb^{3+}) во влажном азоте [110]; (б) $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Yb}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ [111]

Установлено, что трансформация из ромбической структуры в кубическую в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Yb}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ не влияет на уровень протонной проводимости. Кроме того,

концентрация протонов не пропорциональна количеству кислородных вакансий и может зависеть от локальной структуры вокруг кислородной вакансии и акцепторного допанта.

1.4 Структура и транспортные свойства соединений на основе скандата лантана LaScO_3

Среди стехиометрических оксидов $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ важное место занимает скандат лантана LaScO_3 . Материалы на основе LaScO_3 (*LSO*) привлекательны тем, что обладают достаточно высокой проводимостью при допировании щелочноземельными элементами, но при этом, в отличие от других известных протонных проводников, демонстрируют еще и высокую химическую стойкость, как и другие $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ [26]. Фаза *LSO* является смешанным проводником, демонстрирующим высокую кислород-ионную и протонную проводимость при акцепторном замещении [5, 100, 112–114], а также некоторую дырочную проводимость, зависящую от температуры и атмосферы. Исследования показывают, что допированный LaScO_3 может быть использован в качестве газового сенсора, катализаторов или высокотемпературных электродных материалов. В литературе также описаны многочисленные исследования оптических [115, 116], диэлектрических [117], пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических [118] свойств материалов на основе LaScO_3 . Подробно изучены в качестве люминофоров Mn^{4+} , Gd^{3+} , Bi^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} -допированные образцы [119–122]. Пленки LaScO_3 обладают низкой диэлектрической проницаемостью, что обеспечивает его применение в области конструирования МОП-транзисторов [123–125]. Кроме того, тонкие пленки $\text{LaScO}_3/\text{SrTiO}_3$ создают квазидвумерный электронный газ на гетерогранице [126], подобный $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ и $\text{LaInO}_3/\text{BaSnO}_3$. В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН) были проведены обширные исследования материалов на основе LaScO_3 , в ходе которых изучалось влияние различных типов замещений на структуру, проводимость материалов, ионные числа переноса, исследовалось влияние влажности и газовой фазы $p\text{O}_2$ на парциальные электропроводности, а также влияние границ зерен на процессы переноса заряда в этих материалах [112, 113, 127–130].

1.4.1 Структура скандата лантана $LaScO_3$

Данные о структуре фазы $LaScO_3$ впервые встречаются в работе [95]. Позднее, в 1978 г., Дж. Б. Кларк аттестовал кристаллографические свойства редкоземельных $LnB^{+3}O_3$ ($B^{+3}=Al, Ga, Cr, Fe, V$), и в том числе скандатов [131]. Эти результаты были

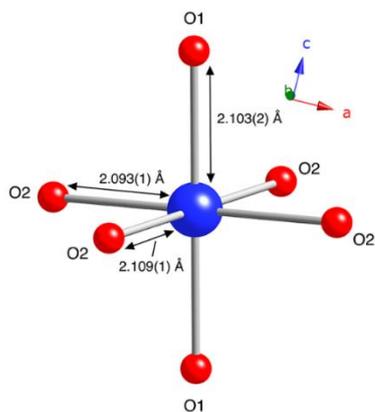


Рисунок 1.26 – Изолированный октаэдр $[ScO_6]$ в $LaScO_3$ [114]

подтверждены Лиферовичем и Митчеллом [132]. Современные исследования структуры проводились с использованием компьютерного моделирования [114, 133]. Доказано, что $LaScO_3$ представляет собой ромбический перовскит с пр.гр. $Pbnm$, (в некоторых статьях – $Pnma$), $Z=4$, как и $GdFeO_3$. Искажения по типу структуры $GdFeO_3$ были показаны в предыдущей части для $LaInO_3$ (см. рис. 1.16). Элементарная ячейка LSO содержат искаженные координационные полиэдры $[LaO_{12}]$ и сильно наклоненные октаэдры $[ScO_6]$. В структуре

подтверждены Лиферовичем и Митчеллом [132].

Современные исследования структуры

проводились с использованием компьютерного

моделирования [114, 133]. Доказано, что $LaScO_3$

представляет собой ромбический перовскит с

пр.гр. $Pbnm$, (в некоторых статьях – $Pnma$), $Z=4$, как

и $GdFeO_3$. Искажения по типу структуры $GdFeO_3$

были показаны в предыдущей части для $LaInO_3$ (см.

рис. 1.16). Элементарная ячейка LSO содержат

искаженные координационные полиэдры $[LaO_{12}]$ и

сильно наклоненные октаэдры $[ScO_6]$. В структуре

есть два неэквивалентных кислородных положения апикальные $O1$ и экваториальные $O2$, как показано на рисунке 1.26 [114].

Фаза $LaScO_3$ характеризуется ромбической симметрией в диапазоне от комнатной температуры до примерно $1720\text{ }^\circ\text{C}$, это соблюдается даже при высоких уровнях допирования [114, 120, 133, 134]. При повышении температуры до $1270\text{ }^\circ\text{C}$ $LaScO_3$ претерпевает переход второго рода к псевдотетрагональной структуре $Imma$, за которым следует (при $1720\text{ }^\circ\text{C}$) переход первого рода к тетрагональной структуре $I4/mcm$ и, наконец, еще один переход второго рода к кубической $Pm\bar{3}m$ структуре ниже температуры плавления ($1950\text{ }^\circ\text{C}$). При комнатной температуре стабилизация кубической структуры $LaScO_3$ невозможна [9, 133].

Однако Д. Либи и др. [6] предсказали, что допант большого размера на месте La , как например, барий, способствует формированию кубической структуры $LaScO_3$. Это было доказано в [135]. К тому же, кубическую модификацию можно получить также и для $LaScO_3$, замещенного ионами Sr^{2+} при высоких уровнях добавки, однако есть риск получения неоднородных образцов [135], например, фазы $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ с $x=0.325$ и $x=0.35$ содержали в составе примесь Sc_2O_3 . Тогда как образцы $La_{0.675}Sr_{0.325}Sc_{1-y}Al_yO_{3-\delta}$ ($y=0.01-0.05$) кристаллизовались в рамках кубической симметрии [136].

Интересной особенностью структуры *LSO* является возможность внедрения воды из газовой среды и, как следствие, проявление протонной проводимости. Разумеется, в бездефектном кристалле LaScO_3 концентрация протонов очень низкая. И тем не менее, с помощью подхода молекулярной динамики *ab initio* была исследована возможная миграция протонов в кристалле LaScO_3 [134]. Траектория движения протона довольно запутанна и заключается в ограниченном пространстве под действием электрического поля. Протон может попасть в окрестности другого (отличного от исходного) атома кислорода и оставаться там какое-то время. Он также может сближаться с соседними атомами La и Sc. Кроме того, протон может не только удаляться от своего первоначального местоположения, но и снова приближаться к нему, двигаясь в направлении, противоположном направлению пройденного пути. На рисунке 1.27*a* и 1.27*б* показаны возможные траектории миграции протона в недопированном LaScO_3 , символы *i* и *f* обозначают начало и конец траектории соответственно.

При допировании в структуре LaScO_3 образуются дефекты, участвующие в процессах гидратации. Апикальные (O1) кислородные позиции в октаэдрах $[\text{ScO}_6]$ более чувствительны к акцепторной примеси, чем экваториальные (O2) положения. Таким образом, кислородные вакансии локализуются в экваториальных положениях, а протоны связываются с апикальными кислородными позициями. На рисунке 1.27*в* показаны местоположения протона в скандате лантана-стронция [116].

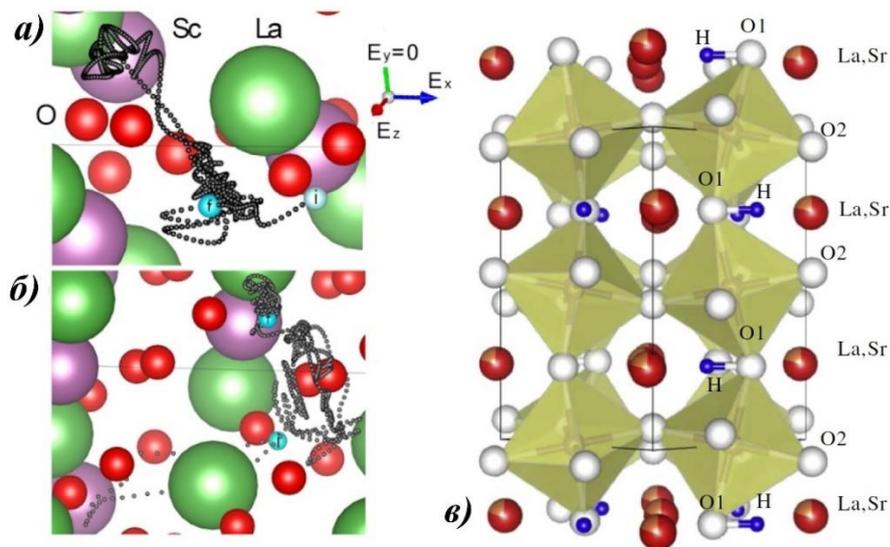


Рисунок 1.27 – Горизонтальные проекции конфигураций *LSO*, (а) в электрическом поле ($E=0.7071 \times 10^{10}$) и (б) без электрического поля [134]; (в) кристаллическая структура $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{ScO}_3\text{H}_{0.18}$ [9]

1.4.2 Транспортные свойства материалов на основе LaScO_3

Данные по электрическим свойствам базового состава LaScO_3 весьма ограничены в литературе, вероятно, это связано с затруднениями при получении керамических образцов, т. к. для спекания высокоплотных таблеток LaScO_3 требуются высокие температуры (1700 °С и выше). Для повышения относительной плотности используются различные спекающие добавки. Например, введение 1 мас. % оксида ZnO (Al_2O_3 , NiO либо Co_3O_4) способствует процессу спекания и обеспечивает беспористую микроструктуру с плотностью 95–98 %, вместо изначальных 86 % [129].

Проводимость недопированного LaScO_3 [137] низка, и составляет даже при 900 °С приблизительно $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Работы [117, 138, 139] подтверждают, что базовый LaScO_3 обладает настолько низкой электропроводностью, что при температуре 900 °С ее невозможно оценить. Напротив, в [127] были получены нетипично высокие значения электропроводности для LaScO_3 . Графики общей электропроводности LSO в сухом и во влажном воздухе показаны на рис. 1.28а, где кроме прочего, видно, что проводимость LaScO_3 сильно реагирует на изменение влажности. Авторы связывают такое поведение сложного оксида с вероятным разупорядочением по Шоттки, но такие завышенные результаты могут быть также обусловлены нарушением стехиометрического состава. На рисунке 1.28б показана электропроводность в зависимости от парциального давления кислорода.

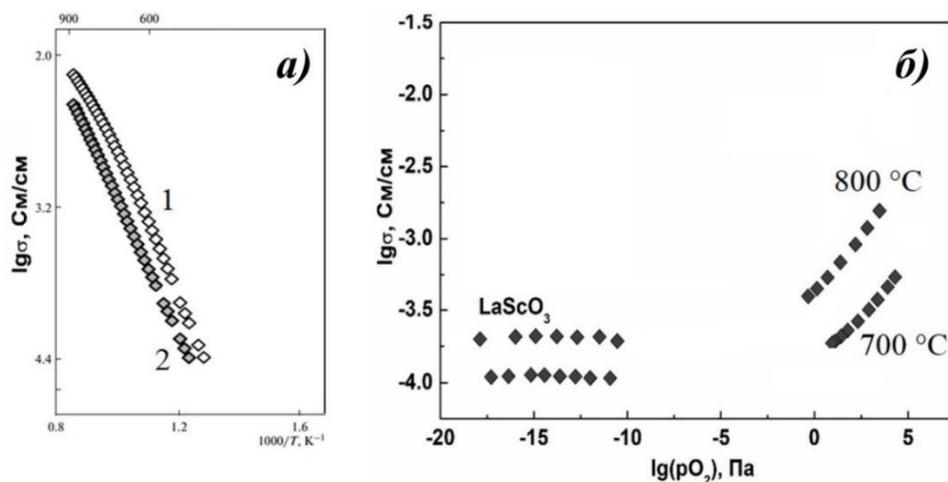


Рисунок 1.28 – Политермы проводимости LaScO_3 (а) во влажном (1) и в сухом (2) воздухе [127]; (б) Изотермы $p\text{O}_2$ при 800 °С и 700 °С и $p\text{H}_2\text{O} = 3.16 \text{ кПа}$ [140]

При понижении $p\text{O}_2$ электропроводность образца LaScO_3 заметно уменьшается и выходит на горизонтальное плато, которое соответствует ионной проводимости. Уменьшение электропроводности с понижением $p\text{O}_2$ указывает на присутствие дырочной

проводимости в материалах в окислительных условиях. Предполагается, что материалы на основе *LSO* также будут характеризоваться смешанным типом проводимости. Ниже подробно рассмотрены исследования транспортных свойств акцепторно-допированных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Sc}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$.

1.4.3 Транспортные характеристики допированных $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ и $\text{LaSc}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ материалов

Исследованы литий-ионные проводники в системе $(\text{Li}_x\text{La}_{1-x/3})\text{ScO}_{3-\delta}$ после их синтеза в твердофазной реакции высокого давления [139]. Увеличение концентрации лития в качестве переносчика ионной диффузии увеличило объем элементарной ячейки и способствовало более высокой ионной проводимости как это видно на рисунке 1.29а. Проводимость непрерывно увеличивается при увеличении x от 0 до 0.45, а затем несколько уменьшается при $x > 0.45$. Уменьшение проводимости для образца с $x=0.60$, вероятно, связано с образованием низкопроводящей примесной фазы LiScO_2 . Твердый раствор с $x=0.45$ $(\text{Li}_{0.45}\text{La}_{0.85})\text{ScO}_{3-\delta}$ проявляет наибольшую ионную проводимость и наименьшую энергию активации [139]. Дальнейшее улучшение ионной проводимости $\text{Li}_{0.45}\text{La}_{0.85}\text{ScO}_{3-\delta}$ описано при введении по 5 мол% катиона Ce^{4+} в *A*-подрешетку La^{3+} и ионов Zr^{4+} и Nb^{5+} в позиции Sc^{3+} . Образцы в системе $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{1-x/3-4y/3}\text{Ce}_y\text{ScO}_{3-\delta}$ демонстрировали более высокую ионную проводимость по сравнению с исходным образцом (см. рис. 1.29б). Интересно отметить, что увеличение ионной проводимости скандата лантана-лития удалось добиться только при совместном замещении Ce^{4+} , а присутствие Zr^{4+} и Nb^{5+} на месте Sc^{3+} не имело такого эффекта [139].

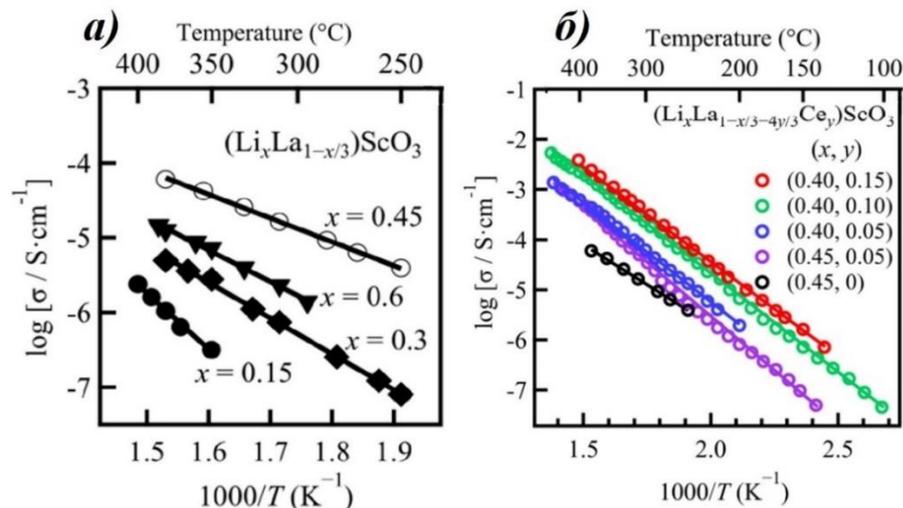


Рисунок 1.29 – Температурные зависимости проводимости для твердых растворов: $(\text{Li}_x\text{La}_{1-x/3})\text{ScO}_{3-\delta}$, $x=0.15, 0.30, 0.45, 0.60$ (а); $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{1-x/3-4y/3}\text{Ce}_y\text{ScO}_{3-\delta}$ (б) [139]

Рассмотрим подробно исследования транспортных характеристик LaScO_3 , допированного щелочноземельными металлами в *A*-подрешетке.

О проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0-0.2$) сообщалось в [137, 141]. Транспортные характеристики твердых растворов показаны на рисунке 1.30

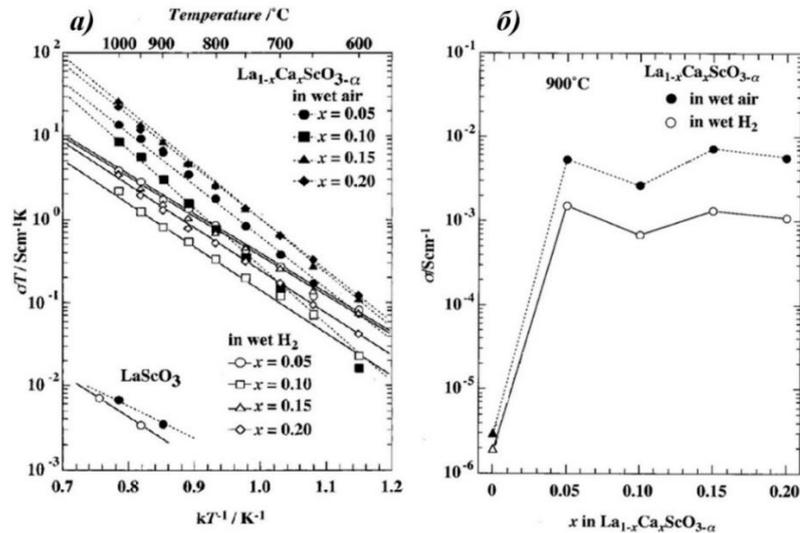


Рисунок 1.30 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере влажного воздуха и водорода [137]

Как показано на рис. 1.30а, электропроводность недопированного LaScO_3 была очень низкой, поэтому измерение ниже 900°C было невозможно. При замене части ионов лантана на кальций проводимость увеличилась более чем на три порядка. На рис. 1.30б показана концентрационная зависимость проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ при 900°C . За исключением $x=0.05$, проводимости твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ были практически одинаковыми. Однако при $x \geq 0.1$ проводимости практически не зависят от концентрации допанта, что может быть связано появлением второй фазы с высоким содержанием кальция [141]. Низкое содержание кальция в основной фазе приводит к уменьшению интеркаляции паров воды. Вклад ионной проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ возрастает с понижением температуры и увеличением влажности. Наблюдается доминирование протонной проводимости при температурах ниже 500°C в окислительной и восстановительной атмосферах [141].

В работах [135, 142], ион Ba^{2+} был выбран в качестве добавки в позициях лантана La^{3+} , чтобы можно было исследовать фазообразование и поведение электропроводности в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$. Установлено, что структура $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ описывается как кубическая для $x=0.4, 0.5$; смесь кубической и ромбической фаз для $x=0.1-0.3$. Для составов с $x < 0.1$ были получены ромбические кристаллы [143]. В связи с тем, что ион

бария гораздо крупнее иона лантана, в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ может быть сформирована кубическая структура, по аналогии с $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{3-\delta}$ [102, 104].

На рис. 1.31 показана температурная зависимость объемной проводимости полученных фаз при температурах ниже 350 °С в атмосфере влажного азота, что является областью преобладания протонного переноса. Максимальная проводимость наблюдается у образцов $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{ScO}_{2.75}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$. Энергия активации протонного переноса была почти одинаковой (в пределах 0.66–0.68 эВ) в этих соединениях. Протонная проводимость $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$, (см. рис. 1.32) составила примерно 3.3×10^{-4} при 300 °С.

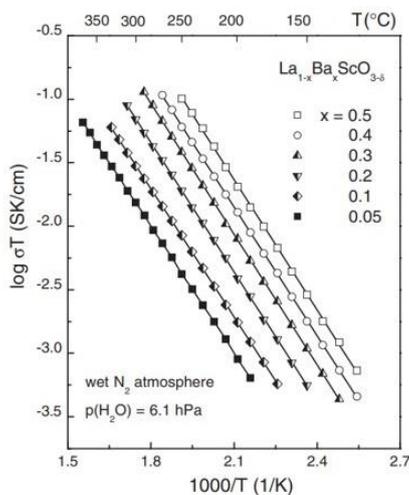


Рисунок 1.31 – Политермы проводимости образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ во влажном N_2 [142]

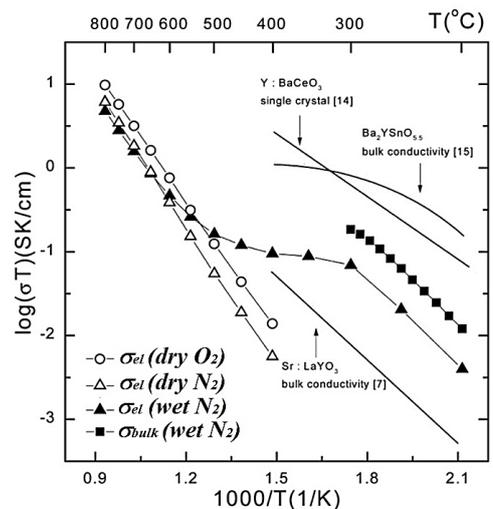


Рисунок 1.32 – Политермы проводимости образца $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ в различных атмосферах [135]

Замещение лантана стронцием в *LSO* исследовали так же системно, как это было описано ранее для LaAlO_3 и LaInO_3 . Структура твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ изоморфна бездефектному LaScO_3 [115, 116, 128], ромбические искажения уменьшаются с увеличением концентрации стронция [128]. Распределение кислородных вакансий по кислородным позициям оказывается неравномерным: предпочтительно образование вакансий в экваториальных позициях кислорода [113]. При обработке образцов в атмосфере с повышенной влажностью структура сухого и гидратированного перовскитов принципиально не изменяется. Определены предпочтительные положения кислородных вакансий и дейтронов в структуре [113]. На примере поли- [144] и монокристаллов [115, 116] была доказана возможность внедрения протонов. Но при этом, степень гидратации не достигает максимальных значений. Это явление часто объясняют наличием прочной связи акцепторных дефектов с кислородными вакансиями, не

участвующими в процессе гидратации [5]. В случае $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ это явление также может быть связано с неполным заполнением кислородных вакансий, так как апикальные и экваториальные позиции кислорода неэквивалентны в кристаллической решетке [128].

Измерена общая электропроводность сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.01-0.20$) в зависимости от влажности воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.04-2.35$ кПа) в интервале температур от 100 до 900 °С [10, 115, 145]. На рисунке 1.33а показаны полученные зависимости для монокристаллических образцов с концентрацией допанта в 1, 2 и 3 мол% (*LSS1*, *LSS2* и *LSS3*, соответственно) в сравнении с $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ (*LSS10*); $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ (*BCY20*); $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ (*SCYb5*) [115] при $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.042$ атм. Видно, что материалы на основе LaScO_3 даже с малой долей акцепторной добавки демонстрируют высокие электропроводности сопоставимой с лучшими известными протонными проводниками.

Электропроводность составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, где содержание добавки несколько больше: $x=0.01, 0.05, 0.10, 0.15$ приведена на рисунке 1.33б. Максимальная проводимость достигнута для состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ (*LSS10*). Несмотря на то, что концентрация кислородных вакансий увеличивается вместе с содержанием стронция, после некоторого порога начинается процесс ассоциации точечных дефектов. По-видимому, этот эффект снижает подвижность дефектов, а значит, и проводимость.

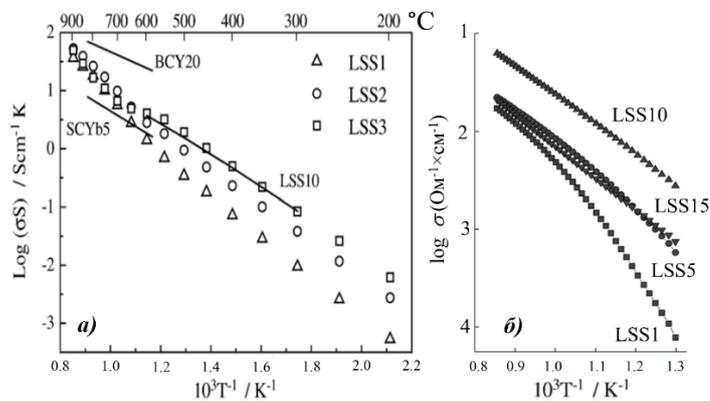


Рисунок 1.33 – Температурные зависимости электропроводности монокристаллических [115] (а) и поликристаллических [10] (б) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15$), для сравнения показаны составы $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ (*BCY20*); $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ (*SCYb5*)

Установлено, что образец $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ является смешанным дырочно-ионным проводником в окислительных условиях при $p_{\text{O}_2} > 10^{-3}$ атм в исследованном интервале температур 500–900 °С и преимущественно протонным проводником в восстановительных условиях при температурах ниже 600 °С, как это видно на рисунке 1.34, что подобно поведению электропроводности исходного LaScO_3 . В [113, 145], было

показано, что сумма ионных чисел переноса $LSSIO$ в восстановительной атмосфере (см. рис. 1.35) в области низких температур равна 1, что означает отсутствие электронного переноса. Более высокий уровень проводимости ($6 \times 10^{-3} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$) был заявлен для образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$ в [146]. Однако для дальнейшей оптимизации свойств, например, в рамках содопирования, чаще используют образец $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$.

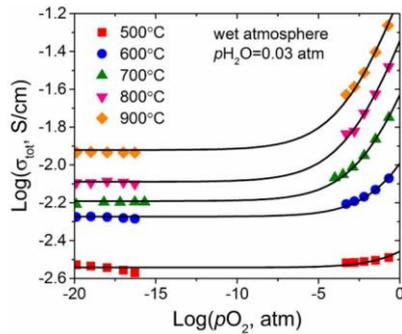


Рисунок 1.34 – Изотермы проводимости от $p\text{O}_2$ во влажной атмосфере ($p\text{H}_2\text{O}=0.03 \text{ атм}$) для $LSSIO$ [113]

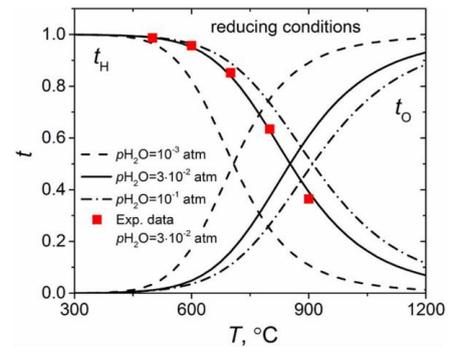


Рисунок 1.35 – Числа переноса ионов кислорода $t_{\text{O}_2^-}$, протонов t_{H^+} в $LSSIO$ при $p\text{H}_2\text{O}=0.023 \text{ атм}$ [113]

Замещение в B -подрешетке для LaScO_3 немногочисленны, зачастую в качестве допанта используются переходные металлы. Среди элементов с устойчивой степенью окисления для этих же целей выбирают магний. Транспортные свойства оксидов состава $\text{LaSc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ [137] представлены на рисунке 1.36.

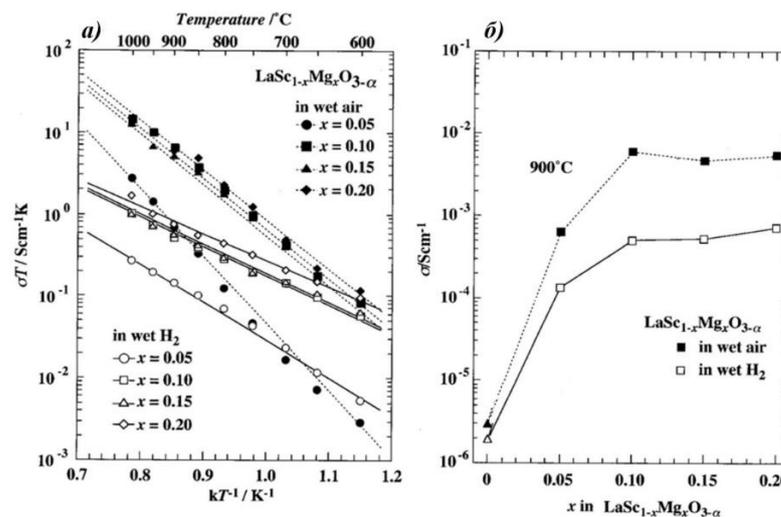


Рисунок 1.36 – (а) Температурные и (б) концентрационные зависимости электропроводности фаз $\text{LaSc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере влажного воздуха и водорода: [137]

Проводимость в этих оксидных системах увеличилась более чем на три порядка при замещении двухвалентным катионом. Однако при $y \geq 0.1$ проводимости практически не зависят от содержания магния в системе $\text{LaSc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$. Протонная проводимость в

этих оксидах в водородосодержащих атмосферах была подтверждена измерениями ЭДС водородных концентрационных ячеек и электрохимической накачкой водорода с использованием этих оксидов в качестве электролита. В $\text{LaSc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ сумма чисел переноса протонов в водородсодержащей атмосфере равна единице, что указывает на то, что электронная проводимость никогда не становилась доминирующей, даже в сильных восстановительных условиях.

1.4.4 Транспортные характеристики содопированных $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Sc}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ материалов

Открытие высокой ионной проводимости в содопированном по 10 мол% ионами $\text{Sr}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ галлате лантана, побудило исследователей к применению этой стратегии замещения к другим трехзарядным перовскитам, в частности к LaScO_3 . Полученный материал $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ представляет собой смешанный проводник с проводимостью p -типа при высоких $p\text{O}_2$, а при низких $p\text{O}_2$ демонстрирует протонный и O^{2-} -ионный перенос. При температуре ниже $800\text{ }^\circ\text{C}$ и низком парциальном давлении кислорода проводимость протонов была доминирующей. Выше этой температуры в ионной проводимости преобладает кислород-ионный транспорт [6, 147]. Кроме того, исследования проводимости LaScO_3 , замещенного по обеим подрешеткам, проводились в широком интервале составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=y=0.01-0.20$: *LSSM1*, *LSSM5*, *LSSM10*, *LSSM15*, *LSSM20*) [127, 148], соответствующие графики представлены на рисунке 1.37.

Ионная и протонная проводимости в системе *LSSM* ниже, чем проводимость фаз $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$. Этот факт указывает на неблагоприятное влияние катиона магния не только на перенос кислорода, но и на перенос протона. В восстановительных водородосодержащих атмосферах материалы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ $0.01 \leq x=y \leq 0.20$ являются твердыми электролитами с протонно-кислородной проводимостью.

Эффект от совместной замены на $\text{Sr}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ в скандате лантана был исследован в [149]. Температурные зависимости общей электропроводности цинк-замещенных образцов показана на рис. 1.38а. Содержание цинка составляет всего 2.5–5 мол%, по всей видимости, выбранное только как спекающая добавка. Образцы в системе $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.025, 0.05$) характеризуются высокой проводимостью, что свидетельствует о том, что они являются перспективными материалами с точки зрения практического применения.

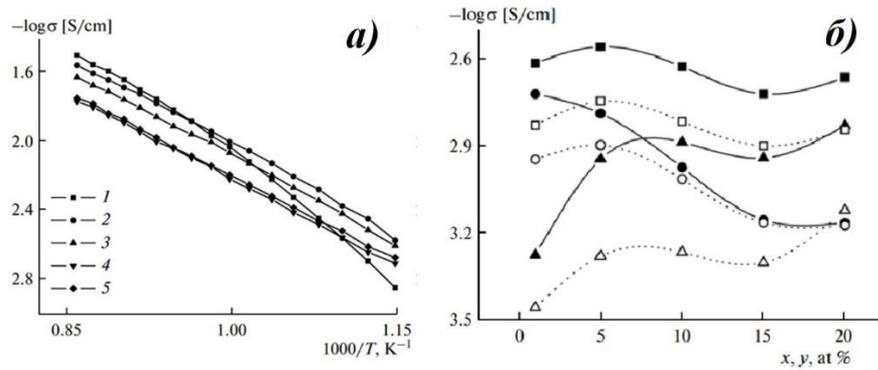


Рисунок 1.37 – Электрические свойства фаз $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=y=0.01-0.20$): *LSSM1* (1), *LSSM5* (2), *LSSM10* (3), *LSSM15* (4), *LSSM20* (5): (а) Общая проводимость в сухом воздухе [127]; (б) Изотермы ионной (■), H^+ (●) и O^{2-} (▲) проводимости при 912 °С (закрытые знаки) и 734 °С (открытые знаки) во влажном воздухе [148]

Содопированный кубический образец состава $\text{La}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{Sc}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (*LSSA*) был синтезирован, изучен, а затем использован в качестве электролита в ТОТЭ [136, 150, 151]. Было обнаружено, что введение Al^{3+} в подрешетку скандия на уровне 1 мол.% является эффективным для улучшения его спекаемости, а также стабилизации его кристаллической фазы без ухудшения проводимости, как показано на рисунке 1.38б.

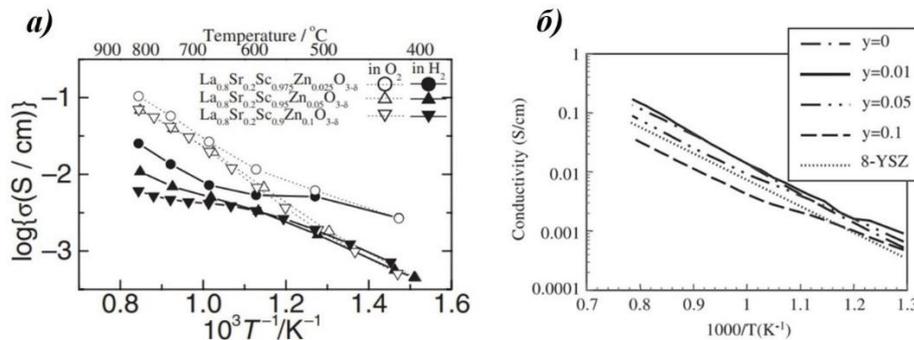


Рисунок 1.38 – Температурные зависимости проводимости (а) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.025-0.1$) в потоке H_2 и O_2 при $p_{\text{H}_2\text{O}}=1.9$ кПа [149]; (б) $\text{La}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{Sc}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.01-0.1$) при $p_{\text{O}_2}=21.2$ кПа [136]

Изготовленные тонкопленочные элементы ТОТЭ с использованием электролита *LSSA* продемонстрировали хорошие характеристики в диапазоне температур ниже 800 °С [151]. Тестирование электродов состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ (± 0.5 мас. % Co_3O_4) было приведено в работах [112, 129]. Было обнаружено, что исследуемые материалы имеют очень низкое поляризационное сопротивление в диапазоне $0.039-0.055$ Ом \times см² для анодов и $0.005-0.013$ Ом \times см² для катодов при 800 °С.

1.5 Структура и транспортные свойства двойных перовскитов и других перовскитоподобных фаз

На примере перовскитов $LaM^{+3}O_3$ показано, что из-за ограниченной растворимости допанта (обычно до 10–20 мол%) примесное разупорядочение позволяет создать низкую концентрацию вакансий кислорода, как правило распределенных статистически. Более высокий дефицит кислорода может быть задан при организации многоподрешеточных структур с двумя катионами В-позиции различной валентности в простом соотношении для образования определенной суммы валентностей. В этом случае могут образовываться кислорододефицитные перовскиты с упорядоченной (или неупорядоченной) структурой. Перовскитоподобные соединения, полученные путем мультипликации кристаллической решетки со стехиометрическим составом $A_2B_2O_6$, $A_3B_3O_9$, $A_4B_4O_{12}$, имеют комплектную кислородную подрешетку. Например, материалы состава Sr_2FeMoO_6 , [152], или ферромагнетики Ca_2CoWO_6 и Ca_2NiWO_6 [153].

Однако при соответствующем подборе степени окисления катионов, можно получить структуру с дефицитом кислорода. Так возникают структуры с общей формулой $A_nB_nO_{3n-m}$, где $(n-m)$ – число слоев кислородных октаэдров $[BO_6]$, чередующихся с m слоев кислородных тетраэдров $[BO_4]$. Для состава $A_2B_2O_5$ ($n=2$) – из расчета на одну перовскитную единицу формула будет выглядеть как $ABO_{2.5}$; для $A_3B_3O_8$ ($n=3$) – $ABO_{2.67}$; $A_4B_4O_{11}$ ($n=4$) – $ABO_{2.75}$. Индат бария $Ba_2In_2O_5$ [154, 155] – пример производной от структуры перовскита, выделенной в отдельный класс браунмиллеритов, по аналогии с минералом Ca_2FeAlO_5 [156, 157].

Новик и др. представили новый класс двойных перовскитов в качестве кислород-ионных и протонных проводников [158–160]. Эти сложные перовскиты имеют общую формулу $A_2B'B_2O_{6-\delta}$ и $A_3B'B_2O_{9-\delta}$, обе из которых имеют два разных иона, занимающих В-позиции. Было обнаружено, что они сочетают в себе как хорошую химическую стабильность, так и высокую проводимость. Примером кислород-дефицитного двойного перовскита является $Sr_2BSbO_{5.5}$ ($B=Ca, Sr, Ba$) [161] или $A_2MnGaO_{5+\delta}$ ($A = Ca, Sr$) [162]. Структура оксидов $A_4B_2B'_2O_{11}$ характеризуется тем, что в их октаэдрической подрешетке содержатся катионы различного сорта, и поэтому существует возможность изменения количественного соотношения катионов, как в В-позициях – V'/V'' , так и в А-позициях – A/V' , в достаточно широких пределах. Введение в *В-подрешетку* разноразмерных или разнозарядных элементов может приводить к возникновению сверхструктур и различным

видам упорядочений. Известными кислорододефицитными протонными проводниками являются ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов: $\text{Sr}_6\text{M}_2\text{O}_{11} \equiv \text{Sr}_4^{(\text{куб})}(\text{Sr}_2\text{M}_2)^{(\text{окт})}\text{O}_{11}[\text{V}_\text{O}^{\text{S}}]_1$ (где $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) [163–166]. Разнообразие двойных перовскитов демонстрируют ряд исследованных соединений, где в *A*-подрешетке располагается барий. Это фазы с зарядовой комбинации В-катионов (2+5) $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ [167] и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [163, 165, 168, 169]; или же $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ [170–172] и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ [173–176], где суммы зарядов катионов равны 1+6 и 3+4 соответственно. Структура этих соединений характеризуется шахматным упорядочением малых $[\text{BO}_6]$ и больших $[\text{B}'\text{O}_6]$ октаэдров, как показано на рисунке 1.39. Но возможно статистическое распределение В-катионов в структуре, а не упорядоченное, как например для фазы $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ [176]. В таких структурах 22 атома кислорода распределены по 24 позициям, т. е. 8.33 % кислородных позиций остаются незанятыми. Благодаря наличию структурных кислородных вакансий V_O^\times возможно внедрение до 1 моль паров воды из газовой фазы, и, как следствие, перенос протонов в условиях высокого $p\text{H}_2\text{O}$.

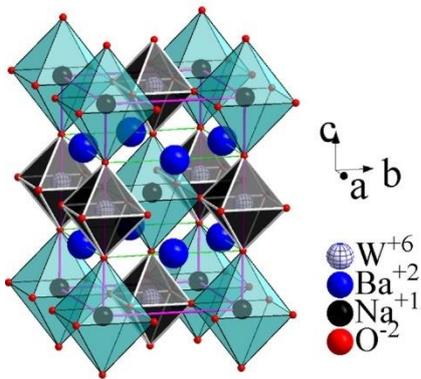


Рисунок 1.39 – Структура $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ [170]

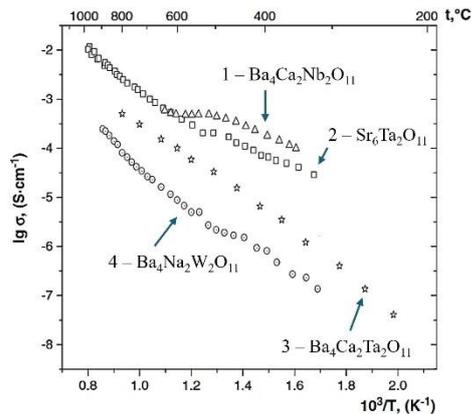


Рисунок 1.40 – Температурные зависимости общей электропроводности двойных перовскитов во влажном воздухе: 1 – [163], 2 – [177], 3 – [167], 4 – [171]

Предел гидратации, полученный из термогравиметрических исследований для фаз состава $\text{A}_4\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{11}$ показан в таблице 1.3. Видно, что экспериментально определенные степени гидратации для этих соединений отличаются. При сравнении проводимости во влажной атмосфере ($p\text{H}_2\text{O}=2 \cdot 10^{-2}$ атм.) в изоструктурных соединениях с одинаковым дефицитом кислорода и близкой концентрацией протонов, таких как $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [163], $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ [177], $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ [167] и $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ [171], установлено, что протонная

проводимость зависит от природы связи В–О [171]. Сравнение температурных зависимостей проводимостей некоторых фаз показано на рисунке 1.40.

Таблица 1.3 – Пределы гидратации двойных перовскитов

Фаза	Предел гидратации		Источник
	Теор., моль	Эксп., моль	
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	1	0.95	[163]
$\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$	1	0.25	[171]
$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$	1	0.90	[176]
$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$	1	0.52	[167]
$\text{Ba}_4\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	1	1	[166]
$\text{Ba}_2\text{InSnO}_{5.5}$	0.5	0.34	[178]
$\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$	0.5	0.27	[179]

Хотя и соединения с многоподрешеточной структурой интенсивно исследовались в последние годы, тем не менее, подавляющее большинство работ было сосредоточено на перовскитах со щелочноземельным катионом, занимающим *A-подрешетку*. Однако описание новых многоподрешеточных структур на основе $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$ в литературных источниках весьма ограничено. В основном это было показано для фаз с комплектной кислородной подрешеткой – $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ и $\text{La}_2\text{MgZrO}_6$, характеризующихся низкими концентрациями протонов [180]. Таким образом, существуют все предпосылки для широкого кристаллохимического поиска новых соединений с улучшенными свойствами на основе перовскитов $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$.

С учетом того, что присутствие щелочноземельного компонента в составе соединения крайне нежелательно, то подходящим вторым катионом *B-подрешетки* элементом может быть цинк. Известно множество примеров введения Zn^{2+} в *B-подрешетку* перовскитов как с недостатком кислорода: $\text{Ln}_2\text{Zn}(\text{Zr}/\text{Ti}/\text{Mn})\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Ho}$) [181–184], так и без него: $(\text{Sr}/\text{Ba})_2\text{ZnM}^{4+}\text{O}_5$ ($\text{M}^{4+}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) [185–187]. Согласно картам устойчивости структуры перовскита [188] Zn^{2+} может занимать В-позиции. Замещение В-катиона цинком в соотношении 1:1 может способствовать упорядочению В-катиона и Zn, если их заряды и размеры существенно различаются. Цинк, как акцепторная добавка, имеет много преимуществ: 1) введение цинка (II) может повышать устойчивость к восстановительным и окислительным процессам [189]; 2) добавка цинка

улучшает спекание образцов и позволяет получать керамику высокой плотности [186, 187]; 3) цинк – нетоксичный и широкодоступный элемент; 4) цинк является переходным металлом и, в отличие от катионов щелочноземельных металлов, не повышает основность сложного оксида и, следовательно, не снижает устойчивость материала в $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -содержащей атмосфере; 6) двухвалентная акцепторная добавка Zn^{2+} увеличивает концентрацию кислородных вакансий в решетке перовскита $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$.

Поэтому в настоящей работе нами предложена идея создания новых кислород-дефицитных цинксодержащих материалов на основе перовскитов с трехзарядными катионами $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе анализа исследовательских работ по разработке протонных электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) были выявлены общие тенденции поиска новых функциональных материалов. Перспективными в этой связи выявлены материалы на основе лантансодержащих перовскитов $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$. Они обладают достаточно высокой проводимостью при соответствующем уровне допирования, и при этом, в отличие от других известных протонных проводников, демонстрируют еще и высокую химическую стойкость. Исследования электрических характеристик на основе LaAlO_3 , LaScO_3 и LaInO_3 во многом ограничены, а в экспериментальных результатах нет воспроизводимости. Для оптимизации транспортных свойств этих материалов традиционно применяется метод катионного допирования. Замещение акцепторными примесями позволяет увеличить электропроводность до 3 порядков величины, но для получения керамики высокой плотности на основе таких фаз требуются довольно высокие температуры 1600–1900 °С [9, 127, 151].

Проблемы, связанные с разработкой таких материалов, отчасти могут быть разрешены при использовании цинка в качестве допанта в *B-подрешетке*. Акцепторное допирование катионной подрешетки цинком приведет к появлению вакансий кислорода и, следовательно, увеличит значения кислородно-ионной проводимости. Также введение цинка позволит улучшить спекаемость образцов и получить более плотную керамику [129], кроме того, присутствие цинка позволит сохранить природную химическую устойчивость исходных матриц, благодаря его низкой химической активности по отношению к CO_2 .

Дефицит кислорода может быть организован как при введении небольшой концентрации допанта (получение твердых растворов), так при конструировании многоподрешеточных структур, например, при введении в *A-* и/или *B-подрешетки* разноразмерных или разнозарядных элементов, что приводит к возникновению сверхструктур и различным видам упорядочений. Этот подход был реализован при разработке таких кислород-дефицитных соединений, как, например $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [190], $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ [171] и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ [176], т. е., только на основе перовскитов $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$. Представляется важным распространить этот подход на примере перовскитов $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$, и ввести в *B-подрешетку* катион другой природы в соотношении 1:1 для создания дефицита

кислорода. В качестве второго катиона в *B-подрешетке* также можно выбрать двухзарядный ион цинка Zn^{2+} . Для сравнения в таблице 1.4 показаны радиусы катионов, входящих в системы ABO_3 , и обсуждаемых в дальнейшем в работе [31].

Таблица 1.4 – Размер катионов, входящих в системы ABO_3 .

Элемент	Обозначение	Заряд	Координация	Радиус, Å
Барий	Ba	2	XII	1.61
Стронций	Sr	2	XII	1.44
Лантан	La	3	XII	1.36
Кальций	Ca	2	XII	1.34
Индий	In	3	VI	0.800
Скандий	Sc	3	VI	0.745
Цинк	Zn	2	VI	0.740
			IV	0.60
Магний	Mg	2	VI	0.720
Алюминий	Al	3	VI	0.535
			IV	0.390

Таким образом, **целью работы** является: установление взаимосвязи между составом, кристаллическим строением и кислород-ионной/протонной проводимостью новых кислород-дефицитных цинксодержащих перовскитов на основе $LaM^{+3}O_3$, где $M^{+3}=Al, Sc, In$.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) Синтез фаз состава $LaM_{0.5}^{+3}Zn_{0.5}O_{2.75}$ ($M^{+3}=Al, Sc, In$), $LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.33, 0.66$), $LaIn_{1-y}Zn_yO_{3-1/2y}$ ($y=0, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15$), $LaScO_3$;
- 2) Определение симметрии элементарной ячейки образцов и параметров решетки;
- 3) Исследование процессов гидратации, определение концентрации протонов, основных форм протонсодержащих групп;
- 4) Изучение электрических свойств образцов при изменении термодинамических параметров среды: температуры, парциального давления паров воды и кислорода. Дифференциация проводимости на составляющие, определение ионных чисел переноса;
- 5) Оценка химической стабильности исследуемых фаз по отношению к углекислому газу и парам воды.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Синтез образцов

Твердофазный синтез образцов составов: $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.33, 0.50, 0.66, 1.0$), $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($y = 0, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 0.20, 0.50$), LaScO_3 и $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ был выполнен из оксидов соответствующих металлов. Перед взвешиванием все исходные вещества проходили термическую обработку: La_2O_3 был прокален для разложения поверхностных карбонатов лантана LaOHCO_3 и $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [191], остальные оксиды были прокалены для удаления адсорбционной влаги. Характеристика исходных реагентов и режимы их температурной обработки приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Квалификация и режимы предварительной обработки исходных веществ

Название вещества	Формула	Квалификация	Режим термообработки
Оксид лантана	La_2O_3	ос.ч (99.99%)	1100 °C – 3ч
Оксид алюминия	Al_2O_3	ос.ч (99.99%)	1000 °C – 3ч
Оксид скандия	Sc_2O_3	ос.ч (99.99%)	500 °C – 3ч
Оксид индия	In_2O_3	ос.ч 12–2	500 °C – 3ч
Оксид цинка	ZnO	ос.ч 14–2	500 °C – 3ч

Т. к. оксид лантана характеризуется высокой гигроскопичностью и способностью к карбонизации, его горячим, сразу после прокаливания, быстро переносили в бюксы с предварительно измеренной массой, охлаждали в эксикаторе и взвешивали. После этого были рассчитаны навески остальных соединений в соответствии с заданной стехиометрией. Исходные навески брали на электронных аналитических весах Sartorius AG, (Германия) с точностью ± 0.0001 г.

Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры, с выдержкой в течение 24 часов на каждой стадии. После каждой термообработки образцы тщательно перетирались в шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) с размолочным стаканом и десятью шарами из диоксида циркония, в среде этилового спирта (на 10 г порошка – 30 мл) в течение 2 ч, со скоростью 150 об/мин. В таблице 2.2 указаны температурные режимы синтеза для фаз. Выбор начальной и конечной температур синтеза обусловлен температурами плавления исходных/промежуточных веществ. Использование дополнительных стадий отжига, отмеченных символом «*», более подробно обсуждается в соответствующих главах.

Таблица 2.2 – Температурный режим синтеза образцов

Составы	$LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15,$ $1/3, 0.50, 2/3, 1$)	$LaIn_{1-y}Zn_yO_{3-1/2y}$ ($y=0, 0.05, 0.07,$ $0.10, 0.15, 0.50$)	$LaScO_3,$ $LaSc_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$
Температурный режим	700 °C – 24 ч	800 °C – 24 ч	800 °C – 24 ч
	800 °C – 24 ч	900 °C – 24 ч	900 °C – 24 ч
	900 °C – 24 ч	1000 °C – 24 ч	1000 °C – 24 ч
	1000 °C – 24 ч	1100 °C – 24 ч	1100 °C – 24 ч
	1100 °C – 24 ч	1200 °C – 24 ч	1200 °C – 24 ч
	1200 °C – 24 ч	*1300 °C – 24 ч	1300 °C – 24 ч
	*1250 °C – 24 ч		*1400 °C – 24 ч
	*1300 °C – 24 ч		*1500 °C – 6 ч
	*1400 °C – 24 ч		

2.2 Исследование фазового состава методом рентгеновской дифракции

Для контроля фазового состава и определения параметров элементарной ячейки образцов применяли рентгеновский анализ. Рентгенограммы получены при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, США) в $CuK\alpha$ – излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка велась в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ с шагом $0.05^\circ\theta$ и экспозицией 1 с в точке. Анализ фазового состава осуществляли с использованием ПО – Match! 3, и базы данных COD (*Crystallography Open Database*).

Для уточнения кристаллической структуры ряда фаз использовали методы Ле Бейла и полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием компьютерной программы FULLPROF и графического инструментария к ней – WinPLOTR [192]. По рассчитанным параметрам решетки была определена величина объема решетки:

$$V_{\text{яч}}=a \times b \times c, \quad (2.1)$$

Для корректного сравнения структур, кристаллизующихся в различных сингониях, был рассчитан приведенный объем ячейки с учетом числа формульных единиц:

$$\tilde{V}_{\text{яч}}=a \times b \times c / Z, \quad (2.2)$$

Откуда был определен также параметр эквивалентной элементарной ячейки (псевдокубический):

$$\tilde{a} = \sqrt[3]{\tilde{V}_{\text{яч}}}, \quad (2.3)$$

Свободный объем ячейки, $V_{\text{св}}$, определяется как объем всех ионов в формульной единице, вычтенный из объема элементарной ячейки:

$$V_{\text{св}} = \tilde{V}_{\text{яч}} - \sum m_i \left(\frac{4}{3}\right) \pi r_i^3, \quad (2.4)$$

где m_i – коэффициент химического состава, r_i – ионный радиус.

2.3 Определение химического состава атомно-эмиссионным методом

Химический состав фаз был количественно определен атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV ICP-OES (Perkin Elmer, США), в потоке аргона с чистотой 99.996 %, расход 25 л/мин. Для проведения анализа брали навески образцов массой 0.02–0.05 г, растворяли в концентрированной азотной кислоте (“ос.ч.”), доводили до метки деионизованной водой в мерной колбе. По полученным данным было рассчитано соотношение катионов в соединении. Погрешность определения содержания не превышала 5 отн. %.

2.4 Определение кислорода методом карботермического сжигания в атмосфере инертного газа

Содержание кислорода в синтезированных порошках определяли на элементном анализаторе ОН 836 (LECO, США). Некоторое количество образца загружали в оловянную капсулу, затем взвешивали и помещали в прибор. Далее капсула с образцом сбрасывается в предварительно разогретый до 2500 °С в атмосфере гелия графитовый тигель, находящийся внутри прибора, в импульсной печи. Кислород, присутствующий в образце, реагирует с графитовым тиглем с образованием СО и СО₂. Гелий выдувает газы–аналиты СО и СО₂ из печи через регулятор массового расхода и серию инфракрасных детекторов, где происходит измерение количества газов. Количественный анализ концентрации кислорода был произведен с помощью автоматизированного обеспечения Cornerstone. Метод карботермического сжигания в атмосфере инертного газа является сверхчувствительным к компонентам соединений, что предполагает тщательную пробоподготовку образцов. Предварительно образцы были обработаны в атмосфере сухого аргона для предотвращения карбонизации и поглощения адсорбционной влаги.

2.5 Предварительная подготовка образцов для исследований

Гидратированные образцы получали медленным охлаждением (1 °/мин) с 1000 °С до 180 °С в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). При 180 °С образцы были извлечены и герметично упакованы. Обезвоженные образцы получали медленным охлаждением (1 °/мин) с 1000 °С до комнатной температуры в атмосфере сухого воздуха/кислорода ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм). При 20 °С образцы были извлечены и герметично упакованы.

Для исследования химической устойчивости образцы подвергали обработке в атмосфере углекислого газа. Порошкообразные образцы выдерживались в течение 10 ч при температуре 500 °С в смеси газов воздух:СО₂ (1:1). Объемы газов задавались ротаметрами.

Для исследований электрических свойств образцы были сформированы в виде таблеток. Таблетки были спрессованы на ручном прессе (LabTools, Россия) под давлением 50 Мпа. Температурный режим спекания таблеток приведен в таблице 2.3. Нагрев и охлаждение осуществлялись со скоростью 2 °С/мин.

Таблица 2.3 – Температурный режим спекания образцов

Составы	$\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, \frac{1}{3}, 0.5, \frac{2}{3}, 1$)	$\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($y=0, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.5$)	$\text{LaScO}_3,$ $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$
Спекание таблеток	1250 °С – 24 ч ($x=0.05$), 1400 °С – 24 ч ($x=0.5$), 1650 °С – 24 ч ($x=0$)	1250 °С – 24 ч (для $y=0.05, 0.07$), 1350 °С – 24 ч ($y=0.5$), 1450 °С – 24 ч ($y=0$)	1300 °С – 24 ч ($\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$) 1500 °С – 6 ч (LaScO_3)

Поверхности спеченных таблеток были отшлифованы на мелкой наждачной бумаге. После этого на торцы керамических образцов наносились платиновые электроды, вжигание электродов производилось при температуре 900 °С в течение 30 минут.

2.5.1 Определение относительной плотности керамических образцов

Относительную плотность керамики оценивали методом гидростатического взвешивания. Таблетированные образцы (с диаметром d и толщиной h , определенные с точностью ± 0.001) подвергли предварительной термической обработке при 200 °С в течение 3 часов для устранения адсорбционной влаги. Осушенные таблетки взвешивали на аналитических весах. Далее таблетки выдерживали в керосине ($\rho_{\text{ж}} = 0.8$ г/см³) в течение

24 часов. Затем проводили взвешивание таблеток, непосредственно погруженных в керосин, и таблеток, насыщенных керосином. Геометрические параметры таблеток и полученные массы сухих, гидратированных и насыщенных жидкостью образцов приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Физические характеристики керамических образцов

состав	d , см	h , см	$m_{\text{сух}}$, Г	$m_{\text{гидр}}$, Г	$m_{\text{нас ж}}$, Г
<i>LAO</i>	0.921	0.236	0.9567	0.8363	0.9607
<i>LAZ05</i>	0.663	0.155	0.3198	0.2792	0.3207
<i>LAZ50</i>	0.691	0.191	0.4825	0.4271	0.4891
<i>LIO</i>	0.945	0.144	0.7071	0.6271	0.7118
<i>LIZ05</i>	0.678	0.293	0.7256	0.6438	0.7318
<i>LIZ07</i>	0.677	0.224	0.5536	0.4908	0.5577
<i>LIZ50</i>	0.625	0.136	0.2617	0.2294	0.2633
<i>LSO</i>	0.693	0.161	0.3151	0.2712	0.3186
<i>LSZ50</i>	0.982	0.125	0.4898	0.4222	0.4920

По полученным величинам были рассчитаны: удельная плотность, значения открытой, закрытой и общей пористости, и водопоглощение в соответствии с формулами (2.5)–(2.9). Удельную плотность $\rho_{\text{уд}}$, г/см³ или в кг/м³ вычисляют по формуле:

$$\rho_{\text{уд}} = \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}} \rho_{\text{ж}}, \quad (2.5)$$

Открытую пористость $P_{\text{откр}}$, % вычисляют по формуле:

$$P_{\text{откр}} = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}} 100, \quad (2.6)$$

Общую пористость $P_{\text{общ}}$, % вычисляют по формуле:

$$P_{\text{общ}} = \frac{\rho_{\text{рен}} - \rho_{\text{уд}}}{\rho_{\text{рен}}} 100, \quad (2.7)$$

Закрытую пористость $P_{\text{зак}}$, % вычисляют по формуле:

$$P_{\text{зак}} = P_{\text{общ}} - P_{\text{откр}}, \quad (2.8)$$

Водопоглощение W , % вычисляют по формуле:

$$W = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \cdot \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{20}}{\rho_{\text{ж}}}, \quad (2.9)$$

где $m_{\text{сух}}$ – масса высушенного испытуемого образца, г; $m_{\text{нас.ж}}$ – масса пропитанного образца на воздухе, г; $m_{\text{гидр.}}$ – масса пропитанного образца, погруженного в жидкость г; $\rho_{\text{уд}}$ – рентгенографическая плотность образца, г/см³; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность насыщающей жидкости при температуре испытаний, г/см³.

Необходимые расчеты были произведены, полученные результаты представлены в таблице 2.5 в сравнении с рентгеновской и экспериментальной плотностью. Величины плотности и пористости определены с погрешностью 2 %.

Таблица 2.5 – Свойства керамических образцов ($\rho_{\text{рен}}$, $\rho_{\text{эксп}}$, $\rho_{\text{уд}}$, $P_{\text{откр}}$, $P_{\text{общ}}$, $P_{\text{закр}}$, W)

состав	$\rho_{\text{рен}}$, Г/см ³	$\rho_{\text{эксп}}$, Г/см ³	$\rho_{\text{уд}}$, Г/см ³	$P_{\text{откр}}$, %	$P_{\text{общ}}$, %	$P_{\text{закр}}$, %	W , %
<i>LAO</i>	6.52	6.32	6.15	3.2	5.5	2.3	0.52
<i>LAZ05</i>	6.59	6.34	6.17	2.1	6.4	4.3	0.35
<i>LAZ50</i>	6.97	6.56	6.22	10.6	10.8	0.2	1.71
<i>LIO</i>	7.17	7.13	6.68	5.6	6.9	1.3	0.83
<i>LIZ05</i>	7.11	7.03	6.59	7.1	7.2	0.1	1.07
<i>LIZ07</i>	7.08	7.04	6.62	6.1	6.5	0.4	0.93
<i>LIZ50</i>	6.49	6.45	6.18	4.7	4.8	0.7	0.76
<i>LSO</i>	5.78	5.35	5.32	7.4	8.1	0.7	1.39
<i>LSZ50</i>	5.92	5.37	5.61	3.2	5.2	2.1	0.56

Экспериментальная плотность была рассчитана из имеющихся параметров таблетки, по формуле:

$$\rho_{\text{эксп}} = \frac{m_{\text{сух}}}{V_{\text{T}}}, \quad (2.10)$$

где, V_{T} – объем таблетки, рассчитанный из параметров таблетки: s – площади поверхности, и h – высоты, по формуле:

$$V_{\text{T}} = sh = \pi r^2 h, \quad (2.11)$$

Расчет рентгенографической плотности осуществлялся по формуле:

$$\rho_{\text{рен}} = \frac{ZM_r}{V_{\text{яч}}N_A}, \quad (2.12)$$

где Z – число формульных единиц; M_r – молярная масса соединения г/моль, $V_{\text{яч}}$ – объем элементарной ячейки, рассчитанный для всех фаз на единицу перовскита, Å³, N_A – число Авогадро 6.023×10^{23} моль⁻¹.

2.5.2 Задание и контроль влажности атмосферы

Исследования проводили в атмосферах с различной влажностью. Для измерения влажности и определения $p_{\text{H}_2\text{O}}$ использовали датчик НН4000 (Honeywell).

– влажная атмосфера ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) задавалась барботированием воздуха через раствор 30 % NaOH (для удаления углекислого газа CO_2) и через насыщенный раствор бромида калия (KBr).

– сухая атмосфера ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) задавалась пропуском воздуха через реактив АСКАРИТ, содержащий твердую щелочь (для удаления CO_2), и через порошок пентаоксида фосфора (P_2O_5).

2.6 Исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии

Морфология поверхности порошковых и таблетированных образцов исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью настольной рабочей станции Phenom Pharos (Phenom-World, Нидерланды). Условия съемки 20 кV, рабочее состояние 10 мм. Серия изображений поверхности образца была получена во вторичных и отраженных электронах. Съемка поверхности проводилась на сколе предварительно обезвоженных керамических образцов.

2.7 Определение размера частиц методом динамического рассеяния света

Для определения размера частиц использовали анализатор частиц Litesizer™ 500 (Anton Paar, Австрия), источник света – полупроводниковый лазер, 40 мВ, с длиной волны 658 нм. Углы измерения 15 °, 90 °, 175 °, температура измерений 23.0 °С, точность ± 2 %. Образец вносили в абсорбционную микрокювету из кварца SUPRASIL (длина волны 200–2500 нм, длина оптического пути 10 мм), кювету с образцом помещали в анализатор. Эксперименты проводили в нескольких параллелях, в водной среде и в ацетоне.

2.8 Исследование термических свойств методом термогравиметрии

Для изучения процессов гидратации и определения количества воды в структуре предварительно гидратированные образцы исследовали на термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx (Netzsh, Германия). Съемку проводили в алундовых тиглях в режиме нагрева от 40 до 1000°С в атмосфере аргона. Скорость изменения температуры составляла 10 °/мин. Выделяющиеся газообразные продукты исследовали на масс-

спектрометрическом анализаторе NETZSCH QMS 403C Aëolos (Netzsch, Германия). Погрешность определения количества воды составляет 2 %. Процесс гидатации также изучался с помощью термовесов PYRIS 1 TGA (Perkin-Elmer, США) в различных атмосферах при различной влажности.

2.9 Определение типа кислородно-водородных группировок методом ИК-спектроскопии

Для определения типа кислородно-водородных группировок, образующихся в структуре гидратированных сложных оксидов, были проведены исследования методом ИК-спектроскопии. Исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США) в диапазоне частот от 400 до 4000 см^{-1} методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance. Порошкообразным образцом исследуемого соединения заполняли кюветное отделение приставки и помещали в прибор, затем проводили снятие ИК-спектра.

2.10 Измерение электропроводности методом импедансной спектроскопии

Электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса (двухконтактным методом) [193] в частотном диапазоне от 500 Гц до 1 МГц с использованием измерителя параметров импеданса Elins Impedancemeter Z-1000P (Electrochemical Instruments (Elins), Черноголовка, Россия). Относительная погрешность измерений, составляющих импеданса находится в пределах $\pm 3\%$ (в зависимости от величины измеряемого импеданса и частоты). Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \left(\frac{h}{s} \right), \quad (2.13)$$

В логарифмическом виде:

$$\lg \sigma = \lg \left(\frac{h}{s} \right) - \lg R, \quad (2.14)$$

где σ – общая удельная электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$); h – толщина образца (см); s – площадь поверхности поперечного сечения образца (см^2); R – объемное сопротивление образца (Ом), рассчитанное из данных электрохимического импеданса.

2.10.1 Основы метода электрохимического импеданса

Метод импедансной спектроскопии широко используется в электрохимии твердого тела, так как с его помощью удается получить информацию о процессах, протекающих в объеме, так и на границе электрод/исследуемый объект. Метод основан на измерении полного сопротивления цепи в широком интервале частот при переменном токе. Величина тока, который проходит через сопротивление R при приложении поля напряжением U , определяется законом Ома:

$$I = \frac{U}{R}, \quad (2.15)$$

Значение тока не зависит от частоты поля:

$$I = i\omega UC, \quad (2.16)$$

где ω – угловая частота, i – мнимая единица. Для R и C запишем соотношения в виде:

$$I = \frac{U}{z^*(\omega)}, \quad (2.17)$$

где $Z^*(\omega)$ – полное сопротивление цепи, включающее действительную и мнимую части:

$$Z^*(\omega) = Z^I - iZ^{II}, \quad (2.18)$$

Для последовательно соединенных сопротивления R и ёмкости C полное сопротивление цепи (импеданс) определяется выражением:

$$Z^*(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C} = R - i\frac{1}{\omega C}, \quad (2.19)$$

При параллельном соединении складываются обратные величины омического и ёмкостного сопротивления, при этом рассчитывается обратная величина импеданса – адмиттанс цепи. Импеданс представляется как:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{A^*} = \frac{R}{1+(i\omega RC)^2} - R \frac{RC}{1+(i\omega CRC)^2}, \quad (2.20)$$

Графическую зависимость $Z^*(\omega)$ в координатах Z' и Z'' называют годографом импеданса или его спектром. В настоящей работе электрические параметры исследуемых фаз были рассчитаны при обработке спектров импеданса методом эквивалентных схем с использованием программного обеспечения ZView2 (Scribner Associates, Southern Pines, NC, США) [194]. Подбор уместной схемы для описания электрического процесса проводился исходя из предположения, что образец можно описать «блочной-слоевой» моделью. В этой модели поликристаллический образец представляется как совокупность

равномерно расположенных зерен в форме куба, одинаковых по размеру и полностью разделенных однородной межзеренной фазой [195, 196]. Предполагается, что электрические свойства границ зерен отличаются от свойств объема зерна.

Выбор эквивалентной схемы обуславливался общим видом годографа импеданса. В простом случае годограф импеданса состоит из окружности с центром, лежащим на оси Z' [197], как показано на рисунке 2.1а. Часто спектры импеданса имеют сложный вид с несколькими окружностями, которые могут между собой перекрываться или не перекрываться, как показано на рисунке 2.1б, либо можно наблюдать их частичное перекрытие. Высокочастотный вклад отражает объемные свойства образца (об), среднечастотный вклад – свойства границ зерен (гз), низкочастотный – электродные процессы, происходящие на границе раздела материал/электрод (эл). Каждый вклад на эквивалентной схеме (см. рисунок 2.1б) рассматривается как параллельно соединенные сопротивление и ёмкость.

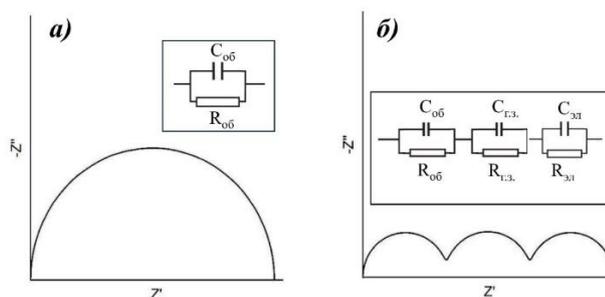


Рисунок 2.1 – Типичные спектры импеданса, на вставках показаны соответствующие эквивалентные схемы

Эффективным подходом к расшифровке экспериментальных спектров импеданса является использование универсальных элементов, как, например, элемент постоянной фазы (CPE), импеданс которого соответствует следующему выражению:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(i\omega)^{-n}, \quad (2.21)$$

где A – фактор пропорциональности; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение, $0 \leq |n| \leq 1$.

Для целых значений $n = 1, 0, -1$ элемент CPE вырождается до обычных элементов: при $n = 1$ элемент постоянной фазы CPE представляет собой ёмкость C , при $n = 0$ CPE является сопротивлением R . Наличие элемента постоянной фазы в эквивалентной схеме может свидетельствовать о распределенной поверхностной неоднородности, шероховатости или фрактальной геометрии, пористости электродов, распределении тока

и потенциала в соответствии с геометрией электродов. В используемой нами программе Z-View элемент постоянной фазы задается параметрами CPE-T и CPE-P. Параметр CPE-T представляет собой псевдоёмкость A , а CPE-P показатель степени n из уравнения (2.21), характеризующий геометрические свойства поверхности. При обработке спектров импеданса в настоящей работе проводилась оценка этих параметров. Величина CPE-P во всех случаях была близка к 1, что свидетельствует о том, что элемент постоянной фазы CPE – конденсатор и его значения относятся к ёмкости [198, 199].

2.10.2 Измерение электропроводности при варьировании pO_2 , T , pH_2O

Измерение электропроводности проводили в интервале температур 200–1000 °C при варьировании параметров T , pO_2 , pH_2O в условиях равновесия. Скорость изменения температуры составляла 2 °C/мин. Парциальное давление паров воды задавалось согласно пункту 2.5.2.

Установка для измерения электропроводности позволяет производить измерения в интервале парциальных давлений кислорода 10^{-20} –0.21 атм. Измерительная установка состоит из двух основных частей: ячейки, в которой измеряется сопротивление образца, и блока, задающего требуемое pO_2 .

Парциальное давление кислорода задавалось с помощью выносного кислородного насоса, изготовленного из твердого электролита на основе Y-стабилизированного ZrO_2 . Он оснащен автономной печью, температура его рабочей части поддерживалась постоянной и составляла 700 °C. Контроль значений pO_2 проводили датчиком парциальных давлений кислорода Zirconia M. О достижении равновесия в системе «образец – газовая фаза» при $T=const$ и $pO_2=const$ судили по постоянству значений измеряемой величины сопротивления. Температуру вблизи исследуемого образца задавали регулятором ВРТ-3 (точность ± 3 °C) и контролировали термопарой ПП в комплекте с терморегулятором ОВЕН. К измерительной установке подключалась система, позволяющая задавать различное значение pH_2O (сухую, либо влажную атмосферу, см. пункт 2.5)

Из зависимостей общей электропроводности от pO_2 ($T=const$) были рассчитаны парциальные проводимости (ионные и электронные составляющие) в соответствии с моделью дефектообразования, а также ионные числа переноса при варьировании pO_2 и температуры. В общем случае проводимость складывается из двух вкладов электронного и ионного:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{эл}} + \sigma_{\text{ион}} \quad (2.22)$$

где $\sigma_{\text{эл}}$ – электронная составляющая проводимости; $\sigma_{\text{общ}}$ – величина общей проводимости; $\sigma_{\text{ион}}$ – величина ионной проводимости, которая не зависит от $p\text{O}_2$.

Таким образом, определив значения ионной составляющей можно рассчитать числа переноса носителей заряда по формуле:

$$t_{\text{ион}} = \sigma_{\text{ион}} / \sigma_{\text{общ}} \quad (2.23)$$

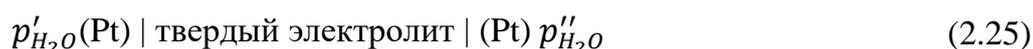
Оценочные расчеты протонной проводимости были сделаны, исходя из предположения, что уровень кислородно-ионной проводимости в атмосферах с различной влажностью не меняется:

$$\sigma_{\text{H}^+} = (\sigma_{\text{ион}})_{\text{влаж}} - (\sigma_{\text{ион}})_{\text{сух}}, \quad (2.24)$$

где σ_{H^+} – расчетная протонная проводимость; $(\sigma_{\text{ион}})_{\text{влаж}}$ – ионная проводимость во влажной атмосфере; $(\sigma_{\text{ион}})_{\text{сух}}$ – ионная проводимость в сухой атмосфере.

2.11 Измерение протонных чисел переноса методом ЭДС

Определение протонных *чисел переноса* проводилось методом электродвижущей силы (ЭДС) [200, 201]. Установка для измерения ионных *чисел переноса* методом ЭДС описана в работе [202]. Метод основан на измерении электродвижущей силы гальванической ячейки с образцом исследуемого вещества в качестве электролита:



Если к электролиту приложен градиент, значение ЭДС концентрационной ячейки определяется формулой Нернста как:

$$E_{\text{изм}} - E_0 = \bar{t}_{\text{H}^+} \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p''_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (2.26)$$

где $E_{\text{изм}}$ – измеренная ЭДС ячейки при заданном градиенте; E_0 – поляризационная ЭДС без градиента; \bar{t}_{H^+} – среднее число переноса протонов; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; F – постоянная Фарадея; $p'_{\text{H}_2\text{O}}$, $p''_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальные давления паров воды в различных газовых пространствах ячейки, атм.

Градиент $p_{\text{H}_2\text{O}}$ на образце определялся двумя потоками воздуха разной влажности, полученными при пропускании воздуха через насыщенный раствор KBr ($p'_{\text{H}_2\text{O}} = 1.92 \times 10^{-2}$ атм) и насыщенный раствор LiCl ($p''_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-3}$ атм).

ГЛАВА 3. Zn-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ LaAlO_3

3.1 Синтез, фазовая и морфологическая аттестация

3.1.1 Перовскит LaAlO_3

Перовскит LaAlO_3 (**LAO**) был впервые синтезирован в середине XX века [58, 203], и с тех пор его электрические свойства были хорошо изучены [6, 38, 58, 62, 71, 73, 204] однако результаты исследований противоречивы. В связи с этим, в настоящей работе осуществлен твердофазный синтез, а также аттестация электрических свойств матричной фазы LaAlO_3 . Образец **LAO** получен однофазным, обработка соответствующей рентгенограммы по методу Ритвельда приведена на рисунке 3.1а. Дифракционные пики фазы полностью соответствуют структуре, описанной в базе данных *ICSD*, №191419. Образец **LAO** кристаллизуется в наиболее стабильной при комнатной температуре ромбоэдрической сингонии: пр. гр. $R\bar{3}C$, параметры решетки $a=5.408(5) \text{ \AA}$, $c=13.182(3) \text{ \AA}$, $\gamma=120^\circ$, $V_{\text{яч}}=326.06(1) \text{ \AA}^3$, что согласуется с данными [6, 38, 204]. Структурные параметры приведены в таблице 3.1.

Морфология поверхности порошка LaAlO_3 была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 3.1б представлено полученное при 6300-кратном увеличении СЭМ-изображение поверхности порошка **LAO**. Видно, что геометрия поверхности порошкового образца LaAlO_3 представлена частицами неправильной формы и различного размера $\sim 1 \text{ мкм}$. Межзеренная область чистая.

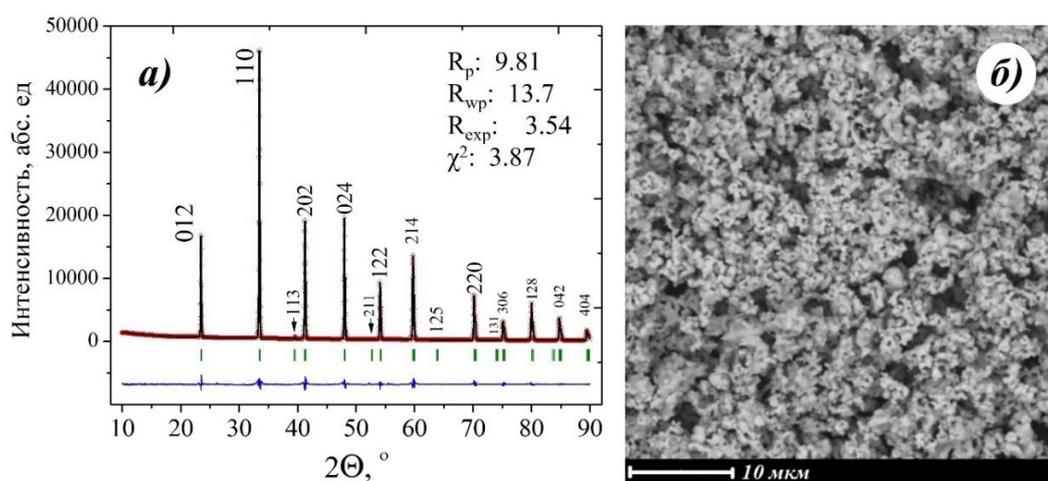


Рисунок 3.1 – (а) Данные РФА для образца LaAlO_3 , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи); (б) СЭМ-Изображение поверхности порошка образца LaAlO_3 , полученное на вторичных электронах

Морфологию поверхности порошка $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ также исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, СЭМ-изображения показаны на рисунке 3.3б. На рисунке видно, что поверхность порошкового образца состоит из округлых зерен разного диаметра. В среднем размер кристаллитов до ~ 10 мкм, видны сросшиеся кристаллы. Межзеренная область чистая.

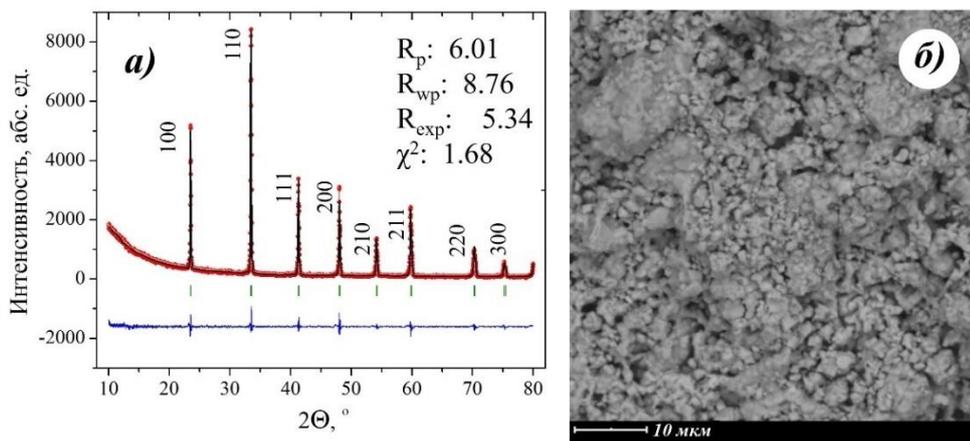


Рисунок 3.3 – (а) Рентгенограмма образца **LAZ05**: экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи); (б) СЭМ-Изображение общего вида поверхности для порошкового образца **LAZ05**, полученное на вторичных электронах

Для образцов с большим содержанием цинка $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($x = 0.10, 0.15, 1/3, 2/3$) основная фаза – также кубическая с пр. гр. $Rm\bar{3}m$ ($Z=1$). Однако после отжига при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (см табл. 2.2) в составе этих образцов были обнаружены примеси, как это показано на рисунке 3.4а на примере обработки рентгенограммы образца с $x=1/3$. Среди примесных фаз был обнаружен исходный оксид лантана, а также фаза состава $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$. После дополнительного отжига при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в составе образцов с $x=0.1, 0.15$ наблюдались примеси исходных оксидов в малых количествах, как это показано на примере образца с $x=0.15$ на рисунке 3.4б. Дальнейшее увеличение времени отжига до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ не приводило к изменению вида дифрактограмм. Образцы с $x=1/3, 2/3$ при отжиге от $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и выше, подвергались плавлению.

Анализ литературных источников, описывающих твердые растворы на основе LaAlO_3 , показал, что, как правило, области гомогенности небольшие, и лежат в пределах 10 мол % допанта [7, 38, 39, 75, 205, 206]. Результаты, полученные в настоящей работе, согласуются с литературными данными.

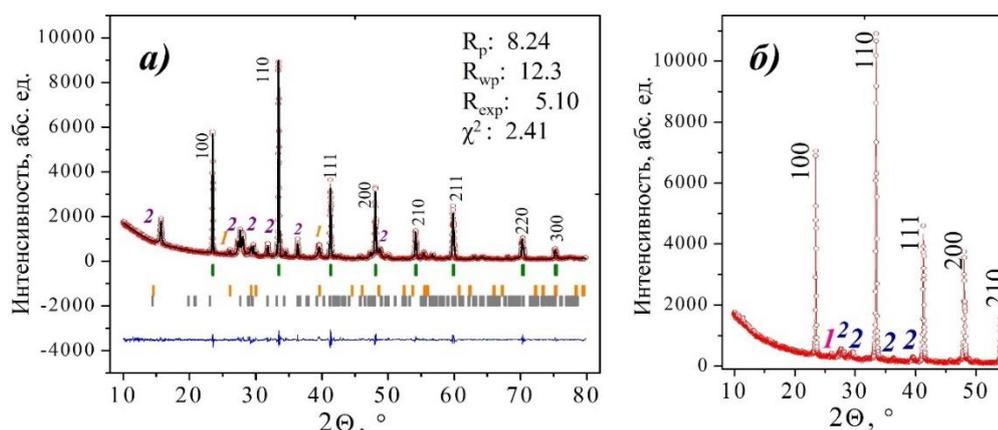


Рисунок 3.4 – (а) Рентгенограмма образца с $x=1/3$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи), (б) Фрагмент рентгенограммы образца с $x=0.15$, цифрами показаны примеси: 1 – La_2O_3 , 2 – $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$

Ограниченность области гомогенности у цинк-замещенных твердых растворов может быть обусловлена, с одной стороны, тем обстоятельством, что радиус допанта значительно больше радиуса катиона *B-подрешетки* (см. табл. 1.4). С другой стороны, малые области гомогенности – типичное свойство для всех перовскитов состава $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$, что наблюдается также и для допированных индатов, что будет обсуждено ниже, **в главе 4**.

3.1.3 Перовскит $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$

В квазибинарном разрезе LaAlO_3 – « $\text{LaZnO}_{2.5}$ » было зафиксировано образование новой перовскитной фазы номинального состава $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (**LAZ50**). Образец состава $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ *впервые* был получен в настоящей работе. Так как ранее было установлено, что область гомогенности в системе $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ небольшая, то полученное соединение не принадлежит области гомогенности и является индивидуальной фазой. В составе фазы $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ катионы *B-подрешетки* находятся в соотношении 1:1. Исходя из устойчивости степеней окисления элементов в составе $\text{La}^{+3}\text{Al}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}^{+2}\text{O}_{2.75}$ можно предполагать, что фаза обладает высоким дефицитом кислородной подрешетки $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}[\text{V}_\text{O}^\times]_{0.25}$. В работе осуществлена комплексная аттестация структуры и морфологии образца $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$.

Подробно были исследованы фазовые равновесия при синтезе фазы состава $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. Высокотемпературные отжиги образца **LAZ50** проводились в интервале температур 1100–1400 °С. После каждой стадии термообработки небольшие порции

образца изучали методом порошковой дифракции. На рисунке 3.5 представлена эволюция рентгенограмм $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ для исследуемого интервала температур.

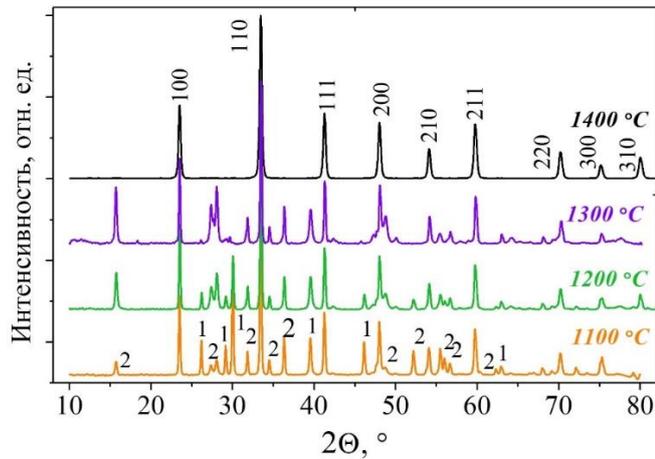
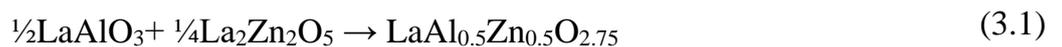


Рисунок 3.5 – Данные РФА $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в температурном интервале 1100–1400 °С, цифрами показаны примеси: 1 – La_2O_3 , 2 – $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$

Согласно результатам РФА при отжиге выше температуры 1000 °С происходит образование перовскитной фазы на основе алюмината LaAlO_3 . При термообработках выше 1100 °С наблюдается связывание оксида цинка в фазу $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ (*LZO*), описанную ниже, в разделе 3.1.4. Из исходных реагентов только оксид лантана La_2O_3 в малых количествах фиксировался до 1300 °С. Очевидно, при температуре выше 1300 °С происходит образование перовскита $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ при взаимодействии:



Расшифровка дифрактограммы образца *LAZ50* после конечной стадии отжига (1400 °С в течение 24 часов) приведена на рисунке 3.6.

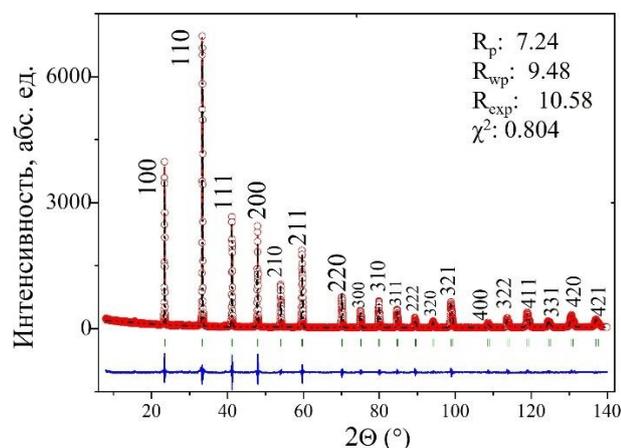


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма образца *LAZ50*, экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Образец кристаллизуется в кубической симметрии с параметром элементарной ячейки $a=3.793(2)$ Å, и объемом ячейки $V_{\text{яч}}=54.57(8)$ Å³, $Z=1$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Обработка данных порошковой рентгеновской дифракции не выявила наличия сверхструктурных линий, свидетельствующих об упорядочении В-катионов, также попытки обработки рентгеновских данных в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (с удвоенным параметром) не привели к какому-либо улучшению R -факторов. Это отличает полученную фазу от двойных перовскитов $A^{2+}_2B^{2+}V^{5+}O_{6-\delta}$, $A^{2+}_2B^{3+}V^{5+}O_6$ и $A^{2+}_2B^{1+}V^{6+}O_{6-\delta}$. Как известно, упорядочение катионов тем больше, чем больше разница в размере (ионном радиусе) B/B' и разница в заряде B/B' . Кроме того, хотя А-катион не участвует в упорядочении, но его природа влияет на упорядочение В-катионов. Так для фаз, содержащих La^{3+} в А-подрешетке, упорядочение B/B' катионов зависит от природы и концентрации второго А'-катиона. Очевидно, близость зарядов Al^{3+} и Zn^{2+} (в отличие от указанных выше двойных перовскитов) и особенности La-содержащих перовскитов не позволяет реализоваться упорядочению В-катионов. Кроме того, следует принимать во внимание ограниченность метода рентгеновской дифракции в выявлении подобного рода эффектов. Можно предположить, что метод нейтронографии, возможно, позволил бы выявить такие эффекты. Но на данном этапе исследований, вывода об упорядочении В-катионов сделать нельзя.

После завершения синтеза был проведен элементный анализ порошка $LaAl_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$. Результаты определения химического состава $LaAl_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ приведены в таблице 3.2. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что нарушения стехиометрии не происходит. Катионный состав, в целом, хорошо сохраняется, небольшие отклонения входят в доверительный интервал. Этому благоприятствует связывание цинка в фазу $La_2Zn_2O_5$ на ранних стадиях синтеза.

Таблица 3.2 – Катионный состав перовскита $LaAl_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ по результатам химического анализа (II) в сравнении с теоретическими значениями (I).

Элемент	Содержание, ат.%	
	I	II
La	50	50.8± 0.5
Al	25	24.5± 0.2
Zn	25	24.7± 0.2

Для фазы **LAZ50** была выполнена серия измерений гидродинамического размера частиц методом динамического рассеяния света. Были получены зависимости распределения интенсивности светорассеяния суспензии частиц $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ от диаметра. Зависимости приведены на рисунке 3.7а. Для зависимостей характерен один основной пик, соответствующий области ~ 1 мкм. Пик характеризуется достаточно узким распределением, что косвенно указывает на то, что в ходе работы был получен однофазный образец. Статистическая обработка данных показала, что среднее значение гидродинамического диаметра частиц составляет 1.32 мкм, стандартное отклонение 0.02 мкм (1.4 %).

Морфология поверхности порошка $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ была исследована методом СЭМ. На рисунке 3.7б, изображены результаты сканирующей электронной микроскопии. Видно, что поверхность порошкового образца состоит из разноразмерных зерен округлой формы. Межзеренная область чистая. В среднем, размер зерна достигает значения ~ 1 мкм, что согласуется с результатами метода ДРС.

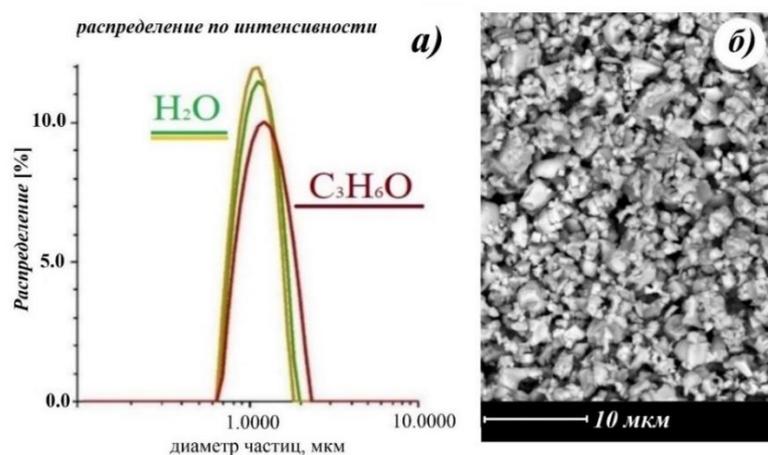


Рисунок 3.7 – Зависимость распределения интенсивности светорассеяния суспензии частиц в воде и ацетоне (а) и СЭМ-Изображение, полученное на вторичных электронах (б) для образца $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$

Полученные однофазные образцы **LAO**, **LAZ05**, и **LAZ50** были подготовлены для дальнейших исследований электрических свойств.

3.1.4 Фаза $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$

В процессе поиска новых кислород-дефицитных фаз была получена новая фаза цинката лантана $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$. Существование $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ было предположено теоретически, и реальных исследований структуры и морфологии этой фазы ранее не было проведено. Согласно базе данных [207] фаза $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ кристаллизуется в ромбической симметрии

(пр. гр. $Pnma$). Модель структуры показана на рисунке 3.8а. На рисунке 3.8б приведена рентгенограмма образец $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$, синтезированного в настоящей работе. Рентгенограмма образца была проиндексирована в рамках гексагональной сингонии, с параметрами решетки: $a=6.528(6) \text{ \AA}$, $c=3.836(2) \text{ \AA}$, $\gamma=120^\circ$ и пр. гр. $P6_3/m$.

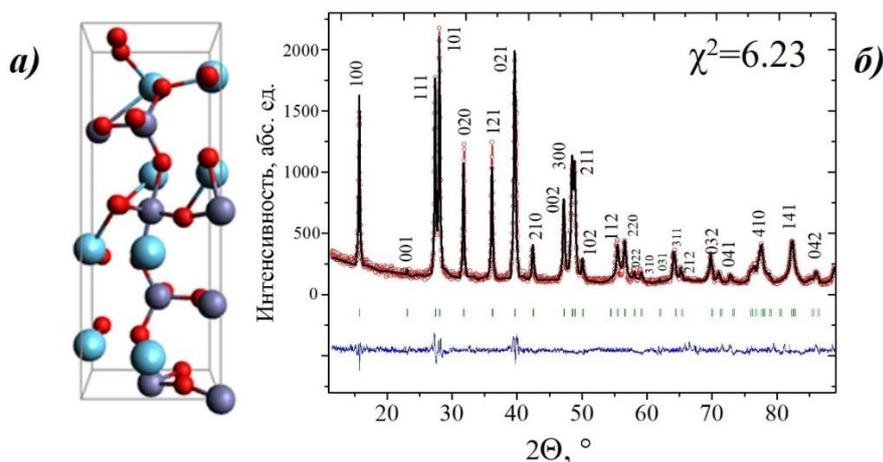


Рисунок 3.8 – (а) Структура $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ [207] и (б) Рентгенограмма образца $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ С

Полученный образец был аттестован с точки зрения электрических свойств, зависимость электропроводности представлена в этой главе в сравнении с образцами из квазибинарного разреза $\text{LaAlO}_3 - \text{LaZnO}_{2.5}$.

3.2 Транспортные свойства

Для исследования электрических свойств была проведена комплексная аттестация проводимости фаз $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ методом импедансной спектроскопии, при варьировании термодинамических параметров внешней среды (T , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{O_2}).

3.2.1 Транспортные свойства LaAlO_3

На рисунке 3.9а показаны типичные годографы импеданса, полученные в области температур 640–700 °С, для образца LaAlO_3 . Годографы импеданса обработаны в соответствии со схемой на рис. 3.9а. Так как значение параметра CPE-R было близко к 1, можно утверждать, что элемент постоянной фазы CPE является конденсатором.

Спектры импеданса состоят из одной полуокружности, исходящей из начала координат. Данный отклик можно отнести к объемным свойствам образца, что подтверждается относительно небольшими значениями ёмкости $C \sim 10^{-11} - 10^{-12} \text{ Ф}$.

Температурная зависимость электропроводности образца LAO , измеренного в настоящей работе, представлена на рисунке 3.9б в сравнении с исследованиями фазы LaAlO_3 , синтезированной ранее в работах [7, 8, 61–63, 71, 73].

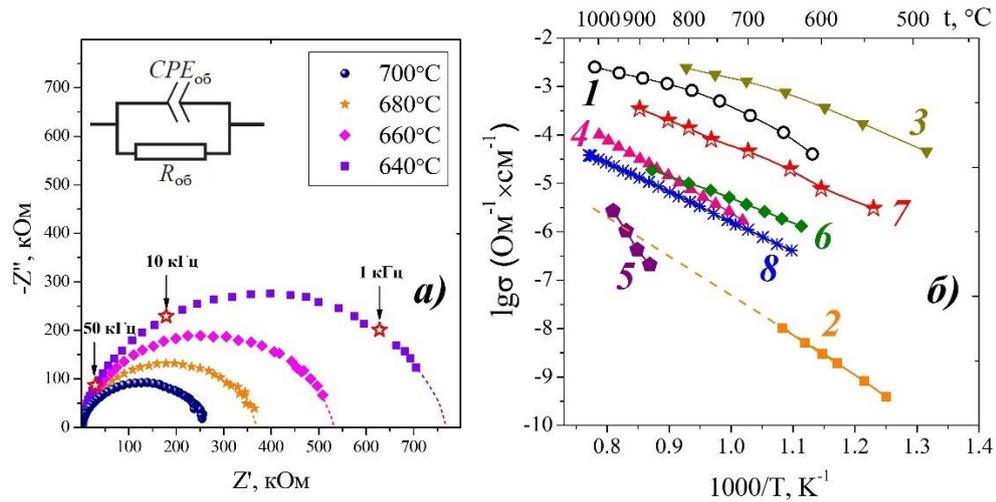


Рисунок 3.9 – (а) Годографы импеданса LaAlO_3 в сухой атмосфере при 640–700 °С; (б) Температурные зависимости проводимости фазы LaAlO_3 из настоящей работы (8) и литературные данные: 1 – [7], 2 – [8], 3 – [61], 4 – [62], 5 – [63], 6 – [71], 7 – [73]

Как видно на графике, наблюдается значительный разброс данных в пределах ~ 5 порядков величины. Значения проводимости, полученные в настоящей работе, близки к результатам измерений работы [62]. Стоит обратить внимание также на то, что результаты настоящего исследования коррелируют со значениями электропроводности для монокристаллического образца LAO [71], показанного на рисунке цифрой 6. Температурные зависимости проводимости 2 [8] и 5 [63] расположены значительно ниже. Авторы этих работ [8, 63] отмечают, что в образцах были обнаружены примесные фазы, что в итоге привело к снижению электропроводности. Политермы электропроводности 1 [7], 3 [61] и 7 [73] значительно отличаются. К сожалению, авторы этих исследований [7, 61, 73] не приводят спектры импеданса с соответствующей обработкой и не представляется возможности провести сравнительный анализ.

Кроме того, на различие в значениях электропроводности могут влиять условия прессования и спекания образцов. Для сравнения основные параметры подготовки образцов LAO и значения электропроводности показаны в таблице 3.3.

Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что недопированный алюминат лантана обладает низкой электропроводностью. Однако интерес к LaAlO_3 обусловлен высокой термодинамической и химической устойчивостью этой системы относительно всех перовскитов состава $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$, и с этой точки зрения, представляется актуальным модифицирование его структуры для оптимизации электрических свойств.

Таблица 3.3 – Условия спекания образцов LaAlO_3

Фаза	$\rho_{\text{эксп}}$, %	p , МПа	Условия спекания		σ , $\text{Ом}^{-1}\times\text{см}^{-1}$	
			T , °С	время, ч	900 °С	650 °С
LaAlO_3 -1 [7]	83	500	1600	4–7	1.4×10^{-3}	1.3×10^{-4}
LaAlO_3 -2 [8]	99.9	¹ 100	1600	6	–	2.4×10^{-8}
LaAlO_3 -3 [61]	–	¹ 26	1650	12	–	1.1×10^{-3}
LaAlO_3 -4 [62]	63	270	1700	12	3.2×10^{-5}	–
LaAlO_3 -5 [63]	93	100	1700	12	1.1×10^{-6}	–
LaAlO_3 -6 [71]	100	–	–	–	2.3×10^{-5}	1.9×10^{-6}
LaAlO_3 -7 [73]	–	30*	1500	3	3.4×10^{-4}	2.4×10^{-5}
LaAlO_3 -8	91	50	1650	24	1.3×10^{-5}	4.6×10^{-7}

¹одноосное прессование при указанном давлении с последующим холодным изостатическим прессованием под давлением 200 МПа.

3.2.2 Транспортные свойства фаз $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$

Электрические свойства цинксодержащих фаз на основе LaAlO_3 были исследованы в интервале температур 300–1000 °С. Типичные годографы импеданса, полученные в области средних температур (460–640 °С) для **LAZ05**, показаны на рисунке 3.10. На рисунках пунктирными линиями изображены примерные положения окружностей, соответствующих резистивным сопротивлениям объема и границ зерен.

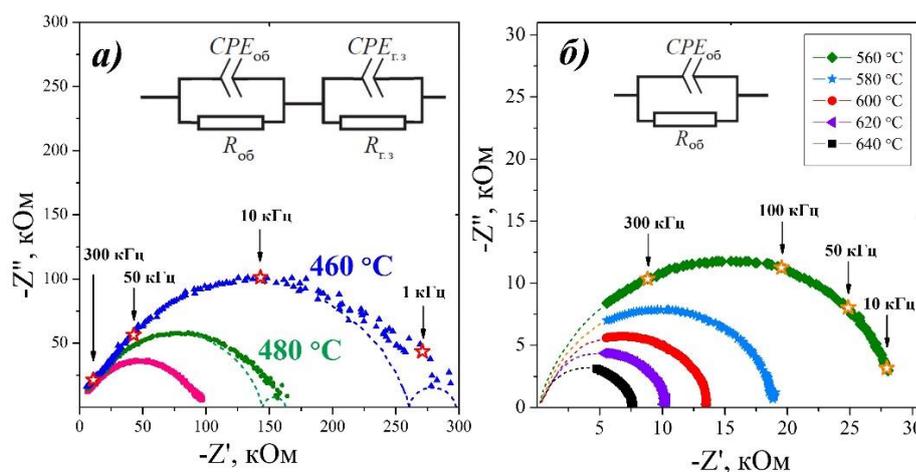


Рисунок 3.10 – Годографы импеданса $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$, в сухой атмосфере при температурах 460–500 °С (а) и 640–560 °С (б)

Вид спектров импеданса изменяется с увеличением температуры. При температурах ниже 500 °С на годографе виден небольшой вклад границ зерен (соответствующие значения ёмкости $C \sim 10^{-9}$ Ф), который постепенно исчезает при увеличении температуры. В области средних температур (500–700 °С) спектр уже состоит из одной полуокружности, исходящей из начала координат, которая может быть отнесена к объемным свойствам образца, что подтверждают небольшие значения ёмкости $C \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ Ф. Увеличение температуры приводит к сокращению полуокружности, отражающей объемные свойства образца.

При дальнейшем увеличении температуры (выше 900 °С) на проявляется электродный вклад. Спектры импеданса, полученные в температурном интервале 960–940 °С показаны на рисунке 3.11. Несмотря на то, что в зависимости от температуры меняется вид спектров, можно выделить объемный вклад в проводимость. Вклад зернограничной проводимости варьировался в видимой части годографа от 5 % до 15 % в исследованном интервале температур. Рассчитанный вклад границ зерен в общую электропроводность можно считать незначительным, что является важной характеристикой электролита. Ниже, на температурных зависимостях проводимости исследуемых образцов, представлены именно объемные свойства.

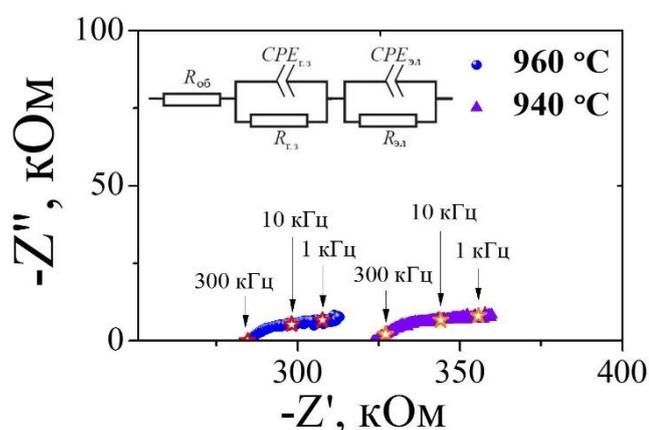


Рисунок 3.11 – Годографы импеданса $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$, в сухой атмосфере при температурах 940–960 °С

На рисунке 3.12 показаны типичные годографы импеданса фазы **LAZ50** в области средних температур (500–600 °С). Вид спектров импеданса схож с годографами для твердого раствора состава **LAZ05**. Измерения электропроводности проводились в атмосферах с различным парциальным давлением паров воды. Обнаружено, что образцы

$\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ не реагируют на смену влажности, аналогично другим материалам на основе LaAlO_3 [5].

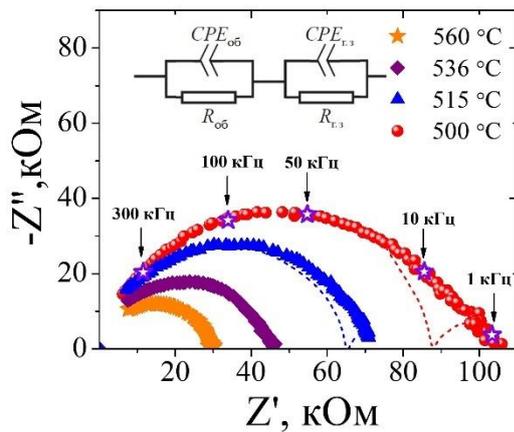


Рисунок 3.12 – Годографы импеданса $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в сухой атмосфере в области температур 500–600 °С

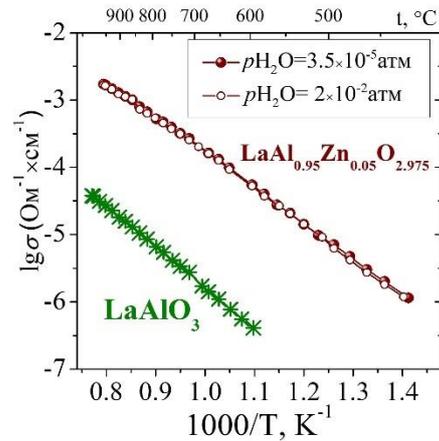


Рисунок 3.13 – Температурные зависимости проводимости образцов **LAO** и **LAZ05** в сухой (закрытые символы) и влажной атмосфере (открытые символы)

По результатам обработки годографов импеданса были построены температурные зависимости проводимости образцов. Температурные зависимости проводимости в сухой и влажной атмосфере для образца $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ представлены на рисунке 3.13 в сравнении с электропроводностью LaAlO_3 . Как видно из графика, электропроводность цинк-замещенного алюмината лантана не реагирует на смену влажности. Проводимость допированного образца выше относительно исходной матрицы на ~ 2 порядка величины. Это обусловлено появлением вакансий кислорода при акцепторном допировании в соответствии с квазихимическим уравнением:



где Zn'_{Al} – цинк в позиции алюминия; $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ – двукратно ионизированные вакансии кислорода; O_O^\times – атом кислорода в регулярной позиции.

На рисунке 3.14а представлены температурные зависимости электропроводности всех полученных в работе новых фаз на основе LaAlO_3 , включая образцы $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ и $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$. Видно, что синтезированные в настоящей работе цинксодержащие алюминаты демонстрируют проводимость более высокого уровня, относительно матричного состава, что обусловлено наличием кислородного дефицита в исследуемых

соединениях. Из полученных данных были построены концентрационные зависимости проводимости, которые приведены на рисунке 3.14б.

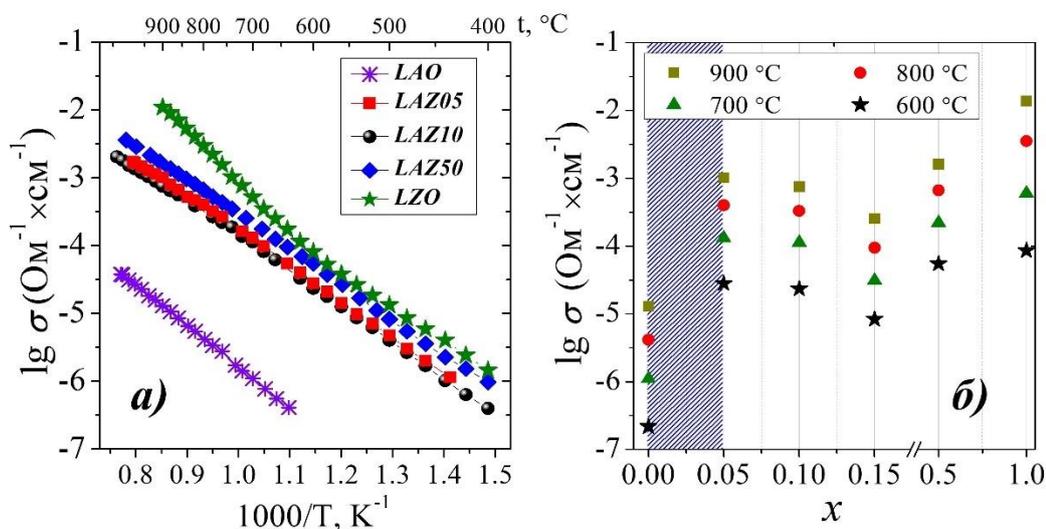


Рисунок 3.14 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости проводимости образцов *LAO*, *LAZ05*, *LAZ10*, *LAZ50* и *LZO* в сухой атмосфере; фиолетовым показана область гомогенности

Среди всех цинксодержащих перовскитов-алюминатов лантана максимальный рост проводимости наблюдается у фазы с наибольшим кислородным дефицитом $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}[\text{V}_\text{O}^\times]_{0.25}$. Стоит также отметить, новое соединение цинкат лантана $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ имеет высокие значения проводимости и по этой причине является перспективной системой для изучения в дальнейшем.

3.2.3 Электропроводность при варьировании парциального давления кислорода

Для разделения проводимости на парциальные вклады были выполнены измерения электрических свойств в зависимости от парциального давления кислорода. На рисунке 3.15 приведены изотермы проводимости в сухой и во влажной атмосферах для образца $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$.

На зависимостях электропроводности от парциального давления кислорода визуально можно выделить две области: область электролитической проводимости, независимой от давления кислорода, которая выглядит как плато; а также линия с положительным наклоном при высоких парциальных давлениях кислорода, $p_{\text{O}_2} > 10^{-4}$ атм, которая свидетельствует о вкладе проводимости *p*-типа. Для твердого раствора состава $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$, где вакансии кислорода заданы акцепторным

допированием, проводимость p -типа определяется появлением дырочных дефектов в структуре в соответствии с известным уравнением:



где $V_O^{\bullet\bullet}$ – ионизированные вакансии кислорода, h^{\bullet} – дырочный электронный дефект.

Общий вид зависимостей значимо не изменяется при варьировании температуры.

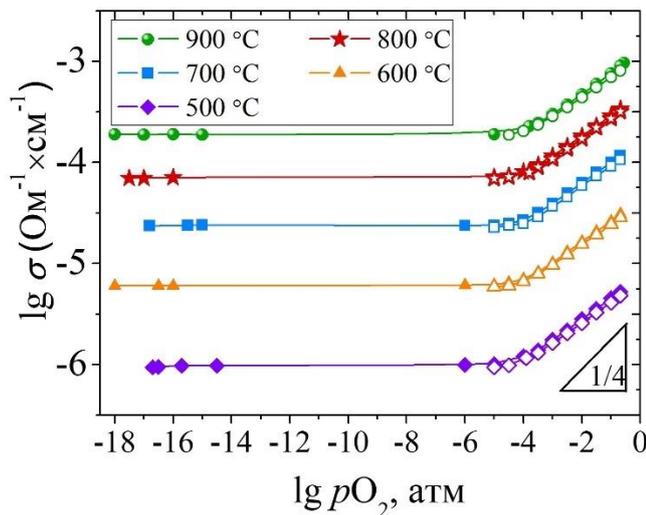


Рисунок 3.15 – Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода образца $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ в сухой (закрытые значки) и влажной атмосфере (открытые значки)

Аналогично была измерена электропроводность в зависимости от парциального давления кислорода для образца $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. Изотермы проводимости изображены на рисунке 3.16а.

Для образцов **LAZ50** и **LAZ05** изотермы проводимости имеют схожий вид: при высоких парциальных давлениях кислорода ($pO_2 > 10^{-4}$ атм) наблюдается зависимость с положительным наклоном, отвечающая за появление вклада дырочной проводимости; и область плато при низких pO_2 . В отличие от образца **LAZ05**, кислородные вакансии в фазе $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}[V_O^{\times}]_{0.25}$ не задаются акцепторным допированием и являются *структурным* дефектом, также, как в двойных перовскитах [163, 166]. В этом случае, формирование дырочной проводимости происходит в соответствии с уравнением:



где V_O^{\times} – структурная вакансия кислорода, $O_i^{\prime\prime}$ – кислород на месте структурной вакансии кислорода.

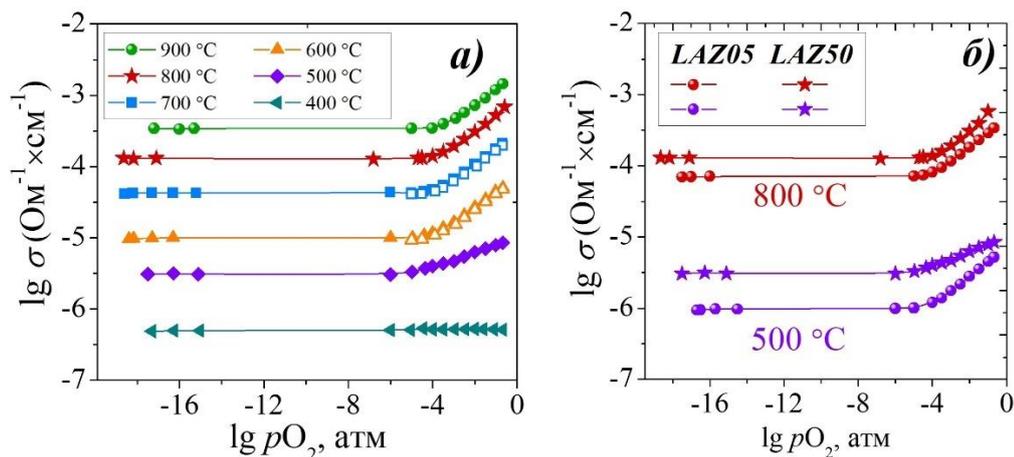


Рисунок 3.16 – (а) Изотермы проводимости $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в зависимости от парциального давления кислорода при температурах 400–900 °С; (б) Сравнение изотерм проводимости образцов LAZ50 и LAZ05 в зависимости от парциального давления кислорода при температурах 500 °С и 800 °С

При уменьшении температуры наблюдается расширение области независимости проводимости от парциального давления кислорода, и при температурах ниже 400 °С образец LAZ50 характеризуется доминирующим ионным типом проводимости во всей исследованной области p_{O_2} .

На рисунке 3.16б приведено сравнение зависимостей общей электропроводности от парциального давления кислорода образцов LAZ50 и LAZ05 . На графике видно, что фаза LAZ50 характеризуется бóльшими величинами проводимости и, кроме того, наблюдается уменьшение наклона зависимости в области высоких p_{O_2} , то есть, расширение области электролитической проводимости при уменьшении температуры. Природа проводимости базового состава LaAlO_3 была подробно изучена в работах [58, 70]. Известно, что алюминат лантана является смешанным ионно-дырочным проводником во всем интервале температур 500–900 °С. В дальнейшем в настоящей работе для сравнения будет использована температурная зависимость ионной проводимости LaAlO_3 , которая была определена с учетом ионных чисел переноса, известных из работы [70].

3.2.4 Анализ парциальных проводимостей и ионных чисел переноса фаз $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$

На основе полученных данных σ - p_{O_2} были произведены расчеты значений ионных чисел переноса и парциальных проводимостей по формулам (2.22)–(2.24). На рисунке 3.17а представлены рассчитанные данные $t_{\text{ион}}$ для образца $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в зависимости

от парциального давления кислорода в интервале температур 400–900 °С. Максимальные значения ионных чисел переноса, близкие к единице, достигаются в области значений $pO_2 \leq 10^{-4}$ атм. При высоких температурах на воздухе ($pO_2 = 0.21$ атм) фаза $LaAl_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ обладает смешанным типом проводимости. При понижении температуры наблюдается увеличение значений ионных чисел переноса, доминирующий ионный транспорт реализуется ниже 400 °С. Значения ионных чисел переноса для образцов **LAZ50** и **LAZ05** при температурах 400–900 °С приведены в таблице 3.4 для сравнения, а также на рисунке 3.17б.

Таблица 3.4 – Ионные числа переноса образцов **LAZ50** и **LAZ05** при $pO_2 = 0.21$ атм

Фаза	$t_{\text{ион}}$			
	900 °С	700 °С	500 °С	400 °С
$LaAl_{0.95}Zn_{0.05}O_{2.975}$	0.21	0.20	0.19	–
$LaAl_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$	0.24	0.25	0.40	0.95

Видно, что для фазы $LaAl_{0.95}Zn_{0.05}O_{2.975}$ доля ионного переноса незначительно изменяется при понижении температуры. В то же время для образца состава $LaAl_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ наблюдается значительный рост ионных чисел переноса.

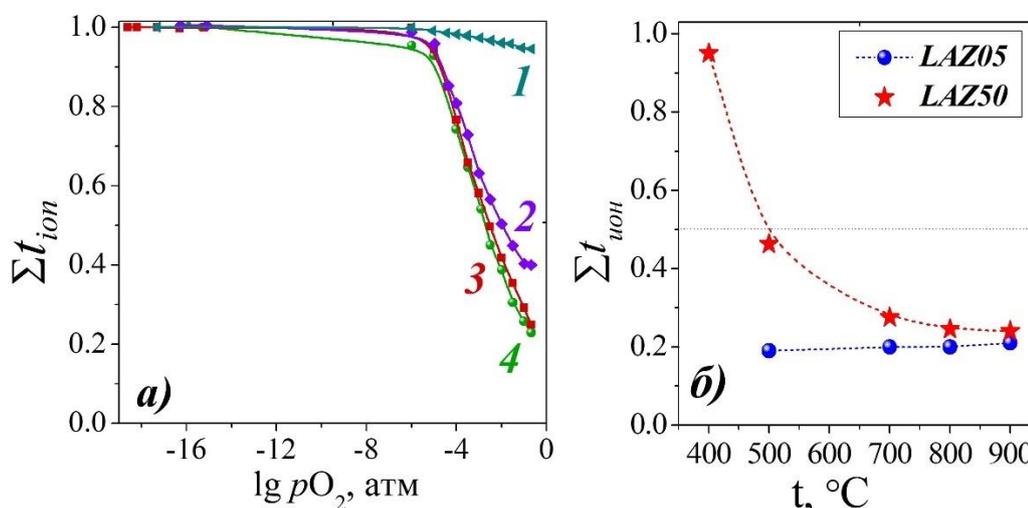


Рисунок 3.17 – а) Зависимости ионных чисел переноса от pO_2 в сухой атмосфере для образца **LAZ50** при 400 °С (1), 500 °С (2), 700 °С (3), 900 °С (4); б) – Температурные зависимости: а) ионных чисел переноса для **LAZ05** и **LAZ50** при $pO_2 = 0.21$ атм

Разделение электропроводности на парциальные вклады представлено на рисунке 3.18а для образца $LaAl_{0.95}Zn_{0.05}O_{2.975}$. Видно, что во всей исследуемой области температур образец $LaAl_{0.95}Zn_{0.05}O_{2.975}$ характеризуется смешанным типом проводимости.

Рассчитанные значения энергии активации температурных зависимостей рассчитанных парциальных проводимостей – ионной и электронной близки, и составили 1.0 эВ и 1.05 эВ, соответственно.

Парциальные проводимости для фазы $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ показаны на рисунке 3.18б. Образец $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ также обладает смешанным типом проводимости при высоких температурах, при уменьшении температуры растет вклад ионной составляющей проводимости, и при температурах ниже 500 °С ионный перенос становится доминирующим. Рассчитанные значения энергии активации температурных зависимостей парциальных проводимостей – ионной и электронной, составили 0.93 эВ и 1.20 эВ, соответственно.

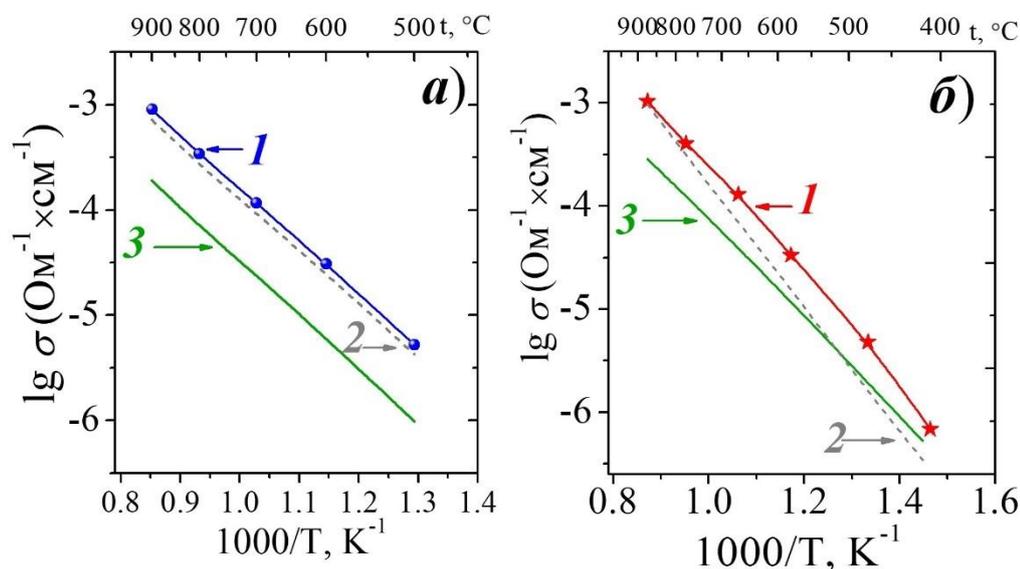


Рисунок 3.18 – Температурные зависимости общей (1), электронной (2) и ионной (3) проводимостей для *LAZ05* (а) и *LAZ50* (б)

На рисунке 3.19 приведены ионные проводимости для образцов *LAZ05* и *LAZ50* в сравнении с *LAO*. Кислород-ионная проводимость образцов $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ выше относительно матричного состава LaAlO_3 на 3.5 и 4 порядка величины, соответственно. Рост электропроводности связан с появлением в структуре дефицита кислородной подрешетки. Максимальный рост ионной проводимости наблюдается у фазы с наибольшим кислородным дефицитом $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}[\text{V}_\text{O}^\times]_{0.25}$, по сравнению с твердым раствором $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$.

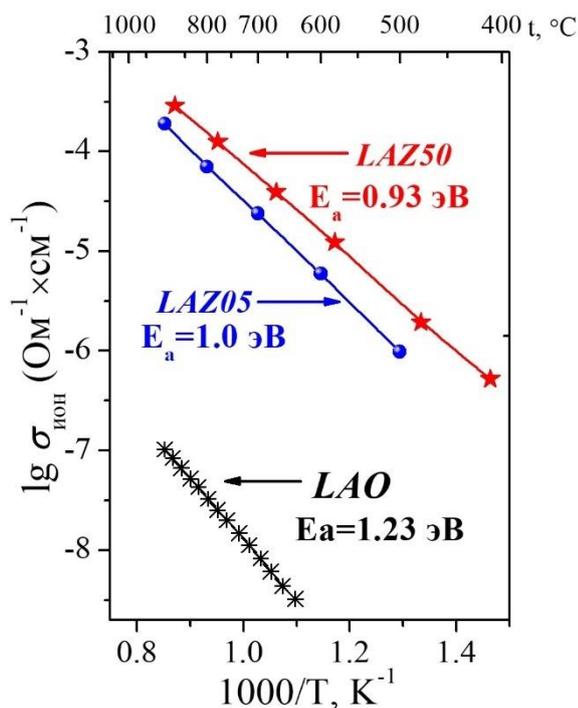


Рисунок 3.19 – Политермы ионной проводимости для *LAO*, *LAZ05* и *LAZ50*

С другой стороны, можно предполагать, что в структуре фазы состава $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ реализуется высокая подвижность дефектов, за счет бóльшего значения свободного объема ячейки: $11.27(7) \text{ \AA}^3$ для образца *LAZ50* по сравнению с $8.82(7) \text{ \AA}^3$ для *LAZ05*. Эти результаты коррелируют с оценочными расчетами величин энергии активации, где $E_a=0.93$ эВ (для *LAZ50*) меньше, чем $E_a=1.0$ эВ для образца *LAZ05*.

ГЛАВА 4. Zn-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ LaInO_3

4.1 Синтез, фазовая и морфологическая аттестация

4.1.1 Перовскит LaInO_3

Первые упоминания в литературе о структуре фазы LaInO_3 встречаются в работах [95, 96]. Электрические свойства этой фазы были впервые исследованы в 1967 г. Д. Роджерсом [105]. Однако также, как и для алюмината лантана, в результатах последующих исследований электрических характеристик фазы LaInO_3 нет воспроизводимости данных. В настоящей работе образец LaInO_3 (**ЛИО**) был получен однофазным, пример обработки дифрактограммы образца приведен на рисунке 4.1.

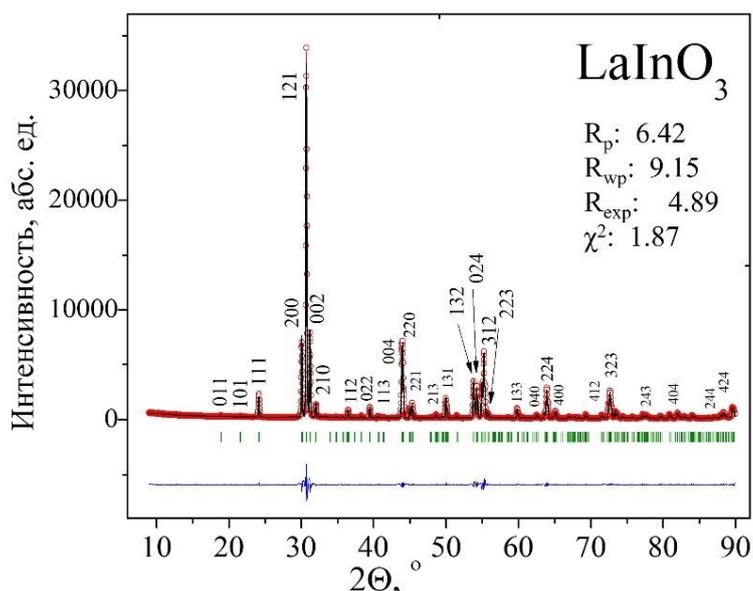


Рисунок 4.1 – Наблюдаемые (точки), рассчитанные (линия) и разностные рентгеновские профили (внизу), угловые положения рефлексов (штрихи) для фазы LaInO_3

По результатам РФА было установлено, что образец LaInO_3 имеет ромбическую кристаллическую структуру с пространственной группой $Pnma$. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности порошка **ЛИО**. Ниже на рисунке 4.4 показано СЭМ-изображение поверхности порошка LaInO_3 в сравнении с СЭМ-изображениями для фаз $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$.

4.1.2 Твердые растворы $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$

В работе осуществлен синтез твердых растворов на основе индата лантана $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$. Эволюция рентгенограмм полученных образцов после конечной стадии отжига (1200 °С) показана на рисунке 4.2.

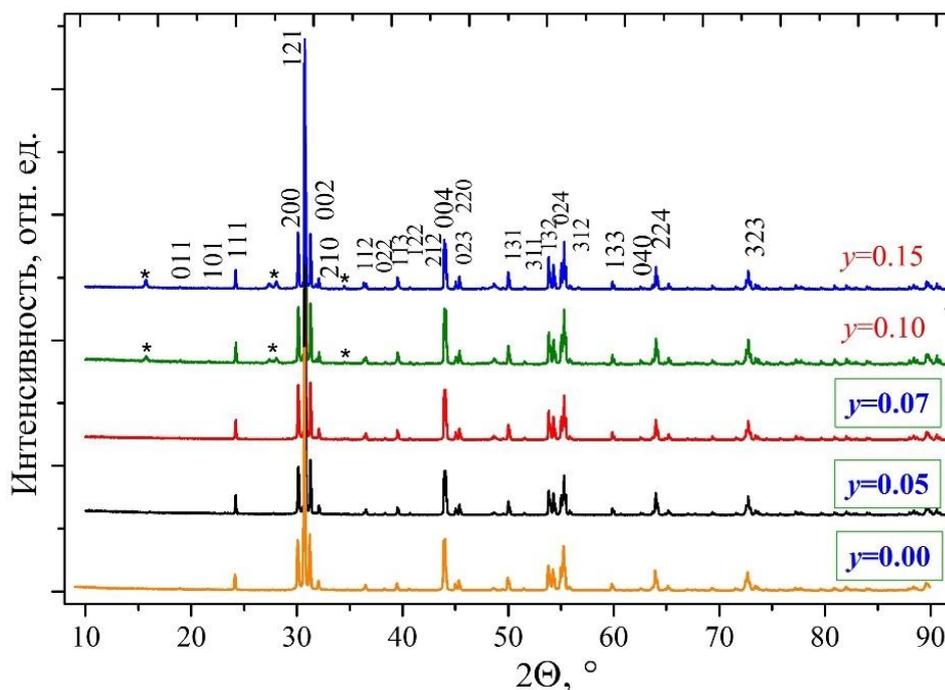


Рисунок 4.2 – Эволюция рентгенограмм фаз $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($y=0.05, 0.07, 0.10, 0.15$)

Установлено, что область гомогенности в системе $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ узкая и находится в пределах $0 \leq y \leq 0.07$. Примеры обработки приведены на рисунке 4.3 для составов $\text{LaIn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.98}$ (**LIZ05**) и $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ (**LIZ07**). Произведен расчет параметров элементарной ячейки образцов из области твердого раствора $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$. Полученные данные представлены в таблице 4.2 в сравнении со структурными параметрами фазы LaInO_3 .

Таблица 4.2 – Структурные характеристики образцов $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$

Формула	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V_{\text{яч}}, \text{Å}^3$	$V_{\text{св}}, \text{Å}^3$	$\rho_{\text{рен}}, \text{г/см}^3$
LIO	5.939(3)	8.218(5)	5.724(2)	69.84(8)	22.70(9)	7.17
LIZ05	5.938(4)	8.217(9)	5.724(0)	69.83(4)	23.00(4)	7.11
LIZ07	5.939(4)	8.216(9)	5.723(3)	69.82(9)	23.12(3)	7.08

Наблюдается небольшое снижение параметров b и c при введении допанта. В целом, видно, что при замещении индия цинком уменьшается объем ячейки, в то время как свободный объем ячейки увеличивается. Так как размерные характеристики исходного и замещающего иона сопоставимы (см. таблицу 1.4), то значительного искажения элементарной ячейки не происходит. Стоит отметить, что для полученных индатов характерно общее свойство перовскитов состава $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$, а именно – небольшие области гомогенности, не превышающие 10 мол %.

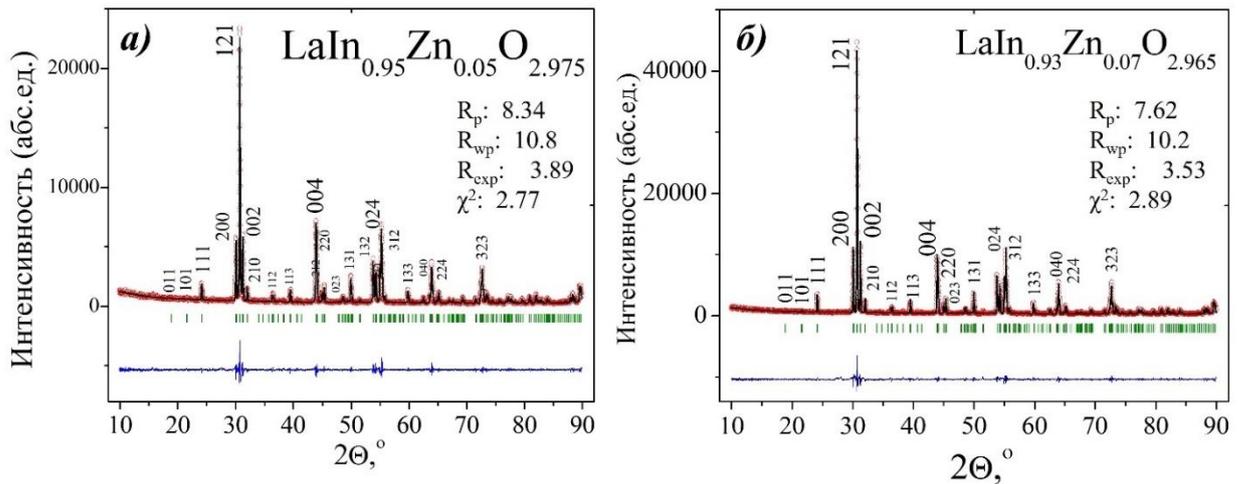


Рисунок 4.3 – Наблюдаемые (точки), рассчитанные (линия) и разностные профили (внизу), угловые положения рефлексов (штрихи) данные для *LIZ05* (a) и *LIZ07* (б)

Образцы с содержанием допанта больше 10 мол % не были получены однофазными. Хотя основная фаза этих образцов описывается в рамках ромбической симметрии, подобно исходной матрице LaInO_3 , в составе есть примесная фаза цинката лантана $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ с гексагональной симметрией (пр. гр. $R\bar{6}3/m$).

Была исследована морфология поверхности образцов. На рисунке 4.4 представлены изображения поверхности, полученные с помощью метода СЭМ, для порошков $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($y=0, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$).

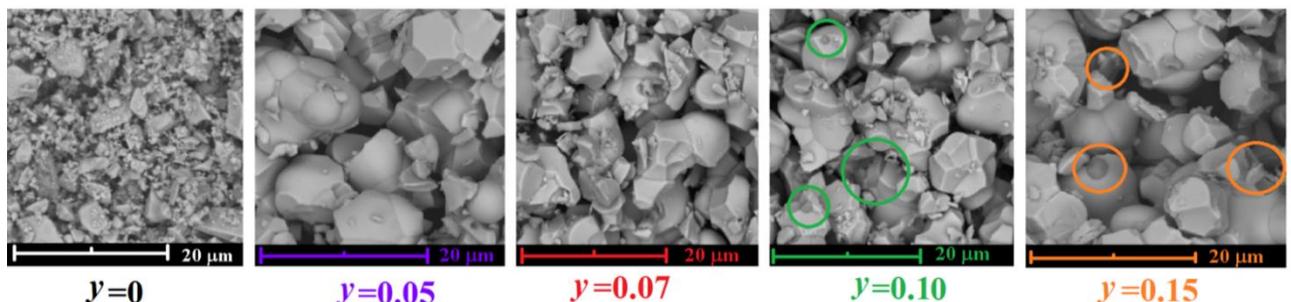


Рисунок 4.4 – СЭМ-Изображения общего вида поверхности порошков $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($y=0, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$), полученные на вторичных электронах

По результатам СЭМ, размер кристаллитов образца LaInO_3 очень разнороден, отдельные зерна достигали 10 мкм, и в среднем размер зерен составил ~ 1 мкм, что согласуется с результатами метода ДРС, где размер частиц полученного порошка в среднем равен 1.66 мкм. Морфология поверхности образцов, допированных цинком, характеризовалась более крупным размером зерен ~ 5 мкм, часть зерен образовывали агломераты размером 10–20 мкм. Форма и дисперсность схожа для исследуемых

образцов. Для образцов с $y=0.10$ и $y=0.15$ на изображениях показаны вкрапления примесной фазы иного цвета.

4.1.3 Перовскит $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$

По аналогии с алюминий-содержащей системой, в работе предпринята попытка синтеза новой фазы, при введении в *B-подрешетку* второго сорта катионов (а именно, Zn^{2+}) при соотношении 1:1. В ходе работы получена новая фаза состава $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (**LIZ50**). Также осуществлена комплексная аттестация структуры и морфологии поверхности образца $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. Процесс формирования фазы контролировали методом РФА в температурном интервале 1000–1300 °С. Эволюция рентгенограмм в исследуемом температурном промежутке приведена на рисунке 4.5.

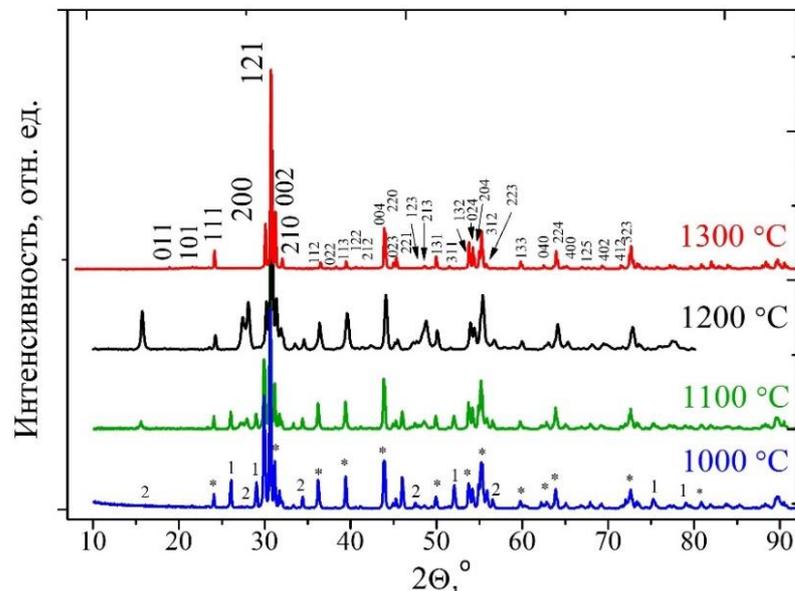
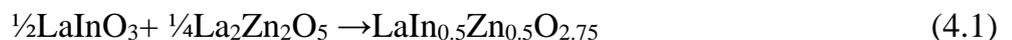


Рисунок 4.5 – Данные РФА образца $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в температурном интервале 1000–1300 °С, * – показана основная фаза перовскита, примесные фазы: 1 – La_2O_3 , 2 – $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$

В соответствии с полученными данными, начало формирования перовскитной фазы, принадлежащей ромбической симметрии, происходит после отжига при температуре 1000 °С. Оксид лантана, как исходный реагент, фиксировался в следовых количествах до температуры 1100 °С. Часть оксида лантана связывается с оксидом цинка в фазу $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$, пики которой наблюдаются до 1200 °С (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$). Образование фазы $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$ завершается при температуре 1300 °С согласно реакции:



Как видно, процесс фазообразования в этом случае происходит также, как это ранее было описано для фазы $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (см. главу 3).

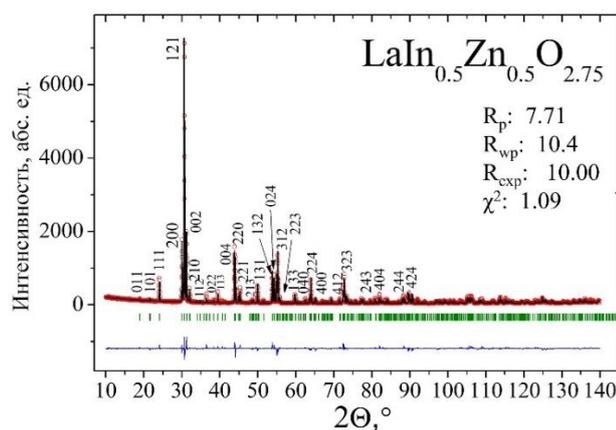


Рисунок 4.6 – Рентгенограмма образца **LIZ50**, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Дифрактограммы образца **LIZ50** приведена на рисунке 4.6. Как и его структурный предшественник LaInO_3 , фаза состава $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ кристаллизуется в ромбической симметрии, с пр. гр. $Pnma$, рассчитанные параметры решетки: $a=5.941(2) \text{ \AA}$, $b=8.217(1) \text{ \AA}$, $c=5.723(7) \text{ \AA}$, $V_{\text{яч}}=69.85(7) \text{ \AA}^3$, $V_{\text{св}}=25.81(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рен}}=6.49 \text{ г/см}^3$. То есть, как и в случае фазы $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ мы не наблюдали упорядочения В-катионов. Общие рассуждения по этому поводу были представлены выше (стр. 72).

После завершения синтеза было проведено сравнение зашихтованного (теоретического) состава фазы $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ с полученными данными по содержанию элементов (экспериментальные данные), что представлено в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Катионный состав перовскита $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ по результатам химического анализа (II) в сравнении с теоретическими значениями (I).

Элемент	Состав, ат. %	
	I	II
La	50	51.6± 0.5
Zn	25	23.9± 0.2
In	25	24.4± 0.2

Как видно по данным табл. 4.4, катионный состав хорошо сохраняется. Количественный состав зашихтованного образца соответствует теоретически заданному.

Дополнительно, методом карботермического сжигания в атмосфере инертного газа было проведено определение концентрации кислорода в образце $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. Аналогичный эксперимент был проведен также и для образца LaInO_3 . Навески образцов

LIO и *LIZ50*, а также соответствующие им экспериментальные (I), средние (II) и теоретические (III) значения концентраций кислорода в масс.% представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5 – Концентрации кислорода в образцах *LIO* и *LIZ50*: экспериментальные (I), средние (II) и теоретические (III)

LaInO₃				LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}			
<i>m</i> навески, г	Концентрация кислорода, масс.%			<i>m</i> навески, г	Концентрация кислорода, масс.%		
	I	II	III		I	II	III
0.0309	15.8	16.0	15.9	0.0331	18.7	18.5	16.1
0.0326	16.1			0.0342	18.6		
0.0373	16.0			0.0335	18.3		

Для индата лантана с комплектной кислородной подрешеткой средняя концентрация кислорода максимально близка к теоретическому значению. При сравнении матричного и цинксодержащего составов установлено некоторое увеличение концентрации кислорода у образца *LIZ50* относительно матричного LaInO₃.

В общем, экспериментально определенные величины концентрации кислорода для образца *LIZ50* сопоставимы с теоретическим значением. Некоторое завышение данных относительно теоретических может быть связано с погрешностью измерения прибора ~1 масс%. Но, с другой стороны, завышенные значения концентрации кислорода могут быть обусловлены присутствием некоторого количества инкорпорируемой воды, что характерно для данного образца.

Проведены исследования морфологии поверхности порошка LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}. Результаты представлены на рисунке 4.7а. Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что размер зерен ~1–2 мкм, отдельные зерна достигают размера 5 мкм. Межзеренная область чистая.

В соответствии с методом динамического рассеяния света средний размер зерен образца LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75} был определен по зависимостям распределения интенсивности светорассеяния суспензии частиц, которые показаны на рисунке 4.7б. Для зависимостей характерен узкий пик распределения, соответствующий значению ~1 мкм. Среднее значение гидродинамического диаметра находится в пределах 1.63 мкм.

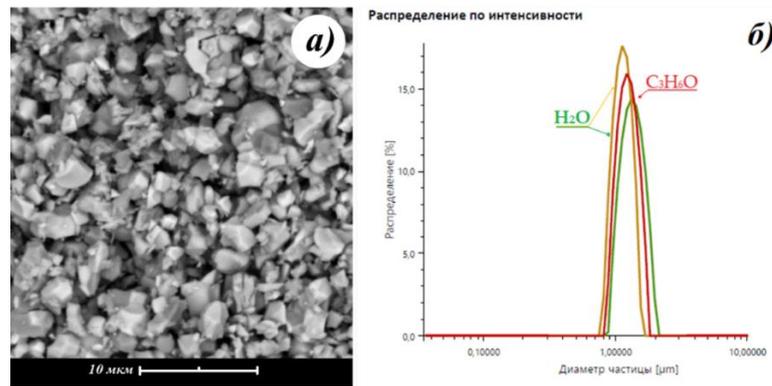


Рисунок 4.7 – (а) СЭМ-Изображение общего вида поверхности, полученное при 6900 кратном увеличении на вторичных электронах, для порошка *LIZ50*; (б) Зависимости распределения интенсивности светорассеяния суспензии частиц *LIZ50* в воде и ацетоне

Результаты метода СЭМ и ДРС хорошо согласуются. В целом, по данным СЭМ можно сказать, что присутствие цинка в составе образцов приводило к незначительному увеличению размеров зерен.

4.2 Процессы гидратации и природа кислородно-водородных групп

Одной из важнейших особенностей кислород-дефицитных сложных оксидов является их взаимодействие с атмосферой с высоким парциальным давлением паров воды, и, как следствие, появление способности к протонному переносу. Как известно, допированный LaInO_3 способен к диссоциативному поглощению паров воды из газовой фазы при температурах ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$ [5, 87, 208].

В работе процессы гидратации изучали при помощи ряда методов, дающих информацию о количестве протонов и формах их нахождения в твердых растворах.

4.2.1 Процессы гидратации

Методом синхронного термического анализа, совмещенным с масс-спектрометрией, было изучено присутствие кислородно-водородных групп в образцах *LIO*, *LIZ05*, *LIZ07* и *LIZ50*.

Результаты синхронного термического анализа и с масс-спектрометрии представлены на рисунке 4.8а для предварительно гидратированного образца состава $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.965}$. Данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу вещества. Наблюдаемое по данным ТГ изменение массы образца состава $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.965}$ происходит в интервале температур $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. Удаление воды происходит в одну стадию, что сопровождается одним сигналом на масс-спектрометре. Это характерно также и для другого состава из области гомогенности с $y=0.05$.

При взаимодействии сложного оксида с *примесным* разупорядочением с молекулами воды газовой фазы кислородные вакансии заполняются кислородом, пришедшим от молекулы воды. Используя квазихимический подход, заполнение вакансий кислорода при диссоциативном внедрении молекул воды в структуру сложного оксида можно описать следующим образом:



где O_o^{\times} – кислород в регулярной позиции; OH_o^{\bullet} – протон, локализованный на кислороде, стоящем в регулярной позиции.

Для гидратированного образца состава $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ было проведено аналогичное исследование. Результаты синхронного термического анализа в сочетании с масс-спектрометрией представлены на рисунке 4.8б. На этом же рисунке представлены данные ТГ при охлаждении образца в сухой атмосфере воздуха и аргона.

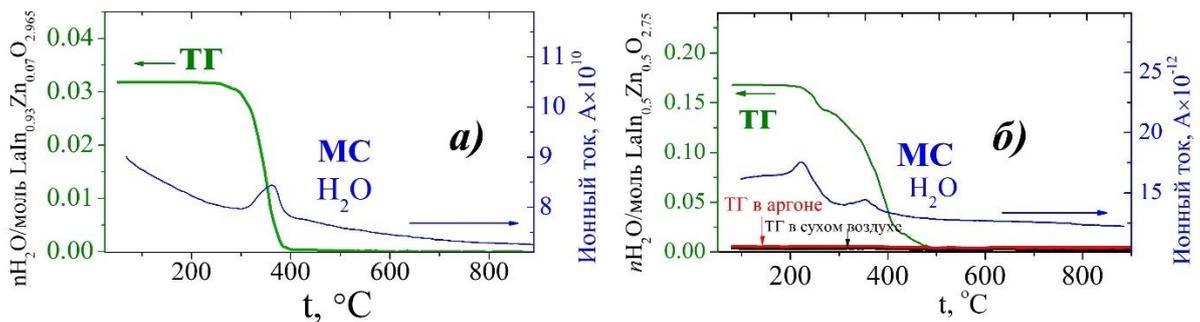
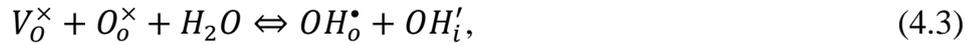


Рисунок 4.8 – Данные ТГ (зеленые кривые) и масс-спектрометрии (синие кривые) для гидратированных образцов (а) *LIZ07* и (б) *LIZ50*. Данные ТГ для *LIZ50* (б) после выдержки образца при 1000 °С и последующем охлаждении в сухом воздухе (черная кривая) и аргоне (красная кривая)

Кривая ТГ гидратированного образца состава $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ имеет две слаборазрешившиеся ступени: при 200–250 °С виден небольшой эффект, а основное изменение массы образца происходит в интервале температур 300–500 °С. Согласно данным масс-спектрометрического анализа потеря массы образца *LIZ50* обусловлена выходом молекул H_2O . С дальнейшим повышением температуры происходит монотонное уменьшение массы до полной стабилизации ее значения при температурах выше 800 °С. Других возможных летучих веществ (CO_2 , O_2) не было обнаружено. Два разных МС-пика свидетельствуют о наличии в структуре неэквивалентных OH^- -групп, соответственно,

характеризующиеся разной термической стойкостью. При охлаждении образца в атмосферах сухого воздуха и аргона изменений массы не происходило.

Поскольку кислородный дефицит в фазе $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ задается структурным разупорядочением, то, с квазихимической точки зрения, взаимодействие с молекулами воды газовой фазы может быть записано следующим образом:



где V_o^{\times} – структурная вакансия кислорода, OH_i^{\prime} – протон, локализованный на кислороде, пришедшем от молекулы воды и занявшем структурную вакансию.

В соответствии с представленными квазихимическими реакциями заполнения вакантных кислородных позиций кислородом от молекул воды, можно рассчитать величину максимального внедрения паров воды, или теоретического предела гидратации для каждого исследуемого состава.

Для твердых растворов $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($y=0.05, 0.07$), для которых концентрация вакансий кислорода увеличивается с ростом концентрации допанта, теоретический предел гидратации определяется, как $0.5y$. Поскольку концентрация допанта достаточно низкая, теоретический предел гидратации также крайне мал. Значения экспериментальной степени гидратации для твердых растворов $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ с $y=0.05$ и $y=0.07$ определены как 0.022 и 0.032 моль H_2O , соответственно, что составляет 88–90 % от теоретической величины. В целом, полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований процессов гидратации в других допированных индатах [5, 111], где степень гидратации составила 85–90 %.

Теоретический предел гидратации сложного оксида не достигается, что можно объяснить наличием сильной связи акцепторного дефекта с кислородными вакансиями, не участвующими в гидратации, а также с неполным заполнением кислородных вакансий, неэквивалентных по апикальным и экваториальным кислородным позициям в кристалле. При допировании возможно образование отрицательно заряженных дефектов Zn'_{In} , которые могут взаимодействовать с $V_o^{\bullet\bullet}$. Захват $V_o^{\bullet\bullet}$ препятствует их участию в реакции гидратации, в связи с чем гидратация не будет полной [209, 210].

Для фазы $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ значение теоретического предела гидратации будет равно количеству *структурных* вакансий $[V_o^{\times}]$. По расчетам, на элементарную ячейку перовскита приходится 0.25 моль структурных вакансий кислорода

$\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}[\text{V}_\text{O}^\times]_{0.25}$, это означает, что предел гидратации для $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ также будет равен 0.25 моль. По полученным данным, структура исследуемой фазы способна диссоциативно внедрять 0.17 моль H_2O , что составляет 66 % от теоретического предела. Таким образом, по термогравиметрическим данным можно сделать вывод о том, что кислородные вакансии заполняются частично.

Процесс гидратации в таких фазах может быть рассмотрен не только в рамках квазихимического подхода, т.е. как встраивание кислорода от молекулы воды на место вакансии кислорода, но и с кристаллохимической точки зрения. В сложных оксидах со *структурным* разупорядочением кислородной подрешетки процесс гидратации предполагает трансформацию полиэдров с пониженным координационным числом в октаэдры с участием OH^- -групп в координации. Однако, в общем случае, в таких структурах нахождение координационно ненасыщенных полиэдров (тетраэдров) не является известным [211]. Применимо к фазе $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ стоит отметить, что определение местоположения цинка в структуре затруднено, вследствие близости ионных радиусов элементов *B-подрешетки*. Способность фазы к гидратации обеспечивается легкой трансформацией тетраэдров $[\text{InO}_4]$ в октаэдры, т. е. появлением структурных единиц типа $[\text{InO}_4(\text{OH})_2]$. Однако в структуре возникает новый тип полиэдров $[\text{ZnO}_4]$, недоступных для внедрения воды [212]. Следовательно, полное заполнение вакансий также может не реализоваться. Подобные эффекты также наблюдаются и для других перовскитов с многоподрешеточной структурой (табл. 1.3).

4.2.2 Природа кислородно-водородных групп

Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии было установлено наличие протон-содержащих групп, появляющихся в процессе гидратации исследуемых фаз, а также была идентифицирована их природа. В качестве примера на рис. 4.9 представлен ИК спектр гидратированного образца состава $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$.

Широкая полоса в области частот $2800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, отвечает валентным колебаниям связей $\text{O}\text{--}\text{H}$, что подтверждает присутствие кислородно-водородных групп (OH_n) в структуре исследуемых фаз [213]. Для определения форм этих группировок, необходимо рассмотреть область деформационных колебаний.

Известно, что деформационные колебания, наблюдаемые в интервале $1680\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, относятся к иону H_3O^+ ; полосы, соответствующие колебаниям молекулы H_2O ,

регистрируются при $1560\text{--}1680\text{ см}^{-1}$; в области ниже 1500 см^{-1} фиксируются деформационные колебания OH^- -групп [213].

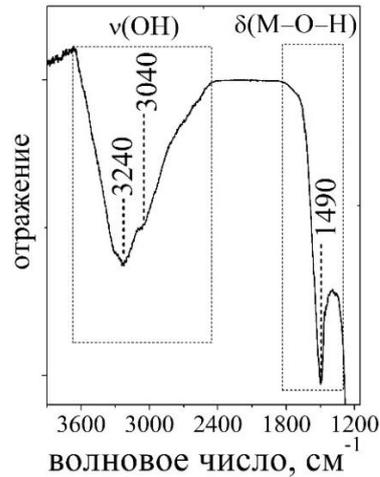


Рисунок 4.9 – ИК-спектр гидратированного образца состава $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

На спектре присутствует полоса в области 1490 см^{-1} , что соответствует деформационным колебаниям гидроксо-групп ($\delta\text{M-O-H}$). Полос, относящихся к колебаниям H_2O и H_3O^+ , не наблюдалось. Широкая полоса в области валентных колебаний при $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ довольно размыта и может быть разложена на несколько компонент. Наложение двух сигналов 3240 см^{-1} и 3040 см^{-1} доказывает присутствие OH^- -групп, вовлеченных в разные по силе водородные связи. Энергетическая неэквивалентность гидроксогрупп, которые располагаются в различных кристаллографических положениях в структуре сложного оксида, и, как следствие, имеют отличающиеся длины связи O-H , обуславливает их различную термическую стойкость, что проявляется в стадийности эффектов выделения воды в экспериментах по термогравиметрии.

4.3 Электрические свойства

Электрические свойства образцов составов LaInO_3 , $\text{LaIn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$, $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.965}$, $\text{LaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ исследовали методом импедансной спектроскопии при варьировании термодинамических параметров внешней среды (T , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{O_2}).

4.3.1 Транспортные свойства фазы LaInO_3

Эволюция годографов импеданса образца LaInO_3 в интервале температур $600\text{--}800\text{ °C}$ показана на рисунке 4.10. В области исследованных экспериментальных частот спектры импеданса образца LaInO_3 представлены одной полуокружностью, исходящей из

нуля координат, что соответствует объемным свойствам образца. Это подтверждается малыми значениями ёмкости $C \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ Ф. С увеличением температуры годограф становится более полным и в низких частотах появляется второй полукруг, соответствующий вкладу границ зерен.

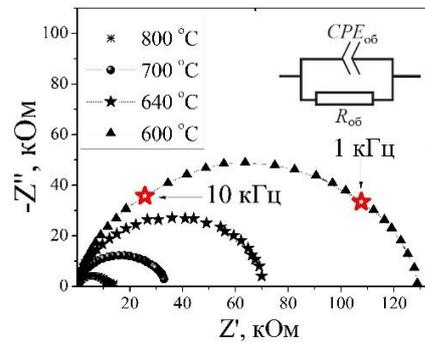


Рисунок 4.10 – Эволюция спектров импеданса образца LaInO_3

Для образца *LIO* были проведены исследования проводимости в сухой и во влажной атмосферах, соответствующие температурные зависимости показаны на рисунке 4.11а. Как видно из графика, электропроводность матричной фазы LaInO_3 не реагирует на смену влажности.

Полученная температурная зависимость электропроводности образца *LIO*, измеренного в настоящей работе, представлена на рисунке 4.11б в сравнении с данными для фазы LaInO_3 , синтезированной ранее в работах [12, 13, 106, 214]. Как видно, на графике наблюдается большой разброс значений. Большая часть температурных зависимостей, опубликованных в литературе (прямые 1, 3 и 4), располагаются вблизи политермы настоящей работы (прямая 5).

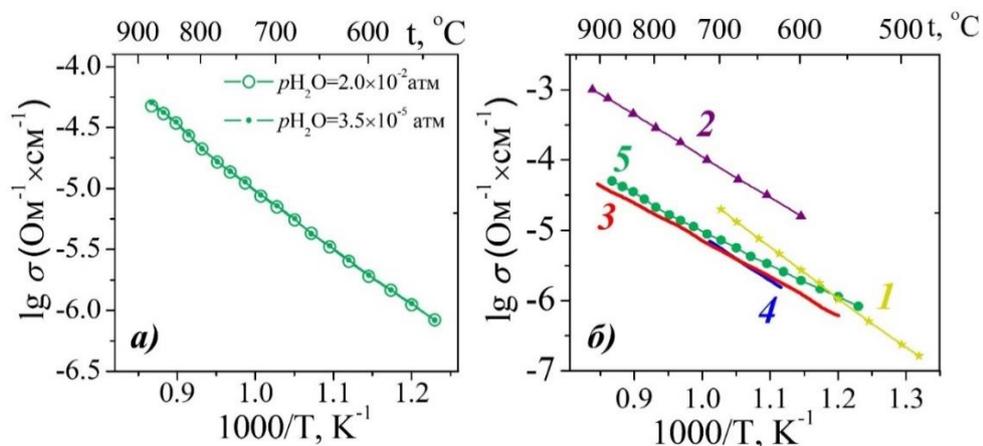


Рисунок 4.11 – Температурные зависимости проводимости фазы LaInO_3 : (а) в сухой (закрытые значки) и во влажной (открытые значки) атмосферах; (б) относительно LaInO_3 из литературных данных: 1 – [12], 2 – [13], 3 – [106], 4 – [214], и (5) – из настоящей работы

Однако видно, что зависимость **2** завышена. Авторы этой работы [13] приводят спектр импеданса, показанный в литературном обзоре на рисунке 1.18а. По всей видимости, высокое значение проводимости было получено без учета геометрии таблетки. Политермы **1** – [12] и **3** – [106] хорошо согласуются между собой, что могло быть связано с близкими условиями подготовки керамических материалов (условия приведены в таблице 4.6).

Таблица 4.6 – Условия подготовки керамических материалов LaInO_3

LaInO_3	$\rho_{\text{эксп}}, \%$	Условия спекания		$\sigma, \text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ 650 °C
		T, °C	ч	
1 [12]	95	1400	12	7.8×10^{-6}
2 [13]	–	1450	12	3.8×10^{-5}
3 [106]	–	1400	2	2.7×10^{-6}
4 [214]		–		2.5×10^{-6}
5	97	1450	24	3.9×10^{-6}

В целом, условия спекания керамических поликристаллических образцов схожие, что объясняет близость значений электропроводности. Следует отметить, что данные по электропроводности монокристалла *LIO* [214] (на рисунке показан цифрой **1**), который аттестован по химическому составу, хорошо согласуются с результатами нашего исследования и работы [106]. Это все подтверждает достоверность данных, полученных в настоящей работе.

4.3.2 Транспортные свойства твердых растворов $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ и фазы $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$

Типичные годографы импеданса, представленные на примере образца $y=0.07$ в атмосфере с пониженным парциальным давлением паров воды, приведены на рисунке 4.12 (а, б, в). Пунктирными линиями обозначены положения окружностей, относящихся к различным резистивным вкладам. Вид спектров изменяется при варьировании температуры. В области средних температур, вблизи 300 °C (Рис. 4.12а), годографы представляют собой фрагменты полуокружностей, отражающих преимущественно объемные свойства образца, о чем косвенно свидетельствуют малые значения ёмкости $C \sim 10^{-11} - 10^{-12}$ Ф. При увеличении температуры выше 350 °C вид спектра изменяется и

состоит уже из двух полуокружностей, первая из которых соответствует объемным свойствам ($C \sim 10^{-11}$ Ф), вторая – зернограничным ($C \sim 10^{-9}$ Ф).

В области температур 500–600 °С (Рис 4.12б) спектр состоит из двух неразрешившихся полуокружностей. При дальнейшем росте температуры (Рис 4.12в) полуокружность, отражающая объемные свойства образца, не проявляется, но появляется небольшая полуокружность в области низких частот, отражающая электродные свойства. Спектры импеданса для всех образцов из области гомогенности однотипные.

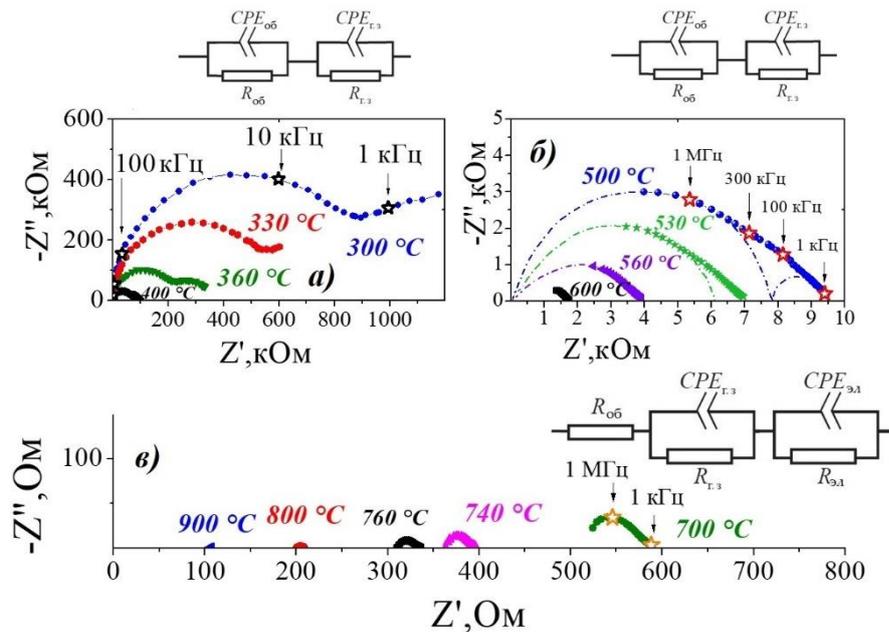


Рисунок 4.12 – Эволюция годографов импеданса образца *LIZ07* в сухой атмосфере при 300 – 400 °С (а), 500–600 °С (б) и 700–900 °С (в)

Исследования транспортных свойств фаз были проведены в атмосферах с различной влажностью: сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). Влияние влажности на электрические свойства продемонстрировано на примере образца $\text{LaIn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$. На рисунке 4.13а представлены годографы образца с $y=0.05$ при 300 °С и различном $p_{\text{H}_2\text{O}}$. На графике виден отклик сопротивления на смену влажности. Вид годографов во влажном воздухе схож с данными, полученными в сухом, но в атмосфере с большей влажностью наблюдается уменьшение сопротивления образцов. Такое поведение связано с появлением в системе подвижных носителей тока – протонов, в соответствии с квазихимическим уравнением 4.2

Аналогично были исследованы транспортные свойства фазы $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. Спектры импеданса, полученные при варьировании $p_{\text{H}_2\text{O}}$ для области средних температур (500–600 °С), приведены на рисунке 4.13б. На графике видно, что при 600 °С

спектры в сухом и во влажном воздухе практически совпадают. При охлаждении, при температурах ниже $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, годографы имеют схожий вид, однако видно различие в значениях сопротивления при изменении влажности. Увеличение электропроводности во влажной атмосфере связано с заполнением структурных вакансий кислорода V_{O}^{\times} , в соответствии с квазихимическим уравнением 4.3.

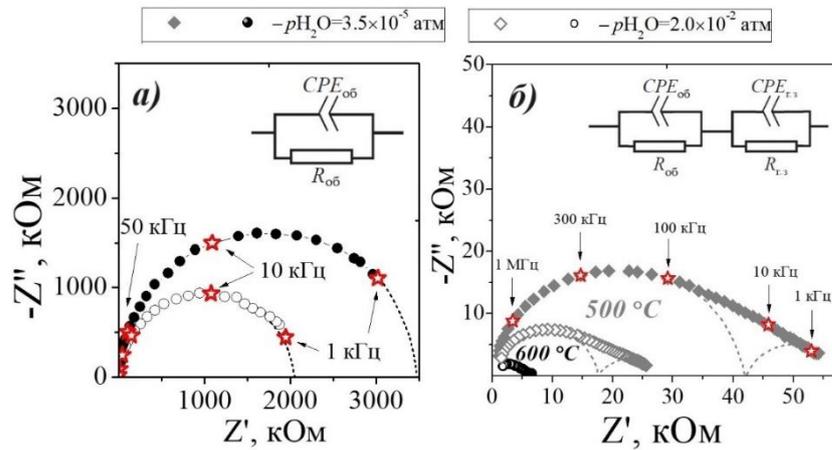


Рисунок 4.13 – Сравнение годографов импеданса образца (а) $\text{LaIn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.98}$ в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые значки) атмосферах при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$; (б) импеданса $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в сухом (закрытые значки) и влажном (открытые значки) воздухе в области температур $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунке 4.14 представлена температурная зависимость электропроводности в сухом ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) воздухе для твердых растворов $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ и $\text{LaIn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.98}$ в сравнении с матричной фазой LaInO_3 .

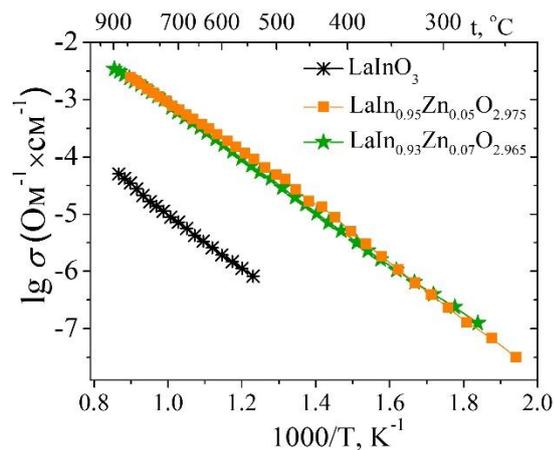


Рисунок 4.14 – Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.965}$, $\text{LaIn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ и LaInO_3 в сухой атмосфере $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм.

Как видно из графика, проводимость допированных образцов выше относительно исходной матрицы на ~ 2 порядка величины. Это обусловлено появлением вакансий кислорода при акцепторном допировании в соответствии с квазихимическим уравнением:



где Zn'_{In} – цинк в позиции индия.

Значения проводимостей твердых растворов сопоставимы во всем исследуемом интервале температур. Температурные зависимости электропроводности при варьировании влажности на примере $LaIn_{0.93}Zn_{0.07}O_{2.97}$ показано на рисунке 4.15а. Для образцов характерно небольшое увеличение электропроводности при смене влажности, что может быть обусловлено низкой концентрацией протонных дефектов, согласно ТГ-исследованиям. Подробное обсуждение влияния влажности будет представлено ниже, в разделе 4.3.6.

На рисунке 4.15б изображены политермы проводимости соединения состава $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ при различных p_{H_2O} . На графике видно, что в условиях повышенной влажности при температурах ниже $500^\circ C$ у образца *LIZ50* изменяется наклон зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$. Принимая во внимание возможность диссоциативного внедрения воды в структуру исследуемой фазы с образованием протонных дефектов (пункт. 4.2), можно предполагать, что наблюдаемый рост электропроводности во влажной атмосфере обусловлен появлением протонного переноса.

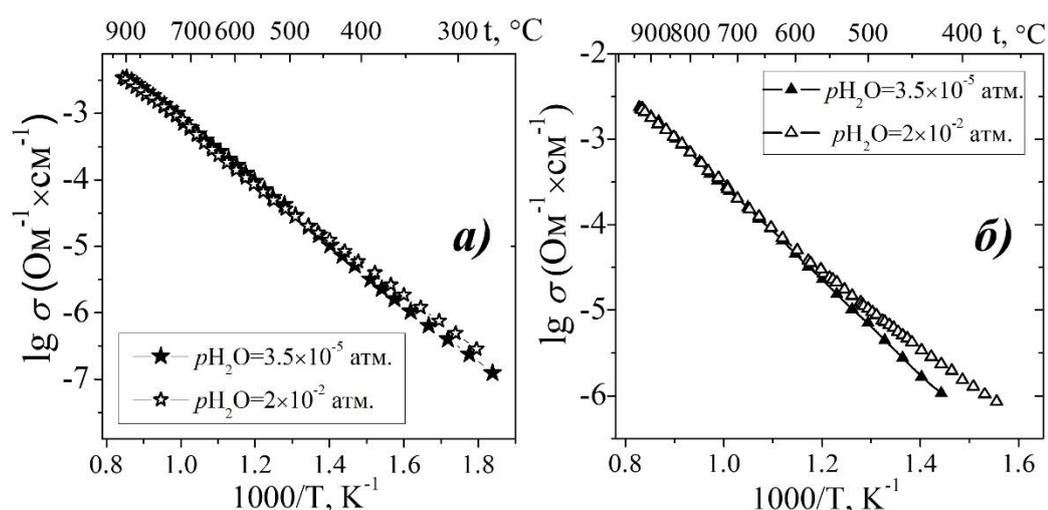


Рисунок 4.15 – Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности (а) *LIZ07* и (б) *LIZ50* в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые значки) атмосферах

На рисунке 4.16а показано сравнение политерм проводимостей для всех цинксодержащих фаз, полученных в ходе работы, в сравнении с базовым составом LaInO_3 в сухом воздухе. Полученные Zn-содержащие образцы обладают более высокой проводимостью в сравнении с матричным составом, что обусловлено разупорядочением в кислородной подрешетке. Среди полученных фаз максимальные значения электропроводности реализуются для твердых растворов. Несмотря на значительный кислородный дефицит, фаза состава $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ обладает меньшей проводимостью. Очевидно, образование большого количества вакансий кислорода приводит к снижению их подвижности. Концентрационные зависимости общей электропроводности для исследуемых образцов в системе $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ показаны на рисунке 4.16б.

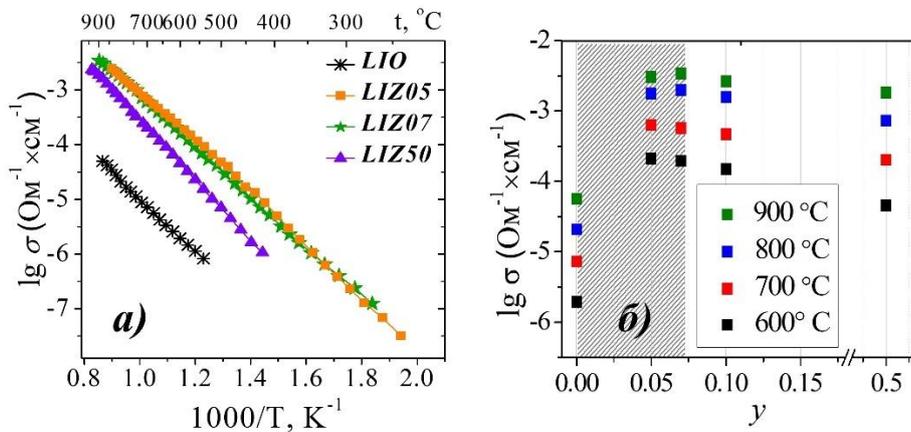


Рисунок 4.16 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости электропроводности образцов *LIZ05*, *LIZ07* и *LIZ50* в сухой атмосфере в сравнении с *LIO*; (серым показана область гомогенности)

Как видно, небольшие концентрации допанта приводят к существенному увеличению электропроводности материала, но на концентрационных зависимостях не наблюдается дальнейшего роста электропроводности с увеличением концентрации допанта. Это может быть связано с увеличением взаимодействия дефектов между собой при увеличении их концентрации, что в целом нивелирует ожидаемое возрастание проводимости образцов.

4.3.3 Электропроводность при варьировании парциального давления кислорода в сухой атмосфере

На рисунке 4.17 представлены изотермы проводимостей, полученные для LaInO_3 в атмосфере с низким давлением водяного пара ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм).

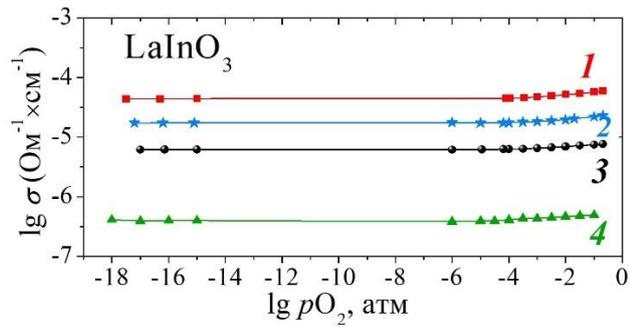


Рисунок 4.17 – Изотермы общей электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода образца LaInO_3 в сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) при 900 °C (1) 800 °C (2), 700 °C (3) и 500 °C (4)

В области $p_{\text{O}_2} < 10^{-4}$ атм изотермы электропроводности образца LaInO_3 демонстрируют область электролитической проводимости, которая выглядит как плато независимости от давления кислорода. В области высоких парциальных давлений кислорода $p_{\text{O}_2} > 10^{-4}$ атм на кривых наблюдается положительный наклон, что свидетельствует о появлении небольшого электронного вклада p -типа. При изменении температуры вид изотерм сохраняется. Таким образом, индат лантана обладает смешанным типом проводимости, что согласуется с работами [6, 106]. При повышении влажности электропроводность образца LaInO_3 не претерпевает изменений.

Результаты исследования электрических свойств твердого раствора $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ при варьировании p_{O_2} в атмосфере с низким парциальным давлением паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) приведены на рисунке 4.18.

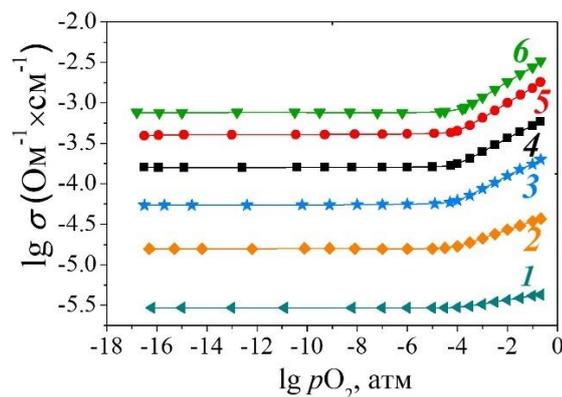


Рисунок 4.18 – Изотермы электропроводности в зависимости от p_{O_2} образца *LIZ07* в сухой атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) при 400 °C (1), 500 °C (2), 600 °C (3), 700 °C (4), 800 °C (5), 900 °C (6)

Изотермы электропроводности твердого раствора с $y=0.07$ схожи по виду с аналогичными зависимостями исходной матрицы. Это свидетельствует о том, что как матричный состав LaInO_3 , так и твердые растворы на его основе обладают смешанным типом проводимости на воздухе. Вклад электронной проводимости p -типа в области высоких значений $p\text{O}_2$ обусловлен появлением дырочных дефектов в структуре в соответствии с уравнением 3.3. С уменьшением парциального давления кислорода концентрация дырочных носителей заряда снижается, из-за чего уменьшается и общая электропроводность образцов. При снижении температуры наблюдается тенденция к уменьшению наклона в области высоких значений $p\text{O}_2$.

Образец состава $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ также обладает смешанным ионно-дырочным типом проводимости. На рисунке 4.19 представлены изотермы электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода. Вклад проводимости p -типа при $p\text{O}_2 > 10^{-4}$ появляется в связи с образованием дырочных дефектов в структуре в соответствии с уравнением 3.4. При понижении температуры их вклад уменьшается и при температурах ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$ образец *LIZ50* проявляет доминирующий ионный транспорт.

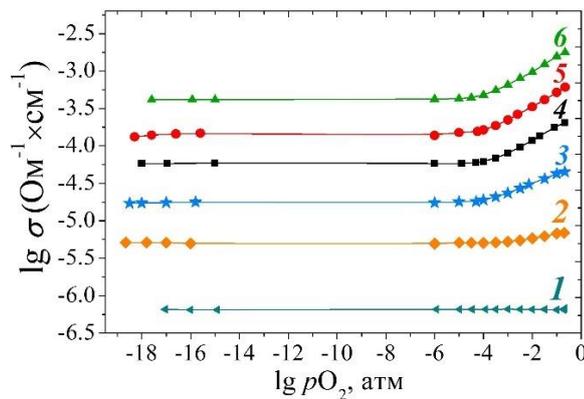
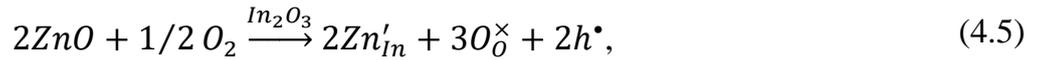


Рисунок 4.19 – Изотермы общей электропроводности в зависимости от $p\text{O}_2$ образца *LIZ50* в сухой атмосфере ($p\text{H}_2\text{O}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (1), $500\text{ }^\circ\text{C}$ (2), $600\text{ }^\circ\text{C}$ (3), $700\text{ }^\circ\text{C}$ (4), $800\text{ }^\circ\text{C}$ (5) и $900\text{ }^\circ\text{C}$ (6)

Ниже на рисунке 4.20 приведено сравнение изотерм проводимости для образцов с различным содержанием цинка в сравнении с базовым составом. На графике показано, что общая электропроводность образцов *LIZ07* и *LIZ50* увеличивается относительно LaInO_3 . Однако происходит рост не только ионной составляющей проводимости, но также увеличивается и электронный вклад. Можно предполагать, что при допировании образование электронных дефектов происходит в соответствии с уравнением:



Однако, видно, что фаза с бóльшим кислородным дефицитом при уменьшении температуры имеет тенденцию к значительному снижению наклона в области значений высоких pO_2 .

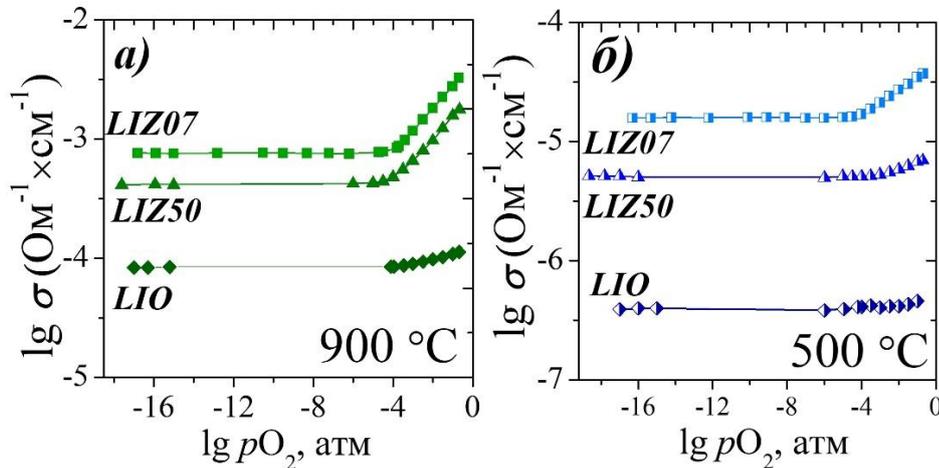


Рисунок 4.20 – Изотермы общей электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода образцов *LIO*, *LIZ07* и *LIZ50* в сухой атмосфере ($p_{H_2O} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) при температурах 900 °C (а) и 500 °C (б).

Ниже представлены данные по разделению общей электропроводности на парциальные вклады (электронный и ионный) и ионным числам переноса для образцов $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ и $LaIn_{0.93}Zn_{0.07}O_{2.97}$.

4.3.4 Анализ парциальных проводимостей и ионных чисел переноса для сухой атмосферы

Из полученных данных σ - pO_2 были произведены расчеты парциальных проводимостей и ионных чисел переноса в соответствии с формулами (2.22)–(2.24). Температурные зависимости ионных чисел переноса для образца $LaInO_3$ приведены на рисунке 4.21а.

Ионные числа переноса, рассчитанные для образца *LIO*, составили ~ 0.8 во всем исследуемом интервале температур, что означает, что образец $LaInO_3$ является смешанным (ионно-электронным) проводником с высокой долей ионной проводимости (80 %). На рисунке 4.21б показаны температурные зависимости парциальных проводимостей.

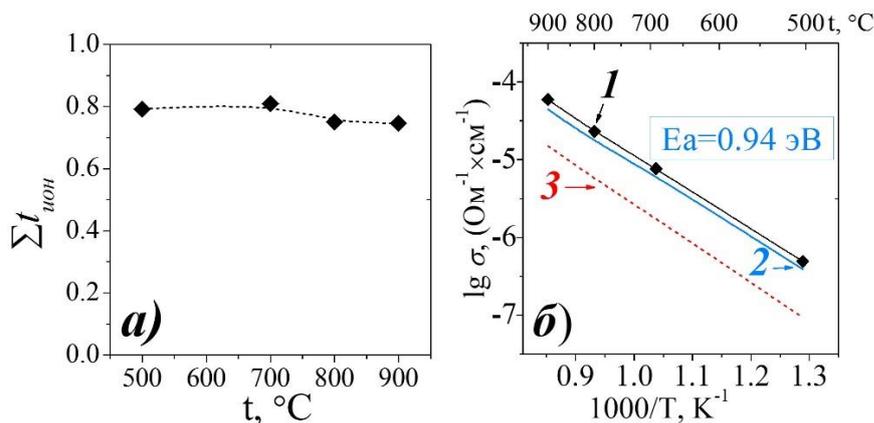


Рисунок 4.21 – Температурные зависимости: (а) ионных чисел переноса; (б) общей (1), ионной (2) электронной (3) проводимостей образца для *LIO*

Аналогично была выполнены расчеты ионных чисел переноса и дифференциация электропроводности на парциальные вклады для цинксодержащих фаз *LIZ07* и *LIZ50*. Ионные числа переноса будут обсуждены ниже, в сравнении с аналогичными расчетами для влажного воздуха. На рисунке 4.22а и 4.22б представлены температурные зависимости парциальных проводимостей в сухой атмосфере для составов $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$, соответственно.

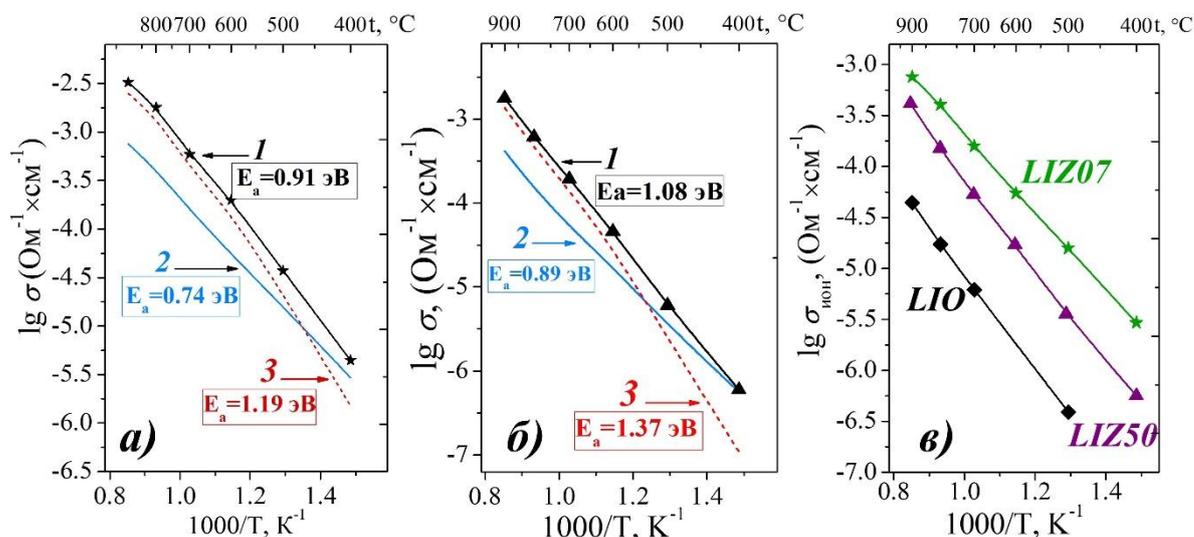


Рисунок 4.22 – Политермы общей (1), ионной (2) и электронной (3) проводимостей (а) *LIZ07* и (б) *LIZ50*; (в) Температурные зависимости ионной проводимости образцов *LIZ07* и *LIZ50* в сухой атмосфере в сравнении с *LIO*

В сухой атмосфере на воздухе образцы состава $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ (рис. 4.22а) и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (рис. 4.22б) характеризуются смешанным типом проводимости. Однако при снижении температуры доминирующим становится ионный перенос. Из графиков

видно, что кислород-ионная проводимость превалирует ниже 450 °С у образца *LIZ07* и ниже 550 °С – у *LIZ50*. Для ионной и электронной проводимостей твердого раствора состава $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ энергия активации составила 0.74 эВ и 1.19 эВ, соответственно. Значения энергий активации для образца состава $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ проводимости – ионной и электронной – составили 0.89 эВ и 1.28 эВ. Сравнение кислород-ионных парциальных проводимостей образцов *LIZ07*, *LIZ50* и *LIO* приведено на рисунке 4.22в.

Исследуемые образцы обладают более высокой ионной проводимостью в сравнении с матричным составом LaInO_3 . Рост кислород-ионной проводимости образцов *LIZ50* и *LIZ07* относительно базового состава LaInO_3 до 1 и 1.5 порядков величины, соответственно. Несмотря на то, что свободный объем ячейки твердых растворов меньше, чем у фазы *LIZ50*, уровень ионного переноса выше.

4.3.5 Электропроводность при варьировании парциального давления кислорода во влажной атмосфере

Исследования электрических свойств, дифференциация проводимости, а также расчет ионных чисел переноса для цинксодержащих фаз были проведены в условиях варьирования $p\text{O}_2$ и при смене влажности в измерительной ячейке. Сравнение изотерм электропроводности в сухой ($p\text{H}_2\text{O}=3.5\times 10^{-5}$ атм) и во влажной атмосферах ($p\text{H}_2\text{O}=2\times 10^{-2}$ атм) для образцов состава $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.965}$ и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в среднетемпературном интервале показано на рисунках 4.23а и 4.23б, соответственно. На графиках видно, что при повышении влажности область электролитической проводимости расширяется. Во влажном воздухе при 700 °С образцы $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ обладают смешанным типом проводимости. Однако при понижении температуры для обоих образцов наблюдается тенденция к снижению положительного наклона в области высоких $p\text{O}_2$. При температуре 400 °С изотермы проводимости исследуемых образцов не зависят от парциального давления кислорода, что свидетельствует о доминировании ионного переноса.

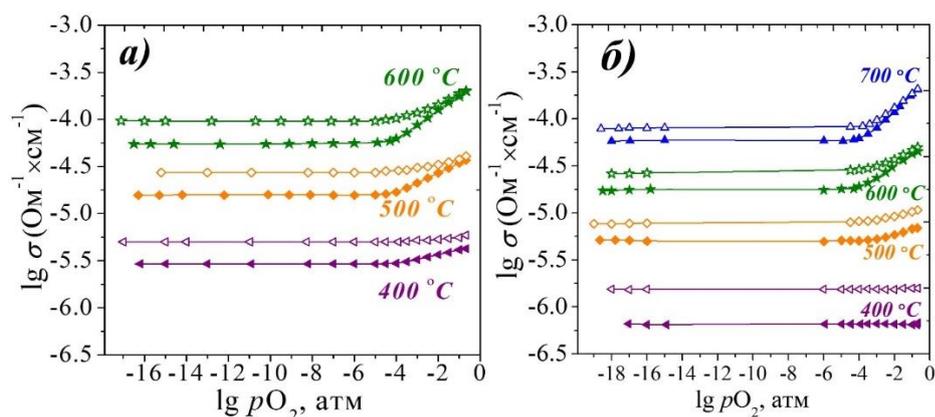
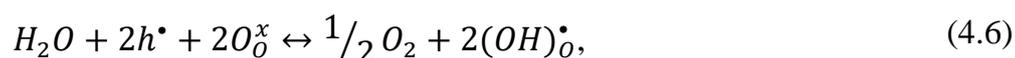


Рисунок 4.23 – Сравнение температурных зависимостей общей проводимости в сухой $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \times 10^{-5}$ атм (закрытые значки) и во влажной $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \times 10^{-2}$ атм (открытые значки) атмосферах при различных температурах для образцов *LIZ07* (а) и *LIZ50* (б)

Рост общей и ионной электропроводности при смене влажности, доказывает появление дополнительных подвижных ионных носителей заряда – протонов (H^+) в системе согласно уравнениям 4.2 и 4.3 для образцов *LIZ07* и *LIZ50*, соответственно.

Из сопоставления общих электропроводностей в сухой и влажной атмосферах видно, что на воздухе (при $p_{\text{O}_2}=0.21$ атм) образец $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.965}$ слабо реагирует на изменение уровня влажности. В области температур ниже 500 °C наблюдается тенденция небольшого увеличения проводимости во влажном воздухе. Это обусловлено снижением концентрации более подвижных дырочных носителей по сравнению с протонными дефектами в условиях повышенного $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в соответствии с уравнением:



Наличие дырочных дефектов в области высоких температур и их подавление при внедрении протонов не позволяет наблюдать значимый эффект на электрических свойствах при повышении влажности в измерительной ячейке.

4.3.6 Анализ парциальных проводимостей и ионных чисел переноса для влажной атмосферы

Произведен расчет ионных чисел переноса во влажной атмосфере для образцов $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ и $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.965}$ и проведено разделение общей электропроводности на парциальные вклады: электронный и ионный. На рисунке 4.24 изображены зависимости ионных чисел переноса от p_{O_2} для фазы состава $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в сухой (а) и влажной (б) атмосферах в сравнении.

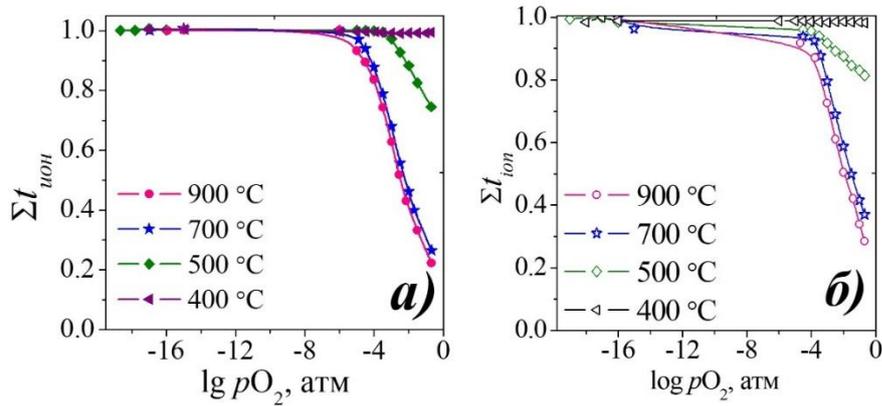


Рисунок 4.24 – Зависимость значений $t_{\text{ион}}$ от $p\text{O}_2$ для **LIZ50** при 900 °C (1), 700 °C (2), 500 °C (3) и 400 °C (4), в сухой (а) и влажной (б) атмосферах воздуха.

Максимальные значения ионных чисел переноса ~ 1 достигаются в области низких значений парциальных давлений кислорода, как в сухих, так и во влажных условиях. При понижении температуры на воздухе ($p\text{O}_2=0.21$ атм) наблюдается увеличение значений ионных чисел переноса, доминирующий ионный транспорт реализуется ниже 500 °C. Температурные зависимости ионных чисел переноса для образцов **LIZ07** (а) и **LIZ50** (б) в сухой и во влажной атмосферах приведены на рисунке 4.25. Сравнение ионных чисел переноса для **LIZ07** и **LIZ50** в сухой атмосфере приведены на рисунке 4.25в.

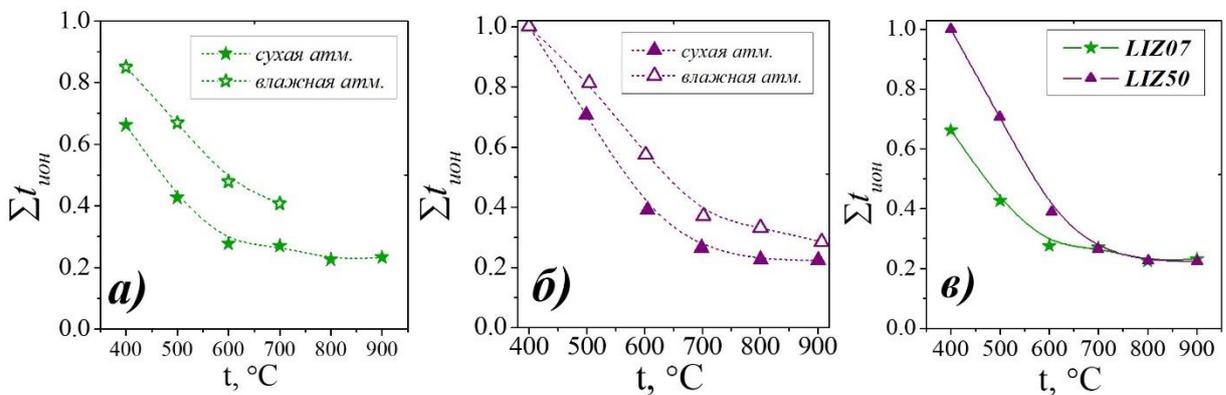


Рисунок 4.25 – Температурные зависимости ионных чисел переноса для в сухом (закрытые значки) и влажном (открытые значки) воздухе для **LIZ07** (а) и **LIZ50** (б);

На графиках видно, что рассчитанные ионные числа переноса увеличиваются с уменьшением температуры. Во влажной атмосфере значения ионных чисел переноса выше, чем в сухой, вследствие появления вклада протонных носителей заряда в структуре образца при смене влажности.

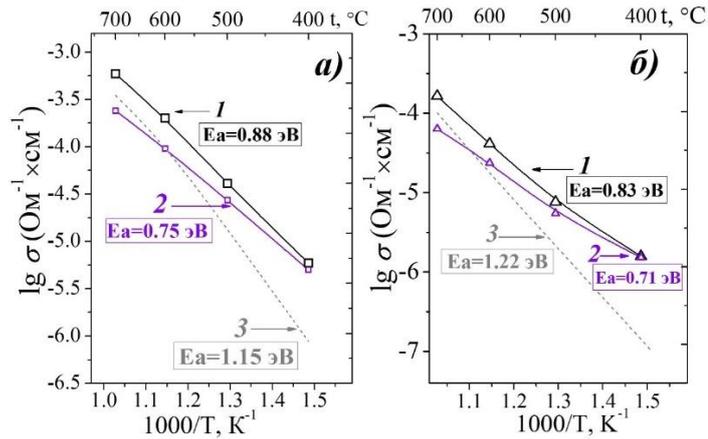


Рисунок 4.26 – Политермы общей (1), ионной (2) и электронной (p -типа) (3) проводимостей во влажной атмосфере (а) $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.965}$ и (б) $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$

На рисунках 4.26 представлены политермы парциальных проводимостей в атмосфере с высоким $p\text{H}_2\text{O}$ для составов $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. В атмосфере с высокой влажностью исследуемые образцы также обладают смешанным типом проводимости. Однако при температурах ниже 700 $^{\circ}\text{C}$ растет вклад ионной составляющей проводимости, вследствие появления дополнительных носителей заряда. Как видно, во влажной атмосфере ионная проводимость преобладает при температурах ниже 600 $^{\circ}\text{C}$ и 650 $^{\circ}\text{C}$ для *LIZ07* ($E_a = 0.75$ эВ) и *LIZ50* ($E_a = 0.71$ эВ), соответственно.

4.3.7 Протонная проводимость фаз $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$

В сухой атмосфере ионная проводимость определяется переносом ионов кислорода и с ростом температуры вклад ее возрастает из-за увеличения подвижности носителей заряда. При повышении $p\text{H}_2\text{O}$ в области высоких температур также реализуется кислородно-ионный перенос, однако при понижении температуры значения $t_{\text{ион}}$ начинают возрастать. Это связано с появлением в структуре высокоподвижных протонных дефектов и, как следствие, проявляется протонный перенос. Оценочные расчеты протонной проводимости были сделаны по уравнению (2.24). На рисунке 4.27а показаны рассчитанные значения протонных чисел переноса. На рисунке 4.27б представлены температурные зависимости парциальных проводимостей во влажном воздухе для состава $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$. Уровень кислород-ионного ($E_a = 0.75$ эВ) и протонного транспорта ($E_a = 0.65$ эВ) сопоставим во всем исследуемом интервале температур.

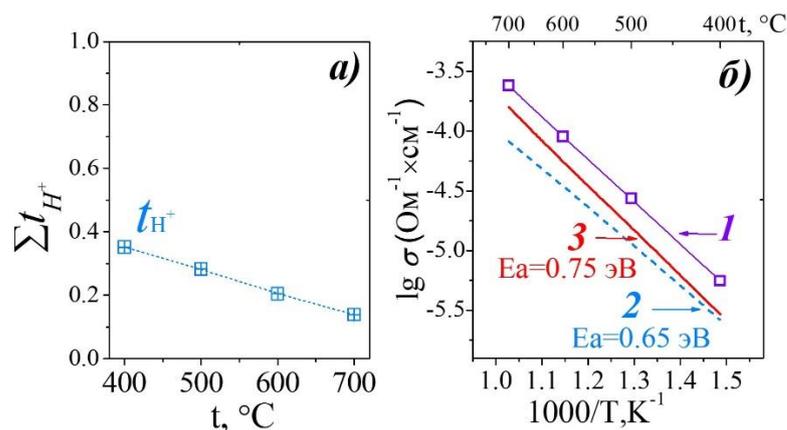


Рисунок 4.27 – Температурные зависимости: (а) значений протонных чисел переноса для **LIZ07**; (б) (1) ионной и (2) протонной во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм), и (3) кислород-ионной в сухой атм. ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) проводимостей для **LIZ07**

Для образца **LIZ50** также были рассчитаны протонные числа переноса t_{H^+} , результаты расчетов приведены на рисунке 4.28а. Эти данные были подтверждены измерением протонных чисел переноса методом ЭДС, результаты исследования также приведены на рисунке 4.28а. Как видно, наблюдается хорошая корреляция между расчетными и экспериментальными данными. Протонные числа переноса, определенные методом ЭДС, были несколько ниже расчетных, что, как обычно, обусловлено особенностями метода - измерением средних значений.

Температурная зависимость расчетной парциальной протонной проводимости показана на рис. 4.28б. Как видно, протонный перенос превалирует при температурах ниже 450 °С. Значение энергии активации, рассчитанное из температурной зависимости протонной проводимости, составило 0.46 эВ, позволяет предполагать преимущественно прыжковый механизм переноса протонов (механизм Гроттхуса) [215], что типично для фаз на основе LaInO_3 [102].

Сравнение протонных проводимостей образцов с разным содержанием цинка показано на рисунке 4.28в. Как видно, температурная зависимость протонной проводимости для твердого раствора состава $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ выше относительно фазы состава $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. Стоит отметить, что повышенное значение энергии активации для твердого раствора состава $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ указывает на то, что присутствует вклад энергии захвата протонов [209, 210] отрицательно заряженными дефектами Zn'_{In} , образованными при допировании. В то время как для протонного транспорта фазы $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ получено типичное значение энергии активации ~ 0.5 эВ.

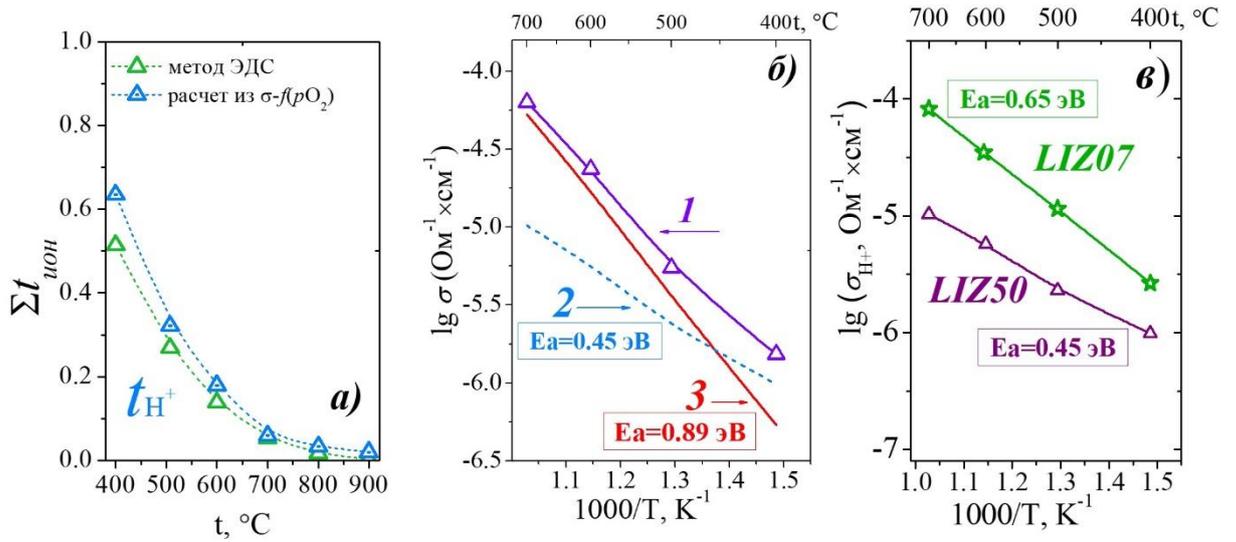


Рисунок 4.28 – Температурные зависимости: (а) значений протонных чисел переноса для *LIZ50*; (б) (1) ионной и (2) протонной во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм), и (3) кислород-ионной в сухой атм. ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) проводимостей для *LIZ50*; (в) Политермы протонных проводимостей образцов *LIZ07* и *LIZ50*

ГЛАВА 5. Zn-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ LaScO_3

5.1 Синтез, фазовая и морфологическая аттестация

5.1.1 Перовскит LaScO_3

Одним из перспективных базовых составов, наряду с LaAlO_3 и LaInO_3 , является скандат лантана LaScO_3 . Впервые структура LaScO_3 описана в работе 1954 года [95] в рамках обсуждения перовскитов состава $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$. Более подробное описание структуры фазы было опубликовано уже позднее [131]. Исследования электрических свойств LaScO_3 хотя и проводились ранее [137, 216], но эти сведения противоречивы. Поэтому в настоящей работе был получен образец скандата лантана (*LSO*), а также изучены его транспортные характеристики.

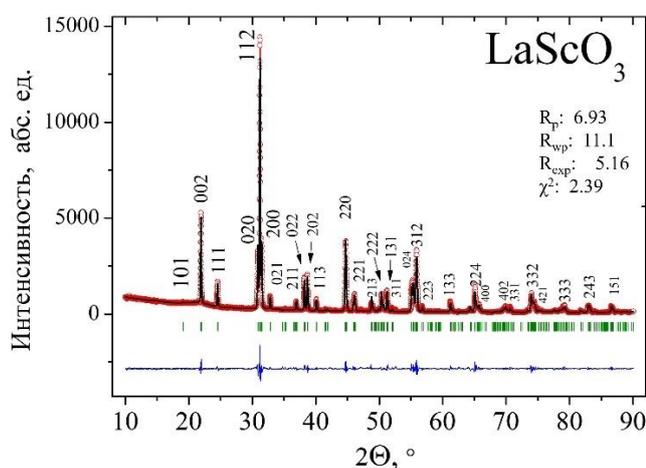


Рисунок 5.1 – Наблюдаемые (точки), рассчитанные (линия) и разностные рентгеновские профили (внизу), угловые положения рефлексов (штрихи) для фазы LaScO_3

Образец *LSO* был получен однофазным, на рисунке 5.1 показана соответствующая дифрактограмма. Рентгенограмма образца LaScO_3 была проиндексирована в рамках ромбической симметрии с пр. гр. $Pnma$ и параметрами решетки: $a=5.788(7)$ Å, $b=8.095(9)$ Å, $c=5.678(4)$ Å, $V_{\text{яч}}=266.11(7)$ Å³. Рассчитанные данные коррелируют со структурой, описанной в базе данных (ICSD №261148) и в работах [115, 122, 131, 133].

5.1.2 Перовскит $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$

В литературном обзоре подробно изложены основные стратегии модифицирования структуры скандата *LSO* посредством допирования, в т.ч. цинком [149]. Показано, что для этой фазы, как и для многих других перовскитов состава $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ границы области гомогенности крайне малы. Кроме того, в предыдущих главах аналогичные тенденции были установлены как для твердых растворов на основе LaAlO_3 , где B-катион мал, так и

для замещенных индатов лантана с крупным катионом In^{3+} . Поэтому исследования Zn^{2+} -замещенных твердых растворов не проводили, и далее представлены исследования фазы, полученной введением в *B*-подрешетку двух катионов, Sc^{3+} и Zn^{2+} в соотношении 1:1. Таким образом, в процессе работы была получена новая фаза состава $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (**LSZ50**). Также была осуществлена комплексная аттестация структуры $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$.

Методом РФА контролировали процесс фазообразования при синтезе $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в интервале температур 1000–1300 °С. Рентгенограммы в исследуемой температурной области приведены на рисунке 5.2.

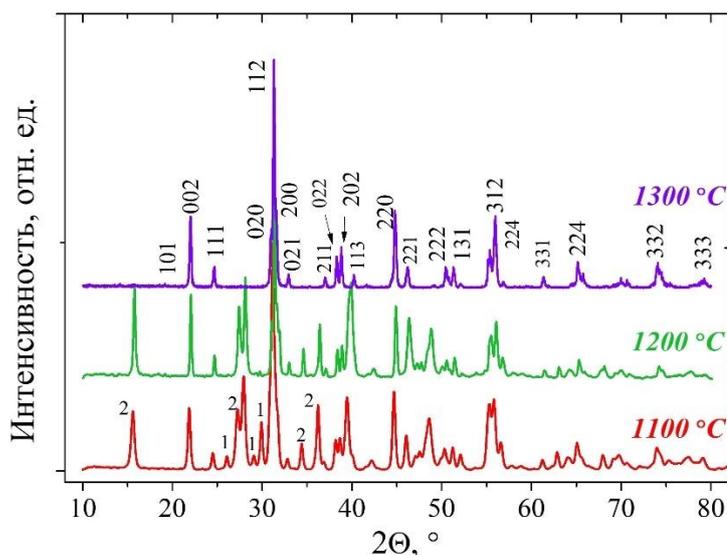


Рисунок 5.2 – Данные РФА образца $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в температурном интервале 1000–1300 °С, примесные фазы: 1 – La_2O_3 , 2 – $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$

На рисунке 5.2 видно, что формирование перовскитной фазы, индексируемой в рамках ромбической симметрии, начинается после отжига при температуре 1000 °С. Из исходных оксидов был обнаружен только оксид лантана в малых концентрациях при температуре 1100 °С. Часть La_2O_3 связывается с оксидом цинка в фазу $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$, пики которой наблюдаются до 1200 °С (пр. гр. *R6₃/m*). Заключительная стадия синтеза с образованием фазы $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ происходит при температуре 1300 °С.

Процесс фазообразования $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ подобен ранее описанным при синтезе $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (см. главу 3) и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (см. главу 4). Фаза состава $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ была получена в рамках ромбической симметрии, с пр. гр. *Pnma*, рассчитанные параметры решетки: $a=5.771(2)$ Å, $b=8.081(9)$ Å, $c=5.671(9)$ Å, $V_{\text{яч}}=66.13(7)$ Å³. Объем ячейки скандата лантана немного снижается при введении цинка в структуру (с

$V_{\text{яч}}=266.11(7) \text{ \AA}^3$ до $V_{\text{яч}}=264.55(0) \text{ \AA}^3$), это обусловлено размерными характеристиками В-катионов (см. таблицу 1.4). На рисунке 5.3 показана рентгенограмма образца *LSZ50*.

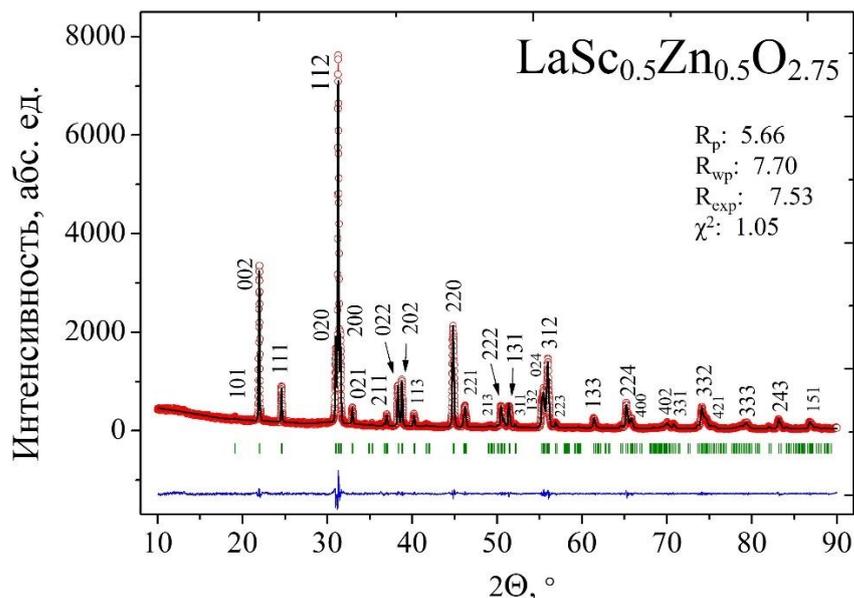


Рисунок 5.3 – Рентгенограмма образца $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$, показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

5.2 Процессы гидратации и природа кислородно-водородных групп

Как было показано ранее кислород-дефицитные фазы на основе LaInO_3 , способны к диссоциативному поглощению паров воды (в отличие от алюминатов), вследствие чего обладают протонной проводимостью при низких температурах в увлажненных атмосферах [113, 147]. Сходство структур $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ и $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ очевидно позволяет предположить, что характер свойств образцов также может быть схожим. В этом случае состав $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ потенциально тоже способен к инкорпорированию воды из газовой фазы. В связи с этим с помощью методов термогравиметрии подробно были изучены процессы гидратации в *LSZ50*. ниже показаны результаты исследований, для удобства данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу вещества.

Первоначально была проведена серия термогравиметрических измерений на предварительно гидратированном (пункт 2.5) образце $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. Результаты термического анализа представлены на рисунке 5.4a. Для гидратированного образца $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ наблюдается убыль массы. Дополнительно были проведены ТГ-

исследования для процесса гидратации (охлаждение) с целью доказательства обратимости процесса. Как видно, в процессе гидратации-дегидратации значение степени гидратации воспроизводится, при этом характер кривых для процессов гидратации и дегидратации несколько отличается, как это видно на рисунке 5.4б. Удаление воды из образца происходит в одну стадию при 450–550 °С, а при внедрении воды в структуру образца масса изменяется более монотонно в более широком температурном интервале 200–500 °С. Масса образца при выдержке на 1000 °С и последующем охлаждении в сухом воздухе или сухом аргоне остается постоянной.

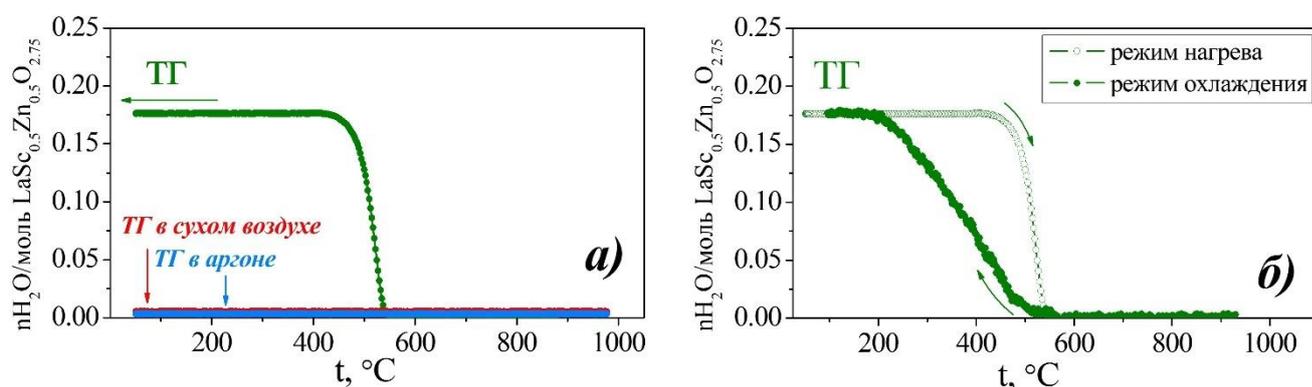


Рисунок 5.4 – Сравнение (а) данных ТГ, полученных в сухом воздухе и аргоне для образца **LSZ50**; (б) термограмм, полученных в режиме нагрева-охлаждения для гидратированного состава $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75} n\text{H}_2\text{O}$;

Предполагая возможность заполнения кислородных вакансий водой из газовой фазы, можно оценить степень гидратации образца. Теоретический предел гидратации для $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ составляет 0.25 моль, что соотносится с 0.25 моль *структурных* вакансий кислорода $[\text{V}_\text{O}^\times]$. Заполнение *структурных* вакансий в оксиде $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}[\text{V}_\text{O}^\times]_{0.25}$ кислородом, пришедшим от молекулы воды происходит в соответствии с квазихимическим уравнением 4.3 (см главу 4). Экспериментальная степень гидратации, определенная по убыли массы вещества, составляет 0.18 моль H_2O .

По результатам ИК-спектроскопии было установлено наличие протон-содержащих группировок, образованных в процессе гидратации **LSZ50**, а также была идентифицирована их природа. На рис.5.5 представлен ИК-спектр гидратированного образца состава $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$.

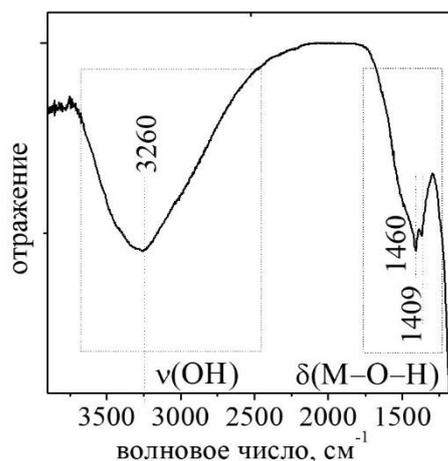


Рисунок 5.5 – ИК-спектр гидратированного образца состава $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75} n\text{H}_2\text{O}$

На ИК-спектре образца присутствуют полосы в области деформационных колебаний $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$ и 1409 см^{-1} , что соответствует деформационным колебаниям гидроксо-групп ($\delta\text{M-O-H}$) [213]. Полос, относящихся к колебаниям H_2O ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$) и H_3O^+ ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$), не наблюдалось.

В области валентных колебаний кислородно-водородных групп наблюдается одна широкая полоса (3260 см^{-1}), это говорит о присутствии одного типа группировок (OH_n). Таким образом, эти данные полностью коррелируют с результатами термогравиметрии.

5.3 Транспортные свойства LaScO_3 и $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$

Электрические свойства образцов составов LaScO_3 и $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ исследовали методом импедансной спектроскопии при варьировании параметров внешней среды (T , $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{O}_2$).

5.3.1 Транспортные свойства фазы LaScO_3

Эволюция спектров импеданса в интервале температур $650\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$ для образца LaScO_3 показана на рисунке 5.6а. На спектрах импеданса образца LaScO_3 наблюдается одна полуокружность, исходящая из нуля координат, для которой значение сопротивления соответствуют объемным характеристикам, что было подтверждено расчетами ёмкости в точке максимума на годографах ($C \sim 10^{-11} - 10^{-12} \text{ Ф}$).

Полученные температурные зависимости общей электропроводности для образца LSO , измеренного в сухом и во влажном воздухе ($p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$ и $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$) (линии **1а** и **1б**, соответственно), представлены на рисунке 5.5б. Для сравнения на рисунке 5.6б приведены аналогичные зависимости для фазы LaScO_3 , синтезированной ранее в работах [137, 140].

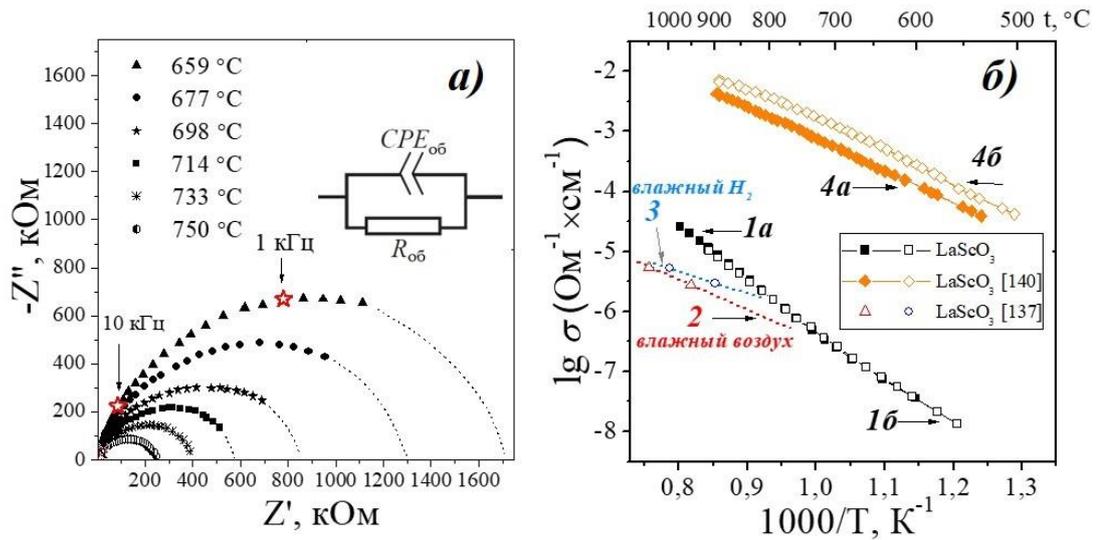


Рисунок 5.6 – (а) Эволюция спектров импеданса образца LaScO₃; (б) Температурные зависимости общей проводимости фазы LaScO₃ из настоящей работы (1а и 1б) и литературные данные: (2) и (3) – [137]; (4а и 4б) – [140]; в сухой (закрытые значки) и во влажной (открытые значки) атмосферах

Электропроводность недопированного LaScO₃ описана в литературе в крайне небольшом числе работ, а имеющиеся данные, как видно, сильно разнятся. На графике видно, что базовый состав LaScO₃, полученный в рамках настоящего исследования, не реагирует на смену влажности (зависимости 1а и 1б совпадают), что совпадает с результатами работы [137]. При этом, политерма 3, измеренная во влажной атмосфере [137], довольно близка по значению к зависимости, полученной в настоящей работе (1б). Все эти образцы LSO, включая образец из настоящего исследования, были получены керамическим методом и спечены при 1500–1700 °C (10 ч.) [137]. В работе [139] указано, что LaScO₃ обладает настолько высоким сопротивлением, что его невозможно оценить. Высокие значения электропроводности, не характерные для недопированных перовскитов, были получены в работе [140], что может быть связано с собственной разупорядоченностью скандата лантана. Однако в дополнение к этому, проводимость в работе [140] реагирует на смену влажности даже при 900 °C. Авторы утверждают, что этот факт свидетельствует о высокой собственной разупорядоченности LaScO₃, позволяющую растворять в значительном количестве водяной пар. Вероятно, это ошибочные данные, обусловленные неадекватной обработкой годографов.

Далее в работе были подробно исследованы транспортные свойства в цинксодержащего скандата лантана в широком интервале p_{O_2} и при варьировании p_{H_2O} .

5.3.2 Транспортные свойства фазы $LaSc_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$

Типичные годографы импеданса, полученные для образца $LSZ50$ при варьировании температуры в сухой атмосфере, изображены на рисунке 5.7. На графиках можно выделить объемный, зернограничный и электродный вклады. Первый полукруг, начиная с нуля координат, соответствует объемному сопротивлению $R_{об}$ (значение ёмкости $C \sim 10^{-11} - 10^{-10}$ Ф), второй – зернограничному сопротивлению $R_{з.з.}$ ($C \sim 10^{-9}$ Ф), а третий малый полукруг в низкочастотных областях соответствует электродному вкладу $R_{эл}$ ($C \sim 10^{-5}$ Ф). Однако эти вклады, как и форма спектров, изменяются с повышением температуры: с ростом температуры вклад границ зерен уменьшается и появляется электродный вклад. В диапазоне температур ниже 500°C (рис. 5.6а) наблюдаются два перекрывающихся полукруга, соответствующие объемным и зернограничным откликам. С ростом температуры (рис. 5.6б) зернограничный вклад уменьшается одновременно с исчезновением первой дуги; а при более высоких температурах $T > 700^\circ\text{C}$, объемное сопротивление находилось как точка пересечения третьего полукруга с действительной осью.

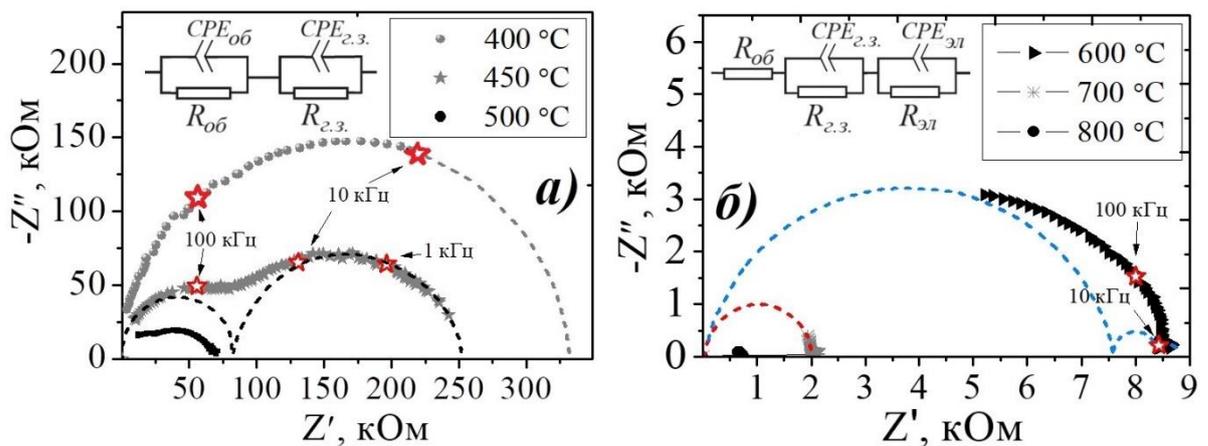


Рисунок 5.7 – Годографы импеданса $LaSc_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ в сухом воздухе в области температур $400-500^\circ\text{C}$ (а) и $600-800^\circ\text{C}$ (б)

Сравнение спектров импеданса во влажном и сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм и $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) при 400°C представлено на рисунке 5.8а, как видно, объемное сопротивление уменьшается с увеличением парциального давления водяного пара. Рост электропроводности во влажной атмосфере обусловлен заполнением *структурных* вакансий кислорода V_o^\times , согласно квазихимическому уравнению 4.3 (см. главу 4).

На рисунке 5.8б показаны температурные зависимости электропроводности в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) и во влажной атмосферах ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) для $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в сравнении с матричной фазой LaScO_3 .

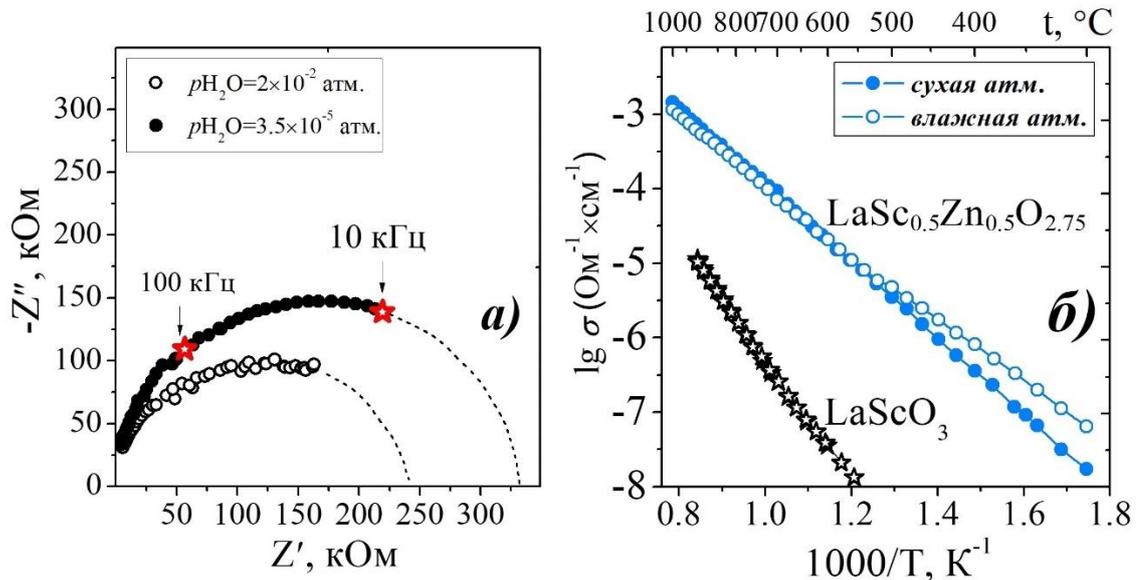


Рисунок 5.8 – а) Годографы импеданса $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ при 400 °С; б) Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ и LaScO_3 ; Данные представлены в сухой (закрытые символы) и во влажной (открытые символы) атмосферах

Рост общей электропроводности для фазы **LSZ50**, относительно матричного состава LaScO_3 составил ~ 2.5 порядка величины, что безусловно связано с наличием кислородного дефицита. На рисунке 5.8 видно, что при увеличении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ при температурах ниже 500 °С у образца **LSZ50** изменяется наклон зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$. Так как образец $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ способен к обратимому поглощению паров воды с образованием протонных дефектов (пункт 5.2), наиболее вероятно наблюдаемое увеличение проводимости во влажном воздухе определяется появлением протонного переноса.

5.3.3 Электропроводность при варьировании парциального давления кислорода в сухой атмосфере

Большинство допированных кислород-дефицитных фаз на основе LaScO_3 на воздухе являются смешанными ионно-электронными проводниками [112, 136, 142], как и недопированный **LSO** [6, 140]. В литературном обзоре представлены изотермы проводимости в зависимости от p_{O_2} для образца LaScO_3 [140]. Ниже, на рисунке 5.9

приведены результаты исследования транспортных свойств кислород-дефицитной фазы $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ при варьировании $p\text{O}_2$ в атмосфере с низким парциальным давлением паров воды.

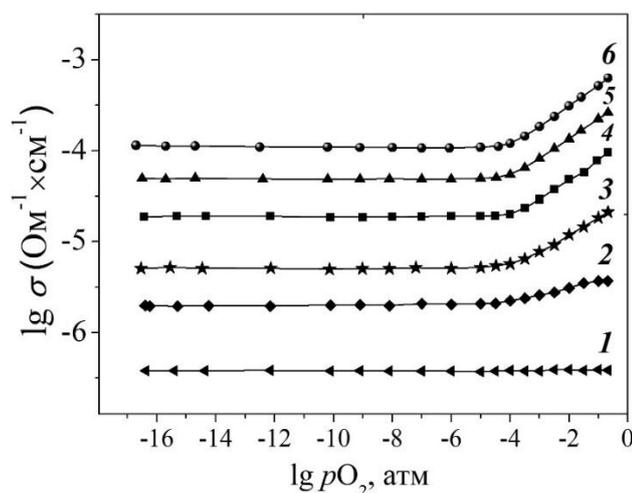


Рисунок 5.9 – Изотермы общей электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода образца **LSZ50** в сухом воздухе при 400 °С (1), 500 °С (2), 600 °С (3), 700 °С (4), 800 °С (5), 900 °С (6)

На изотермах проводимости образца **LSZ50** наблюдается две области: область электролитической проводимости при $p\text{O}_2 < 10^{-4}$ атм, проявляющейся как плато, и положительный наклон в области $p\text{O}_2 > 10^{-4}$ атм, что свидетельствует о дырочном вкладе (p -типа) в общую электропроводность. Появление дырочной проводимости обусловлено образованием дефектов в структуре при участии *структурных* вакансий по уравнению (3.4) (см главу 3). При понижении температуры концентрация дырочных дефектов снижается (в области $p\text{O}_2 > 10^{-4}$ атм) и при температурах ниже 500 °С преобладающим становится ионный перенос.

Из полученных данных σ - $p\text{O}_2$ были рассчитаны ионные числа переноса для образца $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. Также проведено разделение общей электропроводности на парциальные вклады: электронный и ионный, в соответствии с формулами (2.22)–(2.24).

5.3.4 Анализ парциальных проводимостей и ионных чисел переноса для сухой атмосферы

На рисунке 5.10 изображены политермы парциальных проводимостей в сухом воздухе для образца **LSZ50**. В атмосфере с низким $p\text{H}_2\text{O}$ ($p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) на воздухе при высоких температурах (выше 600 °С) значения общей проводимости определяются дырочной проводимостью. При снижении температуры ионный транспорт становится

доминирующим (ниже 500 °С). Для линейных участков зависимостей была оценена энергия активации: для ионного и электронного вкладов – 0.80 эВ и 1.37 эВ, соответственно.

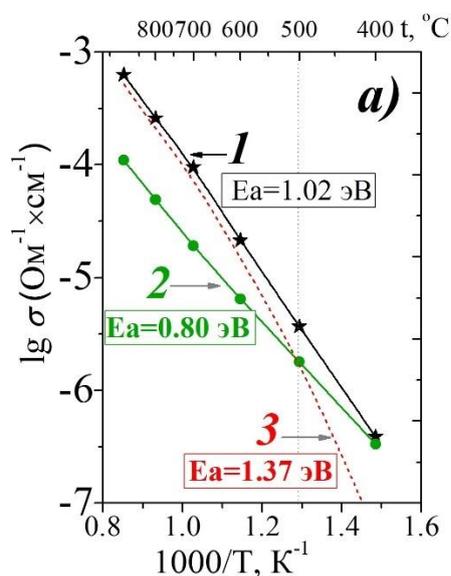


Рисунок 5.10 – Политермы общей (1), ионной (2) и электронной (3) проводимостей *LSZ50* в сухой атмосфере

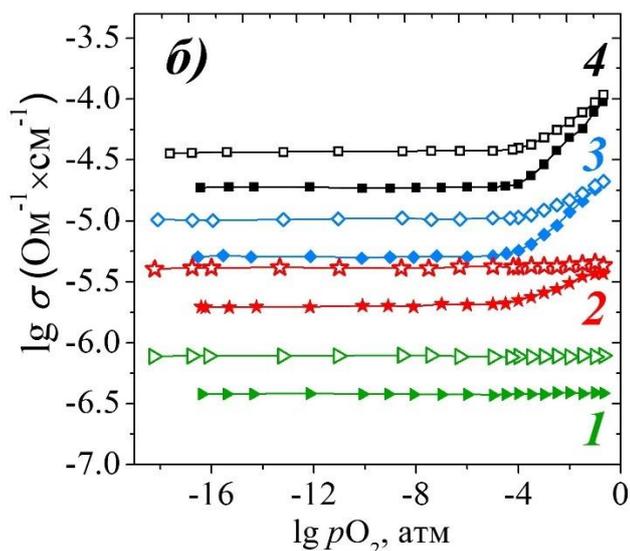


Рисунок 5.11 – Сравнение температурных зависимостей общей проводимости для *LSZ50* в сухой (закрытые значки) и во влажной (открытые значки) атмосферах при 400 °С (1), 500 °С (2), 600 °С (3), 700 °С (4)

5.3.5 Электропроводность при варьировании парциального давления кислорода для влажной атмосферы

Исследования транспортных характеристик в условиях варьирования p_{O_2} , разделение общей электропроводности на парциальные вклады, а также расчет ионных чисел переноса для фазы *LSZ50* проводили и при смене влажности в измерительной ячейке. Сравнение изотерм проводимости в сухом ($p_{H_2O} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) и во влажном воздухе ($p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) для состава $LaSc_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ представлено на рисунке 5.11. В исследованной области температур электропроводность в электролитической области значительно увеличивается во влажной атмосфере как результат появления протонного вклада проводимости. При охлаждении область электролитической проводимости расширяется. Ниже 600 °С в увлажненной атмосфере электропроводность образца не зависит от p_{O_2} . В окислительных условиях ($p_{O_2} > 10^{-4}$ атм) эффект влияния влажности на общую проводимость менее выражен, так как происходит уменьшение вклада дырочных носителей и увеличение протонного вклада (уравнение 4.6)

По этим данным также произведен расчет ионных чисел переноса и дифференциация общей электропроводности на вклады: ионный и электронный.

5.3.6 Анализ парциальных проводимостей и ионных чисел переноса для влажной атмосферы

Для состава $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ на рисунках 5.12а и 5.12б приведены зависимости ионных чисел переноса от $p\text{O}_2$ в сухой и влажной атмосферах соответственно.

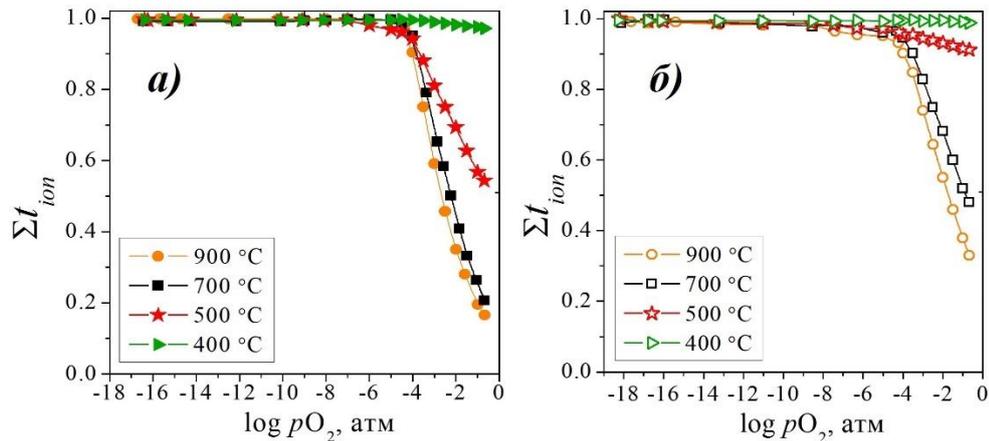


Рисунок 5.12 – Зависимость ионных чисел переноса от парциального давления кислорода для **LSZ50** при 900 °C, 700 °C, 500 °C и 400 °C, в сухой (а) и влажной (б) атмосферах

Как в сухом, так и во влажном воздухе ($p\text{O}_2=0.21$ атм), максимальные значения ионных чисел переноса, близкие к 1, наиболее характерны для области низких значений $p\text{O}_2$. На воздухе ($p\text{O}_2=0.21$ атм) с уменьшением температуры значения ионных чисел переноса возрастают, и ионный перенос доминируют при температурах ниже 500 °C.

Сравнение температурных зависимостей ионных чисел переноса на воздухе для образца $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ в атмосферах с различной влажностью представлено на рисунке 5.13а. На графике наблюдается возрастание ионных чисел переноса при охлаждении. Кроме того, в атмосфере с высоким $p\text{H}_2\text{O}$ значения ионных чисел переноса выше, чем в сухой, что обусловлено появлением вклада протонных носителей заряда при повышении влажности.

На рисунке 5.13б представлены температурные зависимости парциальных проводимостей во влажном воздухе для состава $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. Образец **LSZ50** характеризуется смешанным типом проводимости и в атмосфере с высоким $p\text{H}_2\text{O}$.

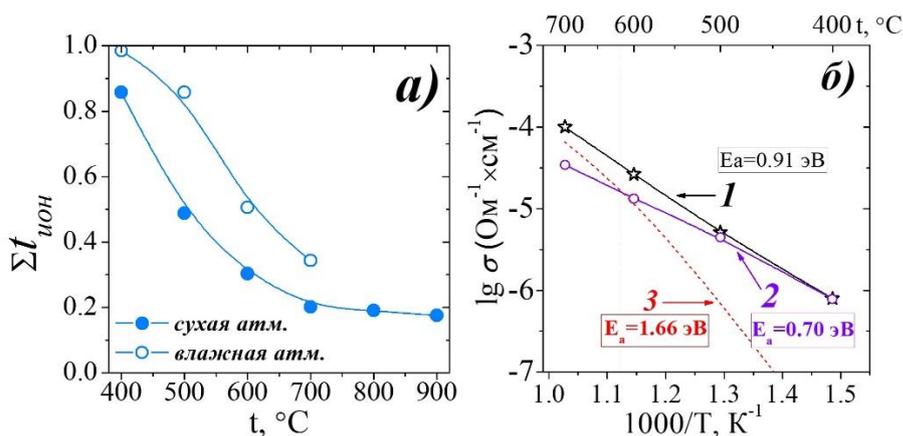


Рисунок 5.13 – Температурные зависимости: (а) ионных чисел переноса для в сухом (закрытые значки) и влажном (открытые значки) воздухе **LSZ50**; (б) общей (1), ионной (2) и электронной (3) проводимостей во влажном воздухе

Однако, в результате появления дополнительных носителей заряда при температурах ниже $700 ^\circ\text{C}$ вклад ионной составляющей значительно увеличивается. Доминирование ионной проводимости ($E_a = 0.70 \text{ эВ}$), наблюдается уже при температурах ниже $600 ^\circ\text{C}$.

5.3.7 Протонная проводимость $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$

Были выполнены оценочные расчеты протонного переноса для фазы $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. На рисунке 5.14а показаны рассчитанные значения протонных чисел переноса в сопоставлении с экспериментальными, полученными методом ЭДС. На рисунке 5.14б представлены температурные зависимости кислород-ионной (1) и протонной (2) проводимостей для состава $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$.

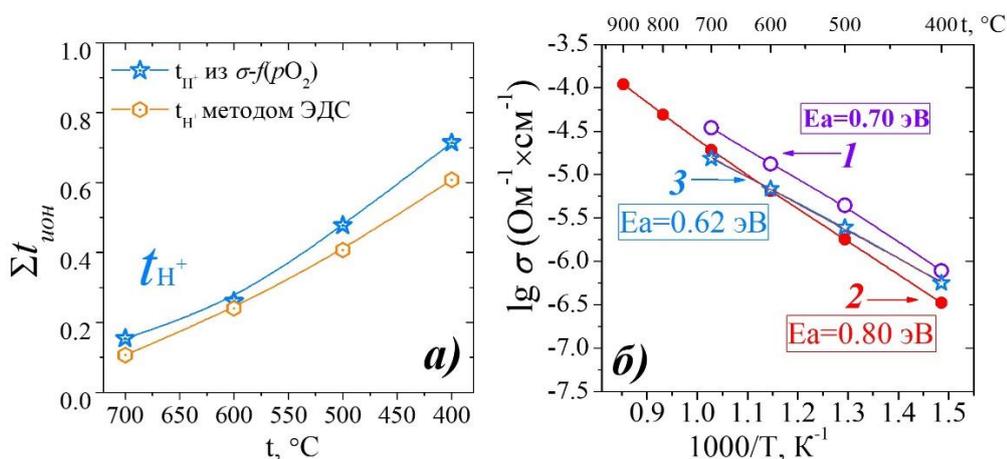


Рисунок 5.14 – Политермы: (а) значений протонных чисел переноса для **LSZ50**; (б) (1) ионной и (2) протонной во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$), и (3) кислород-ионной в сухой атм. ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$) проводимостей для **LSZ50**

Из рисунков видно, что протонный перенос образца $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ доминирует при температурах ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитанная энергия активация для протонной проводимости составила $E_a=0.62\text{ эВ}$, что соответствует преимущественно прыжковому механизму переноса протонов (механизм Гроттхуса) [215].

Полученное значение E_a характерно для многих систем на основе скандата лантана. Примечательно, что энергия активации $E_a=0.67\text{--}0.69\text{ эВ}$ проводимости в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.10\text{--}0.40$), определенная во влажном азоте [142], что соответствует преимущественно протонному транспорту, близка к значениям, полученным для системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ [140]. Энергия активации протонной проводимости монокристалла $\text{La}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{ScO}_{3-\delta}$ из [217] составила 0.65 эВ , хотя авторы [144] приводят меньшее значение энергии активации самодиффузии протонов, найденной на основании измерений проводимости, равное 0.52 эВ .

ГЛАВА 6. СРАВНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗ $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M=\text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$)

В ходе работы были синтезированы и аттестованы новые соединения составов $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$, $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. В данной главе проведено сопоставление полученных данных по структурным характеристикам, процессам гидратации и электропроводности этих фаз. В таблице 6.1 показаны кристаллохимические параметры. Величины $V_{\text{яч}}$, $\tilde{V}_{\text{яч}}$, \tilde{a} , и $V_{\text{св}}$ рассчитаны в соответствии с уравнениями (2.1)–(2.4), представленными в пункте 2.2. Формулы для расчета критического радиуса, $r_{\text{крит}}$, и эффективного радиуса вакансии, r_v , приведены ниже с соответствующими рассуждениями.

Таблица 6.1 – Кристаллохимические параметры ($V_{\text{яч}}$, $\tilde{V}_{\text{яч}}$, \tilde{a} , $V_{\text{св}}$, $r_{\text{крит}}$, r_v) для фаз $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M=\text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$)

Уточненные параметры структуры	Фаза $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$		
	$\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	$\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	$\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$
радиус В-катиона, $r(M^{3+})$, Å	0.535	0.745	0.800
^l фактор толерантности, t	0.96	0.92	0.90
пространственная группа	$Pm\bar{3}m$	$Pnma$	
число формульных единиц, Z	1	4	4
объем ячейки, $V_{\text{яч}}$, Å ³	54.57(8)	264.55(0)	272.42(8)
приведенный объем ячейки, $\tilde{V}_{\text{яч}}$, Å ³	54.57(8)	66.13(7)	69.85(7)
псевдокубический параметр, \tilde{a} , Å	3.793(2)	4.056(1)	4.118(5)
свободный объем ячейки, $V_{\text{св}}$, Å ³	11.27(7)	22.28(2)	25.81(3)
критический радиус, $r_{\text{крит}}$, Å	0.8706	0.9727	0.9965
эффективный радиус вакансии, r_v , Å	0.5728	1.6828	1.9281

^lрассчитан по формуле 1.2 (пункт 1.1)

Как показано, симметрия элементарных ячеек исследуемых фаз отличается. Образцы $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ обладают ромбической структурой, в то время как образец $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ кристаллизуется в кубической сингонии. Это согласуется с расчетами фактора толерантности: с уменьшением размера В-катиона в ряду $\text{In}^{3+}-\text{Sc}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ фактор толерантности увеличивается и для фазы **LAZ50** значение $t=0.96$, то есть, приближается к 1. Для корректного сравнения структуры образцов с разной

симметрией были рассчитаны приведенный объем решетки $\tilde{V}_{\text{яч}}$ и псевдокубический параметр ячейки \tilde{a} . По данным, представленным в таблице 6, видно, что при увеличении размера В-катиона значения $\tilde{V}_{\text{яч}}$ и \tilde{a} закономерно увеличиваются.

Особенности структуры каждого из исследуемых образцов оказывают влияние на функциональные характеристики, например, на процессы гидратации и формирование протонных дефектов. Для образцов *LAZ50*, *LSZ50* и *LIZ50* были выполнены термогравиметрические исследования. На рисунке 6.1 показаны ТГ-кривые предварительно гидратированных образцов. Данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу вещества.

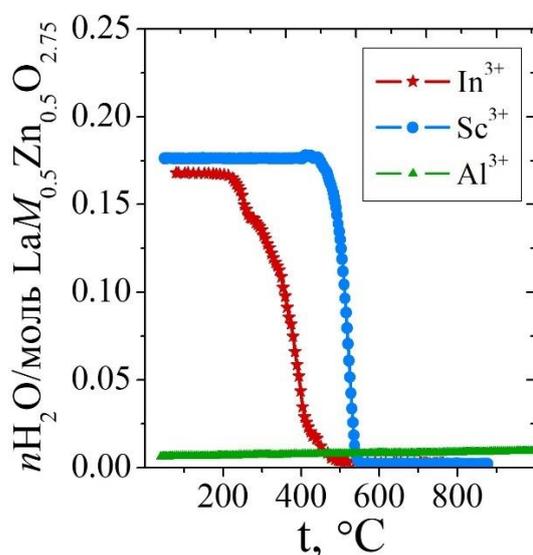


Рисунок 6.1 – ТГ-кривые гидратированных образцов *LAZ50*, *LSZ50* и *LIZ50*

Так как номинальные концентрации кислородных вакансий для исследуемых фаз $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M=\text{Al}^{3+}$, Sc^{3+} , In^{3+}) одинаковы и составляют 8.33 % (или 1/12), то возможно было ожидать одинаковые степени гидратации (теоретический предел гидратации 0.25 моль H_2O). Однако из данных ТГ (рис. 6.1) видно, что образец $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ не способен к интеркаляции паров воды, в то время как образцы *LSZ50* и *LIZ50* проявляют близкие степени гидратации ~0.17–0.18 моль H_2O .

В рамках кристаллохимического подхода описания способности фаз к гидратации обычно рассматривают возможность трансформации полиэдра с пониженным координационным числом, например, тетраэдров в октаэдры. Другими словами, при взаимодействии оксида с парами воды происходит заполнение вакансий кислорода и достраивание координационно ненасыщенных полиэдров $[\text{BO}_4]$ до октаэдра при участии OH^- -групп в координации. Очевидно, что для фазы $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ энергетически более предпочтительно сохранение тетраэдрического координационного окружения $[\text{BO}_4]$, и реализация октаэдрической координации не происходит, в отличие от Sc- и In-содержащих фаз. В рамках этого подхода можно на качественном уровне предсказать

возможность изменения координационного числа катиона, исходя из общих закономерностей координационных тенденций. Однако, не имея данных об энергиях предпочтения катионов, заранее нельзя спрогнозировать способность к гидратации. В этой связи интерес представляют другие эмпирические критерии, которые помогают прогнозировать способность фазы к гидратации.

Интеркаляция паров воды происходит при заполнении вакансий кислорода по уравнению 4.3 (см. главу 4). Важно отметить, что реальный радиус иона кислорода (r_o) не является постоянной величиной. Существует зависимость между валентными усилиями связи (связевая валентность) катион–кислород и радиусом атома кислорода [218]. Например, было показано, что радиус кислорода в оксидах уменьшается с 1.40 до 0.65 Å по мере того, как распределение электронной плотности атома постепенно сжимается за счет увеличения связевых валентностей [218, 219]. То есть, природа катиона влияет на размер кислорода. В таблице 6.2 показаны измеренные величины радиуса атома кислорода на примере некоторых оксидов [218].

Таблица 6.2 – Величины экспериментально определенных радиусов для катионов и соответствующих им атомов кислорода в оксидах M_xO_y [218]

Элемент	$r_M, \text{Å}$	$r_o, \text{Å}$
Li	0.82	1.39
Na	1.09	1.35
Mg	0.94	1.20
Ca	1.25	1.27
Al	0.78	1.08
Ge	0.83	0.91

С другой стороны, если размер кислорода изменяется, размер кислородной вакансии также не является постоянным. Соответственно, необходимо достаточное пространство для расположения OH-группы на месте вакансии кислорода при поглощении воды. Иными словами, существует некоторый критический размер вакансии кислорода, когда процесс заполнения вакансии кислорода OH-группами по геометрическим критериям не может быть реализован. Безусловно, для определения размеров вакансий кислорода в частном случае необходимо учитывать возможность вариативности размера гидроксогруппы. Однако в общем случае, оценочные расчеты и

рассуждения возможно произвести исходя из предположения, что необходимые нам величины такие, как радиус иона кислорода и размер ОН-группы принимают постоянные значения. Такие расчеты могут содержать некоторую ошибку, тем не менее общая тенденция будет вполне адекватной.

В литературе используется концепция «*эффективного размера вакансии кислорода*» для объяснения эффектов химического расширения, поскольку образование вакансии кислорода приводит к сжатию решетки. Эта концепция достаточно хорошо разработана для оксидов со структурой флюорита. В частности, было показано (см рис. 6.2), что размер вакансии кислорода меньше размеров иона кислорода и линейно зависит от размера катиона.

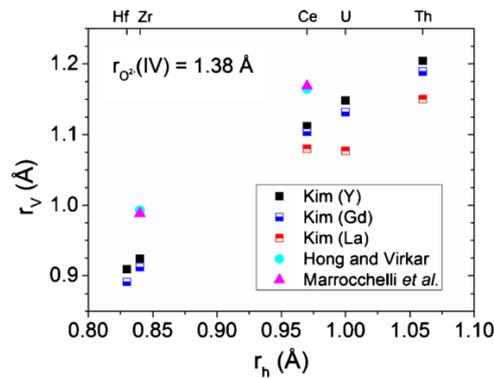


Рисунок 6.2 – Зависимость эффективного радиуса кислородной вакансии, r_v , от радиуса основного катиона, r_h , в оксидах со структурой флюорита MO_2 [220]

Для перовскитов эта концепция разработана достаточно слабо. Установлено, что в допированном перовските LaGaO_3 размер вакансии кислорода также меньше, чем размер кислорода, но различия составляют 6 %, что немного меньше, чем в флюоритах (20–30 %).

Нами в качестве фактора для оценки свободного пространства между полиэдрами, использован эффективный радиус вакансии кислорода r_v . Эта величина может быть рассчитана для любых перовскитов состава $A_{1-x}^h A_x^s B_{1-y}^h B_y^s O_{3-0.5x-0.5y}$, где A^h и B^h – исходные атомы *A*- и *B*-подрешеток, A^s и B^s – допанты, x и y – соответствующие концентрации допантов. При этом расчеты наиболее корректны в тех случаях, когда разница в степенях окисления между исходным и замещающим атомом не более 1. Для расчетов используются средневзвешенные радиусы катионов r_A и r_B :

$$r_A = x \cdot r_A^s + (1 - x) \cdot r_A^h, \quad (6.1)$$

$$r_B = y \cdot r_B^s + (1 - y) \cdot r_B^h, \quad (6.2)$$

где r_A^s и r_B^s – радиусы атомов допантов в *A*- и *B*-подрешетках, r_A^h и r_B^h – радиусы исходных атомов.

Величина эффективного радиуса вакансии связана с общим радиусом аниона $r_{ан}$ по выражению [220]:

$$r_{ан} = \frac{3-0.5x-0.5y}{3} r_O + \frac{0.5x+0.5y}{3} r_V, \quad (6.3)$$

где r_O – радиус кислорода, равный 1.4 Å; $r_{ан}$ – общий радиус аниона, связанный в свою очередь со средневзвешенными радиусами катионов и параметром эквивалентной кубической элементарной ячейки (\tilde{a}) в соответствии с уравнениями:

$$a_{AO} = \sqrt{2} p_1 (r_A + r_{ан}), \quad (6.4)$$

$$a_{BO} = 2 p_2 (r_B + r_{ан}), \quad (6.5)$$

$$\tilde{a} = \frac{a_{AO} + a_{BO}}{2}, \quad (6.6)$$

где p_1 и p_2 – константы, предложенные в [220], вводятся в выражения для того, чтобы учесть смещение эффективных ионных радиусов в реальных перовскитах от тех, которые рассчитаны по радиусам Шеннона [31].

Для исследуемых образцов $LaM_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ ($M=Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$) были рассчитаны значения размера вакансии r_V и размера аниона $r_{ан}$. На рисунке 6.3 черными кругами показана зависимость $r_V-f(r_{ан})$. В дополнение, были рассчитаны аналогичные параметры для твердых растворов на основе различных $LaM^{+3}O_3$ из работ: [6–9, 11, 14, 220–222]. Данные для допированных $LaAlO_3$ и $LaGaO_3$ показаны на рисунке 6.3 красными квадратами, а результаты для замещенных $LaInO_3$ и $LaScO_3$ показаны зелеными треугольниками. Наиболее корректную зависимость можно установить для высокосимметричных соединений с фактором толерантности, близким к 1.

Как видно из графика, замещенные алюминаты и галлаты лантана имеют низкие значения r_V . В то же время допированные скандаты и индаты характеризуются более высокими значениями r_V . Ряд образцов **LAZ50 – LSZ50 – LIZ50** хорошо дополняют зависимость значений r_V от размера аниона $r_{ан}$. Как было сказано выше Al-содержащая фаза $LaAl_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ не способна к гидратации. Очевидно, существует некоторая граница r_V , ниже которой вакансии кислорода не заполняются ОН-группами. По всей вероятности,

эта граница определяется размером $r_V = 1.35 \text{ \AA}$, что вполне разумно, так как согласуется с размером ОН-группы $r_{\text{ОН}} = 1.35 \text{ (IV)} - 1.37 \text{ (VI)} \text{ \AA}$ [31].

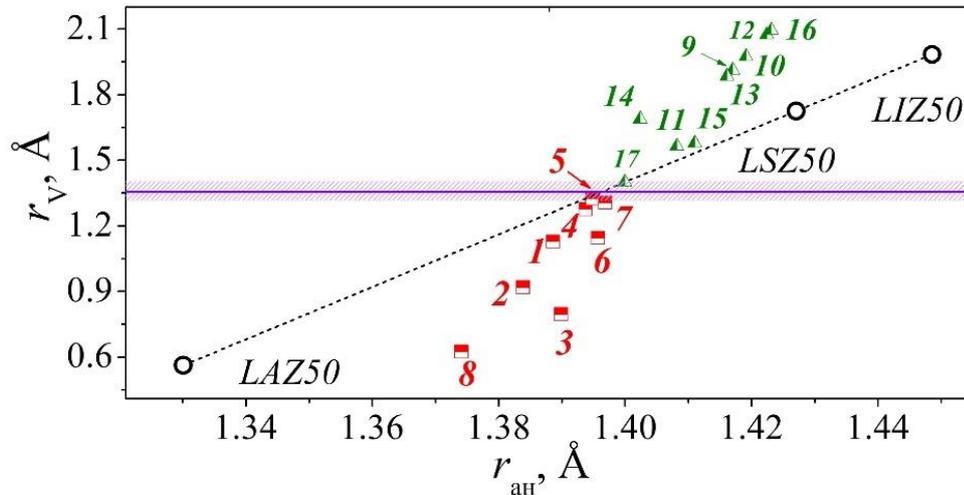


Рисунок 6.3 – Зависимость эффективного радиуса вакансии кислорода от радиуса аниона для фаз: (1) $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_{2.875}$ [222], (2) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{2.95}$ [7], (3) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{2.9}$ [8], (4) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ [220], (5) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ [221], (6) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_{2.95}$ [220], (7) $\text{LaGa}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ [220], (8) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ [6], (9) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$ [14] (10) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ [14], (11) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ [14] (12) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ [11], (13) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.9}$ [10], (14) $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{2.975}$ [10], (15) $\text{La}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{ScO}_{2.84}$ [136], (16) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{2.9}$ [9], (17) $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{InO}_{2.7}$ [223]; для сравнения приведены данные для образцов *LAZ50*, *LSZ50* и *LIZ50*

Поскольку рассчитанный параметр r_V коррелирует с размером иона кислорода, то параметр $r_{\text{ан}}$ может быть использован как критерий способности к гидратации у фаз с различными катионами *A*- и/или *B*-подрешеток.

Так как величина радиуса аниона коррелирует с размерами катионов в соответствии с формулами (6.3)–(6.6), в работе были обобщены данные по $r_{\text{ан}}$ для различных составов на основе $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$ в зависимости от радиуса металла, занимающего *B*-подрешетку. В частности, на рисунке 6.4 показаны рассчитанные значения $r_{\text{ан}}$ для исследуемых образцов $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M=\text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$). На график также нанесены аналогичные результаты для различных алюминатов [6–8], галлатов [220, 221], скандатов [5, 9–11, 128], индатов [12, 14, 15], иттербатов [17] и иттратов [16]. На основании этих данных можно отметить, что величина $r_{\text{ан}}$ линейно зависит от размера катиона, расположенного в *B*-подрешетке. С увеличением размера *B*-катиона от алюмината ($r=0.535 \text{ \AA}$) до иттрата ($r=0.900 \text{ \AA}$) размер аниона увеличивается.

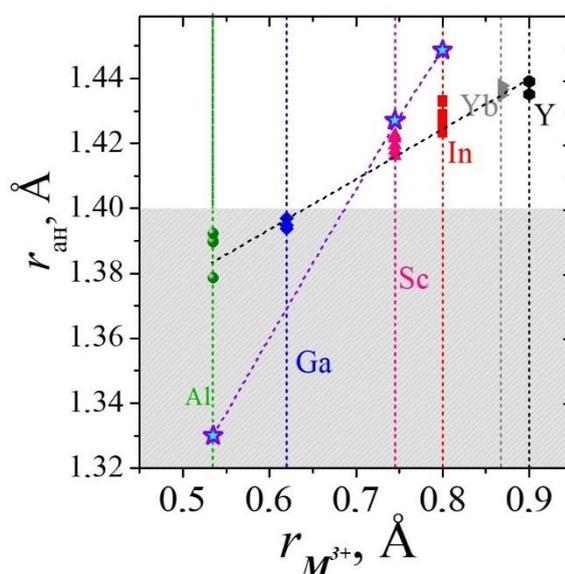


Рисунок 6.4 – Значения $r_{ан}$ для различных перовскитов $LaM^{3+}O_3$: алюминатов [6–8], галлатов [220, 221], скандатов [5, 9–11, 128], индатов [12, 14, 15], иттербатов [17] и иттратов [16], общий тренд показан черной пунктирной линией; а также данные $r_{ан}$ для образцов $LaM_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ ($M=Al^{3+}$, Sc^{3+} , In^{3+}) показаны фиолетовыми звездами, соединенных фиолетовой пунктирной линией; область графика со значением $r_{ан} < 1.4 \text{ \AA}$ выделена серым

На графике серым выделено поле, где величина $r_{ан}$ меньше радиуса иона кислорода (1.4 \AA), так, что видна граница для радиуса катиона *B-подрешетки* ($0.65\text{--}0.68 \text{ \AA}$), выше которой, фаза способна к интеркаляции паров воды. Таким образом, использование такого геометрического критерия, как размер вакансии кислорода, позволяет адекватно предсказать принципиальную способность фазы к гидратации; предельные же степени гидратации, конечно, будут определяться конкретными условиями (T , p_{H_2O}) и эффектами ассоциации дефектов.

Способность к поглощению паров воды напрямую связана с возможностью формирования протонных дефектов, и, как следствие, проявлению протонной проводимости. Изучение электропроводности показало, что сложные оксиды $LaM_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ обладают смешанным типом проводимости, электронный вклад (*p*-тип проводимости) увеличивается с увеличением температуры. На рис. 6.5 приведено сравнение изотерм проводимости исследованных фаз в зависимости от pO_2 в интервале температур $400 \text{ }^\circ\text{C}\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ в сухой и во влажной атмосферах. При понижении температуры для образцов **LAZ50** (рис. 6.5а), **LSZ50** (рис. 6.5б) и **LIZ50** (рис. 6.5в) наблюдается тенденция к снижению положительного наклона в области высоких pO_2 и

рост проводимости при расширении области электролитической проводимости. В сухой атмосфере в интервале температур ниже 500 °С преобладает O²⁻-ионный перенос.

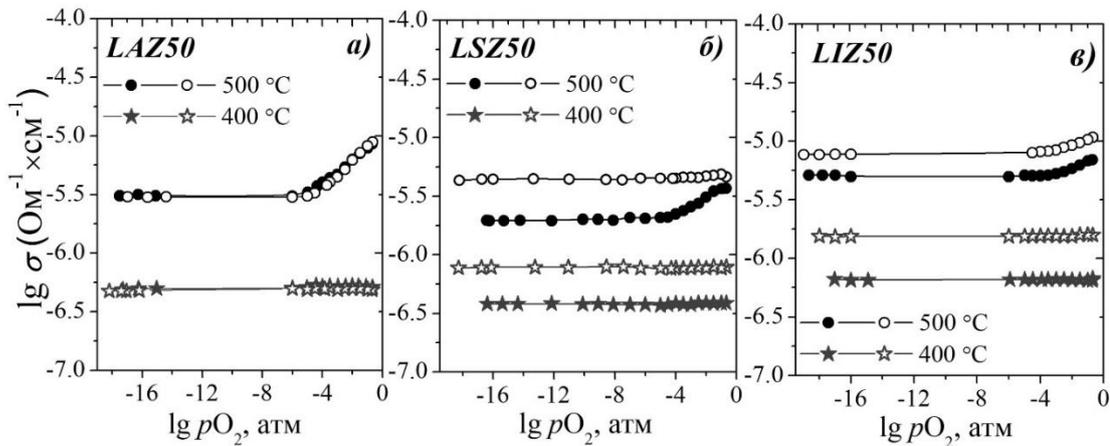


Рисунок 6.5 – Изотермы проводимости в зависимости от парциального давления кислорода в сухой (закрытые значки) и во влажной (открытые значки) атмосферах при 400 °С–700 °С для образцов $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$: Al^{3+} (а), Sc^{3+} (б), In^{3+} (в)

На рис. 6.6 приведено сравнение ионных проводимостей соединений **LAZ50**, **LSZ50** и **LIZ50**. При температурах ниже 500 °С значения электропроводностей близки. Различия увеличиваются с увеличением температуры, что объясняется разницей в энергиях активации. Для ромбических фаз $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ разница в значениях проводимостей может быть объяснена различиями свободного объема ячейки и критического радиуса канала миграции иона кислорода (см. рис. 1.25б), значения которых представлены в табл. 6.1. Величина критического радиуса канала миграции рассчитана по уравнению [81]:

$$r_{\text{крит}} = \frac{\bar{a}((3/4)\bar{a} - \sqrt{2}r_A) - [(r_A - r_B)(r_A + r_B)]}{[2(r_A - r_B) + \sqrt{2}\bar{a}]}, \quad (6.7)$$

Значение $V_{\text{св}}$ и $r_{\text{крит}}$ для индий-содержащего образца больше, как следствие, ионная проводимость выше. Образец состава $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$, с одной стороны, характеризуется небольшим свободным объемом, но в то же время, кристаллизуется в кубической сингонии. Как известно, фазы с более высокими симметриями характеризуются более высокими ионными проводимостями. Для таких структур реализуются близкие расстояния М–О, соответственно, все направления миграции равновероятны, вследствие чего для кубического перовскита характерна высокая подвижность ионов. Таким образом, кристаллохимические особенности фазы $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ благоприятны для кислород-ионного транспорта.

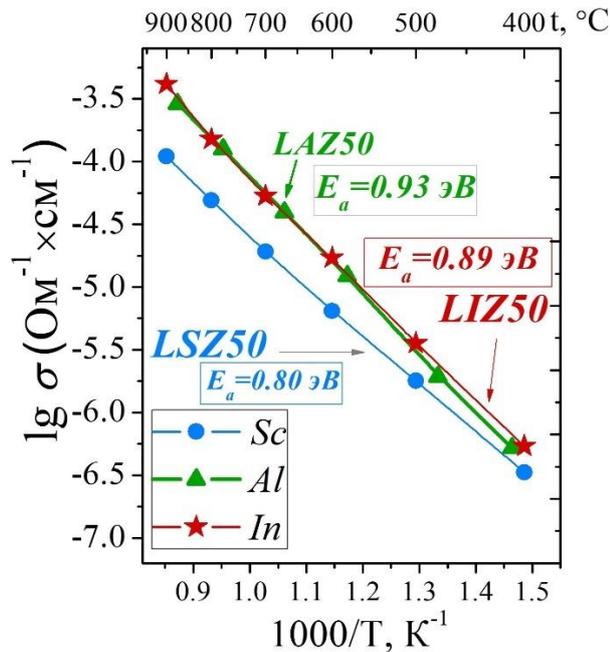


Рисунок 6.6 – Политермы O^{2-} -ионных проводимостей образцов *LAZ50*, *LSZ50* и *LIZ50*

При смене влажности в измерительной ячейке видно, что изотермы образца *LAZ50* (рис. 6.5а) не претерпевают никаких изменений, что свидетельствует о том, что в системах, содержащих алюминий, значимого протонного переноса не реализуется.

В области температур $T > 600$ °C влажность атмосферы не оказывает влияния на величину общей электропроводности образцов $LaSc_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ (рис. 6.5б) и $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ (рис. 6.5в). Но при снижении температуры на изотермах этих фаз наблюдается отклик на повышение влажности. Рост общей и ионной электропроводности у этих фаз при смене влажности доказывает появление протонов согласно уравнению 4.3.

На основе полученных данных $\sigma-pO_2$ был проведен сравнительный анализ протонного переноса в образцах $LaSc_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ и $La_2In_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$. Расчеты протонной проводимости были проведены согласно формулам (2.22–2.24). На рисунке 6.7 показаны температурные зависимости протонных проводимостей образцов $La_2Sc_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ и $La_2In_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$. Как видно на графике, значения протонной проводимости довольно близкие, что объясняется близкими концентрациями протонов (в соответствии с ТГ-исследованиями). Таким образом, в соединениях $LaSc_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ и $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ присутствует одинаковое количество вакансий кислорода, соответственно, наблюдаются близкие концентрации образующихся протонных дефектов.

Следовательно, уровень протонной проводимости в исследуемых образцах сопоставим. Однако, фазы характеризуются разными значениями энергий активации:

$E_a=0.45$ эВ для **LIZ50**, и $E_a=0.62$ эВ для **LSZ50**, поэтому протонная проводимость фазы **LIZ50** в низких температурах выше. Очевидно увеличение структурных факторов $V_{св}$ и $r_{крит}$ от Sc к In обуславливают уменьшение энергии активации протонного транспорта. Можно предположить, что существует возможная связь между энергией активации переноса протонов и кристаллохимическими параметрами. В литературе на примере перовскитов было показано, что энергия активации протонной проводимости уменьшается с увеличением параметра решетки [219, 220], это полностью соотносится с результатами настоящего исследования.

Максимальные значения чисел переноса протонов для образцов из настоящей работы **LAZ50**, **LSZ50** и **LIZ50** показаны кругами на рисунке 6.8. Также для сравнения на рис. 6.8 треугольниками показаны значения $\sum t_{H^+}$ для $LaM^{3+}O_3$ в зависимости от ионных радиусов катиона *B*-подрешетки из работы [32].

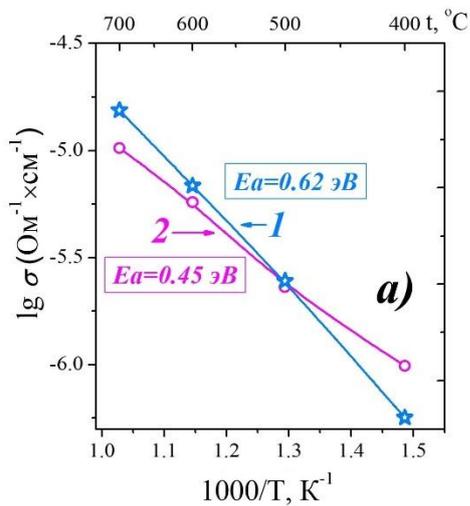


Рисунок 6.7 – Политермы протонной проводимости для образцов **LSZ50** (1) и **LIZ50** (2)

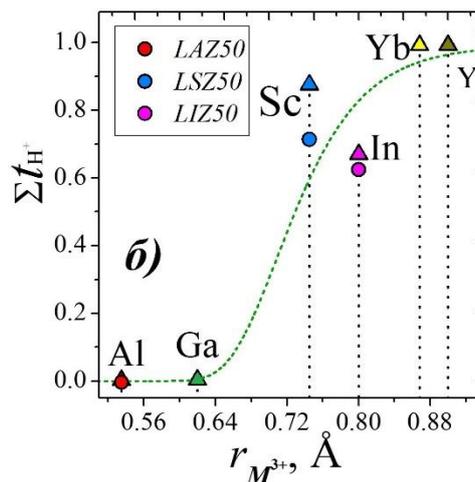


Рисунок 6.8 – Зависимость протонных чисел переноса от ионного радиуса *B*-катиона для соединений $LaM^{3+}O_3$ [32] и для фаз **LAZ50**, **LSZ50** и **LIZ50**

Как видно, для ряда лантан-содержащих перовскитов $LaM^{3+}O_3$ ($M^{3+}=Al, Ga, Sc, In, Yb, Y$) обнаруживаются определенные закономерности. Фазы, где размер катиона *B*-подрешетки мал, а именно алюминаты и галлаты, не способны к протонному переносу. Для остальных фаз характерен соионный транспорт, в котором вклад протонного переноса постепенно увеличивается при росте ионного радиуса *B*-катиона. Эти закономерности согласуются с концепцией увеличения размера незанятой кислородной позиции с увеличением размера *B*-катиона.

ГЛАВА 7. СРАВНЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$

В предыдущих главах мы показали возможность существования твердых растворов на основе LaAlO_3 и LaInO_3 с цинком в качестве допанта. Были обсуждены их электрические свойства в сравнении с индивидуальными фазами $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. В этой части электропроводность цинксодержащих твердых растворов сопоставлена с другими твердыми растворами на основе алюмината и индата лантана, которые были подробно описаны в литературном обзоре настоящей работы.

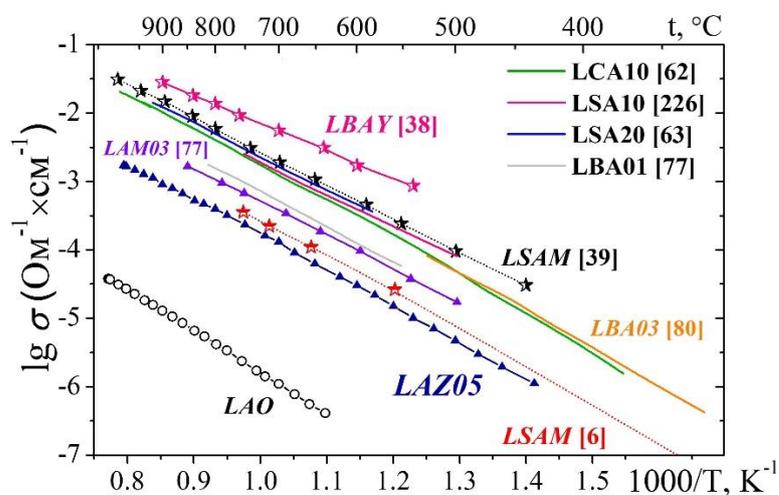


Рисунок 7.1 – Сравнение температурных зависимостей общей электропроводности фаз на основе LaAlO_3 : $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ (*LCA10*) [62], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ (*LSA10*) [226], $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ (*LSA20*) [63], $\text{La}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{AlO}_{3-\delta}$ (*LBA01*) [77], $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{AlO}_{3-\delta}$ (*LBA03*) [80], $\text{LaAl}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (*LAM03*) [77], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (*LSAM*) [6, 39], $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (*LBAY*) [38] и $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$

На рисунке 7.1 показано влияние различных типов акцепторного допирования на электрические свойства матричной фазы LaAlO_3 . Приведены температурные зависимости электропроводности образцов LaAlO_3 , допированного по *A*-подрешетке: стронцием [63, 226], кальцием [62] и барием [77, 80]. Для сравнения показаны политермы проводимости *B*-замещенного алюмината лантана: $\text{LaAl}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ [77], приведена электропроводность содопированных образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [6, 39], и $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [38] и $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ из настоящей работы.

На графике видно, что акцепторное допирование – это эффективная стратегия для оптимизации электрических свойств. Все представленные твердые растворы обладают

более высокой электропроводностью в сравнении с исходной матрицей. Рост электропроводности зависит от двух факторов: концентрации дефектов и их подвижности. С точки зрения концентрационного фактора стоит отметить, что для фаз с большими концентрациями допантов проводимость была ожидаемо выше. Это видно для стронций-допированных образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$. Аналогичное поведение наблюдается и для содопированных фаз, где концентрация допантов в совокупности достигает 20 мол% – $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [6] и $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [38].

Таблица 7.1 – Характеристики твердых растворов на основе LaAlO_3

Состав	Пр.гр.	$\rho_{\text{эксп}}$ %	$V_{\text{яч}}, \text{Å}^3$	$V_{\text{св}}, \text{Å}^3$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$	
					700 °C	500 °C
(<i>LAO</i>) LaAlO_3	<i>R3C</i>	91	54.34(4)	8.70(7)	1.2×10^{-6}	–
<i>A-подрешетка</i>						
(<i>LSA20</i>) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ [63]	<i>Pm3m</i>	99	54.68(0)	9.79(8)	1.7×10^{-3}	8.9×10^{-5}
(<i>LSA10</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ [226]	<i>Pm3m</i>	90	54.56(8)	9.31(0)	1.4×10^{-3}	7.9×10^{-5}
(<i>LSA19</i>) $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.94}\text{AlO}_{3-\delta}$ [56]	<i>Pm3m</i>	90	54.18(2)	9.88(4)	1.3×10^{-3}	5.4×10^{-5}
(<i>LCA10</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ [62]	<i>Pm3m</i>	96	54.40(1)	9.38(3)	1.3×10^{-3}	5.4×10^{-5}
(<i>LBA03</i>) $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{AlO}_{3-\delta}$ [80]	<i>Pm3m</i>	91	54.53(7)	8.85(7)	1.1×10^{-3}	4.5×10^{-5}
(<i>LBA01</i>) $\text{La}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{AlO}_{3-\delta}$ [77]	<i>R3C</i>	–	–	–	5.2×10^{-4}	2.3×10^{-5}
<i>B-подрешетка</i>						
(<i>LAM03</i>) $\text{LaAl}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ [77]	<i>R3C</i>	~80	54.62(2)	9.24(2)	4.0×10^{-4}	1.8×10^{-5}
(<i>LAZ05</i>) $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	<i>Pm3m</i>	96	54.23(3)	8.82(7)	1.3×10^{-4}	4.8×10^{-6}
<i>A- и B-содопирование</i>						
(<i>LBAY</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [38]	<i>R3C</i>	–	55.02(1)	9.02(4)	5.6×10^{-3}	4.7×10^{-4}
(<i>LSAM</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [39]	<i>R3C</i>	98	55.42(3)	10.64(2)	1.9×10^{-3}	1.0×10^{-4}
(<i>LSAM</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [6]	<i>R3C</i>	93	54.50(0)	9.72(2)	2.0×10^{-4}	8.0×10^{-6}

С другой стороны, чтобы выявить влияние подвижности дефектов, для сравнения необходимо выбрать твердые растворы с близкой концентрацией допанта. Подвижность в первую очередь определяется структурой вещества, например, значениями общего и свободного объема элементарной ячейки. Для установления этих закономерностей в таблице 7.1 сопоставлены кристаллохимические характеристики фаз, электропроводность которых представлена на рисунке 7.1. В таблице 7.1 также

представлены значения общей электропроводности при температуре 700 °С, т. к. при меньших температурах измерение проводимости у матричного состава *LAO* будет осуществляться с большой ошибкой. Однако, при 700 °С эти фазы характеризуются смешанным ионно-дырочным переносом, и к сожалению, в литературе данные о дифференциации проводимости на парциальные вклады представлены ограничено. Поэтому в отсутствие возможности сравнить ионные проводимости допированных фаз LaAlO_3 , в таблице 7.1 дополнительно показаны данные при 500 °С, где вклад дырочной составляющей должен быть наименьшим.

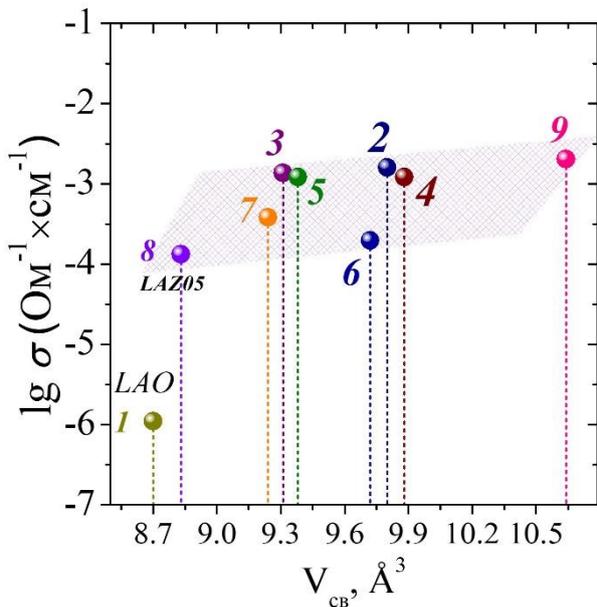


Рисунок 7.2 – Зависимость общей электропроводности от значения $V_{св}$ при 700 °С для фаз (1) – (*LAO*); (2) – (*LSA20*) [63], (3) – (*LSA10*) [226], (4) – (*LSA19*), (5) – (*LCA10*) [62], (6), (*LSAM*) [6], (7) (*LAM03*) [77], (9) (*LSAM*) [39], и (8) (*LAZ05*)

то магний-замещенный образец обладает бóльшим свободным объемом ячейки по сравнению с составом $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$, это объясняет несколько повышенную проводимость (до 0.5 порядка).

Замещение цинком показало наименьший эффект среди предложенных допантов. Однако эта стратегия замещения все же может быть перспективна при реализации совместного допирования. Как показано на графике 7.1 максимальная проводимость

На рисунке 7.2 показана зависимость общей электропроводности от значения свободного объема при температуре 700 °С. На графике наблюдается тенденция увеличения электропроводности с увеличением величины свободного объема решетки. Среди допантов *A-подрешетки* максимальное влияние на электропроводность оказывает стронций. Более высокая проводимость Sr^{2+} -замещенных образцов может быть объяснена высокой подвижностью иона кислорода, что обусловлено более высоким пределом растворимости Sr^{2+} в структуре и оптимальными значениями объема и свободного объема (9.80 Å^3). Если сравнивать допанты *B-подрешетки*,

реализуется именно для содопированных образцов, как например, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [39], для которого характерны большие размеры элементарной ячейки.

Аналогичный сравнительный анализ был проведен и для твердых растворов на основе индата лантана.

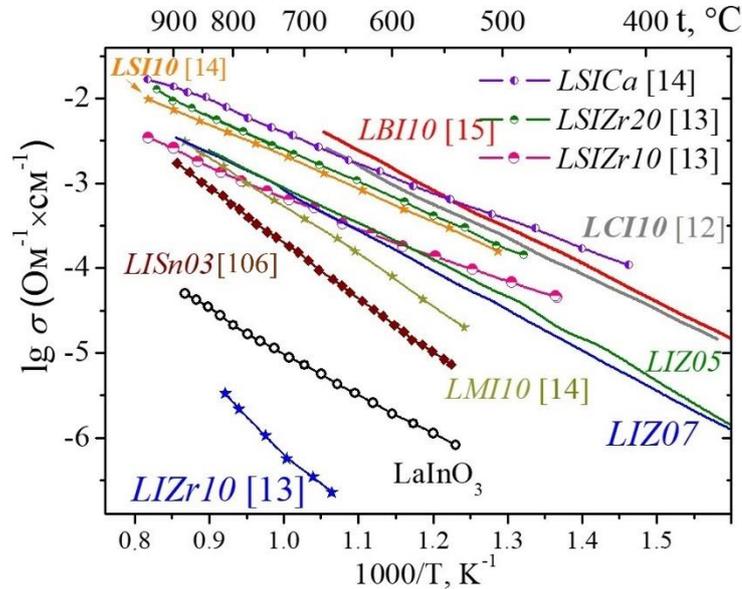


Рисунок 7.3 – Температурные зависимости проводимости **LIO** и твердых растворов **LIZ05** и **LIZ07**, в сравнении с допированными LaInO_3 : $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ (**LCI10**) [12]; $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ (**LMI10**) [14]; $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ (**LSI10**) [14]; $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ (**LBI10**) [15]; $\text{LaIn}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ (**LISn03**) [106]; $\text{LaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ (**LIZr10**) [13]; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{In}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ (**LSIZr20**) [13]; $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ (**LSIZr10**) [13] и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (**LSIC**) [14].

На рисунке 7.3 приведено сравнение политем электропроводности твердых растворов на основе LaInO_3 из литературных источников в сравнении с цинк-допированными фазами из настоящей работы. Показаны индаты с частичным замещением лантана на: барий [15], кальций [12], магний [14] и стронций [14]; с заменой В-катиона: Zr^{4+} [13] и Sn^{2+} [106]; а также содопированные $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ [14] и $\text{Sr}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$ [13] фазы. Для замещенных индатов реализуются схожие тенденции, как и для рассмотренных алюминатов. Принципиальное отличие в том, что в случае индатов В-катион гораздо крупнее, и пределы растворимости допантов могут быть расширены. На графике видно, что среди всех фаз с замещенным А-катионом состав с 10 мол% бария обладает максимумом проводимости. Среди допантов В-подрешетки цинк оказал наибольший эффект на увеличение электропроводности. Максимальный уровень проводимости среди содопированных фаз реализуется для состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [14]. Донорное

допирование, в частности, цирконием по *B*-подрешетке, было не эффективно, и проводимость этого образца была даже ниже, чем у базового состава.

Таблица 7.2 – Характеристики твердых растворов на основе LaInO_3

Состав	Пр.гр.	$\rho_{\text{эксп}}$, %	$V_{\text{яч}}$, Å^3	$V_{\text{св}}$, Å^3	σ , $\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ 650 °C
(<i>LIO</i>) LaInO_3	<i>Pnma</i>	98	69.84(8)	22.70(9)	3.8×10^{-6}
<i>A</i> -подрешетка					
(<i>LBI10</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ [15]	<i>Pnma</i>	91	70.24(1)	22.98(1)	2.8×10^{-3}
(<i>LCHI10</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ [12]	<i>Pnma</i>	98	69.79(2)	23.27(3)	2.1×10^{-3}
(<i>LSI10</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ [14]	<i>Pbnm</i>	70	69.96(3)	23.20(0)	1.0×10^{-3}
(<i>LMI10</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ [14]	<i>Pbnm</i>	–	69.59(9)	23.62(9)	2.0×10^{-4}
<i>B</i> -подрешетка					
(<i>LIZ05</i>) $\text{LaIn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$	<i>Pnma</i>	98	69.84(4)	23.00(4)	4.2×10^{-4}
(<i>LIZ07</i>) $\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}_{2.965}$	<i>Pnma</i>	98	69.83(9)	23.12(3)	3.3×10^{-4}
(<i>LIS03</i>) $\text{LaIn}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ [106]	<i>Pbnm</i>	–	68.92(1)	21.97(6)	5.4×10^{-5}
(<i>LIZr10</i>) $\text{LaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ [13]	<i>Pbnm</i>	–	69.89(4)	22.23(7)	1.6×10^{-7}
<i>A</i> - и <i>B</i> -содопирование					
(<i>LSIC</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [14]	<i>Pbnm</i>	–	69.92(5)	23.53(2)	2.1×10^{-3}
(<i>LSIZr20</i>) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{In}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [13]	<i>Pbnm</i>	–	70.09(0)	22.61(5)	1.2×10^{-3}
(<i>LSIZr10</i>) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ [13]	<i>Pbnm</i>	–	70.05(4)	22.77(1)	3.3×10^{-4}

Рассмотрим взаимосвязь выявленных закономерностей с расчетами значений объема и свободного объема элементарной ячейки для твердых растворов на основе LaInO_3 , приведенных в таблице 7.2. Электропроводность твердых растворов на основе LaInO_3 при 650 °C в зависимости от $V_{\text{св}}$ показаны на рисунке 7.4.

Анализ структурных особенностей образцов, допированных по *A*-подрешетке показал, что, в целом, для фаз состава $\text{La}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ba}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+}) характерны близкие значения как свободного объема ячейки, так и зависимости проводимости. Самый низкий уровень проводимости показал образец состава $\text{La}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$ [14], для

этой фазы характерен наименьший объем решетки, а значение свободного объема решётки при этом, будет рассчитано некорректно, т. к. для Mg^{2+} не приводятся значения ионного радиуса для координации XII [31].

В блоке допантов *B-подрешетки* показано, что введение цинка в подрешетку индия вызывает достаточно высокий уровень проводимости по сравнению с другими заместителями. Это коррелирует с рассчитанными значениями $V_{св}$. К тому же электропроводность образцов *LIZ05* и *LIZ07* сопоставима с электропроводностью содопированного образца состава $La_{0.9}Sr_{0.1}In_{0.9}Zr_{0.1}O_{3+\delta}$.

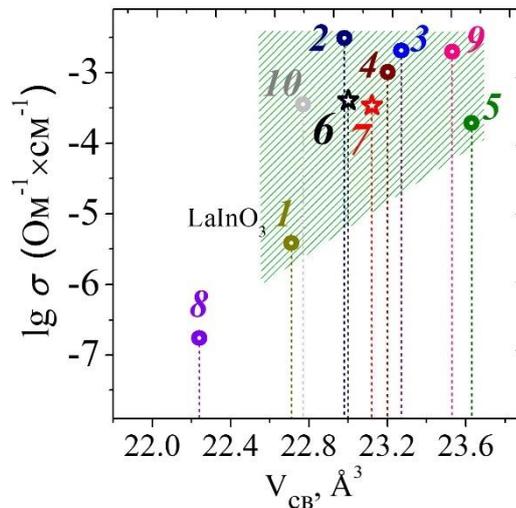


Рисунок 7.4 – Величины проводимости исходного (1) *LIO* и твердых растворов (6) *LIZ05* и (7) *LIZ07*, в сравнении с допированными $LaInO_3$: (2) – (*LBI10*) [15]; (3) – (*LCI10*) [12]; (4) – (*LSI10*) [14]; (5) – (*LMI10*) [14]; (8) – (*LIZr10*) [13]; (9) – (*LSIC*) [14], (10) – (*LSIZr10*) [13].

Таким образом, было показано, что примесное разупорядочение – это эффективная стратегия получения кислород-дефицитных соединений на основе $LaMO_3$. Однако, в большинстве работ в качестве добавки используется щелочноземельный элемент, что может негативно влиять на химическую устойчивость материала. С этой точки зрения, цинк может быть хорошей альтернативой, т. к. не принадлежит группе щелочноземельных элементов. Химическая стабильность цинк-замещенных образцов будет обсуждена далее в главе 8.

ГЛАВА 8. ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Для широкого применения перовскитоподобных материалов в качестве компонентов топливных элементов важно не только наличие высокой ионной проводимости, но также их химическая устойчивость в атмосфере углекислого газа. Материалы на основе допированных перовскитов с щелочно-земельными катионами, например, BaCeO_3 [227–229] являются одними из наиболее исследованных систем ABO_3 благодаря их высокому уровню протонной проводимости. К сожалению, эти материалы имеют низкую химическую стабильность из-за реакционной способности с CO_2 и парами воды [29, 230–233]. Хотя проблема может быть частично решена при использовании вместо церия циркония, т. к. образцы $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BZY) показывают более высокую химическую стабильность в атмосфере, содержащей CO_2 . [234]. Тем не менее при длительной обработке в потоке углекислого газа материалы склонны к деградации. На рисунке 8.1а показаны рентгенограммы образца $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ до и после воздействия атмосферы CO_2 при 650°C в течение 10 и 20 часов [29]. Иллюстрация к процессу воздействия углекислого газа на BaZrO_3 приведена на рисунке 8.1б [29].

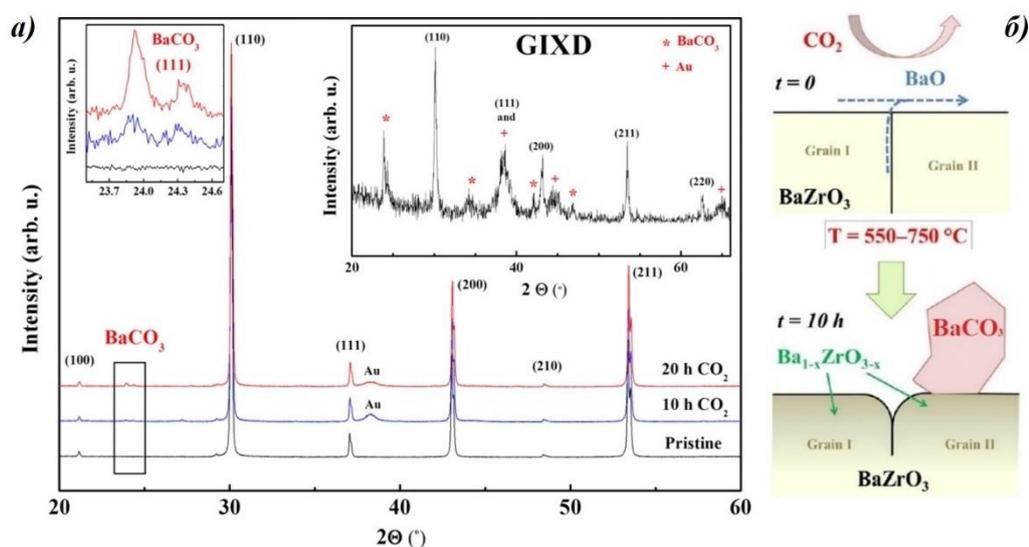


Рисунок 8.1 – (а) Рентгенограммы $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ до и после воздействия атмосферы CO_2 при 650°C в течение 10 и 20 часов; (б) Микроструктурные изменения на поверхности образца BaZrO_3 в результате реакции с атмосферой, содержащей CO_2 [29]

Таким образом, в последние годы актуальным стал поиск альтернативных стратегий достижения компромисса между химической стабильностью и высокими ионными проводимостями [228, 235]. В этом аспекте, образцы, исследуемые в работе, могут быть перспективными, т. к. в составе соединений нет щелочноземельных

компонентов, и потенциально возможность образования карбонатов низка. Ниже приведено описание исследований химической устойчивости цинксодержащих фаз на основе перовскитов $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$ ($M^{3+}=\text{Al, Sc, In}$) в сравнении с базовыми соединениями.

Атмосфера влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм.) и низкого $p\text{O}_2$

Все образцы, как базовые LaAlO_3 , LaScO_3 , LaInO_3 , так и цинксодержащие материалы на их основе были обработаны в атмосфере с $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм в течение 10 часов. Комплекс исследований с помощью методов ТГ, а также измерения электрических характеристик доказали, что все алюминий-содержащие образцы не способны к значимой гидратации. В то же время допированные скандаты и индаты проявили способность к внедрению паров воды из газовой фазы. Однако, гидратация не приводит к изменению симметрии ячейки. Кроме того, по результатам РФА гидратированных образцов установлено, что ни один из исследуемых составов не подвергается гидролизному разложению.

Дополнительно проводилось исследование фазовой стабильности соединений при варьировании парциального давления кислорода $p\text{O}_2$ в широких пределах ($10^{-20} \div 0.21$ атм). После измерений электрических свойств в зависимости от $p\text{O}_2$ на рентгенограммах образцов отсутствовали какие-либо примесные фазы.

Атмосфера углекислого газа

Исходные матрицы LaAlO_3 , LaScO_3 , LaInO_3 , а также все Zn-содержащие образцы на их основе были выдержаны в смеси газов $\text{CO}_2/\text{воздух}$ (1:1) при температуре 500°C в течение 10 часов. На рисунке 8.2 представлены рентгенограммы образцов алюминатов и индатов после данной обработки.

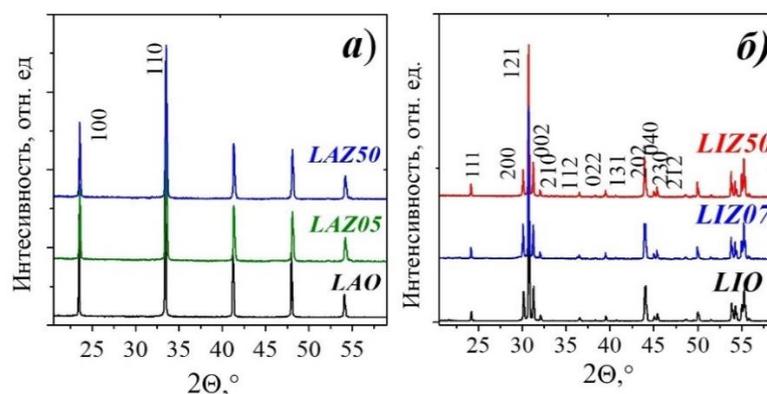


Рисунок 8.2 – Рентгенограммы для образцов (а) $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($x=0, 0.05, 0.5$) и (б) $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($y=0, 0.07, 0.5$), выдержанных в атмосфере газов $\text{CO}_2/\text{воздух}$ (1:1) при температуре 500°C в течение 10 часов

Как видно, все образцы сохраняют фазовый состав без присутствия каких-либо примесей. Обработка скандатов в смеси газов $\text{CO}_2/\text{воздух}$ (1:1) также не выявила изменений в структуре или фазовом составе.

Для проверки химической стабильности лантан-содержащих перовскитов в работе дополнительно был синтезирован образец состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$. Структура синтезированной фазы соответствует литературным данным [14]. Однако после обработки в смеси газов $\text{CO}_2/\text{воздух}$ (1:1) было зафиксировано разрушение материала. На рисунке 8.3 показана рентгенограмма образца после 10 ч предварительной обработки.

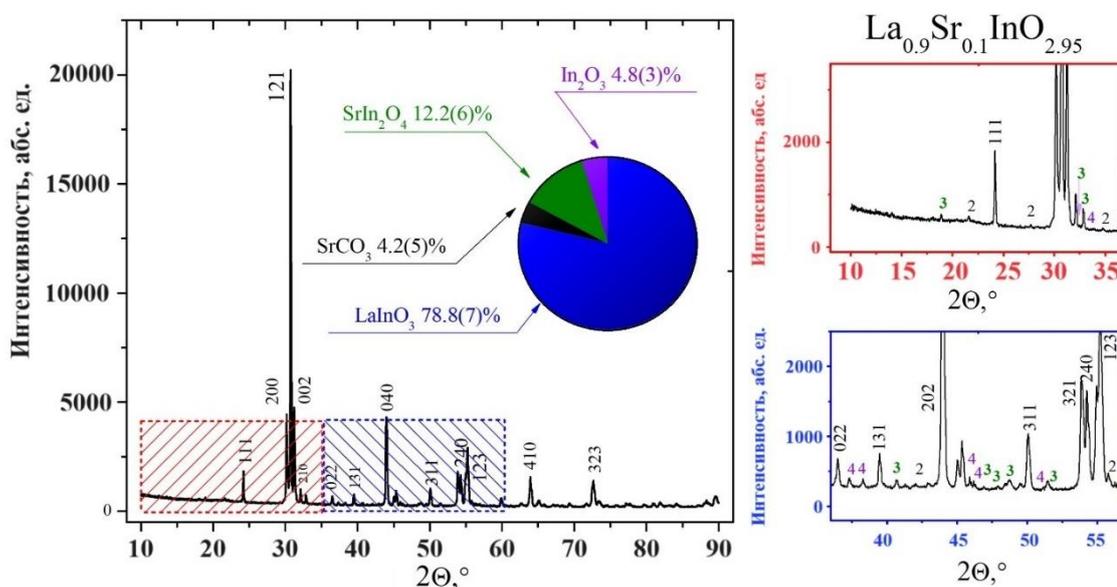


Рисунок 8.3 – Рентгенограмма $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$, выдержанного в атмосфере, содержащей углекислый газ ($\text{CO}_2/\text{воздух}$ – 1:1) при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч, на вставках показаны фрагменты рентгенограммы

Взаимодействие такой фазы с углекислым газом может происходить согласно приведенной реакции:



В литературе также отмечается, что такой состав склонен к образованию примесной фазы индата стронция уже во время синтеза [108]. Тогда взаимодействие с CO_2 может сопровождаться параллельным процессом по реакции:

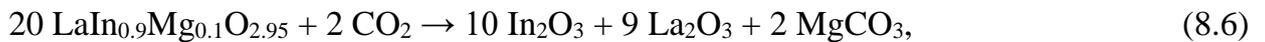


На рентгенограмме видны примесные пики этих фаз. Таким образом, можно заявить, что допирование стронцием, даже в малых концентрациях, в отличие от цинка ухудшило химическую устойчивость исходной матрицы.

Для понимания возможности протекания процессов деградации материалов в работе было оценено изменение устойчивости кислород-дефицитных сложных оксидов при допировании. Как известно, критерием самопроизвольного протекания химических процессов является величина изменения энергии Гиббса, соответствующая данным процессам. Энергия Гиббса для всех процессов определяется как разность изменения энергий Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции по формуле:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f G_j^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ, \quad (8.3)$$

Ниже приведены примеры реакций разрушения материалов с образованием именно карбоната соответствующего допанта, взятого по 10 мол%:



Тогда для реакции (8.7) величина $\Delta_r G_{298}^\circ$ в общем виде будет определяться как:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 9\Delta_f G^\circ(\text{La}_2\text{O}_3) + 10\Delta_f G^\circ(\text{In}_2\text{O}_3) + 2\Delta_f G^\circ(\text{ZnCO}_3) - 20\Delta_f G^\circ(\text{LIZ10}) - 2\Delta_f G^\circ(\text{CO}_2), \quad (8.8)$$

Соответственно, для других допантов уравнение будет аналогичным, и можно провести оценку изменения величины энергии Гиббса для этих уравнений. Известно, что, чем менее отрицательно изменение энергии Гиббса реакции разложения сложного оксида в среде углекислого газа, тем меньше возможность ее самопроизвольного протекания. В этом случае влияние гетеровалентного допирования на изменение устойчивости сложных оксидов, вступающих в реакцию взаимодействия с углекислым газом, можно оценить по изменению величин энергии Гиббса образования. Изменение энергии Гиббса образования твердых растворов из исходных веществ может быть рассчитано по уравнениям реакций, которые в общем виде могут быть записаны как:





Для перовскитов теплота и энергия Гиббса реакции образования сложного оксида из простых веществ связана с фактором толерантности (t) [236]. Рассчитав данный параметр, можно оценить изменение функции Гиббса реакций при введении допанта. В общем случае фактор толерантности рассчитывается по формуле 1.2 (пункт 1.1). В таблице 8.1 приведены полученные значения фактора толерантности.

Таблица 8.1 – Факторы толерантности для цинкзамещенных фаз на основе $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$ ($M^{3+}=\text{Al, Sc, In}$)

фаза		Фактор толерантности
<i>LAO</i>	LaAlO_3	1.0086
<i>LAZ05</i>	$\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{ZnO}_{2.975}$	1.0033
<i>LAZ50</i>	$\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	0.9579
<i>LSO</i>	LaScO_3	0.9098
<i>LSZ50</i>	$\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	0.9158
<i>LIO</i>	LaInO_3	0.8871
<i>LSI10</i>	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$	0.8897
<i>LIZ05</i>	$\text{LaIn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{ZnO}_{2.975}$	0.8883
<i>LIZ07</i>	$\text{LaIn}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{ZnO}_{2.965}$	0.8888
<i>LIZ50</i>	$\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	0.9039

Поскольку разброс значений фактора толерантности для изоструктурных фаз пренебрежимо мал, следовательно, можно считать, что величина $\Delta_r G_{298}^\circ$ не изменяется при введении допанта. Тогда, уравнение для расчёта функции Гиббса для реакции образования цинк-допированного образца будет выглядеть как:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{LIZ10}) - \frac{1}{2} \Delta_f G^\circ(\text{La}_2\text{O}_3) - 0.45 \Delta_f G^\circ(\text{In}_2\text{O}_3) - 0.1 \Delta_f G^\circ(\text{ZnO}), \quad (8.11)$$

Соответственно, расчет значения энергий Гиббса для твердых растворов, где в качестве допанта использован другой элемент со степенью окисления +2 с концентрацией 10 мол%, как те, что приведены в реакциях 6–9, будет таким же. Но при этом, слагаемое, отвечающее за вклад допанта $\Delta_f G^\circ(\text{ZnO})$ будет меняться в зависимости от допанта. И чем более положительный вклад, тем более отрицательным будет общая энергия реакции. Известно, что среди значений $\Delta_f G^\circ$ для оксидов бария, стронция, кальция магния и цинка,

которые использовались в качестве допантов, значение $\Delta_f G^\circ(\text{ZnO})$ является наименьшим по модулю, и более положительным [237]. В итоге это приводит к снижению энергии образования сложного оксида $\Delta_r G_{298}^\circ$ и, как следствие, повышает его устойчивость к CO_2 .

Таким образом, в работе выполнено исследование химической устойчивости исследуемых фаз к углекислому газу. Установлено, что цинксодержащие образцы являются химически устойчивыми, как и исходные матрицы. При этом, показано, что это характерно при введении цинка как в больших концентрациях, так и в малых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей диссертационной работы проведено систематическое исследование, направленное на выявление взаимосвязей между составом, структурой и функциональными свойствами как индивидуальных цинксодержащих соединений, так и твердых растворов на основе перовскитов состава $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ ($M^{+3}=\text{Al, Sc, In}$). В соответствии с полученными результатами сформулированы основные выводы:

1. Впервые получены твердые растворы: $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($0 \leq x \leq 0.05$), $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($0 \leq y \leq 0.07$). Впервые получены фазы состава $\text{LaM}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Al, Sc, In}$) со структурой перовскита. Определены оптимальные температурные режимы синтеза, позволяющие сохранить заданную стехиометрию. Введение цинка в структуру перовскитов $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ ($M^{+3}=\text{Al, In}$) снижает температуры синтеза и спекания высокоплотной (98 %) керамики на 50–100 °С и 200–300 °С, соответственно.

2. Структура сложного оксида $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ определена как кубическая. Образцы составов $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ и $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ кристаллизуются в ромбической симметрии. Для составов из области гомогенного твердого раствора $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ снижается объем элементарной ячейки и увеличивается свободный объем ячейки. Введение цинка в решетку гексагонального перовскита LaAlO_3 приводит к стабилизации кубической модификации **LAZ05** (пр. гр. *Pm3m*).

3. Все исследованные фазы, кроме алюминатов, проявляют способность к гидратации. Основной формой нахождения протона в структуре сложных оксидов составов $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ и $\text{LaM}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Sc, In}$) являются энергетически неэквивалентные гидроксо-группы, вовлеченные в разные по силе водородные связи.

4. Проведена комплексная аттестация электрических свойств твердых растворов: $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) и $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($0 \leq y \leq 0.07$), а также фаз $\text{LaM}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Al, Sc, In}$):

4.1 Допирование цинком увеличивает электропроводность на 1.5 и 2 порядков величины относительно матричных фаз LaAlO_3 и LaInO_3 , соответственно. Наблюдается общая тенденция роста электропроводности с увеличением значения свободного объема ячейки твердых растворов на основе $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ ($M^{+3}=\text{Al, In}$).

4.2 В атмосфере с *низким* парциальным давлением паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) при $p_{\text{O}_2}=0.21$ атм полученные твердые растворы обладают смешанным ионно-дырочным

типом проводимости во всем исследуемом интервале температур. Доминирование кислород-ионного транспорта реализуется ниже ~ 450 °С.

4.3 Для фаз $\text{LaM}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) характерен ионно-дырочный тип проводимости в области высоких температур на воздухе, ниже 500 °С преобладает O^{2-} -ионный перенос. Кислород-ионная проводимость в фазах $\text{LaM}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Sc}, \text{In}$) увеличивается с ростом величины свободного объема ячейки и критического радиуса канала миграции.

4.4 При повышении влажности ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2.0 \cdot 10^{-2}$ атм) при температурах ниже 600 °С фазы *LIZ05*, *LIZ07*, *LIZ50*, *LSZ50* способны к реализации протонной проводимости. Концентрация протонных носителей заряда растет с понижением температуры и обуславливает рост ионной составляющей проводимости, и ниже ~ 500 °С в фазах доминирует протонный транспорт. В алюминатах протонный перенос не реализуется.

5. Предложена концепция оценки возможности инкорпорирования воды из газовой фазы и способности к протонной проводимости в перовскитах $\text{LaM}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$). Показано, что протонный транспорт не реализуется в фазах с величиной эффективного радиуса кислородных вакансий меньше ~ 1.35 Å.

6. Допирование цинком сохраняет химическую устойчивость перовскитов $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ ($M^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) к CO_2 в отличие от щелочноземельных допантов.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

В данной работе основное внимание было сосредоточено на фазовом и термическом поведении цинксодержащих кислород-дефицитных перовскитов, а также на изучении их транспортных свойств. Установленные закономерности формирования ионного (O^{2-} и H^+) транспорта позволяют прогнозировать свойства потенциальных твердых электролитов с высокой ионной проводимостью и могут быть использованы в дальнейшем поиске перспективных фаз.

Дальнейшее развитие направления настоящей диссертационной работы может быть связано с разработкой Zn-содержащих материалов на основе $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ ($M^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) с применением стратегии *совместного допирования*. Работа может быть продолжена в рамках исследований электрохимического поведения электролитов, сформированных из изученных материалов, и изучением влияния состава и микроструктуры таких электролитов на основные характеристики твердооксидных топливных элементов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	– параметры элементарной ячейки
пр. гр.	– пространственная группа
$V_{\text{яч}}$	– объем элементарной решетки, Å^3
$\tilde{V}_{\text{яч}}$	– приведенный объем ячейки с учетом числа формульных единиц, Å^3
\tilde{a}	– параметр эквивалентной элементарной ячейки (псевдокубический), Å
$V_{\text{св}}$	– свободный объем ячейки, Å^3
m_i	– коэффициент химического состава
x, y, z	– мольная доля
мол. %	– мольная доля
r	– радиус атома, Å
$r_{\text{ан}}$	– общий радиус аниона в кристаллической решетке, Å
r_V	– эффективного радиуса вакансии, Å
$r_{\text{крит}}$	– критический радиус, Å
Z	– число формульных единиц
M_r	– молярная масса соединения, г/моль
N_A	– число Авогадро 6.023×10^{23} моль $^{-1}$.
$m_{\text{сух}}$	– масса высушенного испытуемого образца, г
$m_{\text{нас.ж}}$	– масса пропитанного образца на воздухе, г
$m_{\text{гидр}}$	– масса пропитанного образца, погруженного в жидкость г
V_T	– объем таблетки, см^3
S	– площади поверхности таблетки, см^2
h	– высота таблетки, см
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия
КР	– спектроскопия комбинационного рассеивания
ИК	– инфракрасный спектроскопия
ТГ	– термогравиметрический анализ
$\rho_{\text{рен}}$	– рентгенографическая плотность образца, г/см 3
$\rho_{\text{эксп}}$	– экспериментальная плотность образца, г/см 3
$\rho_{\text{ж}}$	– плотность насыщающей жидкости при температуре испытаний, г/см 3
$\rho_{\text{уд}}$	– удельная плотность образца, г/см 3

$P_{\text{откр}}$	– открытая пористость, %
$P_{\text{зак}}$	– закрытая пористость, %
$P_{\text{общ}}$	– общая пористость, %
W	– водопоглощение, %
t	– температура, °С
T	– температура, К
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	– парциальное давление паров воды, атм
p_{O_2}	– парциальное давление кислорода, атм
Z'	– сопротивление действительной части спектра импеданса, Ом
Z''	– сопротивление мнимой части спектра импеданса, Ом
$R_{\text{об}}$	– объемные сопротивление, Ом
$C_{\text{об}}$	– объемные ёмкость, Ф
$R_{\text{г.з.}}$	– сопротивление границ зерен, Ом
$C_{\text{г.з.}}$	– ёмкость границ зерен, Ф
$\sigma_{\text{общ}}$	– общая электрическая проводимость, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹
$\sigma_{\text{ион}}$	– ионная проводимость, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹
$(\sigma_{\text{ион}})_{\text{сух}}$	– ионная проводимость в сухой атмосфере, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹
$(\sigma_{\text{ион}})_{\text{вл}}$	– ионная проводимость во влажной атмосфере, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹
σ_{h}	– дырочная (p-типа) проводимость, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹
σ_{e}	– электронная (n-типа) проводимость, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹
σ_{O_2}	– кислородно-ионная проводимость, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹
σ_{H^+}	– протонная проводимость, Ом ⁻¹ ×см ⁻¹
E_a	– энергия активации, эВ
$t_{\text{ион}}$	– ионное число переноса
t_{H^+}	– протонное число переноса
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	– двукратно ионизированные вакансии кислорода
V_{O}^{\times}	– структурная вакансия кислорода
O_{O}^{\times}	– атом кислорода в регулярной позиции
h^{\bullet}	– дырочный электронный дефект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hanif, M. B. Mo-doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolyte at intermediate temperature SOFCs. Part I: Microstructure and electrochemical properties / M. B. Hanif, S. Rauf, M. Mosiałek [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2023. – P. 1–18.
2. Fop, S. Solid oxide proton conductors beyond perovskites / S. Fop // *J. Mater. Chem. A*. Royal Society of Chemistry. – 2021. – V. 9, № 35. – P. 18836–18856.
3. Duan, C. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage / C. Duan, J. Huang, N. Sullivan [et al.] // *Appl. Phys. Rev.* – 2020. – V. 7, № 1. – P. 011314.
4. Sažinas, R. Surface reactivity and cation non-stoichiometry in $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.2$) exposed to CO_2 at elevated temperature / R. Sažinas, M. F. Sunding, A. Thøgersen [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2019. – V. 7, № 8. – P. 3848–3856.
5. Okuyama, Y. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO_3 ($M=\text{Al, Sc, In, Yb, Y}$) / Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2014. – V. 125. – P. 443–449.
6. Lybye, D. Conductivity of A- and B-site doped LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 and LaInO_3 perovskites / D. Lybye, F.W. Poulsen, M. Mogensen // *Solid State Ion.* – 2000. – V. 128, № 1–4. – P. 91–103.
7. Nguyen, T. L. The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO_3 -based oxides / T. L. Nguyen, M. Dokiya, S. Wang [et al.] // *Solid State Ion.* – 2000. – V. 130. – P. 229–241.
8. Villas-Boas, L. A. Effects of Sr and Mn co-doping on microstructural evolution and electrical properties of LaAlO_3 / L. A. Villas-Boas, C. A. Goulart, D. P. F. De Souza // *Process. Appl. Ceram.* – 2019. – V. 13, № 4. – P. 333–341.
9. Nomura, K. Neutron diffraction study of LaScO_3 -based proton conductor / K. Nomura, H. Kageyama // *Solid State Ion.* – 2014. – V. 262. – P. 841–844.
10. Stroeva, A. Y. Phase composition and conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x=0.01-0.20$) under oxidative conditions / A. Yu. Stroeva, V. P. Gorelov, A. V. Kuz'min [et al.] // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – V. 48, № 5. – P. 509–517.
11. Stroeva A. Y. Effect of scandium sublattice defectiveness on ion and hole transfer in LaScO_3 -based proton-conducting oxides / A. Yu. Stroeva, V. P. Gorelov, A. V. Kuz'min [et al.] // *Russ. J. Electrochem.* – 2011. – V. 47, № 3. – P. 264–274.

12. 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, O. P. Pandey // *Ionics*. – 2015. – V. 21, № 10. – P. 2839–2850.
13. He, H. The effects of dopant valence on the structure and electrical conductivity of LaInO_3 / H. He, X. Huang, L. Chen // *Electrochim. acta*. – 2001. – V. 46., № 18. – P. 2871–2877.
14. He, H. Sr-doped LaInO_3 and its possible application in a single layer SOFC / H. He, X. Huang, L. Chen // *Solid State Ion.* – 2000. – V. 130, № 3. – P. 183–193.
15. Sood, K. Co-existence of cubic and orthorhombic phases in Ba-doped LaInO_3 and their effect on conductivity / K. Sood, K. Singh, O. P. Pandey // *Phys. B Condens. Matter*. – 2015. – V. 456. – P. 250–257.
16. Kalyakin, A. Characterization of proton-conducting electrolyte based on $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ and its application in a hydrogen amperometric sensor / A. Kalyakin, J. Lyagaeva, D. Medvedev [et al.] // *Sens. Actuators B Chem.* – 2016. – V. 225. – P. 446–452.
17. Kasyanova, A. V. Transport properties of LaYbO_3 -based electrolytes doped with alkaline earth elements / A. V. Kasyanova, J. G. Lyagaeva, G. K. Vdovin [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2023. – V. 439. – P. 141702.
18. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 3: Пер с англ. – М.: Мир, 1988. – 564 с.
19. Evans, H. A. Perovskite-related ReO_3 -type structures / H. A. Evans, Y. Wu, R. Seshadri, A. K. Cheetham // *Nat. Rev. Mater.* – 2020. – V. 5, № 3. – P. 196–213.
20. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч.1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 558 с.
21. Kadyrov, L. S. Bandlike electrical transport in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ manganites / L. S. Kadyrov, T. Zhang, E. S. Zhukova [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2016. – V. 93, № 18. – P. 184303.
22. Папас, М. Triple ionic–electronic conducting oxides for next-generation electrochemical devices / М. Папас, V. Stevanović, A. Zakutayev [et al.] // *Nat. Mater.* – 2021. – V. 20, № 3. – P. 301–313.
23. Kreuer, K. D. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology / K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104, № 10. – P. 4637–4678.
24. Iwahara, H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda // *Solid State Ionics*.

- 1981. – V. 3–4. – P. 359–363.
25. Kreuer, K. D. Proton Conductivity: Materials and Applications / K. D. Kreuer // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8, № 3. – P. 610–641.
 26. Norby, T. Ceramic proton and mixed proton-electron conductors in membranes for energy conversion applications / T. Norby // *J. Chem. Engin. Jap.* – 2007. – V. 40, № 13. – P. 1166–1171.
 27. Kreuer, K. D. Proton-Conducting Oxides / K. D. Kreuer // *Annual Review of Materials Research.* – 2003. – V. 33, № 1. – P. 333–359.
 28. Wang, Y. Improving the chemical stability of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte by Cl doping for proton-conducting solid oxide fuel cell / Y. Wang, H. Wang, T. Liu [et al.] // *Electrochem. commun.* – 2013. – V. 28. – P. 87–90.
 29. Sažinas, R. Effect of CO_2 Exposure on the Chemical Stability and Mechanical Properties of BaZrO_3 -Ceramics / R. Sažinas, C. Bernuy-López, M. A. Einarsrud [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – V. 99, № 11. – P. 3685–3695.
 30. Smith, A. D. Investigation into the Incorporation of Phosphate into $\text{BaCe}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_{3-y/2}$ (A = Y, Yb, In) / A. D. Smith, P. R. Slater // *Inorganics.* – 2014. – V. 2, № 1. – P. 16–28.
 31. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751–767.
 32. Kasyanova, A. V. Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures / A. V. Kasyanova, A. O. Rudenko, Y. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev // *Membr. Membr. Technol.* – 2021. – V. 3, № 2. – P. 73–97.
 33. Ichimura, K. Comparative studies of mixed oxide perovskite catalysts, LaCoO_3 , LaFeO_3 and LaAlO_3 for hydrogenation of alkenes and hydrogenolysis of alkanes / K. Ichimura, Y. Inoue, I. Kojima [et al.] // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1981. – V. 7. – P. 1281–1292.
 34. Haron, W. Nanostructured perovskite oxides – LaMO_3 (M=Al, Co, Fe) prepared by coprecipitation method and their ethanol-sensing characteristics / W. Haron, A. Wisitsoraat, S. Wongnawa // *Ceram. Int.* – 2017. – V. 43, № 6. – P. 5032–5040.
 35. Okuyama, Y. Proton transport properties of $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$ (M=Ba, Sr, Ca, Mg) / Y. Okuyama, T. Kozai, T. Sakai [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 95. – P. 54–59.
 36. Oikawa, I. On the symmetry of defects in perovskite-type protonic conductors: A Sc-45 NMR study / I. Oikawa, M. Ando, H. Kiyono [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2012. – V.

213. – P. 14–17.
37. Liu, Q. Experiment and simulation of infrared emissivity properties of doped LaAlO_3 / Q. Liu, H. Cheng, T. Tu // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2022. – V. 105, № 4. – P. 2713–2724.
 38. Fung, K. Z. Cathode-supported SOFC using a highly conductive lanthanum aluminate-based electrolyte / K. Z. Fung, T. Y. Chen // *Solid State Ionics.* – 2011. – V. 188, № 1. – P. 64–68.
 39. Park, J. Y. Electrical conductivity of Sr and Mg doped LaAlO_3 / J. Y. Park, G. M. Choi // *Solid State Ionics.* – 2002. – V. 154–155. – P. 535–540.
 40. Boschker, J. E. Structural coupling across the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface: High-resolution x-ray diffraction study / J. E. Boschker, C. Folkman, C. W. Bark [et al.] // *Phys. Rev. B* – 2011. – V. 84, № 20. – P. 205418.
 41. Kumar, A. Superconducting properties of Al wires deposited on SrTiO_3 and $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ substrates / A. Kumar, S. Husale, A. Dogra [et al.] // *Mater. Today Proc.* – 2020. – V. 28. – P. 88–91.
 42. Sugumaran, S. Structure, morphology and I–V characteristics of thermally evaporated LaAlO_3 nanostructured thin films / S. Sugumaran, T. A. Divya, R. K. Sivaraman [et al.] // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2022. – V. 33, № 12. – P. 9085–9100.
 43. Anil, C. Syngas production via CO_2 reforming of methane over noble metal (Ru, Pt, and Pd) doped LaAlO_3 perovskite catalyst / C. Anil, J. M. Modak, G. Madras // *Mol. Catal.* – 2020. – V. 484. – P. 110805.
 44. Sato, A. Electric Field and Mobile Oxygen Promote Low-Temperature Oxidative Coupling of Methane over $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ Perovskite Catalysts / A. Sato, S. Ogo, Y. Takeno [et al.] // *ACS Omega.* – 2019. – V. 4, № 6. – P. 10438–10443.
 45. Jin, X. Preparation of Eu^{3+} doped LaAlO_3 phosphors by coprecipitation-molten salt synthesis / X. Jin, L. Zhang, H. Luo [et al.] // *Integr. Ferroelectr.* – 2018. – V. 188, № 1. – P. 1–11.
 46. Lee, S. H. Ultraviolet radiation excited strong red-emitting $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors: Synthesis and luminescent properties / S. H. Lee, P. Du, L. K. Bharat, J. S. Yu // *Ceram. Int.* – 2017. – V. 43, № 5. – P. 4599–4605.
 47. Dereń, P. J. Spectroscopic properties of LaAlO_3 nanocrystals doped with Tb^{3+} ions / P. J. Dereń, M. A. Weglarowicz, P. Mazur [et al.] // *J. Lumin.* – 2007. – V. 122–123. P. 780–783.

48. Gocalińska, A. Spectroscopic characterization of LaAlO₃ crystal doped with Tm³⁺ ions / A. Gocalińska, P. J. Dereń, P. Głuchowski [et al.] // *Opt. Mater.* – 2008. – V. 30, № 5. – P. 680–683.
49. Dereń, P. J. Spectroscopic properties of LaAlO₃:Tm³⁺ nanocrystals / P. J. Dereń, D. Sztolberg, B. Brzostowski [et al.] // *Opt. Mater.* – 2018. – V. 83. – P. 68–72.
50. Rivera-Montalvo, T. Luminescence characteristics of perovskite type LaAlO₃:Dy³⁺ for radiation detector / T. Rivera-Montalvo, R. Alvarez-Romero, A. Morales-Hernández [et al.] // *J. Lumin.* – 2021. – V. 240. – P. 118403.
51. Rai, D. P., A first principles study of Nd doped cubic LaAlO₃ perovskite: mBJ+U study / D. P. Rai, A. Shankar, M. P. Ghimire [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 417. – P. 313–320.
52. Xiong, K. Electronic defects in LaAlO₃ / K. Xiong, J. Robertson, S. J. Clark // *Microelectron. Eng.* – 2008. – V. 85, № 1. – P. 65–69.
53. Zylberberg, J. Improved dielectric properties of bismuth-doped LaAlO₃ / J. Zylberberg, Z.-G. Ye // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100, № 8. – P. 86102.
54. Silva, R. S. Structural and magnetic properties of LaCrO₃ half-doped with Al / R. S. Silva, P. Barrozo, N. O. Moreno [et al.] // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42, № 13. – P. 14499–14504.
55. Sanz-Ortiz, M. N. Optical and magnetic characterisation of Co³⁺ and Ni³⁺ in LaAlO₃: interplay between the spin state and Jahn–Teller effect / M. N. Sanz-Ortiz, F. Rodríguez, J. Rodríguez [et al.] // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2011. – V. 23, № 41. – P. 415501.
56. Fu, Q. Synthesis and electrical conductivity of Sr- and Mn-substituted LaAlO₃ as a possible SOFC anode material / Q. Fu, F. Tietz, D. Stöver // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177, № 19. – P. 1819–1822.
57. Djoudi, L. Synthesis and Characterization of Perovskite Oxides LaAl_{1-x}Ni_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.6) via Co-precipitation Method / L. Djoudi, M. Omari // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2015. – V. 25, № 4. – P. 796–803.
58. Kilner, J. A. Electrolytes for the high temperature fuel cell; experimental and theoretical studies of the perovskite LaAlO₃ / J. A. Kilner, P. Barrow, R. J. Brook, M. J. Norgett // *J. Power Sources.* – 1978. – V. 3, № 1. – P. 67–80.
59. Benam, M. R. Ab initio study of the effect of pressure on the structural and electronic properties of cubic LaAlO₃ by density function theory using GGA, LDA and PBEsol exchange correlation potentials / M. R. Benam, N. Abdoshahi, M. M. Sarmazdeh // *Phys.*

- B Condens. Matter. – 2014. – V. 446. – P. 32–38.
60. Dereń, P. J. Symmetry of LaAlO₃ nanocrystals as a function of crystallite size / P. J. Dereń, K. Lemański, A. Gaḡor [et al.] // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183, № 9. – P. 2095–2100.
 61. Ok, K. M. Preparation and characterization of high purity Zn-doped (La_{0.8}Sr_{0.2})AlO_{2.9} electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells / K. M. Ok, H. C. Park, S.Y. Yoon // Mater. Sci. Eng. B. – 2014. – V. 190. – P. 75–81.
 62. Fabián, M. Ionic and electronic transport in calcium-substituted LaAlO₃ perovskites prepared via mechanochemical route / M. Fabián, B. I. Arias-Serrano, A. A Yaremchenko [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2019. – V. 39, № 16. – P. 5298–5308.
 63. da Silva, C.A. Synthesis of LaAlO₃ based materials for potential use as methane-fueled solid oxide fuel cell anodes / C. A. da Silva, P. E. V.de Miranda // Int. J. Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40, № 32. – P. 10002–10015.
 64. Dereń, P. J. How the size of LaAlO₃ nanocrystals changes its spectroscopic properties / P. J. Dereń, B. Bondzior, G. Banach [et al.] // J. Lumin. – 2018. – V. 193. – P. 73–78.
 65. Fu, Q. X. Evaluation of Sr- and Mn-substituted LaAlO₃ as potential SOFC anode materials / Q. X. Fu, F. Tietz, P. Lersch, D. Stöver // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177, № 11–12. – P. 1059–1069.
 66. Nakatsuka, A. Cubic phase of single-crystal LaAlO₃ perovskite synthesized at 4.5 GPa and 1273 K / A. Nakatsuka, O. Ohtaka, H. Arima [et al.] // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. – 2005. – V. 61, № 8. – P. 148–150.
 67. Silveira, I. S. Structural, morphological and vibrational properties of LaAlO₃ nanocrystals produced by four different methods / I. S. Silveira, N. S. Ferreira, D. N.Souza // Ceram. Int. – 2021. – V. 47, № 19. – P. 27748–27758.
 68. Luo, X. Structural and elastic properties of LaAlO₃ from first-principles calculations / X. Luo, B. Wang // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104, № 7. – P. 73518.
 69. Verma, O.N. A structural-electrical property correlation in A-site double substituted lanthanum aluminate / O. N. Verma, P. K. Jha, P. Singh // J. Appl. Phys. – 2017. – V. 122, № 22. – P. 225106.
 70. Gunkel, F. High temperature conductance characteristics of LaAlO₃/SrTiO₃-heterostructures under equilibrium oxygen atmospheres / F. Gunkel, S. Hoffmann-Eifert, R. Dittmann [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 97, № 1. – P. 12103.

71. Schwab, C. Oxygen transport in single-crystal LaAlO_3 substrates / C. Schwab, H. Schraknepper, R. A. De Souza // *Phys. Rev. Mater.* – 2021. – V. 5, № 10. – P. 105001.
72. Nguyen, T. L. Electrical conductivity, thermal expansion and reaction of $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$ and $(\text{La,Sr})\text{AlO}_3$ system / T. L. Nguyen, M. Dokiya // *Solid State Ionics.* – 2000. – V. 132, № 3. – P. 217–226.
73. Chen, T. Y. Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped LaGaO_3 and LaAlO_3 / T. Y. Chen, K. Z. Fung // *J. Power Sources.* – 2004. – V. 132, № 1–2. – P. 1–10.
74. Filonova, E. Recent Progress in the Design, Characterisation and Application of LaAlO_3 - and LaGaO_3 -Based Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes / E. Filonova, D. Medvedev // *Nanomaterials.* – 2022. – V. 12, № 12. – P. 1–32.
75. Spinicci, R. Oxidative coupling of methane on LaAlO_3 perovskites partially substituted with alkali or alkali-earth ions / R. Spinicci, P. Marini, S. De Rossi [et al.] // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2001. – V. 176, № 1. – P. 253–265.
76. Mizusaki, J. Electrical Conductivity, Defect Equilibrium and Oxygen Vacancy Diffusion Coefficient of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ Single Crystals / J. Mizusaki, I. Yasuda, J. Shimoyama [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – V. 140, № 2. – P. 467–471.
77. Chen, T. Y. Effect of divalent dopants on crystal structure and electrical properties of LaAlO_3 perovskite / T. Y. Chen, R. Y. Pan, K. Z. Fung // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – V. 69, № 2–3. – P. 540–546.
78. Chen, T. Y. A and B-site substitution of the solid electrolyte LaGaO_3 and LaAlO_3 with the alkaline-earth oxides MgO and SrO / T. Y. Chen, K. Z. Fung // *J. Alloys Compd.* – 2004. – V. 368, № 1. – P. 106–115.
79. Onishi, T. Quantum Chemistry in Functional Inorganic Materials / T. Onishi // *Advances in Quantum Chemistry.* – 2012. – V. 64. – P. 31–81.
80. Villas-Boas, L. A. Microstructural development and oxygen ion mobility in Sr, Ba, and Ca-doped LaAlO_3 perovskites / L. A. Villas-Boas, C. A. Goulart, D. P. F. de Souza // *Matéria (Rio de Janeiro).* – 2020. – V. 25, № 3. – P. 1–10.
81. Kilner, J. A. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides / J. A. Kilner, R. J. Brook // *Solid State Ionics.* – 1982. – V. 6, № 3. – P. 237–252.
82. Chen, T. Y. Crystal Structure and Conductivity of Ba-and Y-Doped LaAlO_3 Solid Electrolyte / T. Y. Chen, K. Z. Fung // *ECS Proc. Vol.* – 2003. – V. 2003, № 1. – P. 339.

83. Ahlgren, E. O. Thermoelectric Power of $\text{ErAl}(\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{LaAl}(\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ / E. O. Ahlgren, J. Ranlöv, F. W. Poulsen // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – V. 142, № 12. – P. 4230–4234.
84. Park, J. Y. The effect of Ti addition on the electrical conductivity of Sr- and Mg-doped LaAlO_3 / J. Y. Park, Choi G. M. // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176, № 37. – P. 2807–2812.
85. Huang, K. Superior perovskite oxide-ion conductor; Strontium- and magnesium-doped LaGaO_3 : II, ac impedance spectroscopy / K. Huang, R. S. Tichy, J. B. Goodenough // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81, № 10. – P. 2576–2580.
86. Forrat, F. Electrolyte solide a base de AILA03. application aux piles a combustible / F. Forrat, M. Christen, G. Dauge [et al.] // *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences.* – 1964. – V. 259, № 17. – P. 2813.
87. Ruiz-Trejo, E. Structure, point defects and ion migration in LaInO_3 / E. Ruiz-Trejo, G. Tavizón, A. Arroyo-Landeros // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2003. – V. 64, № 3. – P. 515–521.
88. Lakshminarasimhan, N. Luminescent host lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 –A reinvestigation of luminescence of d10 metal ions / N. Lakshminarasimhan, U. V. Varadaraju // *Mater. Res. Bull.* – 2006. – V. 41, № 4. – P. 724–731.
89. Yukhno, E. Excitation and emission spectra of LaInO_3 -based solid solutions doped with Sm^{3+} , Sb^{3+} / E. Yukhno, L. Bashkirov, P. P. Pershukevich [et al.] // *J. Lumin.* – 2017. – V. 182. – P. 123–129.
90. Srivastava, A. M. Spectroscopy of Mn^{4+} in orthorhombic perovskite, LaInO_3 / A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, D. J. Smith [et al.] // *J. Lumin.* – 2019. – V. 206. – P. 398–402.
91. Yukhno, E. K. Magnetic properties of LaInO_3 -based perovskite-structure photoluminescent materials doped with Nd^{3+} , Cr^{3+} , and Mn^{3+} ions / E. K. Yukhno, L. A. Bashkirov, L. S. Lobanovsky [et al.] // *Inorg. Mater.* – 2016. – V. 52, № 2. – P. 218–224.
92. Galazka, Z. Melt Growth and Physical Properties of Bulk LaInO_3 Single Crystals / Z. Galazka, K. Irmscher, S. Ganschow [et al.] // *Phys. status solidi.* – 2021. – V. 218, № 16. – P. 2100016.
93. 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.] //

- Mater. Charact. – 2017. – V. 131. – P. 108–115.
94. Hu, T. Dy³⁺-doped LaInO₃: a host-sensitized white luminescence phosphor with exciton-mediated energy transfer / T. Hu, L. Xia, W. Liu [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2021. – V. 9, № 38. – P. 13410–13419.
 95. Keith, M. L. Structural relations among double oxides of trivalent elements / M. L. Keith, R. Roy // Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. – 1954. – V. 39, № 1–2. – P. 1–23.
 96. Roth, R. S. Classification of Perovskite and Other ABO₃-Type / R. S. Roth // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1957. – V. 58, № 2. – P. 75.
 97. Park, H. M. Lanthanum indium oxide from X-ray powder diffraction / H. M. Park, H. J. Lee, S. H. Park, H. I. Yoo // Acta Crystallogr. Sect. C. – 2003. – V. 59, № 12. – P. 131–132.
 98. Hartley, P. Experimental and Theoretical Study of the Electronic Structures of Lanthanide Indium Perovskites LnInO₃ / P. Hartley, R. G. Egdell, K. H. L. Zhang, et al. // J. Phys. Chem. C. – 2021. – V. 125, № 11. – P. 6387–6400.
 99. Hwang, K. J. Molecular dynamics simulation of oxygen ion conduction in orthorhombic perovskite Ba-doped LaInO₃ using cubic and orthorhombic model / K. J. Hwang, M. Yoon, H. J. Hwang [et al.] // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2015. – V. 15, № 11. – P. 8947–8950.
 100. Nomura, K. Electrical conduction behavior in (La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-δ} (M^{III} = Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites / K. Nomura, S. Tanase // Solid State Ionics. – 1997. – V. 98, № 3–4. – P. 229–236.
 101. Dhanasekaran, P. Effects of grain morphology, microstructure and dispersed metal cocatalyst on the photoreduction of water over impurity-doped LaInO₃ / P. Dhanasekaran, N. M. Gupta // Mater. Res. Bull. – 2012. – V. 47, № 5. – P. 1217–1228.
 102. Kim, H. L. Electrical conduction behavior of BaO-doped LaInO₃ perovskite oxide / H. L. Kim, K. H. Lee, S. Kim, H. L. Lee // Japanese J. Appl. Physics. – 2006. – V. 45, № 2 – P. 872–874.
 103. Yoon, M.-Y. Molecular dynamics simulation of the effect of dopant distribution homogeneity on the oxide ion conductivity of Ba-doped LaInO₃ / M.-Y. Yoon, K. J. Hwang, D.-S. Byeon [et al.] // J. Power Sources. – 2014. – V. 248. – P. 1085–1089.
 104. Byeon, D.-S. Oxide ion diffusion in Ba-doped LaInO₃ perovskite: A molecular dynamics study / D.-S. Byeon, S. M. Jeong, K. J. Hwang [et al.] // J. Power Sources. – 2013. –

- V. 222. – P. 282–287.
105. Rogers, D. B. The electrical properties and band structure of doped LaInO_3 / D. B. Rogers, J. M. Honig, J. B. Goodenough // *Mater. Res. Bull.* – 1967. – V. 2, № 2. – P. 223–230.
 106. Nishiyama, S. P-Type Electrical Conduction of LaInO_3 Based Ceramics and Calculation of its Density of States / S. Nishiyama, M. Kimura, T. Hattori // *Key Eng. Mater.* – 2001. – V. 216. – P. 65–68.
 107. Sood, K. Study of the Structural and Electrical Behaviour of Ca Doped LaInO_3 Electrolyte Material / K. Sood, K. Singh, O. P. Pandey // *Trans. Indian Ceram. Soc.* – 2013. – V. 72, № 1. – P. 32–35.
 108. He, H. P. Effective way to detect the secondary phase in Sr-doped LaInO_3 / H. P. He, X. J. Huang, L. Q. Chen // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2001. – V. 62, № 4. – P. 701–709.
 109. Kim, H. L. Oxygen ion conduction in barium doped LaInO_3 perovskite oxides / H. L. Kim, S. Kim, K. H. Lee [et al.] // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 267. – P. 723–730.
 110. Kim, H. L. Phase Formation and Proton Conduction of $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ga}^{3+}$, Sc^{3+} , Yb^{3+}) System / H. L. Kim, S. Kim, H. L. Lee // *J. Korean Ceram. Soc.* – 2002. – V. 39, № 6. – P. 610–615.
 111. Okuyama, Y. Proton Conduction and Incorporation into $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Yb}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ / Y. Okuyama, T. Ymaguchi, N. Matsunaga, G. Sakai // *Mater. Trans.* – 2018. – V. 59, № 1. P. 14–18.
 112. Plekhanov, M. S. New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO_3 : Protonic ceramic fuel cells electrodes / M. S. Plekhanov, A. V. Kuzmin, E. S. Tropin [et al.] // *J. Power Sources.* – 2020. – V. 449. – P. 227476.
 113. Farlenkov, A. S. Water uptake, ionic and hole transport in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ / A. S. Farlenkov, L. P. Putilov, M. V. Ananyev [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2017. – V. 306. – P. 126–136.
 114. Johnston, K. E. Structural study of $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{ScO}_3$, combining neutron diffraction, solid-state NMR, and first-principles DFT calculations / K. E. Johnston, M. R. Mitchell, F. Blanc [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117, № 5. – P. 2252–2265.
 115. Higuchi, T. Electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$ probed by soft-x-ray absorption spectroscopy / T. Higuchi, Y. Nagao, J. Liu [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 104, № 7.
 116. Liu, J. Optical absorption of Sr-doped LaScO_3 single crystals / J. Liu, F. Iguchi, N. Sata

- [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178, № 7. – P. 521–526.
117. Wang, M. Electron tunneling spectroscopy study of amorphous films of the gate dielectric candidates LaAlO_3 and LaScO_3 / M. Wang, W. He, T. P. Ma [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90, № 5. – P. 53502.
 118. Dwivedi, S. Effects of LaScO_3 doping on structure, dielectric, and piezoelectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ piezoceramics / S. Dwivedi, T. Pareek, M. Badole [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2020. – V. 127, № 9. – P. 94104.
 119. Sun, L. Synthesis, structure, and luminescence characteristics of far-red emitting Mn^{4+} -activated LaScO_3 perovskite phosphors for plant growth / L. Sun, B. Devakumar, H. Guo [et al.] // *RSC Adv.* – 2018. – V. 8, № 58. – P. 33035–33041.
 120. Yang, H. A novel blue emitting phosphor $\text{LaScO}_3:\text{Bi}^{3+}$ for white LEDs: high quantum efficiency, high color purity and excellent thermal stability / H. Yang, P. Li, X. Fu [et al.] // *Mater. Today Chem.* – 2022. – V. 26. – P. 101050.
 121. Ueda, K. Luminescence and Location of Gd^{3+} or Tb^{3+} Ions in Perovskite-Type LaScO_3 / K. Ueda, T. Aoki, Y. Shimizu [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57, № 15. – P. 8718–8721.
 122. Huang, D. Tunable color emission in $\text{LaScO}_3:\text{Bi}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ phosphor / D. Huang, Y. Wei, P. Dang [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2020. – V. 103, № 5. – P. 3273–3285.
 123. Lehmann, J. Millisecond flash lamp annealing for LaLuO_3 and LaScO_3 high-k dielectrics / J. Lehmann, R. Hübner, J. V. Borany, et al. // *Microelectron. Eng.* – 2013. – V. 109. – P. 381–384.
 124. Lopes, J. M. J. La-based ternary rare-earth oxides as alternative high- κ dielectrics / J. M. J. Lopes, M. Roeckerath, T. Heeg [et al.] // *Microelectron. Eng.* – 2007. – V. 84, № 9–10. – P. 1890–1893.
 125. Wang, H. Atomic layer deposition of lanthanum-based ternary oxides / H. Wang, J. J. Wang, R. Gordon [et al.] // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2009. – V. 12, № 4. – P. G13.
 126. Kumar, S. $\text{LaScO}_3/\text{SrTiO}_3$: A conducting polar heterointerface of two 3d band insulating perovskites / S. Kumar, J. Kaswan, B. Satpati [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – V. 116, № 5. – P. 51603.
 127. Gorelov, V. P. Solid proton conducting electrolytes based on LaScO_3 / V. P. Gorelov, A. Y. Stroeve // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – V. 48, № 10. – P. 949–960.
 128. Farlenkov, A. S. Local disorder and water uptake in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ / A. S. Farlenkov,

- A. G. Smolnikov, M. V. Ananyev [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 82–88.
129. Kuzmin, A. V. LaScO₃-based electrolyte for protonic ceramic fuel cells: Influence of sintering additives on the transport properties and electrochemical performance / A. V. Kuzmin, A. S. Lesnichyova, E. S. Tropin [et al.] // *J. Power Sources*. – 2020. – V. 466. – P. 228255.
130. Kuzmin, A. V. Chemical solution deposition and characterization of the La_{1-x}Sr_xScO_{3-α} thin films on La_{1-x}Sr_xMnO_{3-α} substrate / A. V. Kuzmin, A. Y. Stroeveva, M. S. Plekhanov [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43, № 41. – P. 19206–19212.
131. Clark, J. B. High-pressure synthesis of YScO₃, HoScO₃, ErScO₃, and TmScO₃, and a reevaluation of the lattice constants of the rare earth scandates / J. B. Clark, P. W. Richter, L. Du Toit // *J. Solid State Chem*. – 1978. – V. 23, № 1–2. – P. 129–134.
132. Liferovich, R. P. A structural study of ternary lanthanide orthoscamdate perovskites / R. P. Liferovich, R. H. Mitchell // *J. Solid State Chem*. – 2004. – V. 177, № 6. – P. 2188–2197.
133. Fisher, C. A. J. Structural phase transitions of LaScO₃ from first principles / C. A. J. Fisher, A. Taguchi, T. Ogawa [et al.] // *Mater. Today Commun*. – 2021. – V. 26. – P. 102048.
134. Galashev, A. Y. Ab Initio Study of the Mechanism of Proton Migration in Perovskite LaScO₃ / A. Y. Galashev, D. S. Pavlov, Y. P. Zaikov, O. R. Rakhmanova // *Applied Sciences*. – 2022. – V. 12, № 11. – P. 5302.
135. Kim, S. Proton conduction in La_{0.6}Ba_{0.4}ScO_{2.8} cubic perovskite / S. Kim, K. H. Lee, H. L. Lee // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 144, № 1–2. – P. 109–115.
136. Kato, H. Electrical conductivity of Al-doped La_{1-x}Sr_xScO₃ perovskite-type oxides as electrolyte materials for low-temperature SOFC / H. Kato, T. Kudo, H. Naito, H. Yugami // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 159, № 3–4. – P. 217–222.
137. Fujii, H. Protonic Conduction in Perovskite-type Oxide Ceramics Based on LnScO₃ (Ln=La, Nd, Sm or Gd) at High Temperature / H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura, H. Iwahara // *J. Electroceramics*. – 1998. – V. 2, № 2. – P. 119–125.
138. Поротников, Н. В. Синтез и некоторые свойства двойных окислов редкоземельных элементов и скандия / Н. В. Поротников, К. И. Петров, В. Н. Цыганков // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*. – 1980. – Т. 16, № 1. – С. 80.
139. Zhao, G. Syntheses and characterization of novel perovskite-type LaScO₃-based lithium

- ionic conductors / G. Zhao, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno // *Molecules*. – 2021. – V. 26, № 2. – P. 1–12.
140. Строева, А. Ю. Дефектная структура и физико-химические свойства перовскитов на основе LaScO_3 : дис... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2011. – 163 с.
141. Lesnichyova, A. Water Uptake and Transport Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ Proton-Conducting Oxides / A. Lesnichyova, A. Stroeва, S. Belyakov [et al.] // *Materials*. – 2019. – V. 12, № 14. – P. 2219.
142. Lee, K. H. Phase formation and electrical conductivity of Ba-doped LaScO_3 / K. H. Lee, H. L. Kim, S. Kim, H. L. Lee // *Japanese J. Appl. Physics*. – 2005. – V. 44, №7R. – P. 5025–5029.
143. Lesnichyova, A. Densification and Proton Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$; Electrolyte Membranes / A. Lesnichyova, S. Belyakov, A. Stroeва [et al.] // *Membranes*. – 2022. – V. 12, № 11. – P. 1084.
144. Liu, J. Proton diffusion in LaSrScO_3 single crystals studied by in-situ infrared absorption spectroscopy / J. Liu, H. Yugami // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178, № 27–28. – P. 1507–1511.
145. Stroeва, A. Y. Nature of conductivity of Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($x=0.01–0.15$) under oxidative and reducing conditions / A. Y. Stroeва, V. P. Gorelov // *Russ. J. Electrochem*. – 2012. – V. 48, № 11. – P. 1079–1085.
146. Nomura, K. Proton conduction in doped LaScO_3 perovskites / K. Nomura, T. Takeuchi, S. I. Kamo [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175, № 1–4. – P. 553–555.
147. Lybye, D. Proton and oxide ion conductivity of doped LaScO_3 / D. Lybye, N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125, № 1. – P. 339–344.
148. Stroeва, A. Y. Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=y=0.01–0.20$) in reducing atmosphere / A. Y. Stroeва, V. P. Gorelov, V. B. Balakireva // *Russ. J. Electrochem*. – 2010. – V. 46, № 7. – P. 784–788.
149. Ito, N. The effect of Zn addition to $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ systems as a B-site dopant / N. Ito, H. Matsumoto, Y. Kawasaki [et al.] // *Chem. Lett*. – 2009. – V. 38, № 6. – P. 582–583.
150. Yugami, H. Protonic SOFCs Using Perovskite-Type Conductors / H. Yugami, H. Kato, F. Iguchi // *Adv. Sci. Technol*. – 2014. – V. 95. – P. 66–71.
151. Kato, H. Compatibility and Performance of $\text{La}_{0.675}\text{Sr}_{0.325}\text{Sc}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_3$ Perovskite-type Oxide as an Electrolyte Material for SOFCs / H. Kato, F. Iguchi, H. Yugami //

- Electrochemistry. – 2014. – V. 82, № 10. – P. 845–850.
152. Falcón, H. Double perovskite oxides $A_2FeMoO_{6-\delta}$ (A=Ca, Sr and Ba) as catalysts for methane combustion / H. Falcón, J. A. Barbero, G. Araujo [et al.] // *Appl. Catal. B Environ.* – 2004. – V. 53, № 1. – P. 37–45.
 153. Martínez-Lope, M. J. Preparation, Crystal and Magnetic Structure of the Double Perovskites Ca_2TWO_6 (T = Co, Ni). / M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, M. T. Casais [et al.] // *Zeitschrift für Naturforschung B.* – 2003. – V. 58, № 1. – P. 127–132.
 154. Vlasov, M. I. Band gap engineering and transport properties of $Ba_2In_2O_5$: Effect of fluorine doping and hydration / M. I. Vlasov, N. A. Tarasova, A. O. Galisheva [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V. 21, № 42. – P. 23459–23465.
 155. Tarasova, N. The influence of anionic heterovalent doping on transport properties and chemical stability of F-, Cl-doped brownmillerite $Ba_2In_2O_5$ / N. Tarasova, I. Animitsa // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 739. – P. 353–359.
 156. Colville, A. A. The crystal structure of brownmillerite, Ca_2FeAlO_5 / A. A. Colville, S. Geller // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1971. – V. 27, № 12. – P. 2311–2315.
 157. Tao, Y. Atomic occupancy mechanism in brownmillerite Ca_2FeAlO_5 from a thermodynamic perspective / Y. Tao, W. Zhang, N. Li [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2020. – V. 103, № 1. – P. 635–644.
 158. Liang, K. C. Fast high-temperature proton transport in nonstoichiometric mixed perovskites / K. C. Liang, Y. Du, A. S. Nowick // *Solid State Ionics.* – 1994. – V. 69, № 2. – P. 117–120.
 159. Nowick, A. S. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures / A. S. Nowick, Y. Du // *Solid State Ionics.* – 1995. – V. 77. – P. 137–146.
 160. Du, Y. Structural Transitions and Proton Conduction in Nonstoichiometric $A_3B'B''O_9$ Perovskite-Type Oxides / Y. Du, A. S. Nowick // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1995. – V. 78, № 11. – P. 3033–3039.
 161. Qingdi, Z. Thermal expansion behaviour in the oxygen deficient perovskites $Sr_2BSbO_{5.5}$ (B=Ca, Sr, Ba). Competing effects of water and oxygen ordering / Z. Qingdi, M. Avdeev // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184, № 9. – P. 2559–2565.
 162. Abakumov, A. M. Synthesis and structure of $Sr_2MnGaO_{5+\delta}$ brownmillerites with variable oxygen content / A. M. Abakumov, M. G. Rozova, A. M. Alekseeva [et al.] // *Solid State*

- Sci. – 2003. – V. 5, № 6. – P. 871–882.
163. Animitsa, I. Proton and oxygen-ion conductivity of $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162–163. – P. 63–71.
164. Jalarvo, N. Conductivity and water uptake of $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Ta}_2)\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ / N. Jalarvo, C. Haavik, C. Kongshaug [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180, № 20–22. – P. 1151–1156.
165. 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.
166. Ashok, A. Structural study of the complex perovskite $\text{Ba}_4(\text{Ba}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}$ / A. Ashok, R. Haugrud, T. Norby, A. Olsen // *Mater. Charact.* – 2015. – V. 102. – P. 71–78.
167. Baliteau, S. Investigation on double perovskite $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ / S. Baliteau, F. Mauvy, S. Fourcade, J. C. Grenier // *Solid State Sci.* – 2009. – V. 11, № 9. – P. 1572–1575.
168. Animitsa, I. Chemical diffusion of water in the double perovskites $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ and $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177, № 26–32. – P. 2363–2368.
169. Tarasova, N. Anionic doping (F^- , Cl^-) as the method for improving transport properties of proton-conducting perovskites based on $\text{Ba}_2\text{CaNbO}_{5.5}$ / N. Tarasova, I. Animitsa // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 317. – P. 21–25.
170. Qiao, X. Synthesis, structure and red-emitting luminescence properties of Eu^{3+} -activated perovskite-related tungstate $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ / X. Qiao, S. Qi, Y. Lu [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 656. – P. 189–195.
171. Animitsa, I. Oxygen-ion and proton transport in $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ / I. Animitsa, E. Dogodaeva, N. Tarasova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 185, № 1. – P. 1–5.
172. Hoffmann, R. Ein neuer Perowskit mit Lücken im Anionenteil: $\text{Ba}_4[\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}]$ / R. Hoffmann, R. Hoppe // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1989. – V. 575, № 1. – P. 154–164.
173. Tarasova, N. A. Hydration Processes and State of Oxygen-Hydrogen Groups in Fluorine-Substituted Perovskites Based on $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ / N. A. Tarasova, A. O. Galisheva, I. E. Animitsa // *Russ. J. Phys. Chem. A*. – 2019. – V. 93, № 7. – P. 1281–1284.
174. Tarasova, N. The influence of fluorine doping on transport properties in the novel proton

- conductors $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ with perovskite structure / N. Tarasova, I. Animitsa // *Solid State Sci.* – 2019. – V. 87. – P. 87–92.
175. Tarasova, N. A. The Local Structure and Hydration Processes of Halogen-Substituted Perovskites Based on $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ / N. A. Tarasova, A. O. Galisheva, I. E. Animitsa // *Opt. Spectrosc.* – 2019. – V. 126, № 4. – P. 336–340.
176. Animitsa, I. E. Synthesis, structure, and electric properties of oxygen-deficient perovskites $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ and $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ / I. E. Animitsa, E. N. Dogodaeva, S. S. Nokhrin [et al.] // *Russ. J. Electrochem.* – 2010. – V. 46, № 7. – P. 734–740.
177. Animitsa, I. Incorporation of water in strontium tantalates with perovskite-related structure / I. Animitsa, T. Norby, S. Marion [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 145, № 1. – P. 357–364.
178. Schober, T. Protonic conduction in $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ // *Solid State Ionics.* – 1998. – V. 109, № 1. – P. 1–11.
179. Murugaraj, P. High proton conductivity in barium yttrium stannate $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ / P. Murugaraj, K. D. Kreuer, T. He [et al.] // *Solid State Ion.* – 1997. – V. 98, № 1. – P. 1–6.
180. Vigen, C. K. The role of B-site cations on proton conductivity in double perovskite oxides $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ and $\text{La}_2\text{MgZrO}_6$ / C. K. Vigen, T. S. Bjørheim, R. Haugrud // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 37, № 9. – P. 7983–7994.
181. Aguadero, A. Crystallo-chemical evolution of the $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ double perovskite upon reduction: A structural study / A. Aguadero, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Fernández-Díaz // *Solid State Sci.* – 2011. – V. 13, № 1. – P. 13–18.
182. Martínez-Coronado, R. Reversible oxygen removal and uptake in the $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ double perovskite: Performance in symmetrical SOFC cells / R. Martínez-Coronado, A. Aguadero, J. A. Alonso [et al.] // *Solid State Sci.* – 2013. – V. 18. – P. 64–70.
183. Mahato, D. K. Dielectric relaxation and ac conductivity of double perovskite oxide $\text{Ho}_2\text{ZnZrO}_6$ / D. K. Mahato, A. Dutta, T. P. Sinha // *Phys. B Condens. Matter.* – 2011. – V. 406, № 13. – P. 2703–2708.
184. Das, N. Monoclinically distorted perovskites, A_2ZnTiO_6 (A=Pr, Gd): Rietveld refinement, and dielectric studies / N. Das, M. A. Nath, G. S. Thakur [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2015. – V. 229. – P. 97–102.
185. Ito, S. Electrical properties of new brounmillerite-type $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{Zn,Zr})_x\text{O}_5$ system / S. Ito, M. Watanabe, M. Saito [et al.] // *Procedia Engineering.* – 2012. – V. 36. – P. 68–73.

186. Hoque, M. K. Structure and conductivity of acceptor doped $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ and $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ / M. K. Hoque, R. Haugsrud, C. S. Knee // *Solid State Ion.* – 2015. – V. 272. – P. 160–165.
187. Srivastava, A. M. Vacuum referred binding energy scheme for rare earth ions in $\text{RE}_2\text{BaZnO}_5$ [RE = Y, Gd, La] / A. M. Srivastava, S. J. Camardello, P. Dorenbos, M. G Brik // *Opt. Mater.* – 2017. – V. 70. – P. 57–62.
188. Chernatynskiy, A. Elastic and thermal properties of hexagonal perovskites / A. Chernatynskiy, A. Auguste, B. Steele [et al.] // *Comput. Mater. Sci.* – 2016. – V. 122. – P. 139–145.
189. Kooijman, A. Perovskite Thin Film Materials Stabilized and Enhanced by Zinc(II) Doping / A. Kooijman, L. A. Muscarella, R. M. Williams // *Applied Sciences.* – 2019. – V. 9, № 8. – P. 1678.
190. Korona, D. V. Effect of humidity on conductivity of $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ phase and solid solutions based on this phase / D. V. Korona, A. Y. Neiman, I. E. Animitsa, A. R Sharafutdinov // *Russ. J. Electrochem.* – 2009. – V. 45, № 5. – P. 586–592.
191. Bakiz, B. Carbonatation and Decarbonatation Kinetics in the La_2O_3 - $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ System under CO_2 Gas Flows / B. Bakiz, F. Guinneton, M. Arab [et al.] // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – V. 2010. – P. 360597.
192. Rodriguez-Carvajal, J. An introduction to the program FullProf [Электронный ресурс] // Lab. Leon Brillouin. 2001. P. 1–139. URL: <http://w3.esfm.ipn.mx/~fcruz/ADR/Cristalografia/Roisnel-Carvajal/Merida-FullProf-a.pdf>.
193. Lazanas, A. C. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial / A. C. Lazanas, M. I. Prodromidis // *ACS Meas. Sci. Au.* – 2023. – V. 3, № 3. – P. 162–193.
194. Johnson, D. ZView: A Software Program for IES Analysis, Version 2.8, Scribner Assoc., South. Pines, NC, 2002. – 200 p.
195. Fleig, J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model / J. Fleig, J. Maier // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 19, № 6–7. – P. 693–696.
196. Анимица, И. Е. Протонный транспорт в сложных оксидах / И. Е. Анимица. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2014. – 216 с.
197. Abrantes, J. C. C. An alternative representation of impedance spectra of ceramics / J. C. C. Abrantes, J. A. Labrincha, J. R. Frade // *Mater. Res. Bull.* – 2000. – V. 35, № 5. – P. 727–740.

198. Соловьев, А. А. Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным $ZrO_2:Y_2O_3$ электролитом / А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, А. В. Шипилова, и др. // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47. – №. 4. – С. 524–533.
199. Дрокин, Н. А. Импедансная спектроскопия высокомолекулярного полиэтилена с углеродными нанотрубками / Н. А. Дрокин, А. В. Федотова, Г. А. Глущенко, Г. Н. Чурилов // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52, №. 3. – С. 607–611
200. Sutija, D. P. Transport number determination by the concentration-cell/open-circuit voltage method for oxides with mixed electronic, ionic and protonic conductivity / D. P. Sutija, T. Norby, P. Björnbom, // *Solid State Ionics*. – 1995. – Т. 77. – С. 167–174.
201. Norby, T. EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides / T. Norby // *Solid State Ionics*. – 1988. – Т. 28. – С. 1586–1591.
202. Korona, D. V. Preparation, electrical and thermal properties of new anode material based on Ca-doped perovskite $CeAlO_3$ / D. V. Korona, A. O. Smelov, A. R. Gilev [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Т. 48. – №. 59. – С. 22698–22711.
203. de Rango, C. Contribution à l'étude de la structure cristalline de $LaAlO_3$ / C. de Rango, G. Tsoucaris, C. Zelwer // *Acta Crystallogr.* – 1966. – V. 20, № 4. – P. 590–592.
204. Alves, N. Synthesis and investigation of the luminescent properties of carbon doped lanthanum aluminate ($LaAlO_3$) for application in radiation dosimetry / N. Alves, W. B. Ferraz, L. O. Faria // *Radiat. Meas.* – 2014. – V. 71. – P. 90–94.
205. Qin, G. Synthesis of Sr and Mg double-doped $LaAlO_3$ nanopowders via EDTA-glycine combined process / G. Qin, X. Huang, J. Chen, Z. He // *Powder Technol.* – 2013. – V. 235. – P. 880–885.
206. Mendoza-Mendoza, E. Molten salts synthesis and electrical properties of Sr-and/or Mg-doped perovskite-type $LaAlO_3$ powders / E. Mendoza-Mendoza, K. P. Padmasree, S. M. Montemayor, A. F. Fuentes // *J. Mater. Sci.* – 2012. – V. 47, № 16. – P. 6076–6085.
207. Persson, K. Materials Data on $La_2Zn_2O_5$ (SG:62) by Materials Project [Электронный ресурс]: Materials Project. URL: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-772609> (дата обращения: 01.02.24)
208. Nomura, K. Proton conduction in $(La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-\delta}$ ($M^{III}=Sc, In, \text{ and } Lu$) perovskites / K. Nomura, T. Takeuchi, S. Tanase [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154–155. – P. 647–652.

209. Uritsky, M. Z. Proton transport in doped yttrium oxide. Monte-Carlo simulation / M. Z. Uritsky, V. I. Tsidilkovski // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – V. 48. – P. 917–921.
210. Putilov, L. P. Impact of bound ionic defects on the hydration of acceptor-doped proton-conducting perovskites / L. P. Putilov, V. I. Tsidilkovski // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V. 21, № 12. – P. 6391–6406.
211. Aleksandrov, K. S. Structural distortions in families of perovskite-like crystals / K. S. Aleksandrov, J. Bartolomé // *Phase Transitions A Multinatl.* – 2001. – V. 74, № 3. – P. 255–335.
212. Резницкий, Л. А. Энергия предпочтения катионов к октаэдрическим позициям / Л. А. Резницкий // *Неорганические материалы.* – 1976. – V. 12. – P. 1909–1911.
213. Юхневич, Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. / Г. В. Юхневич. – М.: Наука. – 1973. – 205 с.
214. Jang, D. H. Single crystal growth and optical properties of a transparent perovskite oxide LaInO_3 / D. H. Jang, W.-J. Lee, E. Sohn [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2017. – V. 121, № 12. – P. 125109.
215. De Grotthuss, C. J. T. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique / C. J. T. De Grotthuss // *Ann. chim.* – 1806. – V. 58, № 1806. – P. 54.
216. Greedan, J. E. Preparation, cell constants, and some magnetic properties of CeScO_3 / J. E. Greedan, K. Seto // *Mater. Res. Bull.* – 1981. – V. 16, № 12. – P. 1479–1485.
217. Liu, J. Proton conduction in LaSrScO_3 single crystals / J. Liu, Y. Chiba, J. Kawamura, H. Yugami // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177, № 26–32. – P. 2329–2332.
218. David Brown, I. How big are atoms in crystals? / I. David Brown // *Structural Chemistry.* – 2017. – V. 28, № 5. – P. 1377–1387.
219. Gibbs, G. V. Bonded radii and the contraction of the electron density of the oxygen atom by bonded interactions / G. V. Gibbs, N. L. Ross, D. F. Cox [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117, № 7. – P. 1632–1640.
220. Chatzichristodoulou, C. Size of oxide vacancies in fluorite and perovskite structured oxides / C. Chatzichristodoulou, P. Norby, P. V. Hendriksen, M. B. Mogensen // *J. Electroceramics.* – 2015. – V. 34, № 1. – P. 100–107.
221. Lerch, M. High-temperature neutron scattering investigation of pure and doped lanthanum gallate / M. Lerch, H. Boysen, T. Hansen // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2001. – V. 62, № 3.

- P. 445–455.
222. Machado, P. Chemical Synthesis of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ Thin Films for p-Type Transparent Conducting Electrodes / P. Machado, R. Guzmán, R. J. Morera [et al.] // *Chem. Mater.* 2023. – V. 35, № 9. – P. 3513–3521.
223. Uchimoto, Y. Crystal Structure of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ and Its Oxide Ion Conductivity / Y. Uchimoto, T. Yao, H. Takagi [et al.] // *Electrochemistry.* – 2000. – V. 68. – P. 531–533.
224. Mitsui, A. Evaluation of the activation energy for proton conduction in perovskite-type oxides / A. Mitsui, M. Miyayama, H. Yanagida // *Solid State Ionics.* – 1987. – V. 22, № 2. – P. 213–217.
225. Scherban, T. Bulk protonic conduction in Yb-doped SrCeO_3 and BaCeO_3 / T. Scherban, W.-K. Lee, A. S. Nowick // *Solid State Ionics.* – 1988. – V. 28–30. – P. 585–588.
226. Villas-Boas, L. A. The effect of Pr co-doping on the densification and electrical properties of Sr-LaAlO_3 / L. A. Villas-Boas, D. P. F. De Souza // *Mater. Res.* – 2013. – V. 16, № 5. – P. 982–989.
227. Hossain, S. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells / S. Hossain, A. M. Abdalla, S. N. B. Jamain [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2017. – V. 79. – P. 750–764.
228. Hashim, S. S. Perovskite-based proton conducting membranes for hydrogen separation: A review / S. S. Hashim, M. R. Somalu, K. S. Loh [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – V. 43, № 32. – P. 15281–15305.
229. Chen, G. Ionic conduction mechanism of a nanostructured BCY electrolyte for low-temperature SOFC / G. Chen, X. Zhang, Y. Luo [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2020. – V. 45, № 45. – P. 24108–24115.
230. Somekawa, T. Physicochemical properties of $\text{Ba}(\text{Zr,Ce})\text{O}_{3-\Delta}$ -based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance / T. Somekawa, Y. Matsuzaki, M. Sugahara [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – V. 42, № 26. – P. 16722–16730.
231. Medvedev, D. BaCeO_3 : Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova [et al.] // *Prog. Mater. Sci.* – 2014. – V. 60, № 1. – P. 72–129.
232. Medvedev, D. Sulfur and carbon tolerance of $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ proton-conducting materials / D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin [et al.] // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 273. – P. 716–723.

233. Scholten, M. J. Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide / M. J. Scholten, J. Schoonman, J. C. van Miltenburg, H. A. J Oonk // *Solid State Ionics*. – 1993. – V. 61, № 1–3. – P. 83–91.
234. Fabbri, E. Tailoring the chemical stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) / E. Fabbri, A. D’Epifanio, E. Di Bartolomeo [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179, № 15–16. – P. 558–564.
235. Peng, X. A double perovskite decorated carbon-tolerant redox electrode for symmetrical SOFC / X. Peng, Y. Tian, Y. Liu [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45, № 28. – P. 14461–14469.
236. Haile, S. M. Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites / S. M. Haile, G. Staneff, K. H. Ryu // *J. Mater. Sci.* – 2001. – V. 36, № 5. – P. 1149–1160.
237. Мищенко К.П. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия. 1965. – 158 с.