

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

Головачев Иван Борисович

Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и физико-химические свойства оксидов в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$
специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор В.А. Черепанов

Екатеринбург
2024

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	11
1 Литературный обзор.....	11
1.1 Фазовые равновесия в квазибинарных составляющих системы $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$	11
1.1.1 Система $\text{BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$	11
1.1.2 Система BaO--CoO	14
1.1.3 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$	15
1.1.4 Система $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO}$	15
1.2 Кристаллическая структура и физико-химические свойства частично замещенных ферритов бария $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ со структурой простого кубического перовскита	17
1.2.1 Кристаллическая структура.....	17
1.2.2 Кислородная нестехиометрия	20
1.2.3 Относительное термическое расширение	23
1.2.4 Электротранспортные свойства.....	26
1.3 Кристаллическая структура и физико-химические свойства двойных $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ и тройных $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ферритов	30
1.3.1 Кристаллическая структура двойных и тройных ферритов	30
1.3.2 Кислородная нестехиометрия двойных и тройных перовскитов	35
1.3.3 Физико-химические свойства двойных и тройных перовскитов	37
1.4 Кристаллическая структура и физико-химические свойства замещенных $\text{LnBa}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{YBa}_2(\text{Fe},\text{Co})_3\text{O}_{8+\delta}$	39

1.4.1	Кристаллическая структура замещенных перовскитов.....	39
1.4.2	Кислородная нестехиометрия и дефектная структура замещенных перовскитов	46
1.4.3	Электротранспортные свойства замещенных перовскитов	50
1.5	Синтез, кристаллическая структура и физико-химические свойства $\text{Ln}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$).....	52
1.6	Постановка задачи исследования.....	56
2	Синтез образцов и методы исследования.....	58
2.1	Характеристика исходных материалов и приготовление образцов	58
2.2	Методика рентгеновских исследований	60
2.3	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения	60
2.4	Определение относительной кислородной нестехиометрии.	62
2.4.1	Термогравиметрический анализ.....	62
2.4.2	Методика кулонометрического титрования	63
2.5	Определение абсолютной кислородной нестехиометрии ..	66
2.5.1	Метод йодометрического титрования.....	66
2.5.2	Метод прямого восстановления образцов в токе водорода	67
2.6	Методика измерения линейного коэффициента термического расширения	68
2.7	Методика измерения общей электропроводности и термо-ЭДС 4-х электродным методом	70
3	Кристаллическая структура и физико-химические свойства пятислойных упорядоченных оксидов	72

3.1	Области существования и кристаллическая структура сложных оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$	72
3.2	Кислородная нестехиометрия сложных оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$	77
3.3	Термическое расширение сложных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x=0-1.5$) на воздухе	87
3.4	Электротранспортные свойства сложных оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0.125, 0; x=0-1.5$)	89
4	Твердые растворы со структурой неупорядоченного перовскита $\text{Sm}_{1-n}\text{Ba}_n\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$	92
4.1	Область гомогенности твердых растворов в ряду $\text{Sm}_{1-n}\text{Ba}_n\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$	92
4.2	Кислородная нестехиометрия перовскитоподобных оксидов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.5$)	97
4.3	Термическое расширение сложных оксидов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.5$) на воздухе.....	100
4.4	Электротранспортные свойства сложных оксидов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.5$).....	101
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Сложные оксиды на основе феррита бария $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, находят всё более широкое применение благодаря уникальной совокупности физико-химических свойств. Частичное замещение бария редкоземельными элементами, а железа другими 3d-металлами приводит к образованию твердых растворов, а в ряде случаев более сложных слоистых перовскитов. При определенных соотношениях ионных радиусов редкоземельного элемента и катиона щелочноземельного металла (чаще всего Ba), они упорядочиваются в чередующихся плоскостях, а кислородные вакансии локализуются в слоях PЗЭ, что способствует быстрому транспорту ионов кислорода [1–9]. Высокая подвижность ионов кислорода, большие значения смешанной электронно-ионной проводимости [10–12], а также устойчивость в широком диапазоне температур в окислительных средах [13–17] делает данные материалы перспективными для использования в качестве кислород-проводящих мембран [18–21], а также катодных материалов в твердооксидных топливных элементах [22–30].

Свойства оксидов значительно зависят от их структуры, на которую, в свою очередь, оказывают влияние условия синтеза [1] и соотношение ионов металлов в А- и В-подрешетках [31,32].

К моменту начала работы в литературе достаточно подробно были представлены исследования, касающиеся методов синтеза, кристаллической структуры и функциональных свойств перовскитоподобных оксидов, образующихся в системах BaO-MeO , $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MeO}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$). В меньшей степени были изучены твердые растворы, существующие в квазитройных системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-BaO-MeO}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$). Систематические исследования фазовых равновесий в квазичетвертной системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-BaO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ не проводились.

Информация о границах существования твердых растворов и сведения о формировании сложных упорядоченных перовскитоподобных структур на

основе феррита бария, при частичном замещении по А- и В-подрешеткам, включающие описание кристаллической структуры, влияния парциального давления кислорода и температуры на физико-химические свойства оксидов являются необходимым условием для их успешного применения на практике. Поэтому, целью данной работы является получение, определение кристаллической структуры и изучение физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов, образующихся в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является установление типа кристаллической структуры при вариации состава системы $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$, определение областей гомогенности образующихся оксидов, определение кислородной нестехиометрии и физико-химических свойства полученных перовскитоподобных оксидов. Для достижения поставленной цели исследования были сформулированы следующие задачи:

1. Определить границы существования неупорядоченных твердых растворов со структурой перовскита $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$;
2. Определить кристаллическую структуру сложных оксидов с общей формулой $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($n = 0.1\text{--}0.4$, $y = 0.1\text{--}0.9$);
3. Построить температурные зависимости кислородной нестехиометрии для $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x = 0.5\text{--}1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.1\text{--}0.5$) в температурном интервале $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ на воздухе;
4. Получить зависимость кислородной нестехиометрии $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ от давления кислорода;
5. Определить коэффициенты термического расширения для сложных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x = 0.5\text{--}1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.1\text{--}0.5$);
6. Получить температурные зависимости общей электропроводности однофазных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x = 0.5\text{--}1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.1\text{--}0.5$) на воздухе;

7. Получить изотермические зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Методология и методы исследования

1. Образцы для исследования были синтезированы по стандартной глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводили в течение 120 часов на воздухе с промежуточными перетирами.

2. Фазовый состав соединений был определен методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометрах Shimadzu XDR-7000 и Enel Equinox 3000 с медными катодами в интервале углов $2\theta=20-80^\circ$, со скоростью 0.04 град/мин, экспозиция 5 секунд. Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом профильного анализа Ле Бейла в программной среде FullProf.

3. Сверхструктурное упорядочение было подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающих электронных микроскопах TECNAI G² (FEI, USA) и GEOL JEM 2010.

4. Кислородную нестехиометрию сложных оксидов определяли методами окислительно-восстановительного титрования и термогравиметрического анализа на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC с последующим восстановлением образцов в токе водорода.

5. Зависимость кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода получали методом кулонометрического титрования.

6. Относительное термическое расширение керамических образцов изучали на воздухе методом высокотемпературной дилатометрии на приборе Netzsch DIL 402 в интервале температур 25-1000°C.

7. Измерения общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС проводили четырёх-контактным методом на воздухе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Положения, выносимые на защиту

1. Границы областей гомогенности и результаты структурного анализа сложных оксидов общего состава $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($n=0.1, 0.2$);
2. Значения абсолютной кислородной нестехиометрии при комнатной температуре и зависимости содержания кислорода от температуры на воздухе для перовскитоподобных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x=0.5, 1, 1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$);
3. Изотермические зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода для $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$;
4. Теоретическая модель и результаты модельного анализа дефектной структуры $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$;
5. Значения КТР и зависимости относительного линейного расширения керамических образцов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x=1, 1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$);
6. Температурные зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС для $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x=1, 1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$);
7. Изотермические зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Научная новизна

1. Уточнены области гомогенности и структурные параметры твердых растворов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ при 1100°C на воздухе;
2. Впервые получены значения абсолютной кислородной нестехиометрии и определены её температурные зависимости для перовскитоподобных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x=0.5, 1, 1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$);
3. Впервые получены изотермические зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода для $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$;

4. Выполнен модельный анализ дефектной структуры слоистого перовскита $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ и предложена модель для описания дефектной структуры;

5. Получены зависимости относительного термического расширения от температуры на воздухе и рассчитаны КТР для $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x=1, 1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$);

6. Получены температурные зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС на воздухе для $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x= 1, 1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$);

7. Получены изотермические зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Теоретическая и практическая значимость исследования

Сведения о границах существования сложных оксидов являются важной составляющей диаграммы состояния системы $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ и представляют собой фундаментальные справочные данные.

Результаты, полученные в ходе исследования кислородной нестехиометрии, электротранспортных свойств и КТР, могут быть использованы для оценки возможности практического использования исследуемых оксидов в качестве катодных материалов для твердооксидных топливных элементов, газовых сенсоров и других электрохимических устройств.

Степень достоверности и апробация работы

Основные результаты, полученные в работе, были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2020–2023; Международная молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021», Екатеринбург, 2021; Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2022; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022»,

Екатеринбург, 2022; XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024» Санкт-Петербург, 2024.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в международные базы Scopus и Web of Science, и 8 тезисов докладов на российских конференциях.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, проведении экспериментов по синтезу, аттестации, структурному анализу, изучению кислородной нестехиометрии, подготовке исследуемых составов к изучению функциональных свойств образцов (кулонометрические и дилатометрические данные, а также данные об общей электропроводности), обработке экспериментальных данных и анализе полученных результатов, а также подготовке публикаций результатов проведённого исследования. Большая часть работы выполнена автором лично на кафедре физической и неорганической химии ИЕНиМ УрФУ. Рентгеновские дифрактограммы были получены сотрудниками кафедры, к.х.н. Ивановым И.Л. и к.х.н. Киселевым Е.А. Съёмка с использованием просвечивающей электронной микроскопии получены сотрудником кафедры Мычинко М.Ю. Дилатометрические данные получены сотрудником кафедры, к.х.н. Середой В.В. Интерпретация полученных результатов и написание научных статей проводилась совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 127 страницах, работа содержит 28 таблиц, 60 рисунков. Список литературы содержит 158 наименований.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Литературный обзор

1.1 Фазовые равновесия в квазибинарных составляющих системы

$\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$

1.1.1 Система $\text{BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$

В квазибинарной системе $\text{BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ известно о существовании ряда сложных оксидов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$, BaFe_2O_4 , $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$ [1–4, 31–52]. Ферриты $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaFe_2O_4 и $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ могут быть получены на воздухе [51].

Большое количество работ [31–47, 53] посвящено гексаферриту бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, вследствие его широкого использования в качестве магнитного материала. Получение $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ осуществляли в средах кислорода и сухого воздуха в температурном интервале 665–1300°C [31–45]. Было установлено, что формирование оксида начинается в диапазоне температур 650–700°C [32, 37, 40]. При этом существование феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ как индивидуальной фазы возможно при температуре 850–1200°C в зависимости от метода синтеза [31, 32, 39, 40, 43, 44]. Показано, что $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеет гексагональную структуру (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$). Параметры элементарной ячейки, рассчитанные разными авторами [36, 39, 44, 45] хорошо соотносятся друг с другом, средние значения составляют $a=5.89\pm 0.01 \text{ \AA}$, $c=23.27\pm 0.05 \text{ \AA}$.

Моноферрит бария BaFe_2O_4 был получен цитрат-нитратным методом в среде кислорода и на воздухе [47, 48, 54, 55], а также по технологии полимерно-солевых композиций [56]. Образование данного феррита происходит при температурах выше 700°C. Кристаллическая структура описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Pnma$). В таблице 1.1 приведены параметров элементарной ячейки от температуры отжига. Стоит отметить, что значения, полученные в работах разных авторов несколько противоречивы. *Кандея и др.* [48] наблюдали значительное увеличение параметра a при изменении температуры отжига от 700°C до 800°C, а также постепенный рост всех

параметров при дальнейшем увеличении температуры отжига, в то время как в работе [55] показано нерегулярное изменение параметров элементарной ячейки.

Таблица 1.1 – Параметры элементарной ячейки моноферрита бария BaFe_2O_4 [48, 55]

T, °C	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	Источник
700	18.11	5.38	8.43	821	[48]
	19.035	5.387	8.456	-	[55]
800	18.93	5.38	8.43	859	[48]
900	18.99	5.38	8.46	864	[48]
	19.034	5.383	8.453	-	[55]
1000	19.00	5.38	8.46	865	[48]
1050	19.04	5.385	8.448	-	[55]
1100	19.02	5.38	8.47	867	[48]

Условия получения, структура и свойства ортоферрита бария $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ были изучены в работах [1–8].

Кристаллическая структура феррита бария зависит от содержания кислорода, которое в свою очередь определяется методикой и условиями синтеза. $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, полученный методом твердофазного синтеза или по цитратной технологии в температурном интервале 900–1200°C, имел гексагональную структуру с параметрами элементарной ячейки $a=5.656$ Å и $c=13.889$ Å (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) [2, 4].

По данным работы [1], синтез образцов из нитратов и карбонатов при 780–900°C приводит к смеси бинарных оксидов с гексагональной (6H) и орторомбической структурами, при этом брутто-содержание кислорода в них варьируется в интервале $(3-\delta) = 2.65$ – 2.56 . Индивидуальная орторомбическая фаза образуется при температуре 900–950°C, содержание кислорода варьируется

от 2.56 до 2.54. Изображение, полученное методом электронной микроскопии для $\text{BaFeO}_{2.54}$, позволяющее зафиксировать образование фазы с орторомбической структурой, представлено на рисунке 1.1.

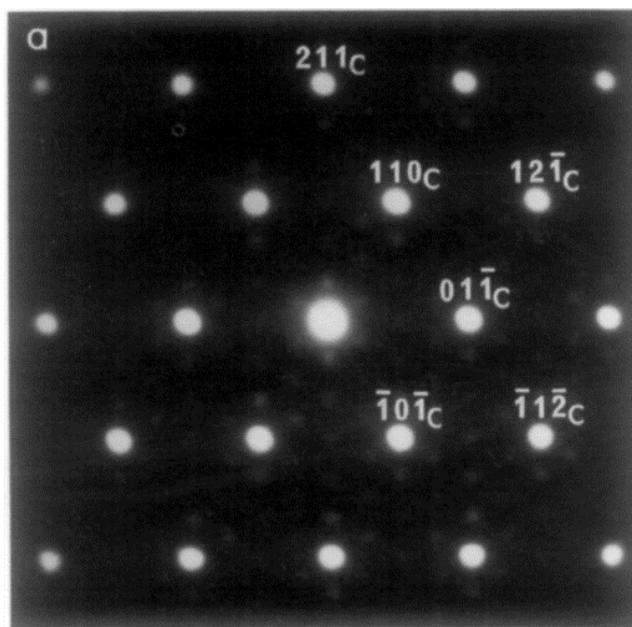


Рисунок 1.1 – Электронная дифракция ортоферрита $\text{BaFeO}_{2.54}$ вдоль оси зоны $[1]_c$ [1]

При увеличении температуры отжига до 1050°C авторы наблюдали смесь орторомбической и моноклинной фаз, содержание кислорода при этом составило $(3-\delta) = 2.54-2.52$.

При увеличении температуры отжига содержание ионов Fe^{4+} в $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ уменьшается (таблица 1.2). Орторомбическая фаза существует в диапазоне 8–12% содержания Fe^{4+} , а максимальное количество гексагональной фазы зафиксировано в образце $\text{BaFeO}_{2.65}$ при 30% Fe^{4+} [1].

Таблица 1.2 – Температура синтеза, кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ($0.50 \geq \delta > 0.35$) [1]

Температура отжига, °С	$3-\delta$	Содержание Fe^{4+} , %	Кристаллическая структура
780	2.64	28	гексагональная + орторомбическая
800	2.63	26	
850	2.60	20	
880	2.57	16	
900	2.56	12	орторомбическая
950	2.54	8	
1000	2.52	4	орторомбическая + моноклинная
1050	$2.50+\delta$	2δ ($\delta \leq 0.01$)	моноклинная

1.1.2 Система $\text{BaO}-\text{CoO}$

В квазибинарной системе $\text{BaO}-\text{CoO}$ известно о существовании двух стабильных соединений Ba_2CoO_4 и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$.

Кобальтит Ba_2CoO_4 может быть получен по реакции твердофазного синтеза при температуре 900–1050°С. Кристаллическая структура полученного соединения описывается в рамках моноклинной элементарной ячейки с параметрами $a=5.8878(4) \text{ \AA}$, $b=7.6158(6) \text{ \AA}$, $c=10.3916(8) \text{ \AA}$ и $\beta=90.738(2) \text{ \AA}$ пространственной группы $P2_1/n$ [57].

По аналогии с ортоферритом бария, на кристаллическую структуру сложного оксида $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ существенно влияет содержание кислорода, а, следовательно, условия его получения. Кобальтит $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ с $\delta=0.08-0.28$, полученный при температуре 600–1000°С на воздухе или в среде кислорода имеет гексагональную структуру [58–60]. Параметры элементарной ячейки, полученные Лазаревым [58] для $\text{BaCoO}_{2.72}$: $a=5.622 \text{ \AA}$, $c=4.775 \text{ \AA}$, $z=2$ (пр. гр. $P6_3/mmc$) хорошо согласуются с данными других исследователей [59, 60]. Кроме

того, *Ши и др.* [61] золь-гель методом был получен дефицитный по барии кобальтит $\text{Ba}_{0.95}\text{CoO}_{3-\delta}$ также имеющий гексагональную структуру (пр. гр. $R6_3/mmc$).

В случае бóльших отклонений от стехиометрического состава происходит изменение структуры $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ [62, 63]. При синтезе на воздухе при температуре 1000°C авторами [63] получены фазы $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ с $0.52 > \delta > 0.25$, кристаллическая структура которых была описана в рамках ромбической элементарной ячейки с параметрами для $\text{BaCoO}_{2.70}$: $a=4.23 \text{ \AA}$, $b=4.35 \text{ \AA}$, $c=11.32 \text{ \AA}$.

1.1.3 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$

В системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ известно о существовании двух бинарных оксидов: $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ со структурой перовскита и $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната [64, 65].

Сложный оксид $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ был получен по стандартной цитрат-нитратной технологии [66, 67], а также золь-гель методом [68]. Данный феррит кристаллизуется в кубической ячейке (пр. гр. $Ia3d$) [66]. При этом, *Чен и др.* [68] отмечают, что, независимо от соотношения оксидов $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3$ в температурном интервале $700\text{--}1300^\circ\text{C}$, на начальном этапе синтеза первым продуктом образуется оксид $\text{SmFeO}_{3-\delta}$. Аналогичные результаты наблюдались для $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученного при 700°C авторами работы [67], где в качестве примесной фазы был обнаружен $\text{SmFeO}_{3-\delta}$.

Как индивидуальная фаза ортоферрит $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ был синтезирован разными методами: золь-гель [66, 69–75], гидротермальным [76], разложением цианидных комплексов [77–79] и по СВЧ технологии [80].

Кристаллическая структура феррита самария $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ описывается в рамках орторомбической ячейки [66, 69–74, 76, 79], пр. гр. $Pbnm$ [66, 70, 76].

1.1.4 Система $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO}$

Из литературных данных известно о существовании единственной фазы $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ в квазибинарной системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ [28, 81–91]. Кобальтит самария $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ может быть получен на воздухе или в атмосфере кислорода при

температуре около 900°C по стандартной керамической [86] или по цитрат-нитратной технологии [87, 88]. Формирование фазы начинается при температуре около 700°C, а однофазный $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ образуется при температурах $\geq 900^\circ\text{C}$ (рисунок 1.2).

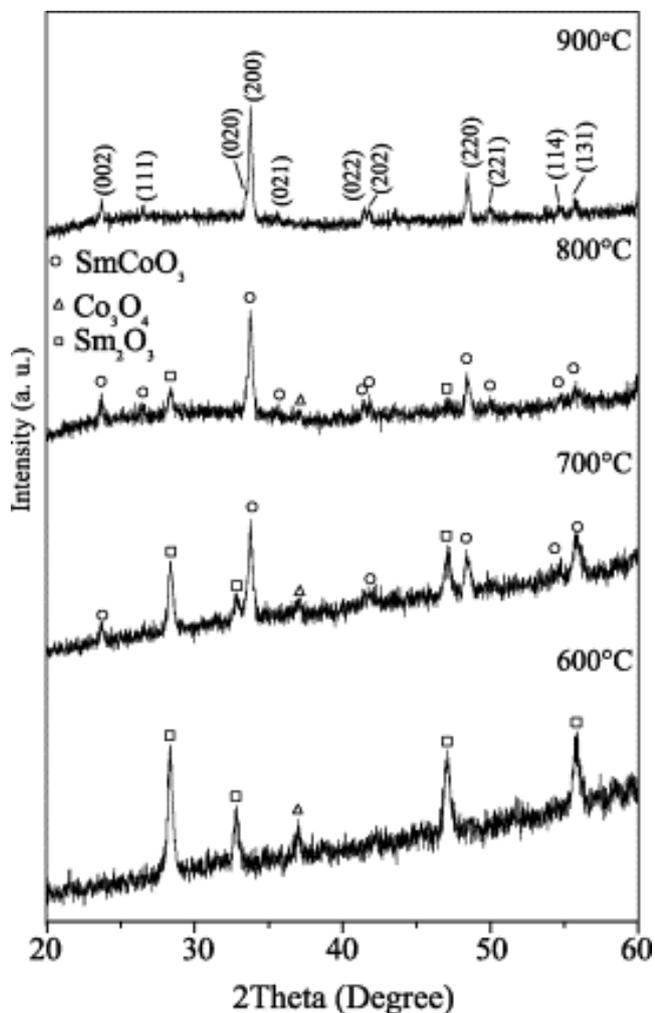


Рисунок 1.2 – Дифрактограммы $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ при различных температурах отжига [86]

Кристаллическая структура кобальтита самария $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ описана в рамках орторомбической элементарной ячейки [28, 86–91], с пространственной группой $Pbnt$, параметры элементарной ячейки $a=5.357 \text{ \AA}$, $b=5.294 \text{ \AA}$, $c=7.513 \text{ \AA}$ [28].

1.2 Кристаллическая структура и физико-химические свойства частично замещенных ферритов бария $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ со структурой простого кубического перовскита

1.2.1 Кристаллическая структура

Авторами работ [20, 21, 23, 24, 29, 30, 92] была изучена возможность стабилизации кубической структуры перовскита при введении различных заместителей (Na, Rb, Ca, Y, La, Nd, Sm, Gd) в А-подрешетку $\text{BaFeO}_{3-\delta}$.

Наиболее исследованным заместителем бария среди других РЗЭ является лантан, приводящий к образованию $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [12, 23, 25, 30, 92–94].

Твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ может быть получен твердофазным синтезом [30, 92, 93], золь-гель методом [12, 25], по глицерин-нитратной [23] и цитрат-нитратной [94] технологиям. Финальный отжиг производили на воздухе [12, 23, 25, 30, 92] при различных температурах: 1000°C [23, 25, 94], 1250°C [30], 1300°C [92], 1340–1370°C [23]; и в атмосфере азота с поддержанием парциального давления кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ атм при 1200°C [93].

Введение в А-подрешетку редкоземельных элементов стабилизирует кубическую структуру, начиная с 5 мольных процентов (рисунок 1.3) [29].

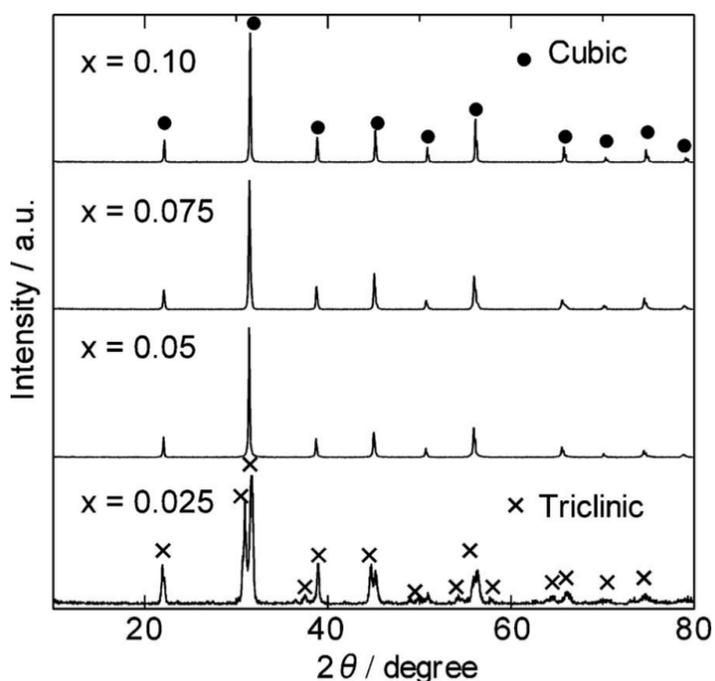


Рисунок 1.3 – Дифрактограммы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.025-0.1$) [29]

Согласно [29] при $x = 0.025$ совместно с кубической образуется триклинная фаза. Образование стабильной кубической фазы $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ с $x = 0.05$ на воздухе было подтверждено в работах [12, 30] независимо от способа получения и температуры отжига. Размеры элементарных ячеек полученных сложных оксидов имеют достаточно близкие значения $a = 4.03 \text{ \AA}$ [29], $a = 4.027 \text{ \AA}$ [30] и $a = 4.0051 \text{ \AA}$ [12]. Стоит отметить, что в атмосфере азота образование кубической фазы не происходит вплоть до $x = 0.1$, а полученные в интервале $0 \leq x \leq 0.1$ твердые растворы были проиндексированы в рамках моноклинной элементарной ячейки, пр.гр. $P2_1/c$ [93]. Это подтверждает факт, что кристаллическая структура оксидов на основе феррита бария чувствительна к содержанию кислорода.

Кубический $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ с большим содержанием лантана был получен *Кида и др.* [29] ($x = 0.1$), *Динг и др.* [23] ($x = 0.1, 0.2$), *Окиба и др.* [93] ($x=0.1-0.6$), *Паррас и др.* [92] ($x = 0.33-0.75$) и *Гордеевой и др.* [94] ($x = 0.4-0.6$). Однако в [23] в качестве примеси присутствовал оксид железа Fe_2O_3 ; а в [93] при $x = 0.1$ кубическая фаза существовала совместно с моноклинной.

Динг и др. [23] зафиксировали переход от кубической структуры ($x = 0.1, 0.2$) к орторомбической ($x = 0.3, 0.4$) (рисунок 1.4). Также во всех изученных образцах в качестве примеси был обнаружен оксид, структура которого не была определена.

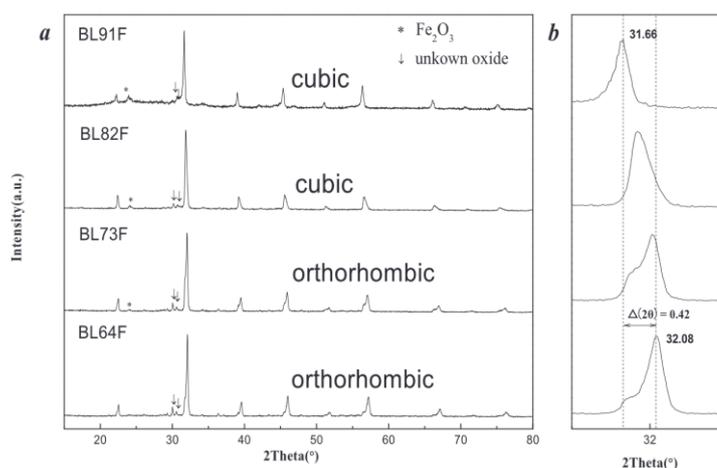


Рисунок 1.4 – Рентгенограммы $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.4$), полученные при комнатной температуре (a) и увеличение диапазона $2\Theta = 31-33^\circ$ (b) [23]

Параметры и объемы элементарных ячеек приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Параметры и объемы элементарных ячеек $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ [23]

x	Структура	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
0.1	Кубическая	3.999			63.95
0.2	Кубическая	3.985			63.28
0.3	Орторомбическая	3.951	3.951	3.948	61.63
0.4	Орторомбическая	3.941	3.944	3.946	61.33

Несмотря на возникновение орторомбических искажений, параметры a , b , и c имеют близкие значения. Так же видно, что увеличение содержания меньшего по размеру иона ($r_{La^{3+}}^{XII} = 1.36 \text{ Å}$; $r_{Ba^{2+}}^{XII} = 1.61 \text{ Å}$) [95] приводит к уменьшению объема элементарной ячейки.

Уменьшение параметра элементарной ячейки при увеличении количества заместителя наблюдалось и в случае с неодимом [24].

Фактор толерантности Гольдшмидта позволяет вычислить, насколько структура оксида $LnMeO_3$ близка к структуре идеального кубического перовскита ABO_3 $t_T = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)}$ (для кубической фазы перовскита $t_T = 0.75-1.0$) [96]. Чем значение ближе к единице, тем более вероятно образование идеальной кубической структуры, при удалении от единицы начинают возникать искажения. По расчетам *Кида и др.* [29] значение фактора толерантности для незамещённого феррита бария $BaFeO_{3-\delta}$ составляет 1.066, что свидетельствует о низкой стабильности (с геометрической точки зрения) кубической структуры.

Введение ионов РЗЭ (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+}) в А-подрешетку кристаллической структуры уменьшает значение фактора толерантности, так как их ионные радиусы, в сравнении с катионом бария ($r_{Ba^{2+}}^{XII} = 1.61 \text{ Å}$, [95]), значительно меньше, что и приводит к стабилизации кубической структуры [30]. Значения ионных радиусов и параметров элементарной ячейки $Ba_{0.95}Ln_{0.05}FeO_{3-\delta}$ с разными катионами РЗЭ приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Ионные радиусы и параметры элементарной ячейки после допирования феррита бария $Ba_{0.95}Ln_{0.05}FeO_{3-\delta}$

Ln, КЧ = XII	Ионный радиус, Å [95]	a , Å
La^{3+}	1.36	4.027 [30]
Nd^{3+}	1.27	4.012 [24]
Sm^{3+}	1.24	4.007 [30]
Gd^{3+}	1.18	3.983 [30] 4.015 [97]

Разница в размерах решетки также видна из рис. 1.5 (b), где наблюдается смещение положения дифракционного пика. Размер кристаллической решетки влияет и на размер канала переноса ионов кислорода [30], что сказывается на значении кислород-ионной проводимости.

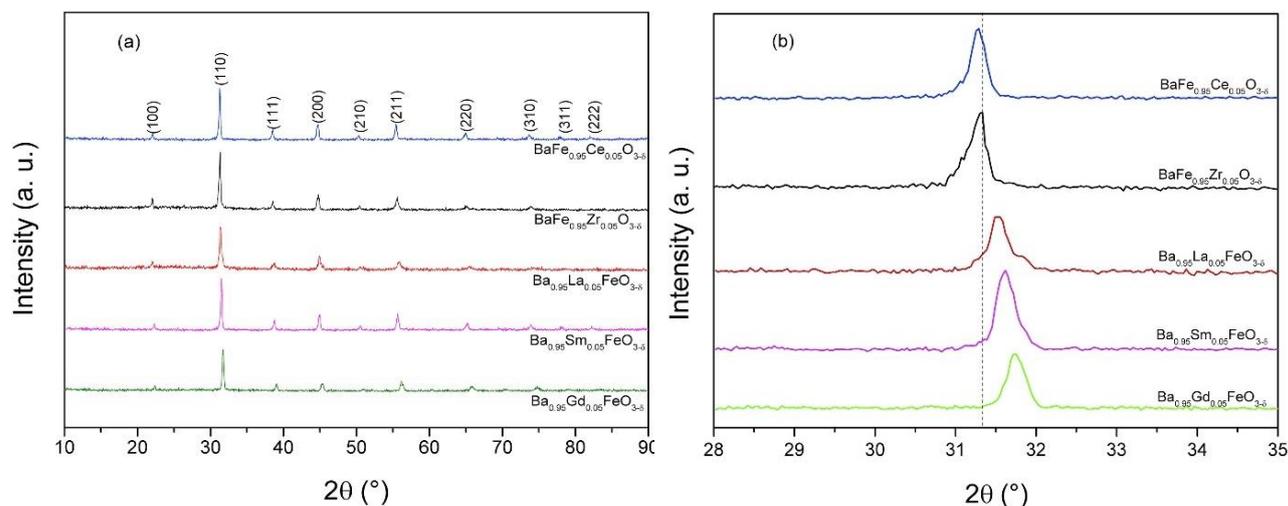


Рисунок 1.5 – Дифрактограммы феррита бария, допированного La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} (a); смещение пика в интервале $2\Theta = 28^\circ - 35^\circ$ (b) [30]

1.2.2 Кислородная нестехиометрия

Определение кислородной нестехиометрии $Ba_{0.95}Ln_{0.05}FeO_{3-\delta}$ производили методами йодометрического титрования [12, 23, 24, 29, 30, 93] и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS) [30]. Значения абсолютной

кислородной нестехиометрии и средней степени окисления железа в $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ при комнатной температуре на воздухе приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – абсолютная кислородная нестехиометрия ($3-\delta$) и средняя степень окисления железа (Z_{Fe}) для $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ при комнатной температуре

x	$3-\delta$		Z_{Fe}	
	Йодометрическое титрование	XPS	Йодометрическое титрование	XPS
0.05	2.7 [29]	2.61 [30]	3.35 [29]	3.170 [30]
	2.605 [12]		3.16 [12]	
	2.574 [30]		3.108 [30]	
0.075	2.71 [29]	-	3.345 [29]	-
0.1	2.73 [29]	-	3.36 [29]	-
	2.62 [23]		3.13 [23]	
	2.54 [93]		2.95 [93]	
0.2	2.65 [23]	-	3.10 [23]	-
	2.6 [93]		2.99 [93]	
0.3	2.67 [23]	-	3.05 [23]	-
	2.64 [93]		2.98 [93]	
0.4	2.71 [23]	-	3.02 [29]	-
	2.7 [93]		2.98 [93]	
0.5	2.74 [93]	-	2.95 [93]	-

Из данных таблицы 1.5 видно, что при увеличении содержания заместителя происходит увеличение содержания кислорода, что связано с бóльшей степенью окисления лантана (La^{3+}) по сравнению с барием (Ba^{2+}).

Аналогичным образом наблюдается рост абсолютного содержания кислорода при увеличении содержания неодима в $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ [24]. Однако в отличие от лантан-замещенных сложных оксидов, для которых средняя степень окисления железа не имеет какой-то определенной тенденции, в неодим-

замещённых оксидах рост абсолютного содержания кислорода сопровождается увеличением средней степени окисления железа (таблица 1.6) [24].

Таблица 1.6 – Абсолютная кислородная нестехиометрия ($3-\delta$) и средняя степень окисления ионов железа (z_{Fe}) $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [24]

x	$3-\delta$	z_{Fe}
0.03	2.669	3.308
0.05	2.69	3.33
0.1	2.74	3.348

Авторами [30] были получены значения абсолютного содержания кислорода, и средней степени окисления ионов железа в $\text{Ba}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от природы РЗЭ (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Средняя степень окисления ионов железа (z_{Fe}) и абсолютное содержание кислорода ($3-\delta$) в $\text{Ba}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$, полученные методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и йодометрическим титрованием [30]

Допант	XPS		Йодометрическое титрование	
	z_{Fe}	$3-\delta$	z_{Fe}	$3-\delta$
La^{3+}	3.170	2.610	3.080	2.574
Nd^{3+}	-	-	-	2.69 [24]
Sm^{3+}	3.199	2.624	3.136	2.594
Gd^{3+}	3.189	2.62	3.122	2.589

На рисунке 1.6 представлены температурные зависимости изменения массы образцов и кислородной нестехиометрии $\text{Ba}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$, полученные методом термогравиметрического анализа.

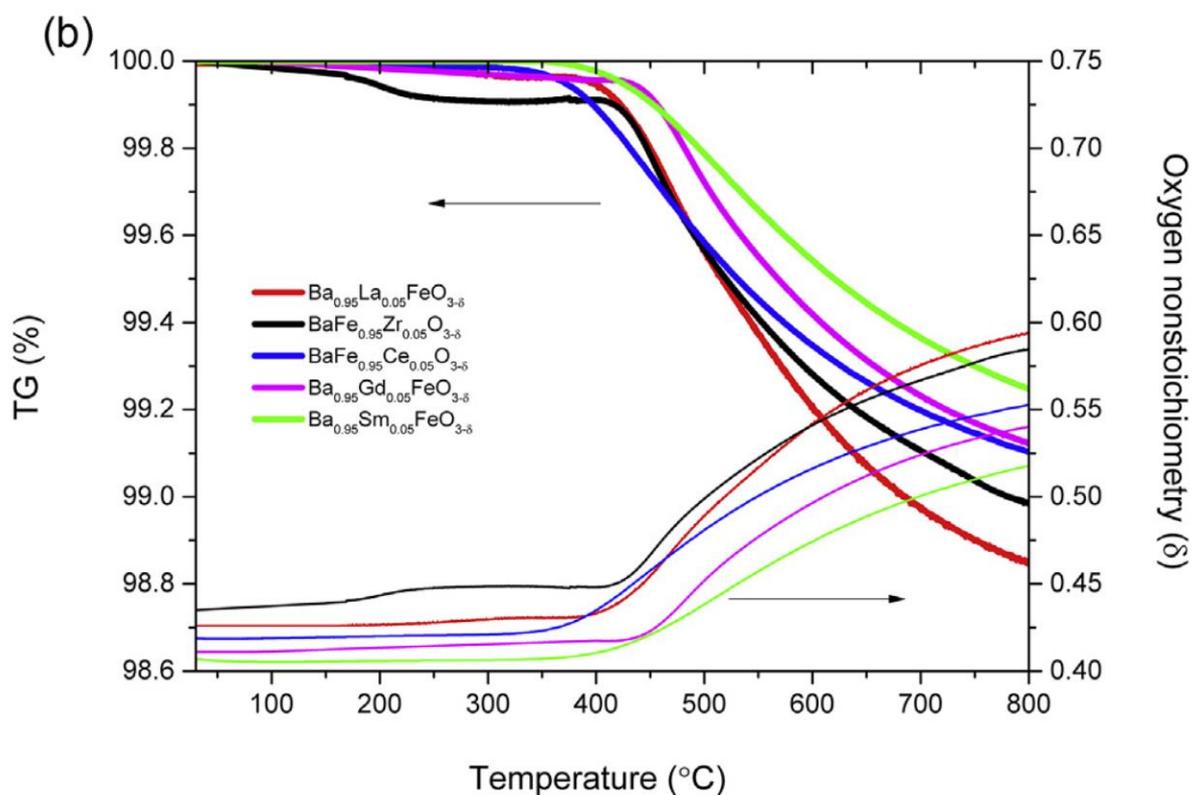


Рисунок 1.6 – Температурные зависимости массы и кислородной нестехиометрии $Ba_{0.95}Ln_{0.05}FeO_{3-\delta}$ [30]

Начиная с температуры 400–450°C наблюдается уменьшение массы и рост кислородной нестехиометрии сложных оксидов. Это связано с тем, что при данной температуре начинается кислородный обмен исследуемых образцов с атмосферой, что приводит к увеличению числа кислородных вакансий:



1.2.3 Относительное термическое расширение

На всех зависимостях, полученных разными авторами [12, 93, 94], наблюдается две области с разными углами наклона – низкотемпературная, для которой расширение элементарной ячейки обусловлено только ангармоническими колебаниями атомов, и высокотемпературная, при которой дополнительный вклад вносит химическое расширение, обусловленное

уменьшением содержания кислорода и, следовательно, понижением средней степени окисления железа ($r_{Fe^{4+}}^{VI}/r_{Fe^{3+}}^{VI} = 0.585/0.645 \text{ \AA}$ [95]) по уравнению 1.1.

В качестве примера на рисунке 1.7 приведены зависимости относительного термического расширения $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$, полученные на воздухе в работе [23].

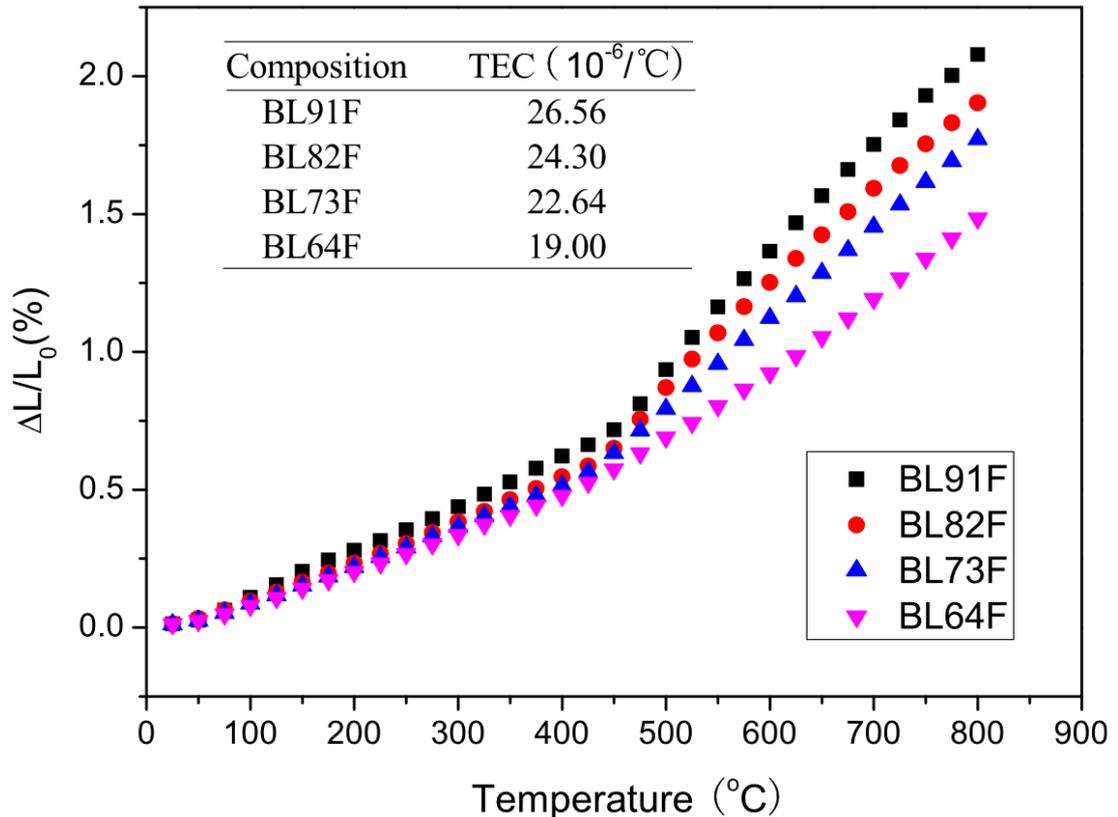


Рисунок 1.7 – Зависимости относительного термического $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ (BL91F – $Ba_{0.9}La_{0.1}FeO_{3-\delta}$ и BL64F – $Ba_{0.6}La_{0.4}FeO_{3-\delta}$, соответственно) расширения, полученные на воздухе [23]

Из полученных температурных зависимостей были рассчитаны коэффициенты термического расширения для низкотемпературной и высокотемпературной областей, а также среднее значение на всём интервале температур (таблица 1.8).

Таблица 1.8 – Значения коэффициента термического расширения $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$

X	КТР×10 ⁶ , К ⁻¹		
	Низкотемпературный участок	Высокотемпературный участок	Во всём интервале температур
0.05	15.0 [12]	41.4 [12]	24.5 [12]
0.1	16.5 [23]	39.4 [23]	26.56 [23]
0.2	14.9 [23]	35.3 [23]	24.30 [23]
	-	30.0 [93]	-
0.3	14.4 [23]	32.8 [23]	22.9 [23]
	-	27.6 [93]	-
0.4	13.3 [23]	26.0 [23]	19.00 [23]
	-	26.1 [93]	-
	17.7 [94]	29.8 [94]	21.8 [94]
0.5	17.6 [94]	26.7 [94]	20.7 [94]
0.6	15.9 [94]	23.7 [94]	19.0 [94]

Несмотря на некоторые расхождения в полученных результатах для одних и тех же составов, можно отметить общую тенденцию к снижению коэффициента термического расширения с увеличением степени замещения бария на лантан. В связи с тем, что лантан обладает меньшим радиусом по сравнению с барием ($r_{La^{III}}^{III} = 0.645 \text{ \AA}$; $r_{Ba^{II}}^{II} = 1.61 \text{ \AA}$ [95]), увеличение концентрации лантана приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, следовательно, прочность связи металл-кислород возрастает.

Авторами [24] были получены зависимости относительного термического расширения при содержании неодима 3, 5 и 10 мольных % (рисунок 1.8).

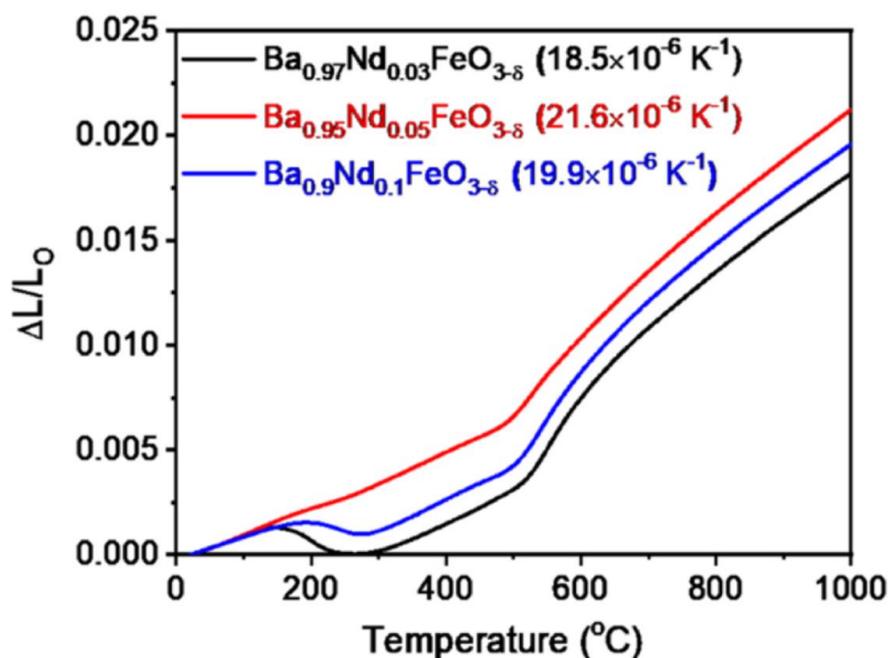


Рисунок 1.8 – Зависимости относительного термического расширения $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$, полученные в интервале температур 25–1000°C [24]

При увеличении содержания неодима наблюдается сначала возрастание, а затем снижение коэффициента термического расширения. Подобную тенденцию, а также наличие на зависимостях перегибов в районе 300°C, авторы связывают с изменением электронного состояния и ионного радиуса железа в В-подрешетке, что приводит к изменению расстояния между ионами Ba и Fe [24].

Дилатометрические данные для $Ba_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ и $Ba_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ в литературе отсутствуют.

1.2.4 Электротранспортные свойства

Общая электропроводность сложных оксидов на основе феррита бария, частично замещенного по А-подрешетке была получена 4х-контактным методом в работах [12, 23, 24, 30, 94].

Все зависимости общей электропроводности от температуры, полученные авторами, носят экстремальный характер (рисунок 1.9), обусловленный тем, что начиная с комнатной до примерно 450°C электропроводность возрастает

вследствие увеличения подвижности и концентрации основных носителей заряда – электронных дырок по уравнению (1.2):

$$2Fe_{Fe}^{\times} = Fe_{Fe}^{\bullet} + Fe'_{Fe} \quad (1.2)$$

При дальнейшем повышении температуры начинается обмен кислородом между сложным оксидом и атмосферой (рисунок 1.6), что приводит к уменьшению концентрации носителей заряда – дырок в соответствии с уравнением 1.1.

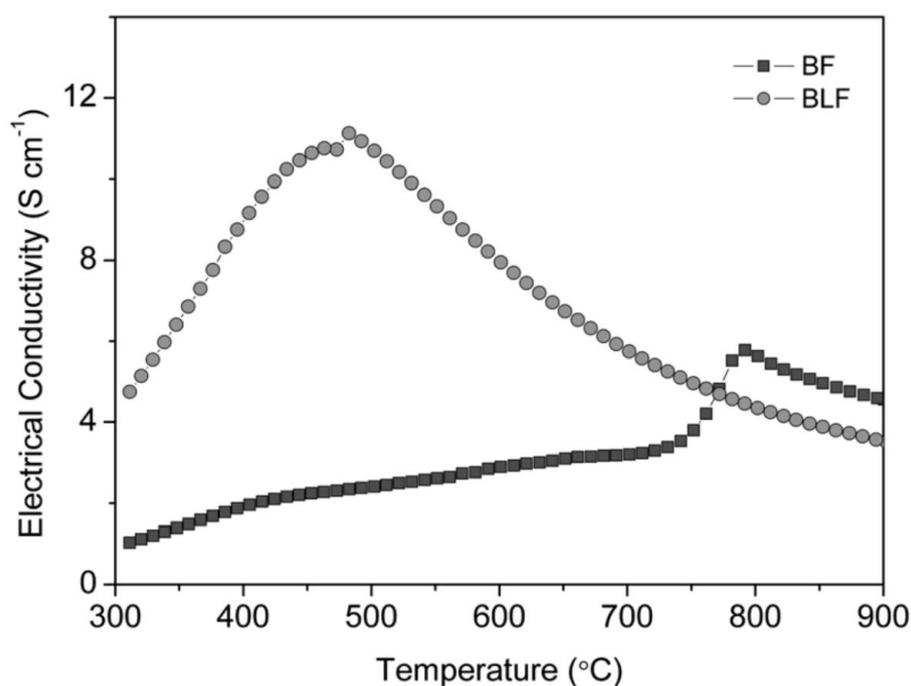


Рисунок 1.9 – Зависимости общей электропроводности от температуры для недопированного $BaFeO_{3-\delta}$ (BF) и $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ (BLF) [12]

Максимальное значение общей электропроводности $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ составило ~ 11 См/см при температуре порядка 450°C , что хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [30]: ~ 12 См/см при той же температуре.

В работе [23] максимальное значение наблюдается при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ для $Ba_{0.6}La_{0.4}FeO_{3-\delta}$ и составляет 34 См/см (рисунок 1.10).

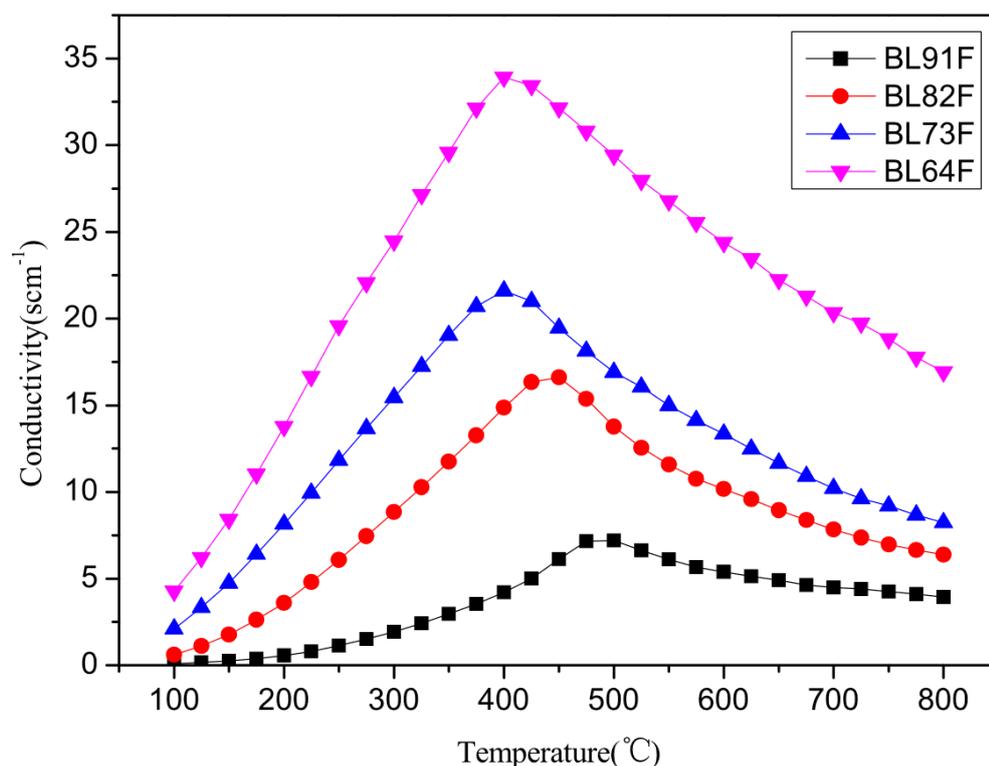


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости общей электропроводности $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ (BL91F – $Ba_{0.9}La_{0.1}FeO_{3-\delta}$ и BL64F – $Ba_{0.6}La_{0.4}FeO_{3-\delta}$, соответственно), полученные на воздухе [23]

Однако, максимальная электропроводность [23] для $Ba_{0.6}La_{0.4}FeO_{3-\delta}$ не соответствует значениям, полученным другими авторами: ~150 См/см [93] и ~200 См/см [94] при том же значении температуры.

Тем не менее для всех исследований можно выделить одну общую тенденцию, что с ростом содержания лантана увеличивается и общая электропроводность.

В случае замещения бария неодимом, авторы [24] наблюдали уменьшение общей электропроводности при увеличении содержания Nd (рисунок 1.11).

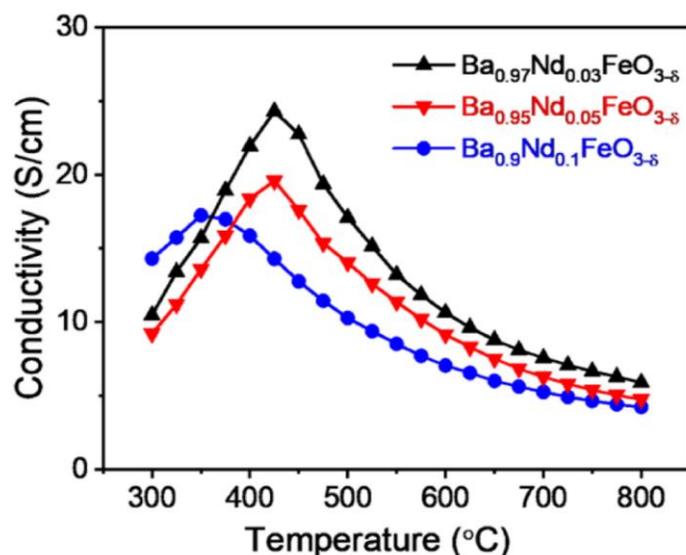


Рисунок 1.11 – Термические зависимости общей электропроводности $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ [24]

Снижение общей электропроводности авторы связывают с изменением магнитных характеристик материала.

Измерение общей электропроводности $Ba_{0.95}Ln_{0.05}FeO_{3-\delta}$ ($Ln = La, Sm, Gd$) было сделано в работе [30]. Наибольшие значения электропроводности достигаются при допировании La по А-подрешетке, наименьшие – при допировании Gd (рисунок 1.12).

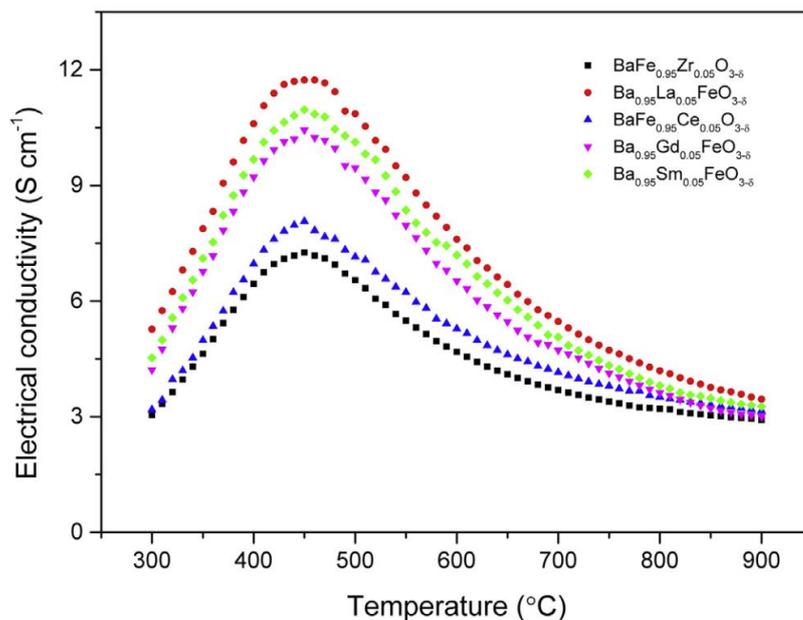


Рисунок 1.12 – Температурные зависимости общей электропроводности $Ba_{0.95}Ln_{0.05}FeO_{3-\delta}$ ($Ln = La, Sm, Gd$) [30]

1.3 Кристаллическая структура и физико-химические свойства двойных $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ и тройных $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ферритов

1.3.1 Кристаллическая структура двойных и тройных ферритов

Замещение 50 мольных % ионов бария на ионы РЗЭ, может приводить к формированию упорядоченных структур типа «112», характеризующихся последовательным расположением вдоль оси c слоев, содержащих только барий или лантаноид, и в результате происходит удвоение параметра c элементарной ячейки. В качестве примера на рисунке 1.13 приведена структура сложного оксида $\text{LnBaFe}_2\text{O}_6$.

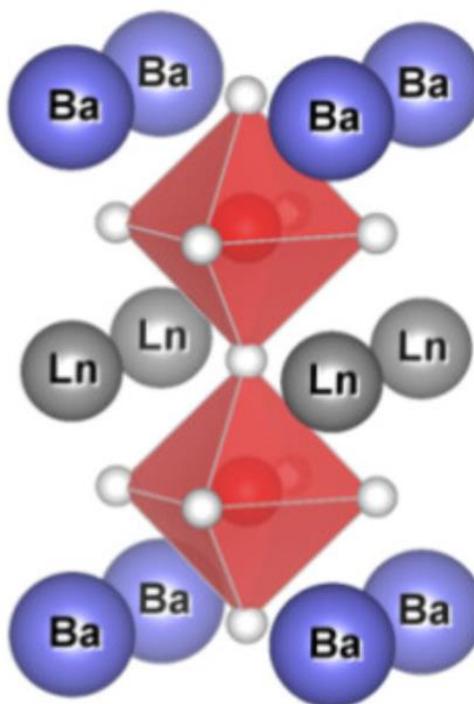


Рисунок 1.13 – Структура упорядоченного оксида идеального состава $\text{LnBaFe}_2\text{O}_6$ [98]

Таким образом, для описания упорядоченной слоистой структуры, формула $\text{Ln}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, отвечающая простому кубическому перовскиту, должна быть представлена в виде $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ или $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Сложные оксиды со структурой двойного перовскита $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ были получены по цитрат-нитратной технологии с заключительным отжигом образцов

при 900°C и пониженных парциальных давлениях кислорода ($p_{O_2} \approx 10^{-16}$ атм) в течение 120 часов [99–105].

Комплексное исследование влияния внешних условий на структуру оксида $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ проведено в работах [99, 104]. Были зафиксированы две полиморфные модификации сложного оксида: орторомбическая (пр. гр. $Pmmm$) при $\delta \leq 0.03$ и тетрагональная (пр. гр. $P4/mmm$) при $0.064 \leq \delta \leq 0.346$ (таблица 1.9) [99]. Существование тетрагональной фазы пр. гр. $P4/mmm$ возможно вплоть до $\delta = 0.582$, в то же время образец с содержанием кислорода $5+\delta = 5.646$ имеет структуру близкую к кубической [104].

Таблица 1.9 – Условия синтеза и структура двойного перовскита $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ [99]

$5+\delta$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	структура	Ar/H ₂	$\log(p_{H_2O}/\text{бар})$	$\log(p_{O_2}/\text{бар})$	T, °C
4.980	3.963	3.946	7.609	орторомбическая (пр. гр. $Pmmm$)	8.78	-4.1	-27.6	670
4.999	3.963	3.945	7.612		8.65	-4.4	-29.3	630
5.002	3.962	3.945	7.611		8.65	-4.2	-28.6	640
5.007	3.962	3.944	7.611		8.65	-4.3	-29.4	620
5.014	3.962	3.946	7.612		8.78	-4.1	-27.9	660
5.016	3.963	3.946	7.612		8.78	-4.1	-28.2	650
5.022	3.962	3.944	7.617		8.78	-4.1	-28.5	640
5.030	3.959	3.948	7.621		16.3	-1.68	-15.31	1000
5.064	3.953	3.953	7.628		тетрагональная (пр. гр. $P4/mmm$)	24.9	-1.67	-14.93
5.095	3.952	3.952	7.636	41.3		-1.68	-14.53	1000
5.137	3.949	3.949	7.649	74.2		-1.68	-14.03	1000
5.142	3.950	3.950	7.654	83.2		-1.64	-13.85	1000
5.182	3.949	3.949	7.664	101		-1.68	-13.76	1000
5.202	3.947	3.947	7.671	137		-1.69	-13.51	1000
5.249	3.946	3.946	7.686	238		-1.66	-12.96	1000
5.320	3.943	3.943	7.705	398		-1.62	-12.44	1000
5.346	3.943	3.943	7.714	341		-1.65	-12.64	1000

Аналогичные данные были получены для Nd [99], Eu [102] и Dy [101].

Феррит празеодима-бария $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ был синтезирован в различных средах (H_2 , He, CO_2) [106], на воздухе [106–110] и в смеси газов 89% Ar–10% CO_2 –1% CO [111]. Все полученные оксиды были проиндексированы в рамках простой кубической ячейки (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Параметры элементарных ячеек показали хорошую сходимость: $a = 3.934 \text{ \AA}$ [106], $a = 3.9316 \text{ \AA}$ [107, 108], $a = 3.917 \text{ \AA}$ [109] и $a = 3.936$ [110]. Авторы [107, 111] отдельно указывают на отсутствие сверхструктурных упорядочений, подчеркивая, что образуется неупорядоченный феррит $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$.

В работе [26] сообщается, что синтез однофазных ферритов $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd}$), со структурой слоистого перовскита, был произведен по цитрат-нитратной технологии при температуре 950–1000°C на воздухе. Рентгенограммы полученных оксидов представлены на рисунке 1.14.

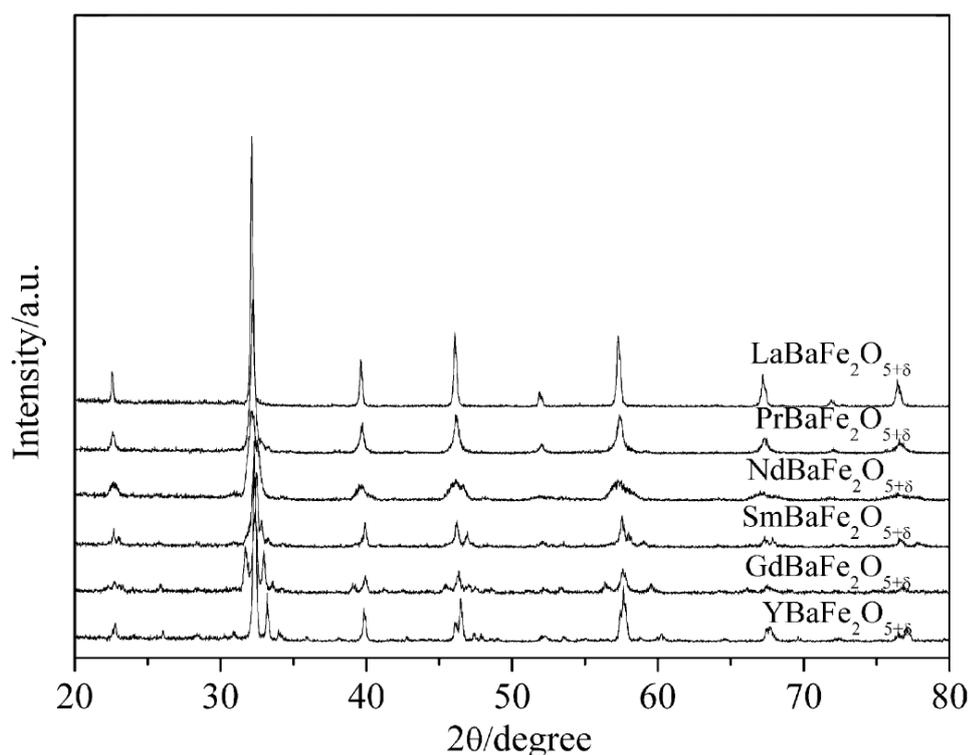


Рисунок 1.14 – Рентгенограммы сложных оксидов $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ [26]

Кристаллическая структура образцов $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$, содержащих РЗЭ больших радиусов (La и Pr), была проиндексирована в рамках кубической

перовскитоподобной ячейки (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Фазы с РЗЭ средних радиусов (Nd и Sm) были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Pmmm$), с удвоенными параметрами b и c относительно параметра идеального кубического перовскита. На рентгенограммах образцов $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ при Ln = Gd и Y были обнаружены рефлексы, относящиеся только к орторомбической фазе. Однако, эти данные вызывают большое сомнение. Систематические исследования фазовых равновесий в системах с Ln=Nd, Sm [112, 113] показали невозможность получения двойных перовскитов в исследованных системах в условиях воздуха.

Для феррита иттрия-бария было зафиксировано образование тройных перовскитов с упорядочением типа «123» (известным ранее для купрата [114]), при котором происходит чередование слоёв $-(\text{BaO}-\text{YO}-\text{BaO})-$ вдоль оси c , что приводит к утроению параметра c элементарной ячейки. В качестве примера на рисунке 1.15 приведена структура $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$.

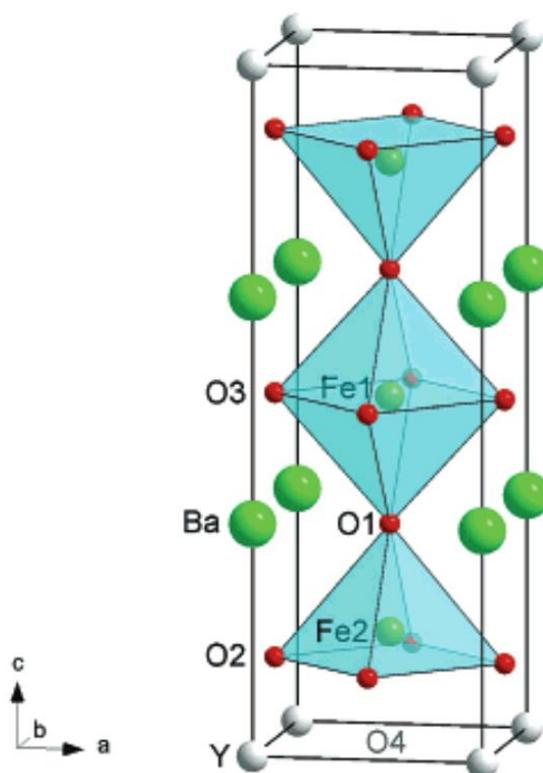


Рисунок 1.15 – Элементарная ячейка $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [115]

Перовскитоподобные оксиды $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ и частично замещенный кальцием по иттрию $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [116] были синтезированы по

стандартной керамической технологии [117–119] и золь-гель методом [115, 116, 120–123]. Финальный отжиг образцов производили на воздухе и в атмосфере азота [117–119], а также при различных парциальных давлениях кислорода [115, 120–123].

На воздухе однофазный $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ не образуется, в качестве примесей присутствовали Y_2O_3 , $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ и BaFe_2O_4 [117]; и Y_2O_3 , YFeO_3 и BaFe_2O_4 [118]. Однако структуру удалось стабилизировать отжигом данных смесей оксидов на 1100°C в атмосфере N_2 [117, 118]. В качестве индивидуальной фазы феррит иттрия-бария $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ был получен в среде кислорода [115, 120–123].

Данные о кристаллической структуре $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ противоречивы. В большинстве работ элементарная ячейка описывается в рамках тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) [115, 118–124], однако авторы [117] описывают $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ орторомбической структурой (пр. гр. $Pmmm$). Содержание кислорода, параметры элементарной ячейки и условия синтеза приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Содержание кислорода, параметры элементарной ячейки и условия синтеза $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [122]

$8+\delta$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\log p_{\text{O}_2}$	$T, ^\circ\text{C}$
8.12	3.9158(8)	-	11.809(3)	2.2	450
8.11	3.9163(4)	-	11.808(2)	1.0	450
8.08	3.9151(2)	-	11.814(1)	00	900
7.94	3.9174(3)	-	11.814(1)	-16.1	900
7.86	3.9200(5)	-	11.801(4)	-21.5	800
7.76	3.9098(4)	3.9276(4)	11.778(2)	-19.1	900

Аналогично двойным перовскитам, кристаллическая структура тройных ферритов зависит от содержания кислорода в оксидах: при $8+\delta = 7.86$ и 7.76 $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ кристаллизуется в орторомбической ячейке (пр. гр. $Pmmm$) [122].

Ферриты $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$, где $\text{Ln} = \text{Eu}$ [119]; $\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ [125] и $\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ [123] были синтезированы по стандартной керамической

технологии [119] и золь-гель методом [123, 125]. Условия синтеза и кристаллическая структура полученных оксидов приведена в таблице 1.11.

Таблице 1.11 – Условия синтеза и структура $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$

Ln	Условия синтеза	Структура	Источник
La	1000°C, O ₂	$Pm\bar{3}m$	[123]
Nd	1000°C, O ₂	$Pm\bar{3}m$	[123]
	900°C, O ₂	кубическая	[125]
Sm	1000°C, O ₂	$Pm\bar{3}m$	[123]
	900°C, O ₂	кубическая	[125]
Eu	950°C, N ₂	$P4/mmm$	[119]
	900°C, O ₂	кубическая	[125]
Gd	1000°C, O ₂	$Pm\bar{3}m$	[123]
	900°C, O ₂	кубическая	[125]
Dy	1000°C, O ₂	$P4/mmm$	[123]
Er	1000°C, O ₂	$P4/mmm$	[123]
Yb	1000°C, O ₂	-	[123]
Lu	1000°C, O ₂	-	[123]

Из данных таблицы видно, что образование тройных перовскитов возможно для РЗЭ малых радиусов (Dy, Er), тогда как РЗЭ больших радиусов (La–Gd) оксиды кристаллизуются в простой кубической ячейке. При этом авторами [119] был получен тетрагональный $\text{EuBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ со структурой типа «123». Составы, содержащие Yb и Lu были получены неоднородными [123].

1.3.2 Кислородная нестехиометрия двойных и тройных перовскитов

Абсолютные значения Кислородной нестехиометрии (δ) и средняя степень окисления ионов железа (z_{Fe}) были определены методом йодометрического титрования. Полученные значения представлены в таблице 1.12.

Таблица 1.12 – Кислородная нестехиометрия (δ) и средняя степень окисления ионов железа (z_{Fe}) в сложных оксидах $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ [26]

Ln	δ	z_{Fe}
La	0.89	3.39
Pr	0.85	3.35
Nd	0.76	3.26
Sm	0.69	3.19
Gd	0.64	3.14
Y	0.48	2.98

Можно заметить, что уменьшение ионного радиуса катиона Ln^{3+} приводит к снижению содержания кислорода и средней степени окисления железа. Наибольшие содержание кислорода и средняя степень окисления железа соответствуют оксиду $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$, а наименьшие – $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Абсолютная и относительная кислородная нестехиометрия оксидов $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ со структурой тройного перовскита были изучены в работах [118, 123, 125].

Абсолютные значения содержания кислорода, средняя степень окисления железа и параметры элементарных ячеек для стехиометричных и насыщенных по кислороду ферритов $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ приведены в таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Абсолютные значения содержания кислорода ($8+\delta$), средняя степень окисления железа (z_{Fe}) и параметры элементарных ячеек оксидов $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ [123]

Ln	Насыщенный по кислороду				Стехиометричный			
	$8+\delta$	z_{Fe}	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$8+\delta$	z_{Fe}	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
La	8.80(2)	3.53	3.9431(2)	-	8.017(5)	3.011	3.9924(4)	-
Nd	8.48(1)	3.32	3.9374(4)	-	7.995(5)	2.997	3.9598(3)	-
Sm	8.31(1)	3.21	3.9375(4)	-	7.994(5)	2.996	3.9529(6)	-
Gd	8.17(1)	3.12	3.9328(5)	-	7.989(5)	2.993	3.9416(5)	-
Dy	8.09(1)	3.06	3.9198(5)	11.8162(19)	7.988(5)	2.992	3.9220(4)	11.8255(15)
Y	8.09(1)	3.06	3.9167(4)	11.8126(16)	7.987(5)	2.991	3.9173(4)	11.8194(16)
Er	8.07(1)	3.05	3.9140(4)	11.8013(16)	7.984(5)	2.990	3.9152(4)	11.8129(18)

Исходя из данных о кристаллической структуре оксидов $\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ авторы [123] отмечают, что насыщенные по кислороду кубические фазы, имеющие крупные катионы (до Gd, включительно) содержат большее количество кислорода, в то время, как в структуру тройного перовскита ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}$) может быть включено не более $\delta \approx 0.1$. При этом восстановление оксидов до содержания кислорода около восьми формульных единиц не приводит к упорядочению простых кубических фаз до тройных перовскитов, что указывает на то, что соотношение радиусов РЗЭ и Ва является определяющим фактором при образовании упорядоченных структур типа «123» [123].

1.3.3 Физико-химические свойства двойных и тройных перовскитов

Для образцов $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ была измерена электронная проводимость в зависимости от парциального давления кислорода. В качестве примера на рисунке 1.16 приведены изобарические зависимости электронной проводимости оксидов $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$.

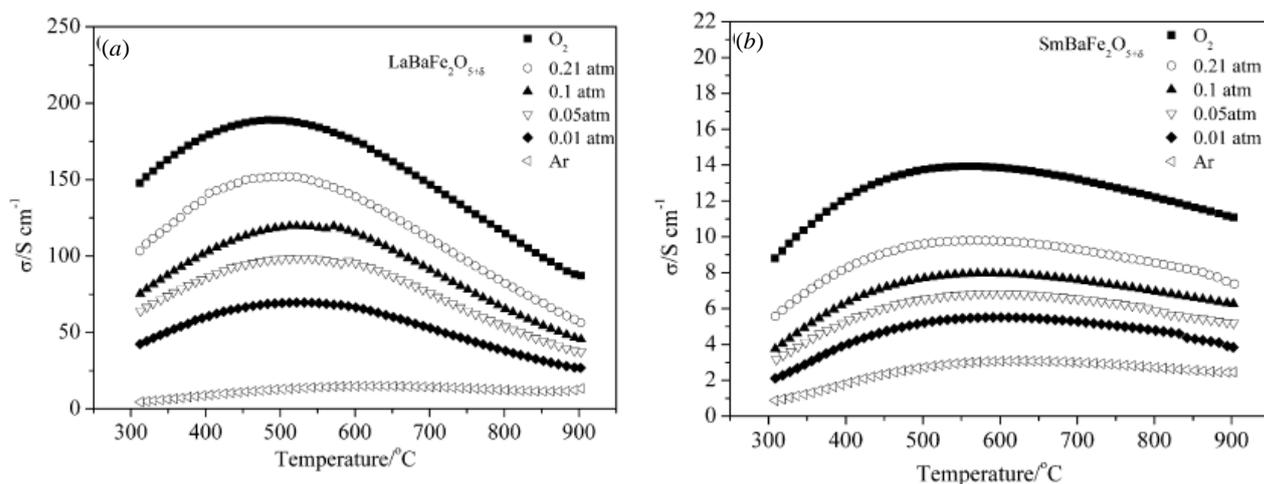


Рисунок 1.16 – Температурные зависимости электронной проводимости сложных оксидов $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (a) и $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (b) при различных парциальных давлениях кислорода [26]

Относительное термическое расширение двойных перовскитов $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ было измерено в интервале температур 200–900°C. Данные представлены на рисунке 1.17.

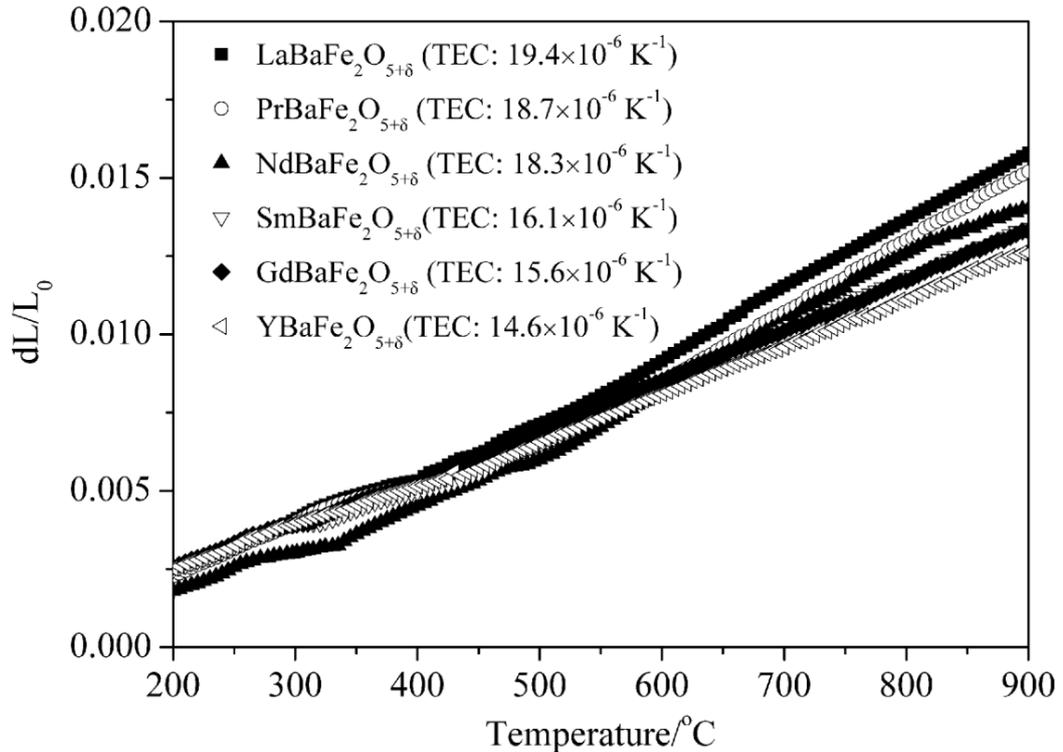


Рисунок 1.17 – Температурные зависимости относительного термического расширения $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$, на воздухе [26]

Все зависимости показали постепенное увеличение dL/L_0 с ростом температуры, при этом наибольшее значение коэффициента термического расширения соответствует образцу с $\text{Ln} = \text{La}$, наименьшее – образцу с $\text{Ln} = \text{Y}$. Уменьшение КТР авторы [26] связывают с уменьшением ионного характера связи $\text{Ln}-\text{O}$, поскольку энергия связи между ионами в кристаллической структуре увеличивается с уменьшением расстояния между ними.

Авторами [121] были получены зависимости общей электропроводности $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ от температуры при различных парциальных давлениях кислорода (рисунок 1.18).

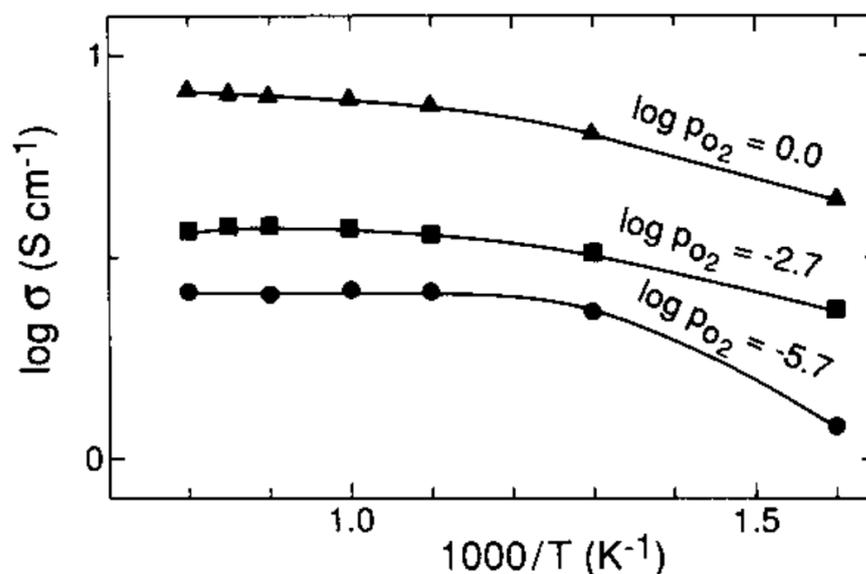


Рисунок 1.18 – Зависимости общей электропроводности $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ от температуры при различных парциальных давлениях кислорода.

Значения общей электропроводности возрастают с увеличением температуры, но практически не изменяются после достижения температуры $t=800-820^\circ\text{C}$ [121].

1.4 Кристаллическая структура и физико-химические свойства замещенных $LnBa(Fe,Co)_2O_{5+\delta}$ и $YBa_2(Fe,Co)_3O_{8+\delta}$

1.4.1 Кристаллическая структура замещенных перовскитов

Согласно данным литературы [112, 113, 126–133] кобальт-содержащие оксиды со структурой двойного перовскита образуются на воздухе при температурах $900-1100^\circ\text{C}$. Однофазные образцы $LnBa(Fe,Co)_2O_{5+\delta}$ ($Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho$) были получены по стандартной керамической [112, 113, 126–128, 131, 134], глицерин-нитратной [113, 130, 132, 133] или цитрат-нитратной [129] технологиям. В отличие от незамещенных ферритов $LnBaFe_2O_{5+\delta}$, кристаллическая структура $LnBa(Fe,Co)_2O_{5+\delta}$ зависит не только от радиуса РЗЭ, но и концентрации железа и кобальта в В-подрешетке.

Область гомогенности твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ лежит в интервале составов $0 \leq y \leq 0.8$ [128], $0 \leq y \leq 0.7$ [113] или $0 \leq y \leq 0.6$ [127]; их кристаллическая структура может быть проиндексирована в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. $P4/mmm$).

Рентгенограммы образцов $\text{YBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ по данным [127] и [128] представлены на рисунках 1.19 *a* и 1.19 *b* соответственно.

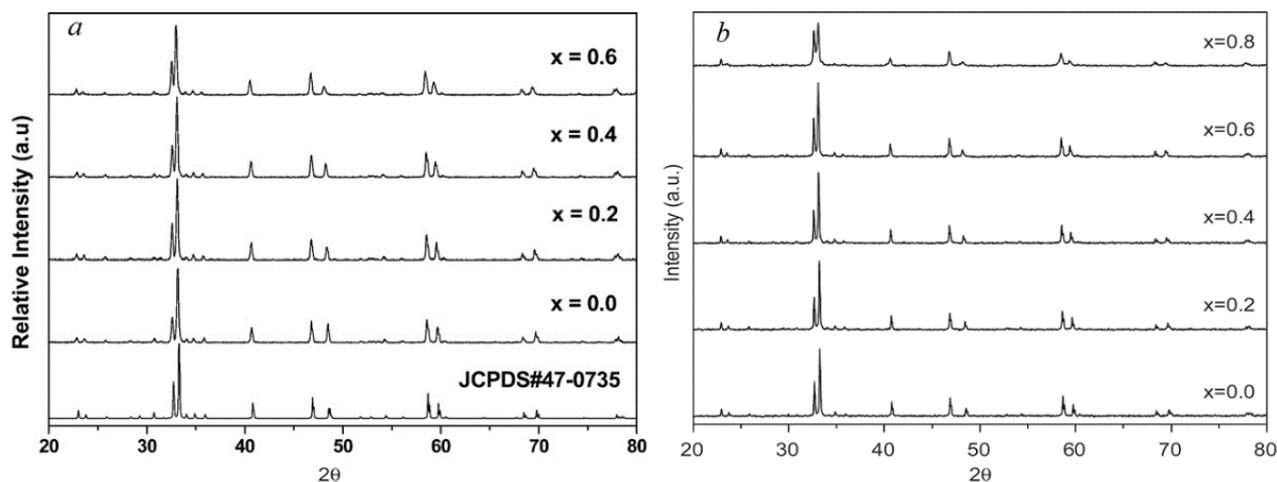


Рисунок 1.19 – Рентгенограммы твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ с различным содержанием железа по данным [127] (*a*) и [128] (*b*)

Кристаллическая структура твердых растворов $\text{PrBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ ($y = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) была описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Pmmm$) [129], что противоречит данным [26], согласно которым феррит $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ кристаллизуется в кубической ячейке. Дифрактограммы образцов $\text{PrBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ приведены на рисунке 1.20.

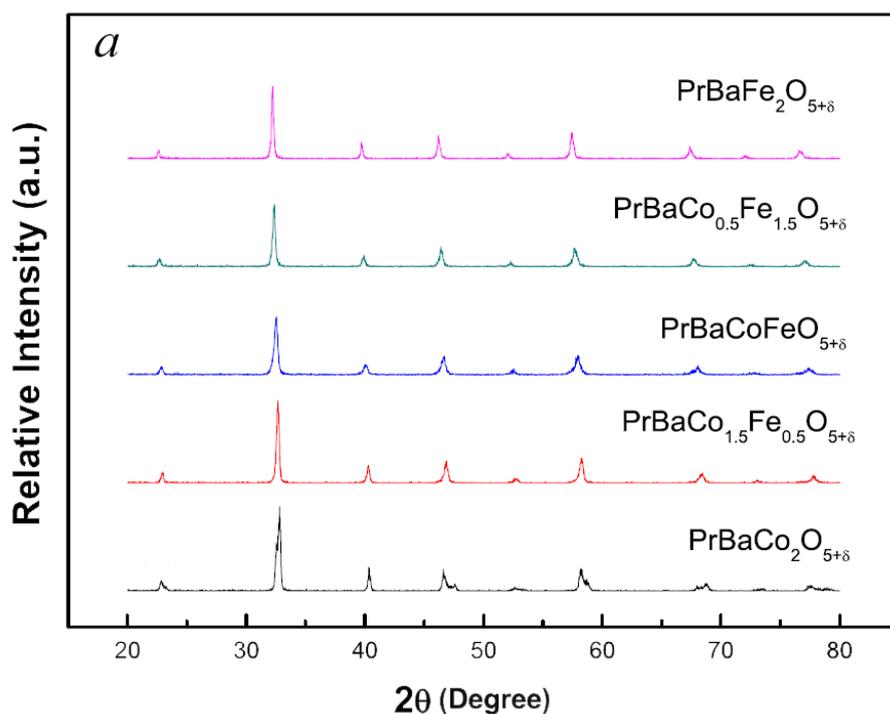


Рисунок 1.20 – Диффрактограммы оксидов $\text{PrBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ с $y=0-2.0$ [129]

Границы существования железо-замещенного кобальтита неодима-бария $\text{NdBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ были исследованы авторами [112, 113, 126]. По данным РФА твердые растворы однофазны в интервале $0 \leq y \leq 1.4$ и кристаллизуются в тетрагональной ячейке (пр. гр. $P4/mmm$). Образцы с бóльшим содержанием железа ($y = 1.6-2.0$) в качестве основной фазы неупорядоченного кубического перовскита содержали примесные фазы изоструктурные $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ [112]. Однако, авторы [126] смогли получить на воздухе однофазные $\text{NdBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ с $y = 1.5, 2.0$ имеющие структуру идеального кубического перовскита. Рентгеновские данные для ряда $\text{NdBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ по данным разных авторов приведены на рисунке 1.21.

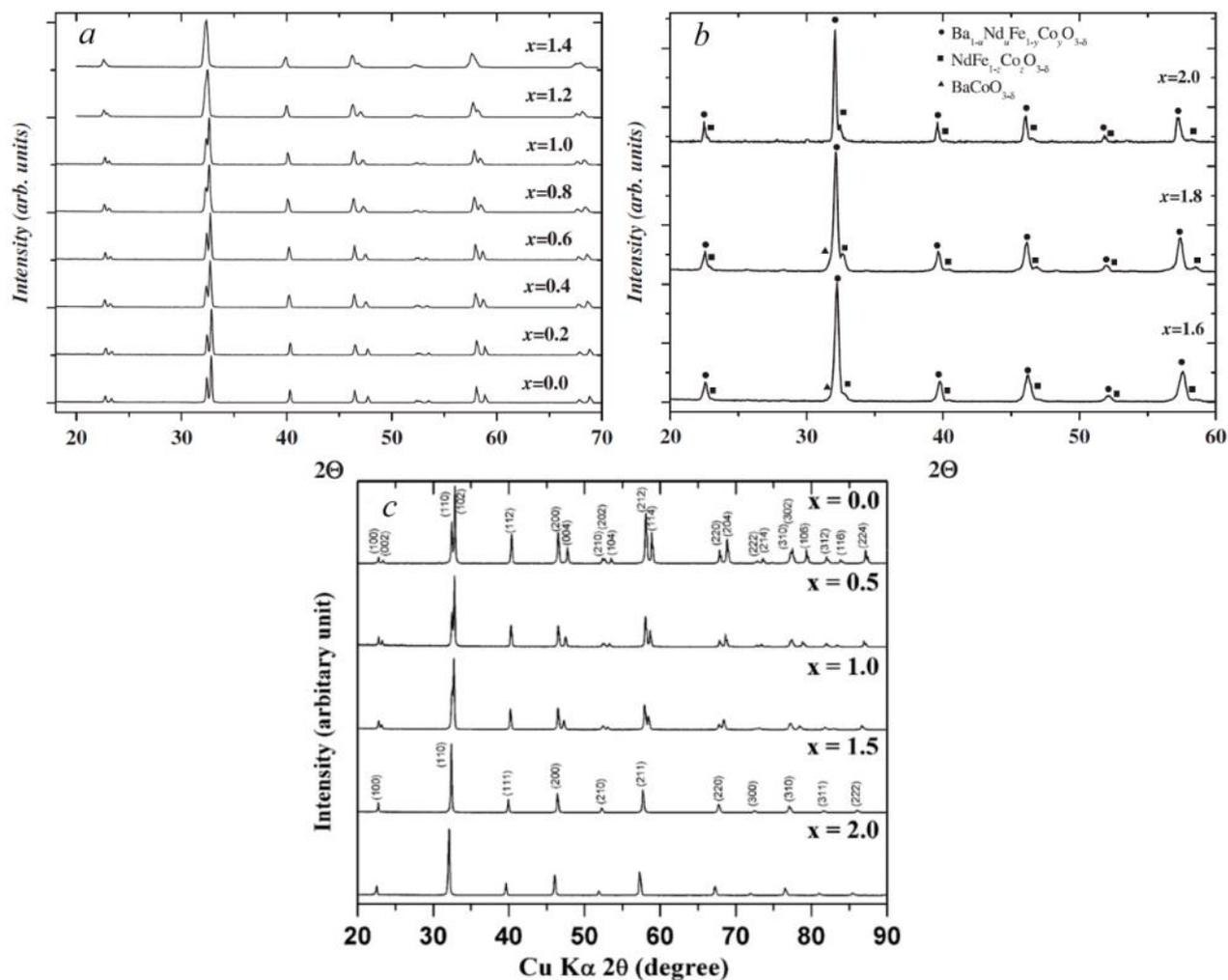


Рисунок 1.21 – Рентгенограммы образцов $\text{NdBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ по данным [112] (a) и (b) и [126] (c)

Область гомогенности твердых растворов общего состава $\text{SmBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, полученных на воздухе при 1100°C , лежит в интервале $0 \leq y \leq 1.1$ [132]. При увеличении содержания железа отмечено изменение кристаллической структуры с орторомбической ($0 \leq y \leq 0.5$) на тетрагональную ($0.6 \leq y \leq 1.1$). Рентгеновские данные, обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда для образцов $\text{SmBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ ($y = 0.2; 0.8$) показаны на рисунке 1.22.

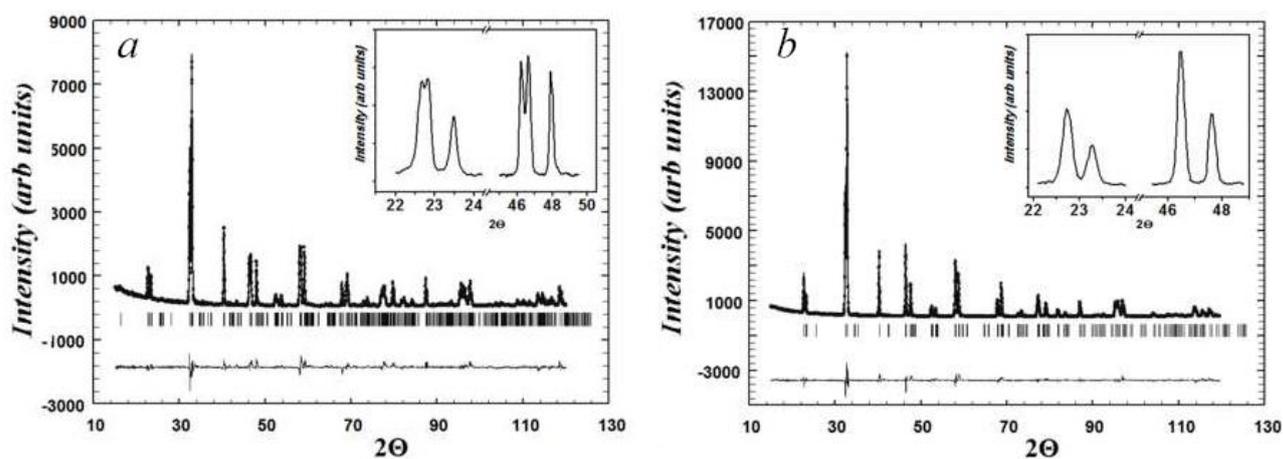


Рисунок 1.22 – Рентгенограммы $\text{SmBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ ($y = 0.2; 0.8$), обработанные методом полнопрофильного анализа Ритвелда, с орторомбической (a) и тетрагональной (b) структурами [132]

В качестве примера, в таблице 1.14 приведены параметры элементарной ячейки однофазных образцов $\text{SmBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, рассчитанные из рентгенографических данных.

Таблица 1.14 – Параметры элементарной ячейки сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ [132]

y	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, (\text{Å})^3$	$R_{Br}, \%$	$R_f, \%$	$R_p, \%$
0	3.889	7.839	7.563	230.22	14.0	12.5	8.71
0.1	3.886	7.832	7.564	230.20	2.43	1.84	12.0
0.2	3.888	7.828	7.579	230.62	2.17	2.56	13.6
0.3	3.888	7.898	7.587	230.87	2.45	2.60	14.1
0.4	3.888	7.826	7.599	231.29	2.11	2.28	13.5
0.5	3.891	7.829	7.609	231.68	1.65	2.14	13.1
0.6	3.904	-	7.618	116.11	2.08	1.90	8.42
0.7	3.905	-	7.619	116.26	1.46	1.39	12.8
0.8	3.905	-	7.626	116.30	1.62	1.44	8.37
0.9	3.907	-	7.626	116.41	3.25	2.13	11.2
1.0	3.908	-	7.655	116.91	1.63	1.59	11.2
1.1	3.910	-	7.699	117.24	1.90	1.74	14.9

Видно, что введение ионов железа в подрешетку кобальта приводит к постепенному росту параметров и объема элементарной ячейки, т.к. ионный радиус ионов железа больше радиуса ионов кобальта ($r_{Fe^{3+}}/r_{Fe^{4+}} = 0.785/0.725 \text{ \AA}$ и $r_{Co^{3+}}/r_{Co^{4+}} = 0.75/0.67 \text{ \AA}$) [132]. Аналогичные зависимости были получены для твердых растворов $LnBaCo_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$ с другими РЗЭ [112, 129, 130].

Подобно $SmBaCo_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$, сложные оксиды $GdBaCo_{2-y}Fe_yO_{6-\delta}$ кристаллизуется в орторомбической ($0 \leq y \leq 0.4$) и тетрагональной ($0.5 \leq y \leq 0.6$ [130] или $0.5 \leq y \leq 1.0$ [126]) ячейке (рисунок 1.23).

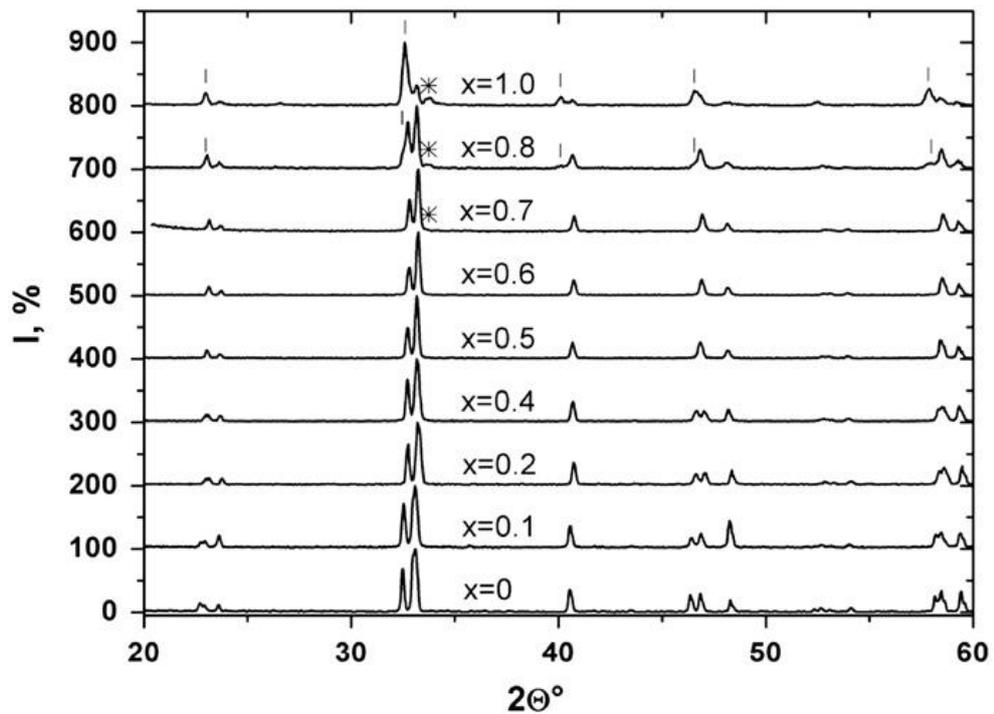


Рисунок 1.23 – Дифрактограммы образцов $GdBaCo_{2-y}Fe_yO_{6-\delta}$ ($x=0 - 1.0$). * - пик, относящийся к примесной фазе [130]

Образцы с $y > 0.6$, помимо основной фазы содержали $Ba_{1-x}Gd_xFeO_3$ и $GdFe_{1-y}Co_yO_3$ в качестве примесей [130]. На рисунке 1.24 приведена зависимость параметров элементарной ячейки от содержания железа в $GdBaCo_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$ ($y=0-0.6$) [130].

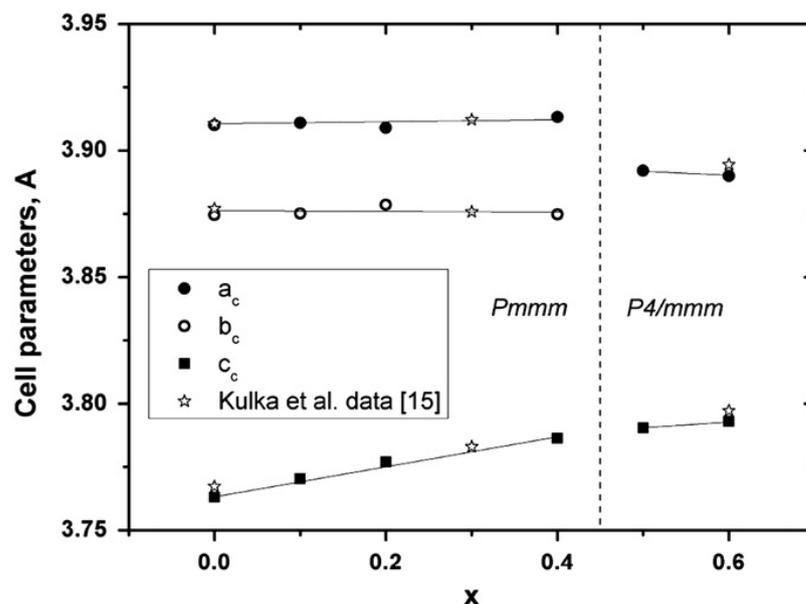


Рисунок 1.24 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки сложных оксидов $\text{GdBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0-0.6$) [130]

Сложные оксиды со структурой тройного перовскита $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{8+\delta}$ были получены по стандартной керамической технологии с последовательными отжигами на воздухе, в кислороде O_2 и азоте N_2 [118]; при пониженном p_{O_2} последующим отжигом в кислороде [135] и золь-гель методом с финальным отжигом в атмосфере кислорода [136].

Данные о структуре и фазовом составе полученных оксидов противоречивы. В работе [136] сообщается, что область существования тетрагонального $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{8+\delta}$ со структурой тройного перовскита находится в пределах $y = 0.5-0.8$. Во всем интервале существования тройных перовскитов кроме основного продукта авторы [136] наблюдали примесные фазы с кубической и гексагональной структурой. При $y=1$ (т. е. $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{8+\delta}$) твердого раствора не существует и образуется смесь фаз, состоящая из ~70% $\text{BaCO}_{3-\delta}$, ~20% Y_2O_3 и ~10% неизвестного оксида [136].

Авторами [118] и [135] был получен полностью замещённый по железу $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{8+\delta}$. Согласно данным [118], оксид $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{8+\delta}$ кристаллизуется в кубической ячейке с параметром $a = 4.14 \text{ \AA}$. Однако авторы [135] описывают полученный оксид $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{8+\delta}$ в рамках тетрагональной сингонии с параметрами $a = 3.9 \text{ \AA}$ и $c = 11.3 \text{ \AA}$.

1.4.2 Кислородная нестехиометрия и дефектная структура замещенных перовскитов

Содержание кислорода в $\text{LnBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ исследовано в широком диапазоне температур на воздухе [112, 113, 126, 130, 132] и в зависимости от парциального давления кислорода [130, 137].

Абсолютные значения содержания кислорода $\text{LnBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, полученные методом йодометрического при комнатной температуре, представлены в таблице 1.15.

Таблица 1.15 – Содержание кислорода в $\text{LnBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$

Ln	y	5+ δ	Источник
Pr	0	5.786	[129]
	0.5	5.813	
	1	5.824	
	1.5	5.880	
	2	5.884	
Nd	0	5.73	[112]
	0.2	5.82	[126]
	0	5.85	
	0.5	6.00	
	1	6.00	
Sm	0	5.62	[132]
	0.2	5.71	
	0.4	5.74	
	0.6	5.76	
Gd	0	5.515	[130]
	0.2	5.561	
	0.4	5.557	
	0.6	5.605	
	0	5.57	[126]
	0.5	5.98	
	1	6.0	
Ho	0	5.38	[133]
	0.2	5.43	
	0.4	5.45	

Для всех составов наблюдается увеличение содержания кислорода при увеличении содержания железа. Авторы [132] связывают такую зависимость с

тем, что железо является более электроположительным по сравнению с кобальтом ($\text{ЭО}_{\text{Fe}} = 1.64$; $\text{ЭО}_{\text{Co}} = 1.7$ по шкале Оллреда-Рохова [138]). Поэтому катионы железа выступают в роли донора электронов ($\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$), препятствуют образованию кислородных вакансий ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$).

Кроме абсолютных значений содержания кислорода при комнатной температуре, были получены термические зависимости кислородной нестехиометрии $\text{LnBaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ при $\text{Ln} = \text{Nd}$ [112, 126]; Sm [132]; Gd [126, 130, 131] и Ho [133]. В качестве примера на рисунке 1.25 представлены температурные зависимости содержания кислорода ($5+\delta$) в $\text{SmBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ ($y = 0-0.6$) и $\text{GdBaGo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6-\delta}$.

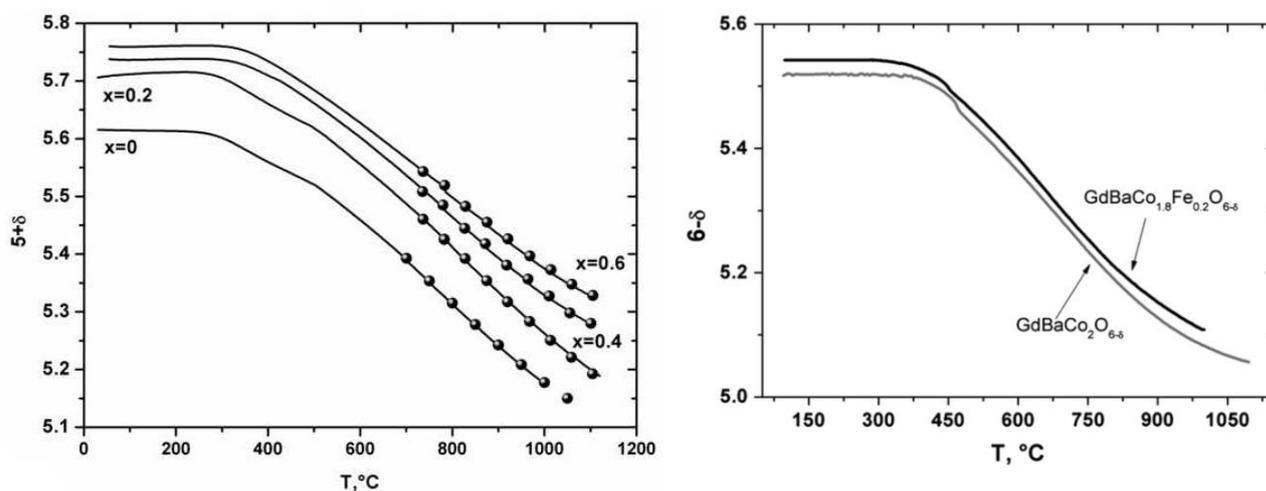


Рисунок 1.25 – Температурные зависимости содержания кислорода в $\text{SmBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ [132] (слева) и $\text{GdBaGo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6-\delta}$ [131] (справа), полученные на воздухе

На всех зависимостях виден наклон, возникающий вследствие начала обмена кислородом между оксидами и газовой фазой при температуре выше 300-400°C.

Для оксидов $\text{PrBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($y = 0-0.6$) [137], $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ [131] и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [139] были получены изотермические зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода (рисунок 1.26), на основании анализа которых проведено моделирование дефектной структуры образца $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

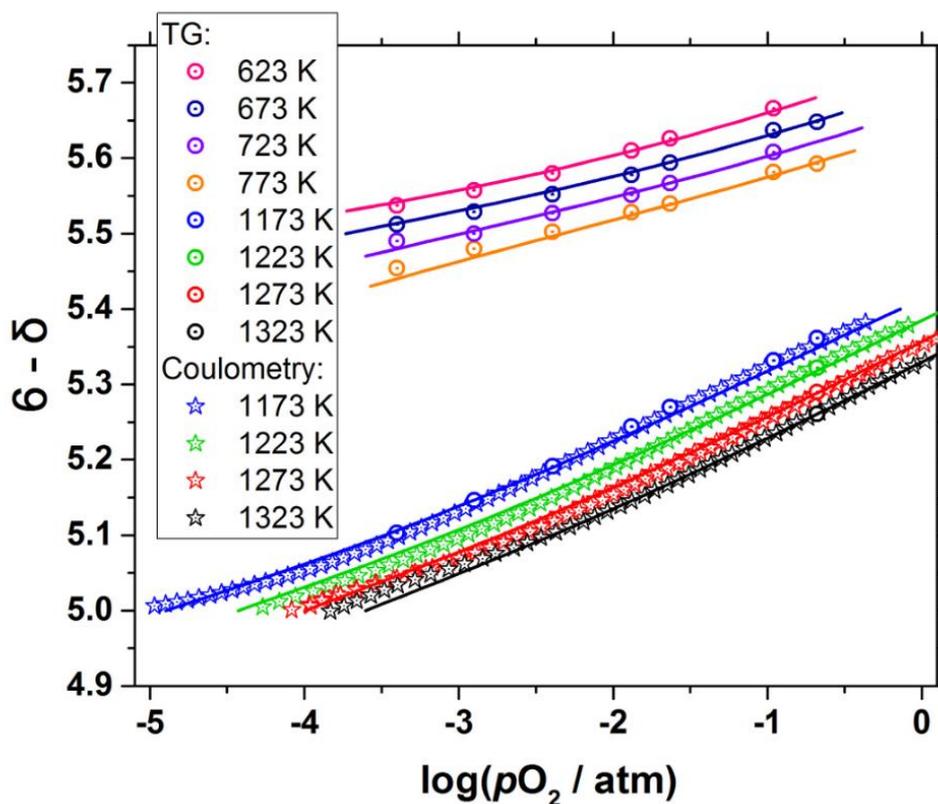


Рисунок 1.26 – Зависимости содержания кислорода ($6-\delta$) в $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от p_{O_2} , при различных температурах, полученные термогравиметрически (TG) и кулометрическим титрованием (Coulometry). Точки – экспериментальные данные, линии – расчетные данные, полученные в соответствии с моделью, описанной ниже [139]

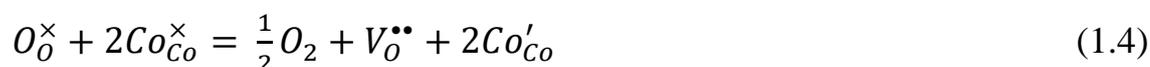
В рамках предложенной модели, в качестве кристалла сравнения выбран кубический перовскит $\text{Nd}_2\text{Co}_2\text{O}_6$, или, упростив формулу, NdCoO_3 с удвоенной элементарной ячейкой [139].

Возможные квазихимические реакции образования точечных дефектов:

Реакция диспропорционирования кобальта:



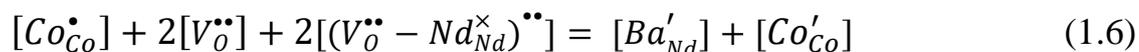
Обмен кислородом с газовой фазой, сопровождаемый изменением степени окисления $3d$ -металла:



Упорядочение кислородных вакансий описано как образование электростатических кластеров $(V_{O}^{\bullet\bullet} - Nd_{Nd}^{\times})^{\bullet\bullet}$ по реакции:



Условие электронейтральности кристалла можно записать как:



На основании модельного уравнения $lg(p_{O_2}/atm) = f(T, \delta)$, полученного из выражений для констант равновесия квазихимических реакций авторами [139] проведен 3D модельный анализ экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии $NdBaCo_2O_{6-\delta}$ (рисунок 1.27).

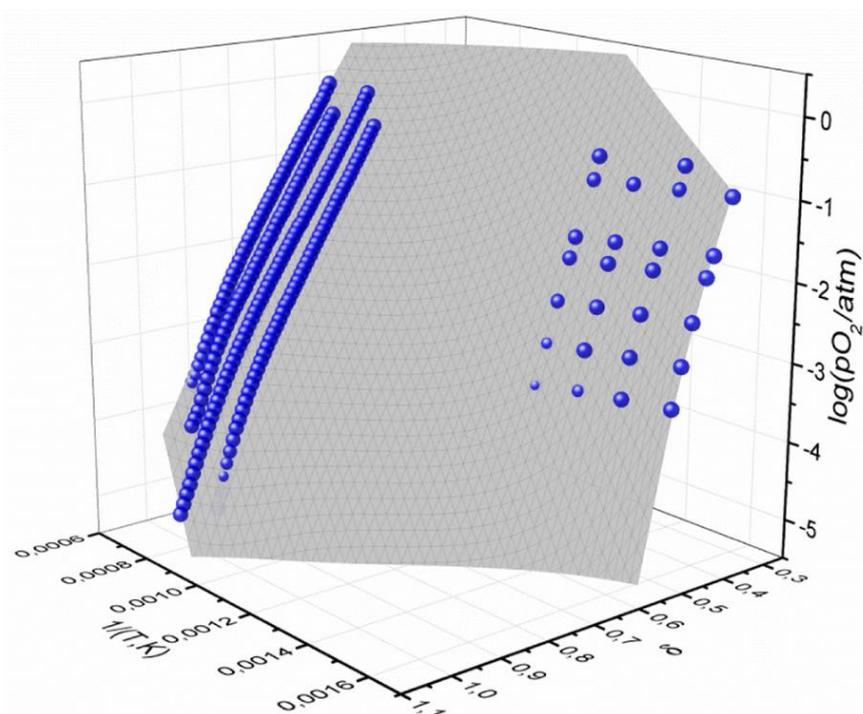


Рисунок 1.27 – Результаты моделирования дефектной структуры двойного перовскита $NdBaCo_2O_{6-\delta}$ [139]

Температурные зависимости кислородной нестехиометрии тройного перовскита $YBa_2Co_3O_{9-\delta}$, полученные в атмосферах азота, кислорода и на воздухе, показаны на рисунке 1.28.

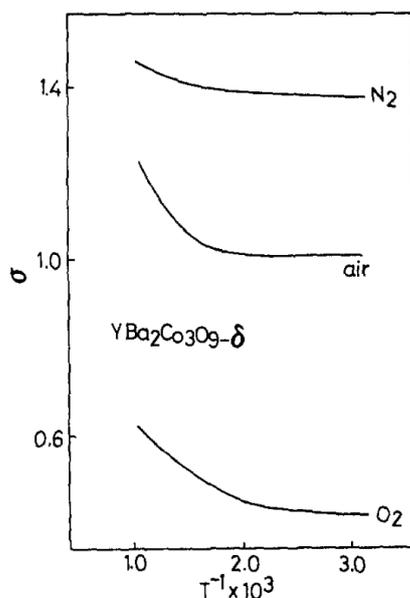


Рисунок 1.28 – Зависимости кислородной нестехиометрии (δ) $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{9-\delta}$ от температуры

Обмен кислородом начинается при температуре около 250°C .

1.4.3 Электротранспортные свойства замещенных перовскитов

Зависимости общей электропроводности образцов $\text{LnBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Pr, Nd, Sm}$) от температуры были получены 4-х контактным методом в широком диапазоне температур на воздухе [126, 127, 129, 132] (рисунок 1.29).

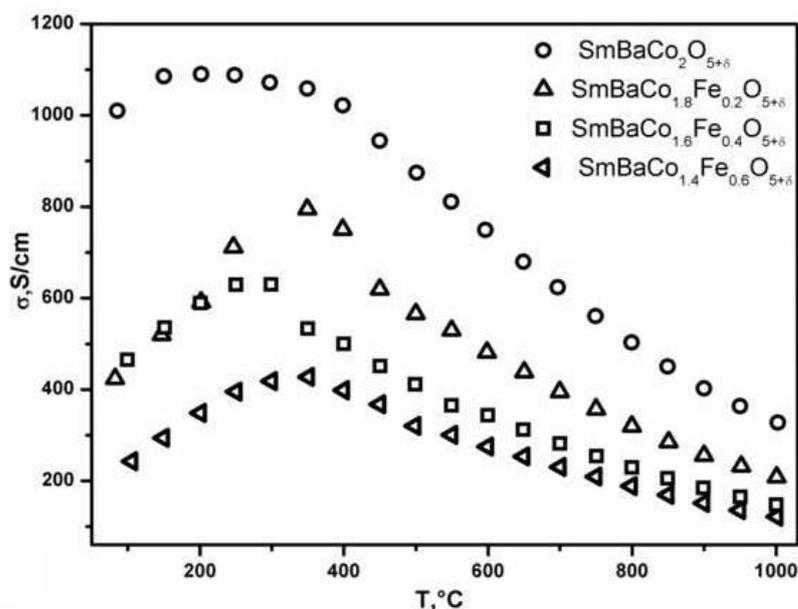


Рисунок 1.29 – Зависимости общей электропроводности оксидов $\text{SmBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ от температуры на воздухе [132]

Аналогично неупорядоченным и упорядоченным ферритам, зависимости для кобальт-содержащих твердых растворов имеют экстремальный характер и достигают максимума при 300-400°C. При температурах ниже 300-400°C, рост проводимости связан с увеличением концентрации и подвижности основных носителей заряда (электронных дырок). Дальнейшее повышение температуры приводит к заметному уменьшению содержания кислорода, а значит, увеличению концентрации кислородных вакансий, что приводит к существенному понижению концентрации электронных дырок, локализованных на атомах 3d-металла [126, 127, 129, 132]. Понижение электропроводности с ростом степени замещения в $\text{LnBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, объясняется [132] большей электроотрицательностью кобальта по сравнению с железом, а значит способностью атомов железа удерживать электронную дырку.

Для оксида $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{9.8}$ были получены температурные зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека на воздухе и атмосферах O_2 и N_2 (рисунок 1.30) [118].

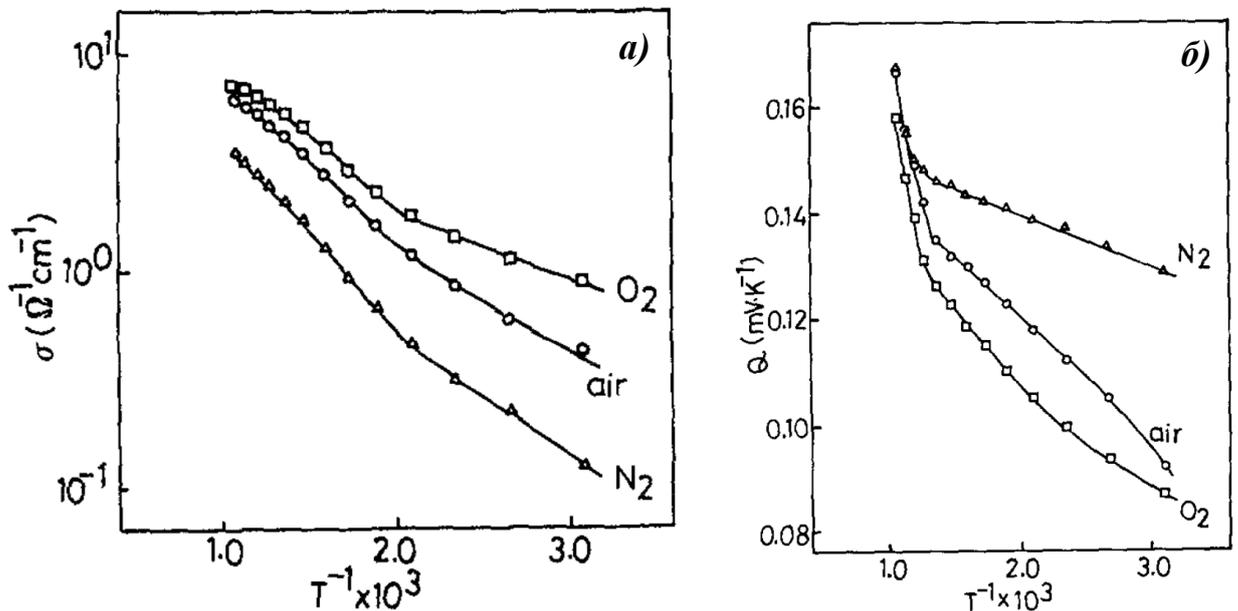


Рисунок 1.30 – электропроводности (а) и коэффициента Зеебека (б) $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{9.8}$ в кислороде, азоте и на воздухе [118]

Сложный оксид $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{9-\delta}$ вне зависимости от атмосферы является полупроводником p -типа (рисунок 1.30 а). Значение коэффициента Зеебека положительно во всем исследуемом интервале, соответственно, основными носителями заряда являются дырки (рисунок 1.30 б) [118].

1.5 Синтез, кристаллическая структура и физико-химические свойства $\text{Ln}_{2-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Fe}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

Единственным представителем однофазного пятислойного упорядоченного феррита (без кобальта) $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{13+\delta}$ является Sm-содержащий оксид $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [140], который образуется на воздухе при 1100°C . При замене самария на меньший по размеру европий получить однофазный оксид с пятислойной структурой удалось лишь при частичном замещении железа на кобальт $\text{Eu}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ ($x = 1.5-2.0$) [141]. При переходе к Nd-содержащей системе (большой радиус РЗЭ), пятислойная структура $\text{Nd}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{13+\delta}$ образуется лишь в небольших по размеру доменах, которые распределены в матрице неупорядоченного перовскита $\text{Nd}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ [142], а в Pr-содержащей системе были получены лишь оксиды со структурой неупорядоченного простого перовскита $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [143]. Тетрагональная ячейка $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ образуется путем последовательного чередования слоев вдоль оси c , содержащих только атомы самария или бария и смешанных слоев самария и бария: Sm–Ba–(Sm,Ba)–(Sm,Ba)–Ba–Sm. Вакансии кислорода преимущественно располагаются в слоях, находящихся между смешанными слоями (Sm–Ba). [140–142, 144]. Ранее отчасти подобные пятикратные сверхструктурные упорядочения были описаны для медьсодержащих перовскитоподобных оксидов РЗЭ, бария и кальция [145–147].

На рисунке 1.31 *a* и *b* приведены данные электронной дифракции и кристаллическая структура пятислойного перовскита $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [140, 142].

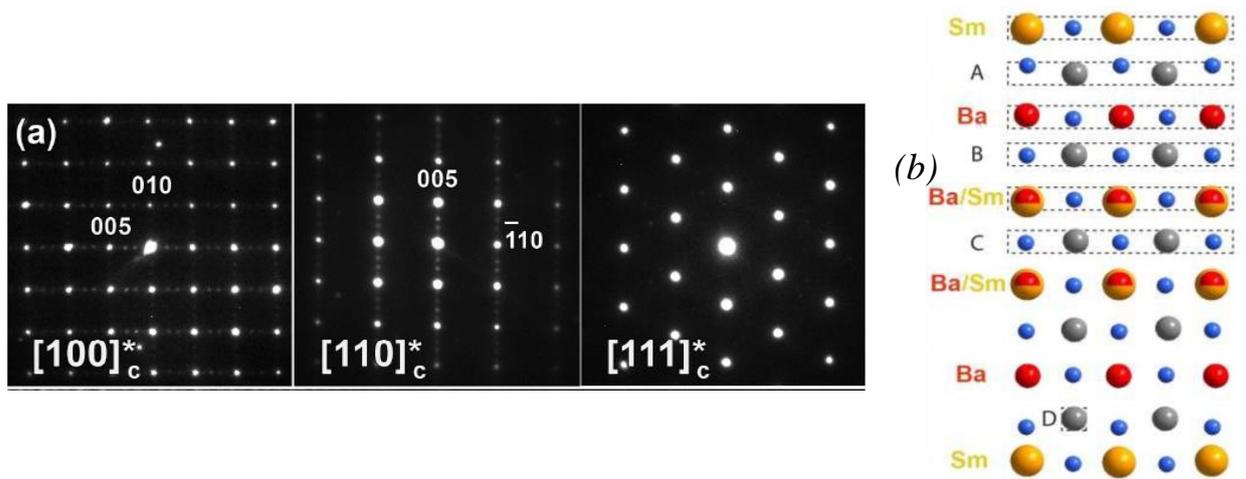


Рисунок 1.31 – Электронные дифракции, снятые в направлениях $[100]$, $[110]$, $[111]$ (a) и кристаллическая структура (b) оксида $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [140]

Частичное замещение железа на кобальт в $\text{Ln}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) стабилизирует формирование упорядоченных структур [141, 142, 144].

Образцы $\text{Ln}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ могут быть получены по стандартной керамической [141, 148] технологии или с использованием жидких прекурсоров [140, 142, 144] при $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ на воздухе. Однофазными были получены образцы $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) при $y = 1.5\text{--}2.0$ [141].

Кристаллическая структура всех однофазных соединений описывается в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). РФА не позволяет зафиксировать образование данной сверхструктуры из-за двойникования кристаллов в ортогональных направлениях, и их обнаружение возможно лишь с помощью просвечивающей электронной микроскопии [140–142, 144].

Параметры элементарных ячеек оксидов $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) по данным [143] приведены в таблице 1.16.

Таблица 1.16 – Параметры элементарных ячеек сложных оксидов (Ln = Nd, Sm, Eu; пространственная группа $Pm\bar{3}m$) $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$

Ln	y	a, Å
Nd	1.5	3.940(1)
	2	3.928(1)
Sm	1.5	3.930(1)
	2	3.929(1)
Eu	1.5	3.919(1)
	2	3.921(1)

По результатам электронной микроскопии высокого разрешения авторы [143] установили, что все образцы обладают хорошо сформированной тетрагональной сверхструктурой $a_p \times a_p \times 5a_p$.

Кислородная нестехиометрия сложных оксидов $\text{Ln}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ зависит от радиуса и содержания катионов в А- и В-подрешетках. Содержание кислорода в $\text{Ln}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ увеличивается с увеличением содержания лантанида, так как гетеровалентное замещение бария на лантанид препятствует образованию вакансий кислорода. Уменьшение размера РЗЭ приводит к увеличению кислородной нестехиометрии [141, 143]. Увеличение концентрации кобальта приводит к уменьшению средней степени окисления 3d-металлов в образцах $\text{Ln}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$, а, следовательно, и к уменьшению содержания кислорода [141].

Температурная зависимость содержания кислорода в $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ представлены на рисунке 1.32 [140].

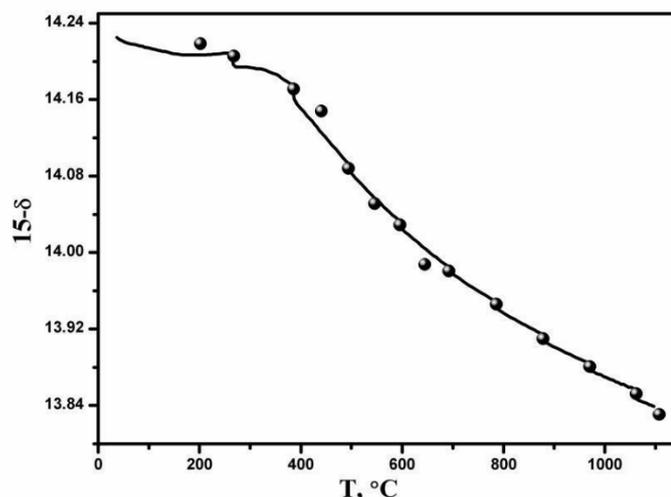


Рисунок 1.32 – Температурная зависимость кислородной нестехиометрии $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ на воздухе [140]

Заметное выделение кислорода начинается выше 350°C . Необходимо отметить, что изменение содержания кислорода в фазах с пятислойным упорядочением при варьировании температуры значительно меньше, чем в разупорядоченных фазах [143].

Температурная зависимость общей электропроводности для $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ проходит через максимум, подобно таковым для образцов со структурой двойных перовскитов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ [132] (рисунок 1.33).

Данные авторов [140] хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [148].

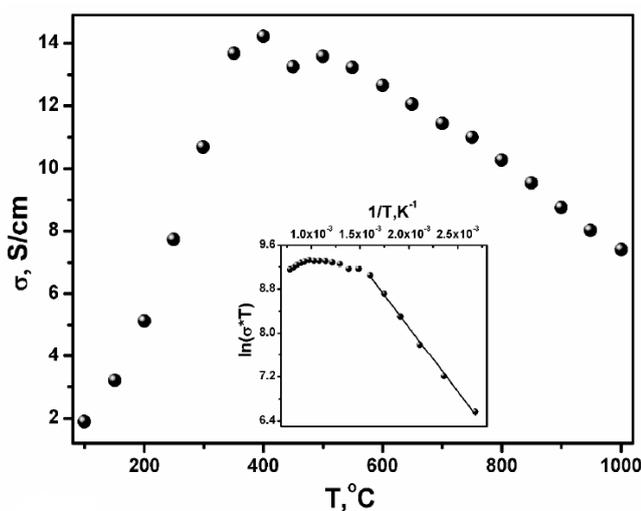


Рисунок 1.33 – Зависимость общей электропроводности $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ на воздухе от температуры [140]

1.6 Постановка задачи исследования

Анализ литературных данных показал, что на данный момент достаточно подробно изучены технологии синтеза, кристаллическая структура и функциональные свойства сложных оксидов со структурами двойного и простого кубического перовскита, образующихся в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$). В то же время, сведения о кобальт-содержащих ферритах самария-бария сравнительно немногочисленны: практически отсутствует информация об $(\text{Ba,Sm})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ со структурой простого кубического перовскита, а кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и данные об общей электропроводности были получены только для пятислойного упорядоченного оксида $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$. Систематические исследования фазовых равновесий и функциональных свойств оксидов, образующихся в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ не проводились.

С целью проверки имеющихся сведений, а также установления областей существования, кристаллической структуры, определения ряда целевых функциональных свойств твёрдых растворов в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$, перед данной работой были поставлены следующие задачи

1 Определить границы существования неупорядоченных твердых растворов со структурой перовскита $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$;

2 Определить кристаллическую структуру сложных оксидов с общей формулой $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($n = 0.1\text{--}0.4$, $y = 0.1\text{--}0.9$);

3 Построить температурные зависимости кислородной нестехиометрии для $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) в температурном интервале $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ на воздухе;

4 Получить зависимости кислородной нестехиометрии $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$ от давления кислорода;

5 Определить коэффициенты термического расширения для сложных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$);

6 Получить температурные зависимости общей электропроводности однофазных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5$) и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) на воздухе;

7 Получить изотермические зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

2 Синтез образцов и методы исследования

2.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Исходные вещества для приготовления образцов, их квалификации и условия предварительной термообработки для удаления адсорбированной влаги и газов приведены в таблице. 2.1. При синтезе через жидкие прекурсоры использовали азотную кислоту HNO_3 (ч.д.а.) и глицерин (ч.д.а.).

Таблица 2.1 – Квалификация и режимы отжигов исходных компонентов

<i>Реактив</i>	<i>Квалификация</i>	<i>Температура прокаливания, °C</i>	<i>Время прокаливания, ч</i>
Sm_2O_3	СМО-Л	1100	24
BaCO_3	ос.ч.	500	5
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	ч.д.а.	-	-
Co_3O_4	ос.ч.	-	-
HNO_3	ч.д.а.	-	-
глицерин	ч.д.а.	-	-

Оксид самария, вследствие его высокой гигроскопичности, предварительно прокаливали в течение суток на воздухе при температуре 1100°C , быстро охлаждали в эксикаторе и взвешивали в закрытых бюксах известной массы.

В качестве реакционной формы кобальта был взят чистый металлический Co , восстановленный из Co_3O_4 в токе водорода в два этапа. Сначала Co_3O_4 выдерживали 1 час при температуре 400°C , после этого температуру повышали до 600°C и выдерживали ещё 2 часа. Скорость нагрева и охлаждения составляла $300^\circ\text{C}/\text{час}$. Полноту восстановления полученного металла контролировали рентгенографически.

Для изготовления образцов с заданным соотношением компонентов

необходимые навески рассчитывали по известной массе оксида самария по формуле:

$$g_x = \frac{\nu_x * M_x * g_{Sm_2O_3}}{\nu_{Sm_2O_3} * M_{Sm_2O_3}} \quad (2.1),$$

где g_x – навеска компонента x , г; $g_{Sm_2O_3}$ – навеска Sm_2O_3 , г; $M_{Sm_2O_3}$ – молекулярная масса Sm_2O_3 , г/моль; M_x – молекулярная масса компонента x , г/моль; $\nu_{Sm_2O_3}$, ν_x – число молей Sm_2O_3 и компонента x в уравнении реакции синтеза требуемого сложного оксида соответственно.

Навески исходных компонентов растворяли в 4.5 М азотной кислоте HNO_3 при нагревании. Затем к раствору добавляли глицерин, количество которого рассчитывали на полное восстановление нитрат-ионов. Полученный раствор выпаривали в фарфоровой чашке. После обезвоживания образовывался вязкий гель, который при дальнейшем нагревании пиролизировался и превращался в коричневый порошок. Сухой остаток после истирания в агатовой ступке помещали в алундовый тигель и медленно ($50-70^\circ C/час$) нагревали до $1100^\circ C$. Заключительный отжиг проводили при $1100^\circ C$ на воздухе в течение 120–240 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением (скорость охлаждения $100^\circ/час$) или закалкой на комнатную температуру, в зависимости от поставленных задач.

Фазовый состав отожжённых образцов определяли методом рентгенофазового анализа.

Для изучения кислородной нестехиометрии методом кулонометрического титрования, относительного термического расширения и проводимости исследуемых составов, полученные оксиды были спрессованы под давлением 40–60 атм в бруски, которые спечены при температуре 1200–1250 $^\circ C$ на воздухе, скорость нагрева/охлаждения $70^\circ/час$

2.2 Методика рентгеновских исследований

Определение фазового состава образцов проводили на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, в интервале углов $2\Theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$, с шагом 0.01° и выдержкой в точке 2 секунды) и Inel Equinox-3000 (CuK_α -излучение, в интервале углов $2\Theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$, с шагом 0.012°) при 25°C на воздухе. Идентификация фазового состава полученных образцов была выполнена в программе «Match!» с использованием базы данных PDF-2, ICDD 2010 и программного пакета “Freak” (ИЕНиМ, УрФУ).

Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом профильного анализа Ле Бейла с помощью программы «Fullprof 2008». В основе программы лежит сравнение экспериментального профиля рентгенограмм с теоретически рассчитанным для данной структуры. При этом могут быть уточнены профильные параметры (полуширины линий, масштабный коэффициент, параметр функции, описывающий профиль, постоянные кристаллической ячейки, коэффициенты фона, общий тепловой фактор).

Критериями качества уточнения являлись факторы сходимости: R_p – профильный, R_{wp} – взвешенный профильный, R_{Br} – брэгговский, R_f – структурный. Уточнение кристаллической структуры было выполнено методом Ритвелда с использованием профильных функций Гаусса, Лоренца и Псевдо-Войта.

2.3 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Исследования образцов для подтверждения сверхструктурного упорядочения проводили на просвечивающих электронных микроскопах TECNAI G² (FEI, USA) и GEOL JEM 2010.

В основе метода просвечивающей электронной микроскопии лежит явление дифракции упруго рассеянных электронов высокой энергии (80–1000 кэВ) на некотором ансамбле атомов, описывающем конденсированную фазу.

Схема электронной дифракции аналогична таковой в классических дифракционных методах – рентгенографии и нейтронографии.

Для дифракции электронов высокой энергии имеется ряд существенных особенностей. Прежде всего, амплитуда атомного рассеяния электронов $f(\vec{S})$ превышает таковую для рентгеновских лучей на четыре порядка, а для нейтронов - еще больше. Следствием этого является очень высокая чувствительность дифракции электронов высокой энергии и возможность получить дифракционную картину от отдельных частиц и пленок с размерами от нескольких нанометров, включая фазы с легкими элементами.

Следующей особенностью электронной дифракции являются малые длины волн электронов, которые на несколько порядков меньше, чем для рентгеновского излучения (для ускоряющего напряжения 100 кэВ длина волны электрона составляет $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$). Это приводит к тому, что размеры областей когерентного рассеяния, создающих индивидуальную дифракционную картину, снижаются на несколько порядков по сравнению с рентгеновской дифрактометрией. Они составляют 1–2 нм, то есть соответствуют реальной размерной границе перехода кристаллическое – аморфное состояние.

Для анализа условий дифракционного отражения излучения на веществе, особенно для кристаллических объектов, используется понятие обратного пространства и формализм обратной решетки. Основные размерно-ориентационные связи векторов прямой $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ и обратной решетки $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ выражаются соотношениями векторного и скалярного произведений:

$$\vec{a}^* = \frac{[\vec{b}, \vec{c}]}{\Omega}, \vec{b}^* = \frac{[\vec{c}, \vec{a}]}{\Omega}, \vec{c}^* = \frac{[\vec{a}, \vec{b}]}{\Omega}, \Omega = \vec{a}[\vec{b}, \vec{c}] = \vec{b}[\vec{c}, \vec{a}] = \vec{c}[\vec{a}, \vec{b}], \quad (2.2)$$

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1, \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1, \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1, \quad (2.3)$$

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (2.4)$$

где Ω – объем прямой элементарной ячейки, построенной на единичных осевых векторах $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, (hkl) – индексы Миллера плоскости в прямой решетке кристалла.

2.4 Определение относительной кислородной нестехиометрии

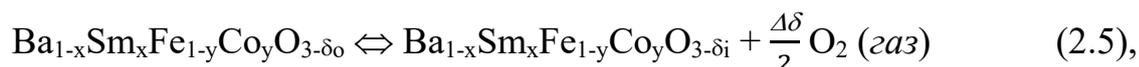
2.4.1 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические исследования (ТГА) проводили на термовесах STA 409 PC Netzsch GmbH, позволяющих фиксировать изменения массы образца в зависимости от парциального давления кислорода и температуры.

Измерения проводили в двух режимах – статическом и динамическом. В статическом режиме образец (навеска 1–2 г), предварительно взвешенный в платиновом тигле, нагревали до температуры начала измерений, выдерживали в течение 10 часов до установления равновесия между твердой и газовой фазами, затем повышали температуру и снова дожидались постоянства массы образца. Исследуемый интервал температур 25–1100°C на воздухе проходили в режиме нагревания и охлаждения через 100°C.

В динамическом режиме непрерывно фиксировали изменение массы образца при нагревании и охлаждении со скоростью 2°/мин от комнатной температуры до 1100°C на воздухе.

Обратимые изменения массы образцов свидетельствовали о том, что обмен между твердой и газовой фазой происходит только по кислороду:



где $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$; δ_0 – величина отклонения от стехиометрии по кислороду при начальных условиях T^0 и $P_{\text{O}_2}^0$; $\Delta\delta$ – относительная кислородная нестехиометрия; δ_i – абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при текущих $T_i, P_{\text{O}_2 i}$.

Величина $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$ связана с регистрируемыми изменениями массы образцов при переходе от начальных условий к текущим следующим соотношением:

$$\Delta\delta = \delta_i - \delta_0 = \frac{\Delta g}{g_0} \times \frac{M}{M_{\text{O}}} \quad (2.6),$$

где Δg – изменение массы образцов при переходе от начальных условий к

текущим; g_0 – масса образца при фиксированных параметрах $T^\circ, p_{O_2}^\circ$, принятых за начало отсчета; M – молекулярная масса оксида, M_O – атомная масса кислорода.

2.4.2 Методика кулонометрического титрования

Суть метода состоит в поэтапном изменении состава атмосферы, в которой находится образец, путем удаления или добавления в неё некоторого количества кислорода и последующей фиксации давления в ячейке после установления равновесия между образцом и атмосферой. Керамический образец помещается в герметичную измерительную ячейку, находящуюся внутри керамического буфера. Буфер служит для поддержания необходимого парциального давления кислорода вокруг измерительной ячейки. Схема измерительной установки представлена на рисунке 2.1 [149]

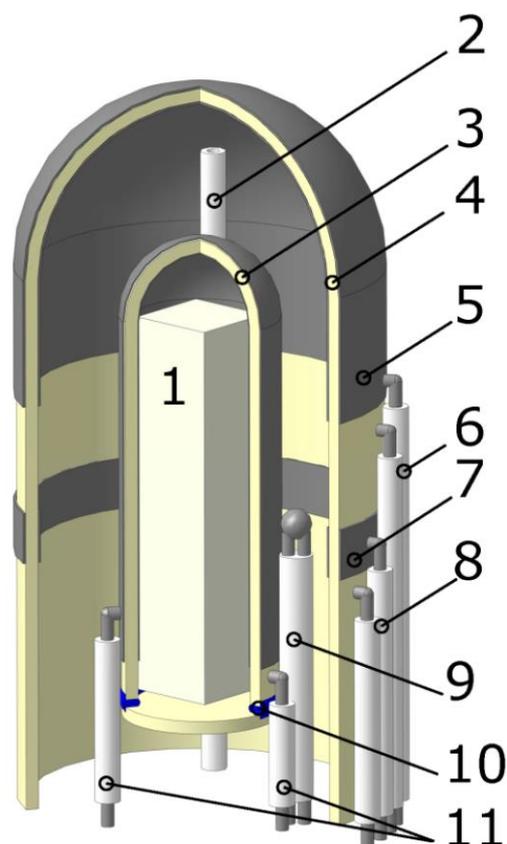


Рисунок 2.1 – Схема установки для кулонометрического титрования. 1 – исследуемый образец, 2 – ввод газа для циркуляции, 3 – кулонометрическая ячейка из $ZrO_2 (Y_2O_3)$ с пористыми Pt электродами, 4 – внешняя буферная ячейка из $ZrO_2 (Y_2O_3)$, 5 – пористые Pt электроды кислородного насоса, 6 – токоподводы, 7 – пористые Pt электроды кислородного датчика, 8 – проводники для измерения ЭДС кислородного датчика, 9 – термопара Pt–Pt/Rh, 10 – стекло-герметик, 11 – проводники для пропуска тока и измерения ЭДС кулонометрической ячейки [149]

Измерительная ячейка может быть представлена в виде электрохимической цепи с газовыми электродами и твердооксидным электролитом ($ZrO_2 (Y_2O_3)$): $Pt, p''_{O_2}, MeO_x | ZrO_2 (Y_2O_3) | p'_{O_2}, Pt$, где MeO_x – исследуемый оксид, p''_{O_2} и p'_{O_2} – парциальные давления кислорода над образцом и над электродом сравнения соответственно. ЭДС ячейки связана с давлением кислорода на электродах уравнением Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}}, \quad (2.7)$$

В начале эксперимента парциальное давление кислорода над образцом внутри ячейки и в пространстве буфера вокруг ячейки является одинаковым и равным атмосферному, соответственно, $E = 0$. При работе внутренней цепи в режиме кислородного насоса, т. е. под действием внешнего источника тока, из ячейки удаляется или добавляется некоторая порция кислорода. После этого электрохимическая цепь начинает работать в режиме кислородного датчика, путем переключения к вольтметру вместо источника тока. При изменении парциального давления кислорода внутри ячейки начинается релаксация p_{O_2} связанная с установлением равновесия между газовой фазой нового состава и исследуемым образцом. Изменение содержащегося в образце кислорода рассчитывается по формуле:

$$\Delta v_0 = \frac{It}{2F} - \frac{2V}{RT} (p_{O_2}^0 - p_{O_2}^1), \quad (2.8)$$

где, Δv_0 – изменение количества кислорода в образце; I – пропущенный ток; t – время; V – свободный объём ячейки, не занятый образцом; $p_{O_2}^0$ и $p_{O_2}^1$ – давления кислорода в ячейке до и после шага титрования, соответственно; F – число Фарадея.

Таким образом изменение кислородной нестехиометрии сложных оксидов можно рассчитать по формуле:

$$\Delta \delta = \frac{M_{MeO_x}}{m_{MeO_x}^0} \times \Delta v_0, \quad (2.9)$$

где, M_{MeO_x} – молярная масса исследуемого оксида; $m_{MeO_x}^0$ – исходная масса оксида в ячейке.

Таким образом, при постоянной температуре производили пошаговое удаление кислорода из ячейки (откачка) до предельных значений p_{O_2} , после чего так же пошагово кислород добавлялся обратно в ячейку (накачка). На каждом этапе измерения фиксировали неизменные во времени значения p_{O_2} ,

свидетельствующие об установлении равновесия. Совпадение кривых $\Delta\delta = f(p_{O_2})_T$, полученных при откачке и накачке, являлось доказательством того, что процессы равновесны. После возвращения к изначальному парциальному давлению кислорода опыт повторялся для новой температуры.

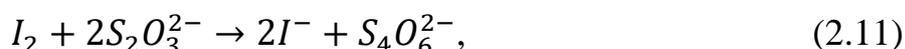
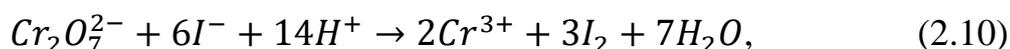
На основании значений абсолютной кислородной нестехиометрии (подробно описано в разделе 2.4.1) относительные зависимости $\Delta\delta = f(p_{O_2})_T$ были приведены к абсолютному виду $\delta = f(p_{O_2})$ при $T = \text{const}$ для каждой температуры [149].

2.5 Определение абсолютной кислородной нестехиометрии

2.5.1 Метод йодометрического титрования

Данный метод анализа основан на окислительно-восстановительных процессах, связанных с окислением йодид-ионов до свободного йода или восстановлением йода до йодид-ионов. Классически растворы йодида не используют для прямого титрования, поскольку они окисляются кислородом воздуха. Вместо этого йод, выделившийся при реакции определяемого окислителя с избытком йодида калия, титруют раствором тиосульфата натрия стандартной концентрации.

Рабочие растворы тиосульфата натрия готовили из перекристаллизованного препарата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, с последующей установкой точной концентрации по навеске дихромата калия известной массы. Навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (~0.005 г) растворяли в 2 М соляной кислоте с добавлением избытка йодида калия. После полного растворения осадка выделившийся по реакции (2.10) йод оттитровывали ~0.01 н раствором тиосульфата натрия (2.11). Для учета йода, образовавшегося за счет окисления йодид-ионов кислородом воздуха, был проведен холостой опыт.



Конечную точку титрования фиксировали с использованием автоматического титратора Аквилон АТП-02 потенциометрически.

Нормальную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ вычисляли по формуле:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times 1000}{\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}, \quad (2.12)$$

где $g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – навеска $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – эквивалентная масса дихромата калия;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в мл.

Навеску исследуемого образца $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ известной массы переводили в раствор при нагревании на воздухе в присутствии избытка йодида калия. При растворении образцов в разбавленной соляной кислоте, содержащей избыток йодида калия, происходит восстановление $3d$ -металлов:



Титрование выделившегося по реакции (2.6) йода вели раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с установленной точной концентрацией.

Условие электронейтральности для $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

$$2 \times (1 - x) + 3 \times x + z = 2 \times (3 - \delta), \quad (2.14)$$

Откуда средняя степень окисления $3d$ -металлов (z_{Me}):

$$z_{\text{Me}} = 2 \times (3 - \delta) - 2 \times (1 - x) + 3 \times x. \quad (2.15)$$

2.5.2 Метод прямого восстановления образцов в токе водорода

Восстановление проводили непосредственно в ТГ-весах в двух параллелях до исходных оксидов Sm_2O_3 , BaO и металлических кобальта Co , железа Fe .

Водород, участвующий в реакции, получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода «Спектр-12». Пропуская водород в ячейку, фиксировали изменение массы образцов во времени. При достижении постоянства массы образцов в течение 4–6 часов, реакцию считали законченной. Фазовый состав продуктов восстановления после завершения эксперимента контролировали рентгенографически.

Значение абсолютной нестехиометрии δ было рассчитано по формуле:

$$\delta = \frac{M}{15.9994} - \frac{g_0 \times M_{\text{Red}}}{15.9994 \times g_{\text{Red}}}, \quad (2.16),$$

где M – молекулярная масса стехиометричных образцов; M_{Red} – суммарная молекулярная масса твердых продуктов реакции восстановления с учетом стехиометрических коэффициентов; g_0 – навеска исследуемого оксида при T^0 на воздухе; g_{Red} – масса образца после восстановления при T^0 в атмосфере водорода; 15.9994 – атомная масса кислорода.

2.6 Методика измерения линейного коэффициента термического расширения

Измерение линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) керамических материалов необходимо для определения возможности получения прочного контакта составляющих высокотемпературного электрохимического устройства (такowymi составляющими являются электролиты, электроды, герметики и др.).

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на дилатометре DIL402 C Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 25–1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 5°/мин (рисунок 3.2). Погрешность измерения изменения длины образца составляет 0.01 мкм. Первоначальную длину образца (L_0) измеряли микрометром с точностью до 0.01 мм.

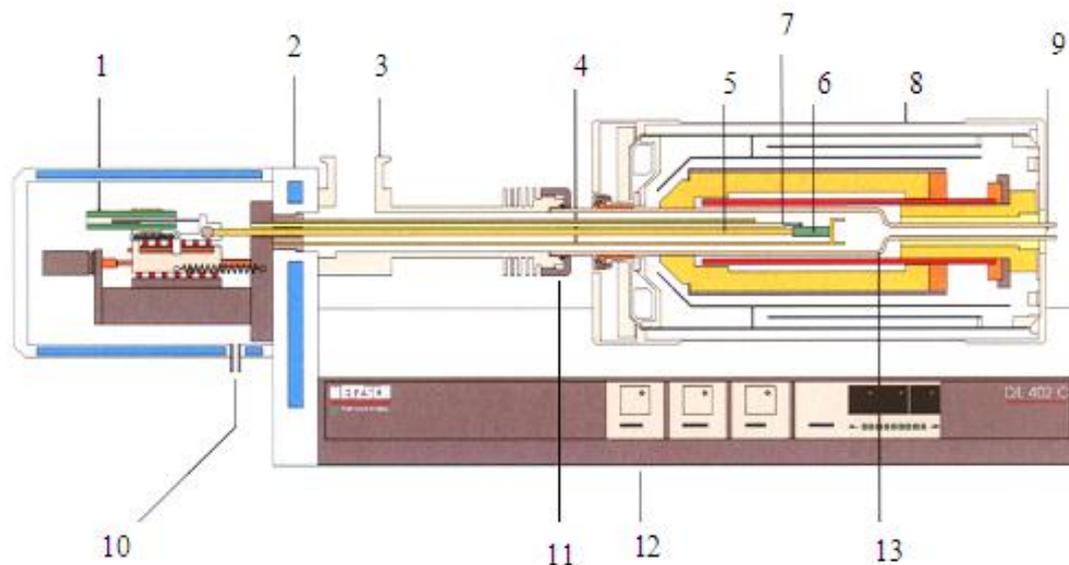


Рисунок 2.2 – Схема дилатометра DIL 402 C: 1 – датчик перемещения; 2 – термостатируемый корпус; 3 – вакуумный фланец; 4 – держатель образца; 5 – толкатель; 6 – образец; 7 – термопара; 8 – печь; 9 – выход газа на анализ; 10 – вход газа; 11 – фиксирующая гайка; 12 – основание дилатометра; 13 – вакуум плотная алундовая труба.

Изобарический линейный коэффициент термического расширения (КТР) был рассчитан из наклона экспериментальных зависимостей $\Delta L/L=f(T)$ в соответствии с уравнением:

$$\text{КТР} = \sqrt[3]{\alpha_p} = \sqrt[3]{\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p, \quad (2.17)$$

где α_p – коэффициент термического расширения, L_0 – длина образца при комнатной температуре, ΔL – текущее изменение длины образца, T – температура.

2.7 Методика измерения общей электропроводности и термо-ЭДС 4-х электродным методом

Определение общей электропроводности керамических образцов проводили на воздухе и при различных p_{O_2} четырехконтактным методом с платиновыми электродами. Достоинство метода состоит в том, что в измерительной цепи вследствие большого сопротивления вольтметра (не менее 10МОм) практически не течет ток, а значит, сопротивление контактов не вносит вклад в измеряемое сопротивление, даже если оно в несколько раз больше сопротивления образца.

Удельную электропроводность σ (См/см) рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{l}{R_S \times S}, \quad (2.18),$$

где R_S , l и S – сопротивление (Ом), длина (см) и площадь поперечного сечения (см²) образца, соответственно.

Для определения коэффициента Зеебека на образце создают градиент температуры, величину которого определяют двумя термопарами ПП, прижатыми к образцу. Возникающую при этом разность потенциалов (термо-ЭДС) с платиновых контактов термопар измеряли при помощи вольтметра (нановольтметр В2-38 или универсальный вольтметр AgilentTechnologies 34401А).

В образце, электропроводность которого обусловлена преимущественно переносом положительных носителей заряда, в условиях градиента температуры горячий конец заряжается отрицательно, а холодный – положительно, что соответствует диффузии положительных носителей заряда из горячей области в холодную. Такую термо-ЭДС принято считать положительной. В образце с доминирующими отрицательными носителями заряда наблюдается обратная картина.

Принципиальная схема установки для измерения электропроводности и термо-ЭДС приведена на рисунке 2.3. Установка состоит из реактора (8) с изолированной газовой атмосферой, размещенного в высокотемпературной

печи, многофункционального регулятора Zirconia318 (5) (для регулировки температуры и парциального давления кислорода) и вольтметра (4) (нановольтметр В2-38 или универсальный вольтметр AgilentTechnologies 34401A). В реакторе (8) находятся кислородный датчик (6), кислородный насос (7) и измерительная ячейка. В ячейку, состоящую из платиновых токоподводов (2), двух термопар (3), помещен исследуемый образец (1).

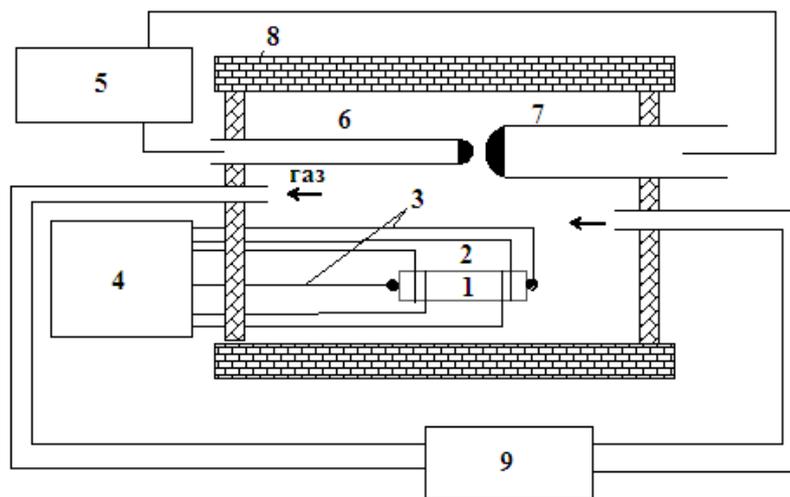


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема установки для измерения общей электропроводности и термо-ЭДС исследуемого образца.

Постоянный газовый поток в трубе поддерживают с помощью специального циркуляционного насоса мембранного типа (9). Это позволяет уменьшить нежелательный градиент парциального давления кислорода в реакторе с ячейкой.

3 Кристаллическая структура и физико-химические свойства пятислойных упорядоченных оксидов

3.1 Области существования и кристаллическая структура сложных оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

Сложные оксиды общего состава $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\varepsilon = 0.125, 0$; $x = 0-3$; $\Delta x=0.5$) были синтезированы по стандартной глицерин-нитратной технологии.

Методом рентгенофазового анализа было подтверждено образование феррита $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$, описанного ранее в литературе [140]. Также было установлено, что область гомогенности сложных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ при 1100°C на воздухе соответствует содержанию кобальта, находящемуся в интервале $0.5 \leq x \leq 1.5$. Ранее было показано [140], что в результате когерентного срастания (двойникования) в перпендикулярных направлениях в упорядоченных пятислойных оксидах метод РФА дает картину, соответствующую кубической ячейке (пр. гр $Pm\bar{3}m$).

На рисунке 3.1, в качестве примера, приведена рентгенограмма сложного оксида $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$, обработанная по методу профильного анализа Ле Бейла.

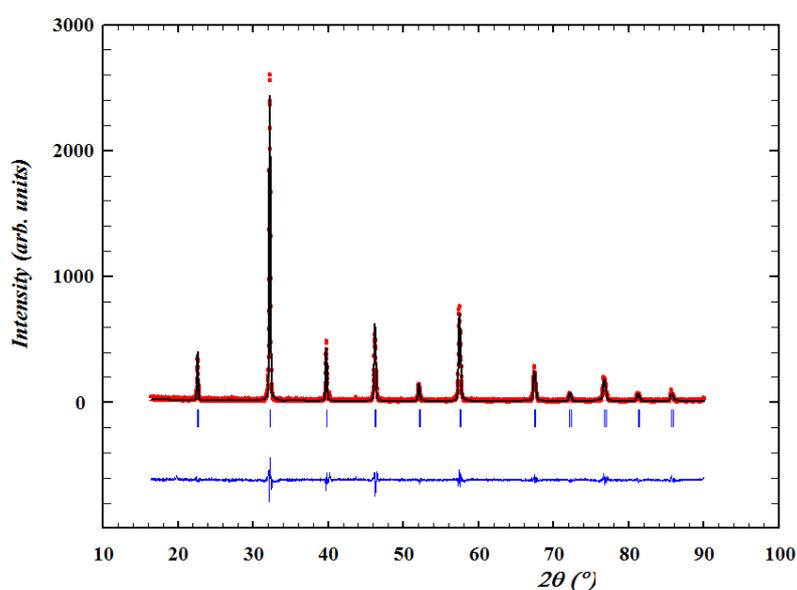


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма сложного оксида $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$

Хотя трактовать структуру полученных оксидов как кубическую не вполне корректно, этот результат подтверждает отсутствие других примесных фаз, например исходных оксидов, или возможных промежуточных продуктов. Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки, приведенные в таблице 3.1. Полученный параметр a должен оставаться таковым и для реальной тетрагональной ячейки.

Таблица 3.1 – Параметры элементарных ячеек оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0.125, 0; x = 0-1.5$)

Состав	$a, \text{Å}$	$R_{Br}, \%$	$R_f, \%$
$\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$	3.937(3)	2.30	1.44
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{15-\delta}$	3.928(1)	0.621	0.765
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{Co}\text{O}_{15-\delta}$	3.926(1)	0.801	0.765
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$	3.924(3)	0.529	0.449

На рисунке 3.2 представлена зависимость параметра a элементарной ячейки пятислойных оксидов от содержания кобальта.

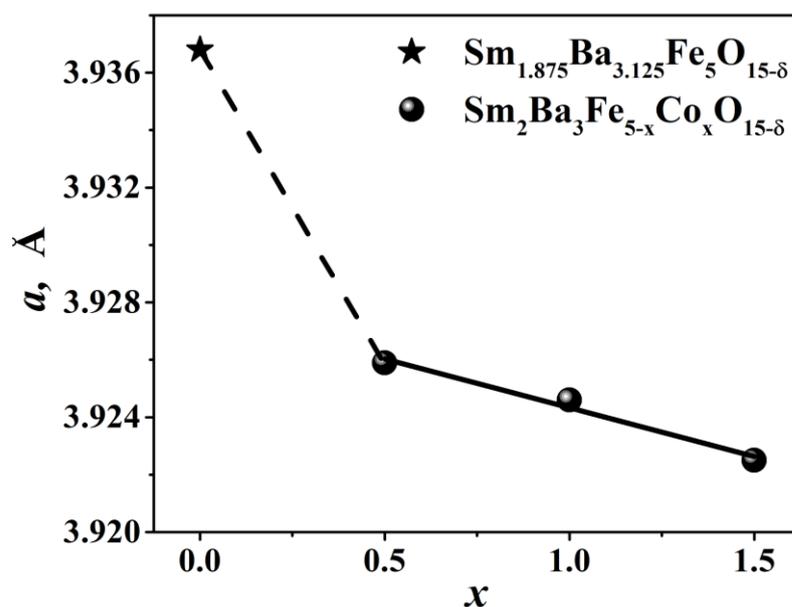


Рисунок 3.2 – Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0.125, 0; x = 0-1.5$)

Из рассчитанных данных видно, что при переходе от недопированного феррита $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ к кобальт-содержащим аналогам $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ наблюдается значительное уменьшение параметра элементарной ячейки a , что связано со снижением содержания бария, имеющего бóльший ионный радиус по сравнению с самарием ($r_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{XII}} = 1.61 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Sm}^{3+}}^{\text{XII}} = 1.24 \text{ \AA}$) [95]. При увеличении содержания кобальта также происходит уменьшение параметра a , что связано с размерным фактором – ионный радиус железа больше ($r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{VI}}/r_{\text{Fe}^{4+}}^{\text{VI}} = 0.645/0.585 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Co}^{3+}}^{\text{VI}}/r_{\text{Co}^{4+}}^{\text{VI}} = 0.61/0.53 \text{ \AA}$) [95].

Упорядоченная пятислойная структура сложных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$ была подтверждена с использованием метода ПЭМ (рисунки 3.3 и 3.4, соответственно).

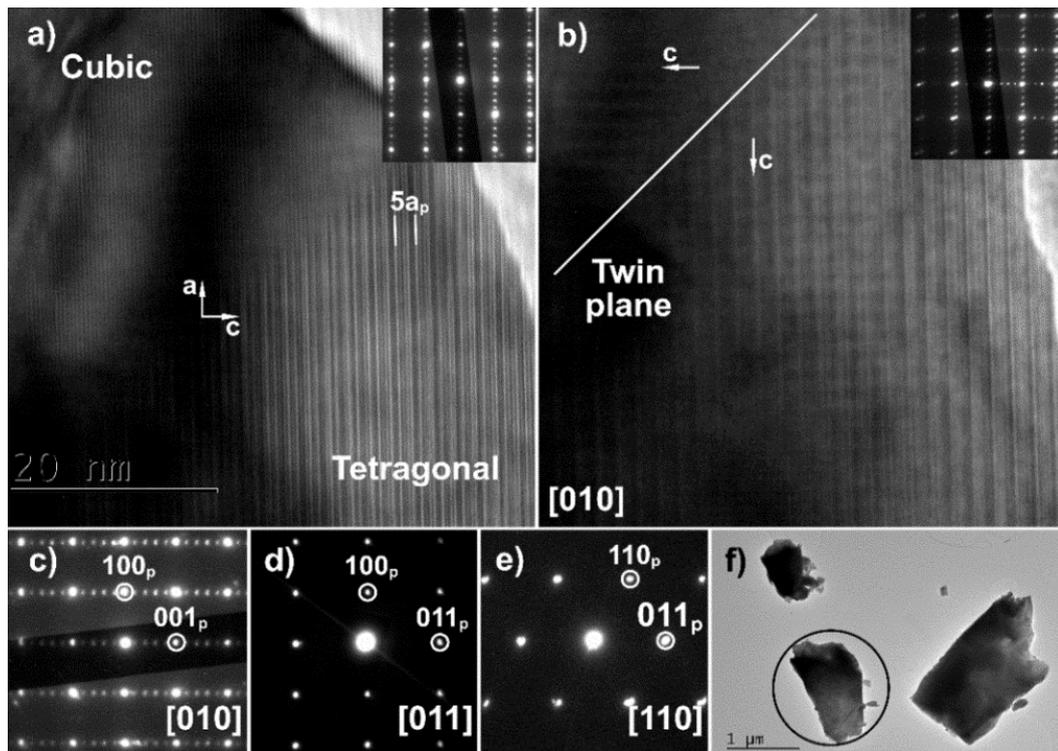


Рисунок 3.3 – Изображения $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$, полученные методом ПЭМ: (a) упорядочение структуры вдоль оси c ; (b) двойникование при повороте на 90° ; (c), (d) и (e) – картины электронной дифракции, снятые в направлениях $[010]$, $[011]$ и $[110]$, соответственно; (f) кристалл, с которого производили съемку

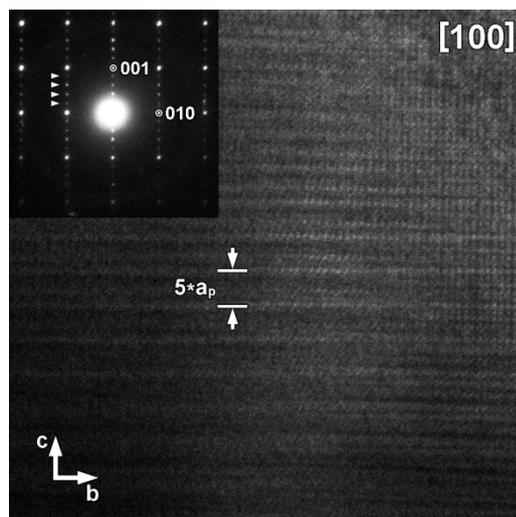


Рисунок 3.4 – Изображение, полученное методом электронной микроскопии высокого разрешения $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$ снятое вдоль направления $[100]$, на вставке – изображение электронной дифракции

В литературе присутствует информация о существовании сложного оксида $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{14.07}$ [141], однако в настоящей работе его не удалось синтезировать однофазным. Фазовый состав образцов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x = 0, 2, 2.5, 3$), находящихся за пределами области гомогенности, приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Номинальный и фазовый состав образцов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x = 0, 2-3$)

Номинальный состав образцов	Фазовый состав образцов
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$	$\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta} + \text{SmFeO}_{3-\delta}$
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{Co}_2\text{O}_{15-\delta}$	$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta} + (\text{Sm},\text{Ba})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_{15-\delta}$ $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Co}_3\text{O}_{15-\delta}$	$\text{SmBa}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{O}_{6-\delta} + (\text{Sm},\text{Ba})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$

На рисунке 3.5 показаны рентгенограммы образцов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Co}_3\text{O}_{15-\delta}$, обработанные по методу профильного анализа Ле Бейла.

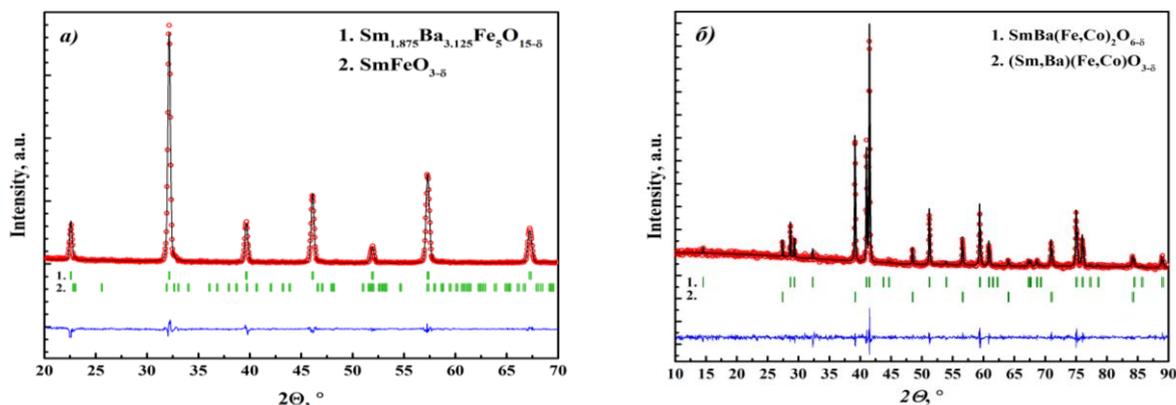


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы образцов номинального состава $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ (а) и $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Co}_3\text{O}_{15-\delta}$ (б), обработанных по методу профильного анализа Ле-Бейла

Полученные данные подтверждают, что формирование 5-слойной упорядоченной структуры со сложным чередованием в катионной А-подрешетке чрезвычайно чувствительно к содержанию кислорода, определяемого помимо внешних условий (T , P_{O_2}), также и катионным составом. В недопированном кобальтом феррите самария бария требуемое для формирования пятислойной упорядоченной структуры содержание кислорода достигается смещением от стехиометрического состава при варьировании соотношения Sm/Ba в смешанных слоях $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0.125$), а частичное замещение железа на кобальт позволяет получить сложную 5-слойную структуру при идеальном соотношении $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ с $0.5 \leq x \leq 1.5$. Действительно, частичное замещение Sm^{3+} на Ba^{2+} , который в данном случае выступает как акцепторная примесь, должно приводить к увеличению кислородной нестехиометрии. Альтернативно, частичное замещение железа на более электроотрицательный кобальт в родственных перовскитах, как правило, приводит к увеличению дефицита кислорода. При этом эффект дальнейшего замещения в $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x > 1.5$) приводит к образованию дополнительной фазы. Такое поведение системы делает информацию о

кислородной нестехиометрии оксида в зависимости от температуры и парциального давления кислорода очень важной.

3.2 Кислородная нестехиометрия сложных оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$

В рамках исследования нестехиометрии кислорода в сложных оксидах были определены абсолютные значения (таблица 3.3), а также зависимости содержания кислорода от температуры и p_{O_2} .

Таблица 3.3 – Содержание кислорода и средняя степень окисления 3d-металлов в сложных оксидах $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ при 25°C на воздухе

Состав	15- δ	Z_{Me}
$\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [140]	14.25±0.05	3.325
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{15-\delta}$	13.80±0.2	3.12
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$	13.75±0.2	3.10
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$	13.70±0.2	3.08

Из таблицы 3.3 видно, что увеличение содержания кобальта приводит к уменьшению содержания кислорода и средней степени окисления металлов. Данную тенденцию можно связать с разницей электроотрицательностей железа и кобальта ($\text{ЭО}_{\text{Fe}}=1.64$; $\text{ЭО}_{\text{Co}}=1.70$ по шкале Оллреда-Рохова) [138], которая обуславливает большую устойчивость высоких степеней окисления для железа, чем для кобальта.

Зависимости содержания кислорода и средней степени окисления 3d-металла от температуры, полученные методом ТГА на воздухе, представлены на рисунке 3.6. Сплошная линия – данные, полученные в динамическом режиме (скорость нагревания/охлаждения 2°/мин); точки – данные, полученные в статическом режиме (выдержка в точке при заданной температуре 8 часов). Для сравнения на графике приведены данные для недопированного феррита, рассчитанные ранее и представленные в работе [140].

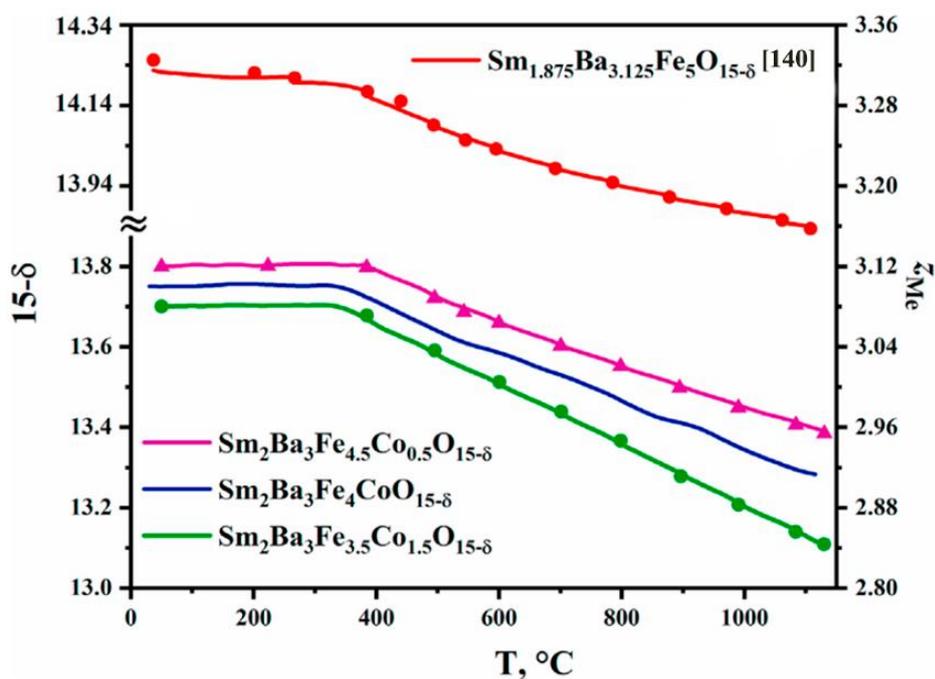


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости содержания кислорода и средней степени окисления железа и кобальта в $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0.125$, 0 ; $x=0-1.5$) на воздухе

Из приведенных данных видно, заметное монотонное уменьшение содержания кислорода начинается с температуры $T \approx 400^\circ\text{C}$. Характер зависимостей для кобальт-содержащих оксидов подобен поведению незамещенного $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$. Стоит заметить, что изменение содержания кислорода при изменении температуры от комнатной до 1100°C является относительно небольшим и составляет $\Delta\delta \approx 0.48$, если пересчитать это значение на формулу простого кубического перовскита $\text{Sm}_{1-n}\text{Ba}_n(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$, оно составит всего $\Delta\delta \approx 0.097$. Такие малые изменения в содержании кислорода показывают, что выход атомов кислорода из решетки затруднен, и косвенно подтверждают тот факт, что образование вакансий происходит преимущественно в определенных слоях структуры, аналогично недопированной фазе $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [140]. В данном случае это слои (CoO_2) , находящиеся между слоями (Sm/Ba) , в которых ионы самария и бария распределены статистически (рисунок 3.7).

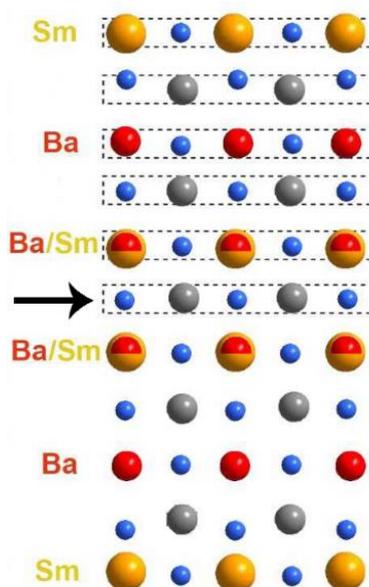


Рисунок 3.7 – Структура пятислойного упорядоченного сложного оксида. Серыми сферами обозначены атомы 3d-металлов (Fe, Co); синими сферами – атомы кислорода; стрелка указывает на слой, в котором преимущественно образуются вакансии кислорода [140]

Зависимости содержания кислорода и средней степени 3d-металла от парциального давления кислорода ($p_{O_2} = 10^{-16}$ - 0.21 атм) в изотермических условиях для $Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15-\delta}$, полученные методом кулонометрического титрования, показаны на рисунке 3.8.

На зависимости содержания кислорода от P_{O_2} наблюдается плато, характерное для обычных неупорядоченных ферритов со структурой перовскита $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ [150–152]. Однако, в отличие от неупорядоченных ферритов, в которых это плато ассоциируют с состоянием, когда все ионы железа находятся в состоянии Fe^{3+} (не принимая в расчет процесс диспропорционирования), в исследуемых оксидах плато соответствует средней степени окисления 3.1. Это может быть следствием неэквивалентности позиций железа, находящихся между различными по химической природе слоями А-катионов.

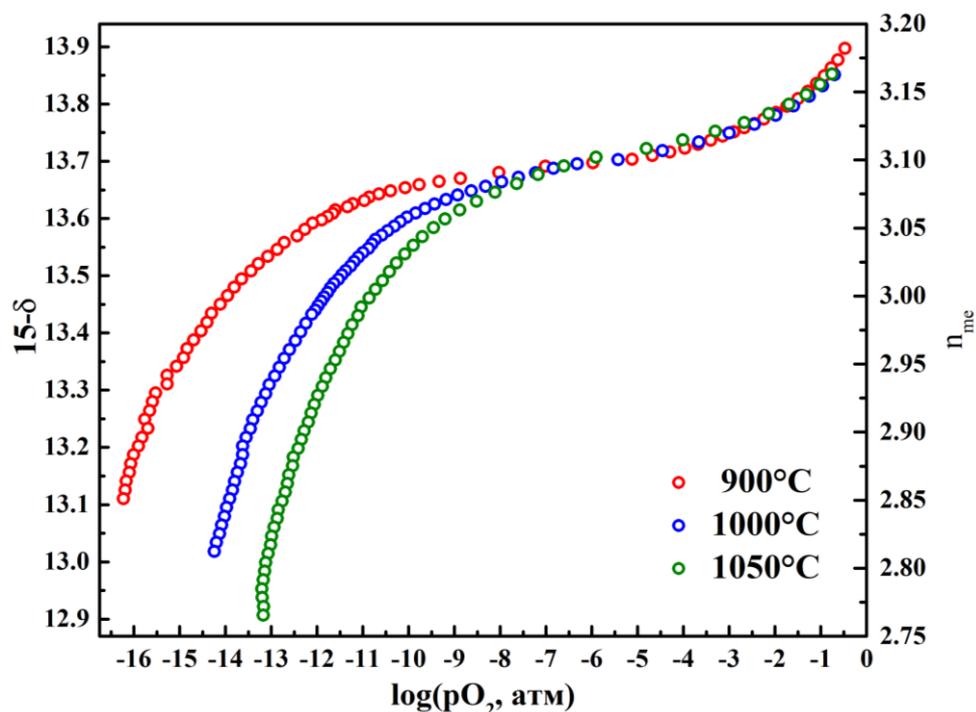


Рисунок 3.8 – Изотермические зависимости содержания кислорода и средней степени окисления железа в $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода

Следующим этапом работы стало моделирование дефектной структуры на основе полученных данных.

При описании дефектной структуры неупорядоченных ферритов $\text{Ln}_{1-n}\text{M}_n\text{FeO}_{3-y}$ [150–152] со структурой простого кубического перовскита и случайным распределением кислородных вакансий, в качестве ячейки сравнения используют LnFeO_3 . Щелочноземельный металл, частично замещающий РЗЭ является примесным акцепторным дефектом M'_{Ln} . Процесс обмена кислородом между сложным оксидом и газовой фазой может быть представлен в следующем виде:



Другим процессом, оказывающим влияние на содержание кислорода, является собственное электронное разупорядочение ионов железа 3+:



Константы равновесия для данных процессов могут быть записаны следующим образом:

$$K_1 = \frac{[V_{O}^{\bullet\bullet}][Fe_{Fe}^{\times}]^2}{[O_{O}^{\times}][Fe_{Fe}^{\bullet}]^2} P_{O_2}^{1/2} \quad (3.3)$$

$$K_2 = \frac{[Fe_{Fe}^{\bullet}][Fe'_{Fe}]}{[Fe_{Fe}^{\times}]^2} \quad (3.4)$$

Для описания зависимости кислородной нестехиометрии от давления кислорода используют также уравнение электронейтральности:

$$[M'_{Ln}] + [Fe'_{Fe}] = [Fe_{Fe}^{\bullet}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (3.5)$$

и уравнение материального баланса

$$[Fe_{Fe}^{\bullet}] + [Fe_{Fe}^{\times}] + [Fe'_{Fe}] = 1 \quad (3.6)$$

Решение системы уравнений 3.3–3.6, позволяет связать изменение кислородной нестехиометрии (δ) с парциальным давлением кислорода ($\lg p_{O_2}$). Данная зависимость представляет собой кривую с точкой перегиба, отвечающей средней степени окисления ионов железа +3, т. е. $[Fe_{Fe}^{\bullet}] = [Fe'_{Fe}]$ [150–152].

Однако, подобная система не вполне подходит для описания дефектной структуры пятислойных упорядоченных структур так как не учитывает особенности их кристаллического строения, связанного с упорядоченным послойным расположением катионов и локализацией кислородных вакансий в определенных плоскостях. В двойных перовскитах преимущественное

расположение кислородных вакансий в слоях РЗЭ было описано с помощью образования кластеров $(V_O^{\bullet\bullet} - Ln_{Ln}^{\times})^{\bullet\bullet}$ [139]. При этом все узлы, в которых располагаются ионы 3d-металлов, являются идентичными. Структура пятислойных перовскитов значительно сложнее – кислородные вакансии локализуются преимущественно между смешанными (Sm/BaO) слоями, а позиции ионов железа расположены между различными по химическому составу плоскостями А-катионов.

Основываясь на утверждении [140], что вакансии кислорода расположены преимущественно между смешанными слоями (Sm/Ba)O или в них самих, а другие слои тетрагональной ячейки являются стехиометричными по кислороду для описания процессов разупорядочения будем рассматривать только фрагмент структуры, представляющий собой простой кубический элемент, обозначенный на рисунке 3.9 фигурной скобкой. Тогда содержание кислорода в выбранном кубическом элементе может быть рассчитано как $3-d = (15-\delta)-11$, т. к. стехиометрические фрагменты тетрагональной структуры содержат 11 атомов кислорода.

Соотношение самария и бария для выбранного кубического элемента также будет отличаться от усредненной формулы $Sm_{0.375}Ba_{0.625}FeO_{3-d}$, полученной простым делением на 5. Для идеального кристалла пятислойного перовскита “ $Sm_2Ba_3Fe_5O_{15}$ ” с упрощенной формулой $Sm_{0.4}Ba_{0.6}FeO_3$ соотношение Sm:Ba в смешанных слоях составляет 1:1. В оксиде $Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15-\delta}$, формула которого может быть представлена в виде $Sm_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}Fe_5O_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0.125$), часть ионов самария в смешанных слоях замещена ионами бария. Поэтому формула выбранного кубического элемента, в котором наблюдается дефицит по кислороду, может быть записана $Sm_{0.5-\varepsilon/2}Ba_{0.5+\varepsilon/2}FeO_{3-d}$ или $Sm_{0.4375}Ba_{0.5625}FeO_{3-d}$.

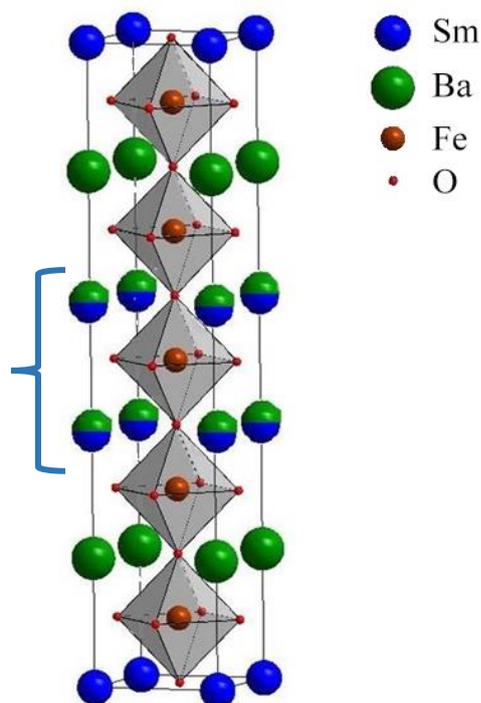


Рисунок 3.9 – Модель тетрагональной элементарной ячейки $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-d}$; фигурной скобкой выделен фрагмент, включающий смешанные слои Sm/Ba, в котором происходит образование вакансий кислорода

Осознавая, что выделенные «нестехиометрические по кислороду» фрагменты образуют набор двумерных блоков, разделенных между собой в объеме кристалла, применим к этой системе, описываемой формулой $\text{Sm}_{0.4375}\text{Ba}_{0.5625}\text{FeO}_{3-d}$, традиционный квазихимический подход для анализа дефектной структуры, использованный ранее для разупорядоченных перовскитов $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-d}$. Такой подход позволяет получить систему уравнений, включающую константы равновесия процессов обмена кислородом, собственного электронного разупорядочения, уравнений электронейтральности и материального баланса:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Fe_{Fe}^{\times}]^2}{[O_O^{\times}][Fe_{Fe}^{\bullet}]^2} P_{O_2}^{1/2} \\ K_2 = \frac{[Fe_{Fe}^{\bullet}][Fe_{Fe}']}{[Fe_{Fe}^{\times}]^2} \\ [Ba'_{Sm}] + [Fe'_{Fe}] = [Fe_{Fe}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}], \\ [Fe_{Fe}^{\bullet}] + [Fe_{Fe}^{\times}] + [Fe_{Fe}'] = 1 \\ Ba'_{Sm} = 0.5625 \\ [V_O^{\bullet\bullet}] = d \\ [O_O^{\times}] = 3 - d \end{array} \right. \quad (3.7).$$

Решение этой системы в виде зависимости содержания кислорода в оксиде от давления кислорода в газовой фазе $(3-d) = f(\log p_{O_2})$ позволяет получить кривые, которые удовлетворительно описывают данные, полученные экспериментально по результатам кулонометрического титрования (рисунок 3.10).

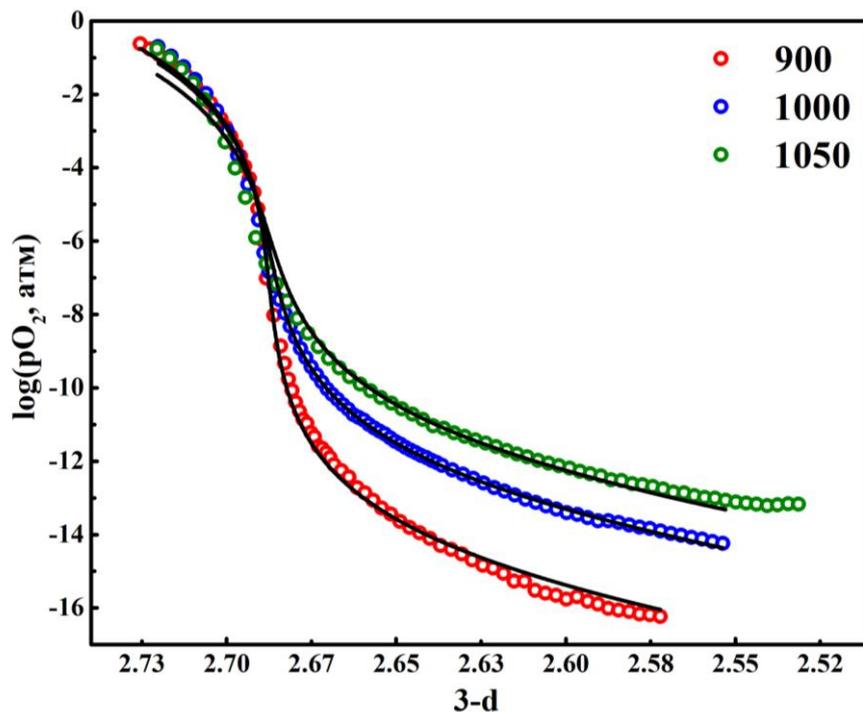


Рисунок 3.10 – Изотермические зависимости равновесного давления кислорода в газовой фазе от содержания кислорода в $Sm_{0.4375}Ba_{0.5625}FeO_{3-d}$. Точки – экспериментально полученные данные по результатам кулонометрического титрования; линии – зависимости, полученные решением системы уравнений 3.7

Значения термодинамических параметров реакций дефектообразования представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значения термодинамических параметров реакций дефектообразования

Реакция дефектообразования	$\Delta H, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}$
$O_O^\times + 2Fe_{Fe}^\bullet \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Fe_{Fe}^\times$	97±5	112±6
$2Fe_{Fe}^\times \leftrightarrow Fe_{Fe}^\bullet + Fe'_{Fe}$	91±2	0

В похожих, как упорядоченных [134, 137, 139, 153, 154], так и разупорядоченных [155], системах энтропийный вклад реакции диспропорционирования 3d-металла был настолько мал, что значение ΔS было приравнено к нулю. Это обусловлено, во-первых, тем, что в координационном окружении точечных дефектов не происходит существенных изменений. А во-вторых, достаточно большой ошибкой при уточнении такой малой величины. Данное допущение применено и в настоящей работе.

Зависимость содержания кислорода (15- δ) от парциального давления кислорода для $Sm_2Ba_3Fe_{3.5}Co_{1.5}O_{15-\delta}$ при температуре 1000°C представлена на рисунке 3.11.

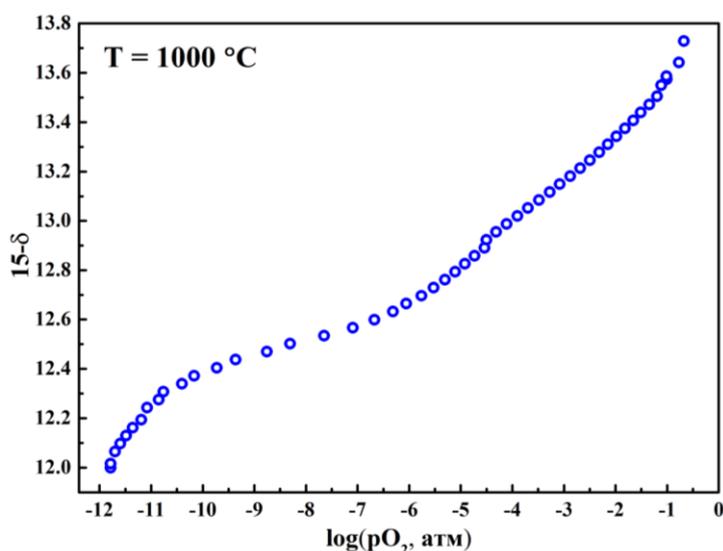


Рисунок 3.11 – Изотермическая зависимость содержания кислорода в $Sm_2Ba_3Fe_{3.5}Co_{1.5}O_{15-\delta}$ от парциального давления кислорода, полученная методом кулонометрического титрования

На зависимости можно выделить несколько участков. Содержание кислорода, при котором средняя степень окисления всех 3d-ионов равна 3+ составляет 13.5. При таком содержании кислорода ($P_{O_2} \approx 10^{-1}$ атм) несколько изменяется наклон зависимости. Можно предположить, что уменьшение давления до 10^{-1} атм сопровождается переходом $Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$, а далее потери кислорода сопровождаются переходом $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$. Видимый излом при содержании кислорода $(15-\delta) \approx 12.75$ при давлении $P_{O_2} \approx 10^{-4}$ атм, соответствует формуле оксида $Sm_2Ba_3Fe_{3.5}^{3+}Co_{1.5}^{2+}O_{12.75}$. Такое описание поведения температурной зависимости содержания кислорода тоже является достаточно формальным, так как не учитывает собственное электронное разупорядочение, которое, интенсифицируется по мере увеличения содержания кобальта и несомненно оказывает влияние на процессы обмена кислородом между твердой и газовой фазами. Дальнейшее понижение давления кислорода должно приводить к восстановлению ионов железа до состояния Fe^{2+} , а перегиб при давлении $p_{O_2} < 10^{-10}$ атм, по-видимому, соответствует пределу термодинамической стабильности фазы и началу её разложения. Механизм процесса восстановительного разложения $Sm_2Ba_3Fe_{3.5}Co_{1.5}O_{15-\delta}$ пока остается неясным, вследствие трудности фазовой аттестации многослойных оксидов методом РФА, однако можно предположить, что одним из продуктов разложения будет фаза со структурой двойного перовскита по аналогии с не содержащей кобальта системой [156].

На данном этапе нам не удалось удовлетворительно описать дефектную структуру Co-замещенного пятислойного оксида $Sm_2Ba_3Fe_{3.5}Co_{1.5}O_{15-\delta}$ с использованием модели, применённой для незамещённого феррита $Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15-\delta}$. Вероятной причиной может служить то, что существенно больший дефицит кислорода в Co-содержащем аналоге не столь полно локализован в срединном элементе элементарной ячейки. Это тем более вероятно, если ионы кобальта статистически распределены в неэквивалентных

позициях железа, что также на сегодняшний день является открытым вопросом, и требует дальнейших более детальных исследований.

3.3 Термическое расширение сложных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x=0-1.5$) на воздухе

Зависимости относительного линейного расширения $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$ от температуры на воздухе представлены на рисунке 3.12. Для сравнения там же приведена зависимость линейного расширения для незамещенного кобальтом $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [140].

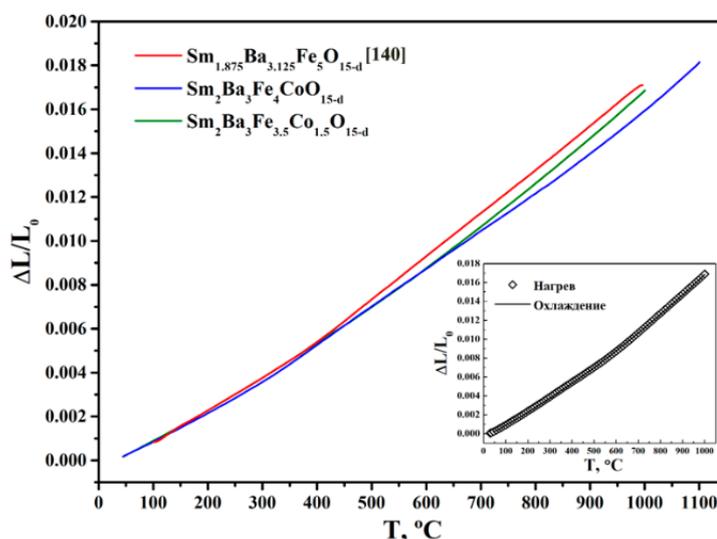


Рисунок 3.12 – Зависимости относительного линейного расширения для $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ от температуры на воздухе

На вставке, в качестве примера, приведены зависимости для $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$, полученные в режимах нагрева и охлаждения. Видно, что данные хорошо согласуются, отсутствие гистерезиса свидетельствует о том, что процессы обмена кислородом с газовой фазой протекают достаточно быстро, и оксид успевает достичь равновесного состояния с газовой фазой при используемой скорости нагрева/охлаждения $2^\circ/\text{мин}$.

Для получения средних значений КТР (таблица 3.5) изобарические зависимости $\Delta L/L=f(T)$ были статистически обработаны линейными уравнениями в интервале температур $T = 25-1000^\circ\text{C}$. При температуре около 400°C происходит небольшое увеличение угла наклона дилатометрических

кривых, что связано с проявлением химического расширения, вызванного образованием вакансий, и, следовательно, уменьшением средней степени окисления ионов 3d-металла ($Me = Fe, Co$), приводящее к увеличению их радиуса. Данный процесс в общем виде может быть записан следующим образом:



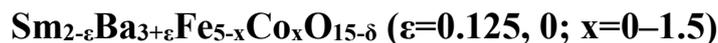
Поэтому температурный интервал измерений был разделён на два участка: низкотемпературный, где значения КТР определяются колебанием атомов, и высокотемпературный, где в величину КТР вносит вклад химическое расширение.

Таблица 3.5 – Коэффициенты термического расширения сложных оксидов $Sm_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0.125, 0; x=0-1.5$)

Состав	Температурный интервал, °C	КТР×10 ⁶ , K ⁻¹	Температурный интервал, °C	КТР×10 ⁶ , K ⁻¹
$Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15-\delta}$ [140]	25–1000	18.5(1)	25–400	15.1(1)
			400–1000	19.8(1)
$Sm_2Ba_3Fe_4CoO_{15-\delta}$	25–1000	17.1(1)	25–400	13.3(1)
			400–1000	18.0(1)
$Sm_2Ba_3Fe_{3.5}Co_{1.5}O_{15-\delta}$	25–1000	17.6(1)	25–400	14.2(1)
			400–1000	19.1(1)

Уменьшение содержания бария в Co-содержащих оксидах приводит уменьшению средних значений КТР, вследствие заметного уменьшения параметров и объема элементарной ячейки. В то же время увеличение содержания кобальта при сохранении отношения Sm/Ba заметно увеличивает КТР в высокотемпературной области вследствие большего вклада составляющей химического расширения из-за большей потери кислорода (см. рисунок 3.6).

3.4 Электротранспортные свойства сложных оксидов



Общая электропроводность и коэффициент Зеебека перовскитоподобных оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0.125, 0; x=0, 1, 1.5$) были измерены в интервале температур 50-1100°C на воздухе. Полученные данные показаны на рисунке 3.13.

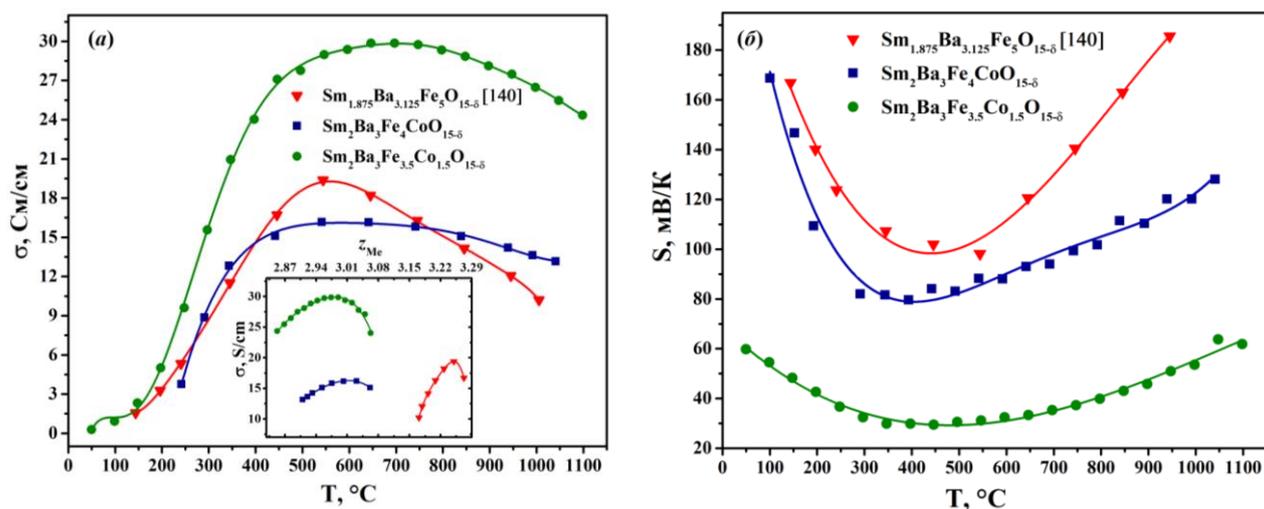


Рисунок 3.13 – Температурные зависимости общей электропроводности (а), и коэффициента Зеебека (б) $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ на воздухе. На вставке показана зависимость общей электропроводности от средней степени окисления 3d-металла

Положительные значения коэффициента Зеебека (рисунок 3.13 (б)) во всем исследованном диапазоне температур свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости. В подобных оксидах при средней степени окисления 3d-металла больше 3+ дырки локализованы на 3d-металлах (Fe_{Fe}^{\bullet} и Co_{Fe}^{\bullet}). При увеличении температуры от комнатной до 550–600°C происходит рост общей электропроводности вследствие повышения подвижности носителей заряда – электронных дырок, а также увеличения их количества в процессе собственного электронного разупорядочения 3d-металла:



При изучении термодинамики процессов разупорядочения в родственных оксидах было показано, что энтальпия диспропорционирования по реакции (3.9) в ферритах РЗЭ и ЩЗМ имеет намного большие значения (>100 кДж/моль [111, 150]) по сравнению со значениями в подобных кобальтитах (30~40 кДж/моль [154]). Введение железа в подрешетку кобальта в перовскитоподобных оксидах, как правило, уменьшает проводимость, в связи с тем, что железо на месте кобальта (Fe_{Co}^{\bullet}) выступает ловушкой для основных носителей заряда – электронных дырок. Такая разница в энергетических характеристиках этих процессов позволяет в ряде случаев пренебречь процессом диспропорционирования железа и в качестве реакции образования носителей заряда принимать во внимание только процесс диспропорционирования кобальта [137]:

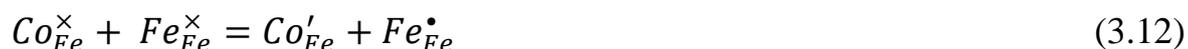


Зависимости электропроводности исследованных оксидов от средней степени окисления 3d-металлов (см. врезку на рис. 3.13 *a*) показывают, что хотя концентрация «врожденных» дырок, образованных вследствие имеющегося соотношения Sm/Ba и содержания кислорода в не содержащем кобальта феррите $Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15-\delta}$ больше во всем исследованном интервале температур, его проводимость примерно такая же, как у $Sm_2Ba_3Fe_4CoO_{15-\delta}$, и заметно меньше чем у $Sm_2Ba_3Fe_{3.5}Co_{1.5}O_{15-\delta}$. Такая зависимость проводимости от состава позволяет заключить, что вклад реакции диспропорционирования кобальта в образование подвижных носителей заряда является основополагающим, и их концентрация в оксиде $Sm_2Ba_3Fe_4CoO_{15-\delta}$ сопоставима с концентрацией дырок, за образование которых отвечает избыточное содержание ионов бария и содержание кислорода в $Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15-\delta}$. Таким образом, постепенное замещение железа на кобальт в слоистых перовскитах на начальных этапах приводит к взаимно компенсирующим друг друга процессам: интенсификации процесса

диспропорционирования за счет ионов кобальта по реакции (3.10) и уменьшению электронных дырок вследствие уменьшения содержания кислорода по реакции:



Кроме того, возможная реакция электронного обмена между ионами железа и кобальта



также не будет способствовать росту электропроводности, так как (Fe_{Fe}^{\bullet}) выступает ловушкой для основных носителей заряда, а появление дополнительного количества ионов Co'_{Fe} будет смещать равновесие (3.10) влево.

При температурах выше 600°C общая электропроводность несколько снижается, что вызвано уменьшением содержания кислорода, приводящему к образованию вакансий кислорода и, как следствие, к уменьшению концентрации носителей заряда по уравнению (3.8).

Температурные зависимости общей электропроводности были построены в координатах $\ln(\sigma \times T) = f(1/T)$ (рисунок 3.14). По тангенсу угла наклона были рассчитаны энергии активации проводимости на низкотемпературном участке (таблица 3.6).

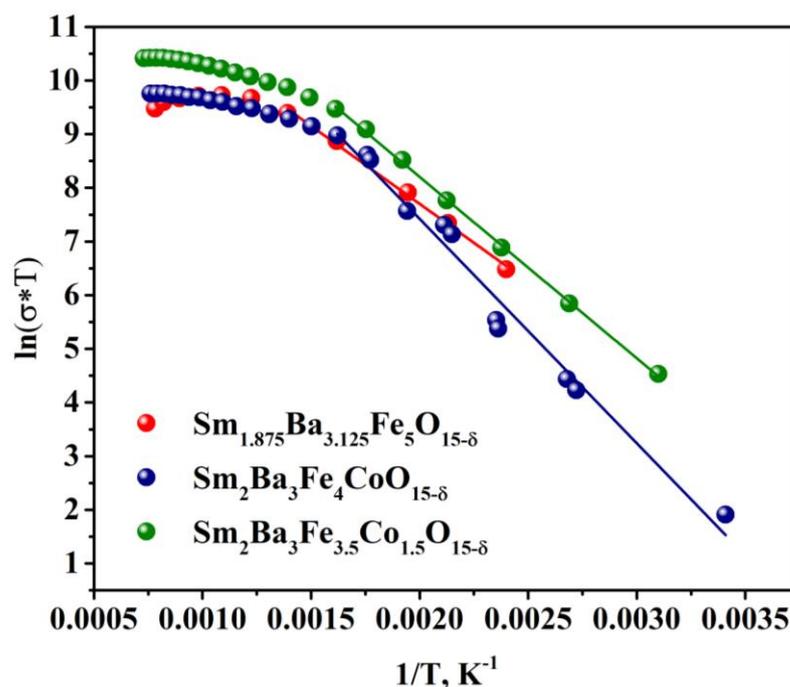


Рисунок 3.14 – Температурные зависимости общей электропроводности $\text{Sm}_{2-\delta}\text{Ba}_{3+\delta}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ в Аррениусовских координатах

Таблица 3.6 – Значения энергий активации электропроводности для $\text{Sm}_{2-\delta}\text{Ba}_{3+\delta}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$

Состав	E_a , эВ	E_a , кДж/моль
$\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [140]	0.250(1)	24.14(1)
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$	0.360(1)	34.77(1)
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$	0.291(1)	28.09(1)

4 Твердые растворы со структурой неупорядоченного перовскита

$\text{Sm}_{1-n}\text{Ba}_n\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

4.1 Область гомогенности твердых растворов в ряду $\text{Sm}_{1-n}\text{Ba}_n\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

Нами было подтверждено образование медленно охлажденного феррита бария с гексагональной структурой (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$), что согласуется с данным [4]. При изучении фазовых равновесий в системе $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}\text{FeO}_3$ [140, 153] было показано, что частичное замещение бария на самарий ($n=0.1$) не приводит к образованию твердых растворов замещения, а образец является двухфазным и

представляет собой смесь $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ и $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$. Однако одновременное введение самария в А-позиции и кобальта в В-позиции приводит к стабилизации кубической структуры перовскита. Согласно данным РФА установлено, что область гомогенности твердых растворов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ соответствует интервалу составов с содержанием кобальта $0.1 \leq y \leq 0.5$. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов описана в рамках кубической сингонии (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). В качестве примера на рисунке 4.1 показана дифрактограмма сложного оксида $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$.

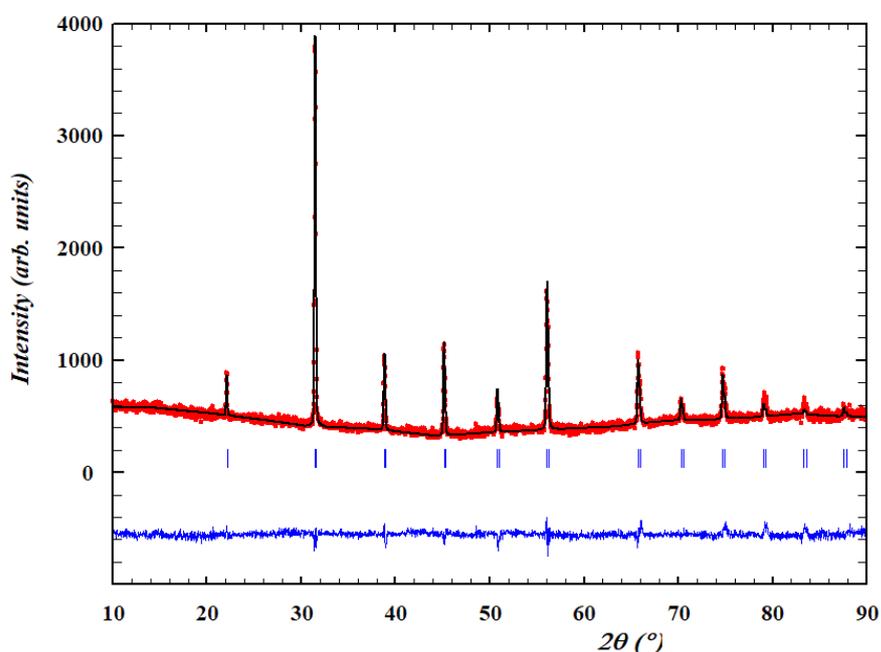


Рисунок 4.1 – Дифрактограмма сложного оксида $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная по методу профильного анализа Ле Бейла

Параметры элементарных ячеек, рассчитанные из рентгенографических данных, в зависимости от состава (рисунок 4.2) практически прямолинейно увеличиваются с увеличением содержания кобальта в решетке.

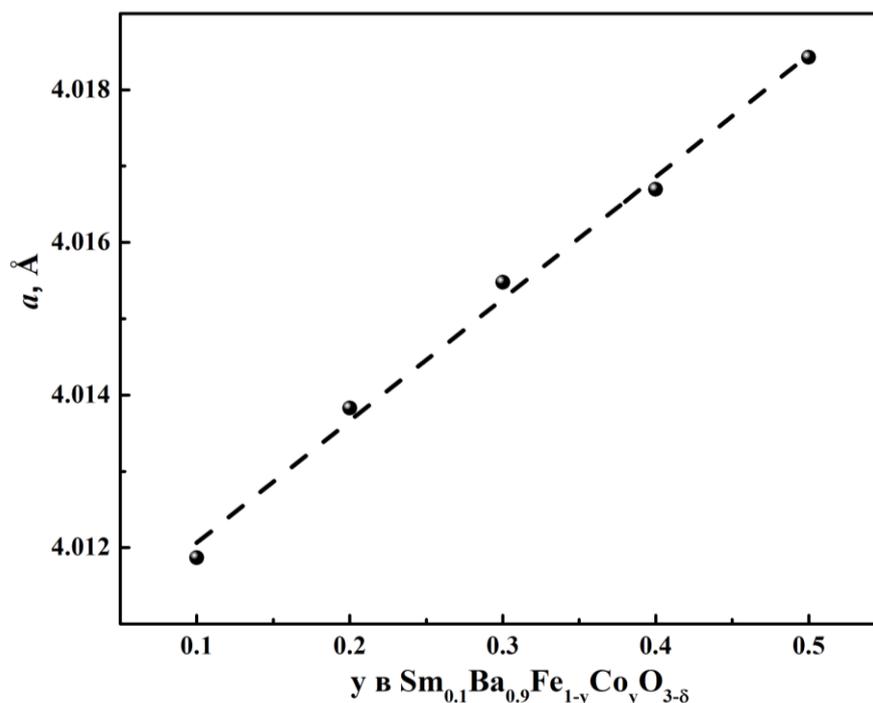


Рисунок 4.2 – График зависимости размера кубической элементарной ячейки от степени замещения железа на кобальт

На первый взгляд это противоречит размерному фактору, так как радиус иона кобальта меньше радиуса иона железа при прочих равных условиях ($r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{VI}}/r_{\text{Fe}^{4+}}^{\text{VI}} = 0.645/0.585 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Co}^{3+}}^{\text{VI}}/r_{\text{Co}^{4+}}^{\text{VI}} = 0.61/0.53 \text{ \AA}$) [95]. Однако, такое поведение системы является результатом уменьшения содержания кислорода при замещении железа на кобальт, что влечет уменьшение средней степени окисления 3d-металла, и, следовательно, приводит к расширению кристаллической решетки.

Для неоднородных образцов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с большим содержанием кобальта, помимо кубического перовскита граничного состава $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, было обнаружено присутствие двойного перовскита $\text{SmBa}(\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_{6-\delta}$ при $y = 0.6, 0.7$, или $\text{SmBa}(\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ba}(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ при $y = 0.1$. Такой результат хорошо коррелирует с обнаруженным ранее пределом замещения кобальта на железо в двойном перовските на воздухе [132], граничный состав которого соответствует формуле $\text{SmBa}(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.55})_2\text{O}_{6-\delta}$. На рисунке 4.3 представлена дифрактограмма сложного оксида номинального состава $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$.

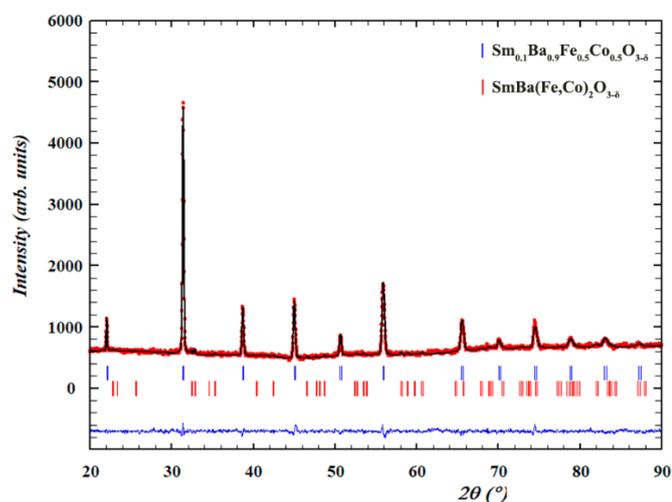


Рисунок 4.3 – Дифрактограмма сложного оксида номинального состава $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная по методу профильного анализа Ле Бейла

Увеличение содержания бария до $n = 0.2$ при любом содержании кобальта не позволяет получить однофазный продукт.

На рисунке 4.4 приведены рентгенограммы образцов общего состава $\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.1 - 0.9$), отожженных при 1100°C на воздухе в течение 120 часов и медленно охлажденных на комнатную температуру.

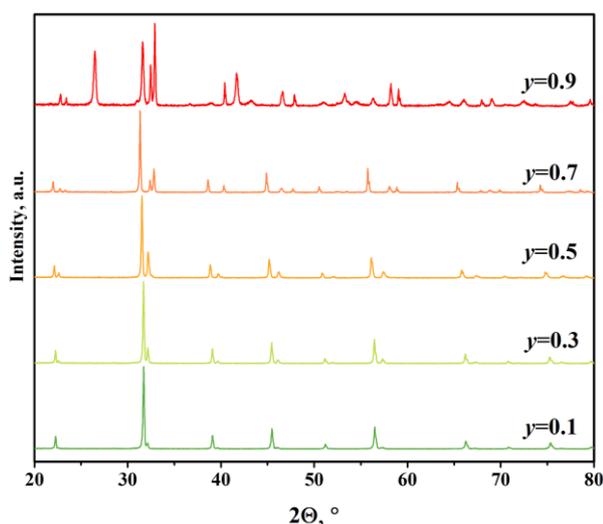


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы сложных оксидов $\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

Из рентгенограмм видно, что все полученные образцы имеют в своём составе несколько фаз (таблица 4.1). В образцах с содержанием кобальта $0.1 \leq y \leq 0.5$ помимо фазы со структурой неупорядоченного кубического перовскита наблюдается образование описанного ранее пятислойного

упорядоченного $\text{Sm}_2\text{Ba}_3(\text{Fe},\text{Co})_5\text{O}_{15-\delta}$. Несмотря на то, что РФА не позволяет однозначно подтвердить образование пятислойной структуры, а показывает ее как аналогичную кубическую с пространственной группой идентичной неупорядоченному перовскиту (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), однако параметры элементарных ячеек этих фаз существенно различаются (см. рисунок 3.2 и рисунок 4.2), что делает возможным зафиксировать их одновременное присутствие. При дальнейшем увеличении содержания кобальта ($0.6 \leq y \leq 0.9$) образцы становятся трехфазными. В них сосуществуют фазы двойного перовскита $\text{SmBa}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{O}_{5.5+\delta}$ (пр. гр. $P/4mmm$), кубического $(\text{Sm},\text{Ba})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), близкого по параметрам ячейки к $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, а также гексагонального феррита бария $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$).

Таблица 4.1 – Номинальные и фазовые составы образцов $\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ ($y = 0.1-0.9$)

Номинальный состав	Фактический состав фаз
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) + $\text{Sm}_2\text{Ba}_3(\text{Fe},\text{Co})_5\text{O}_{15-\delta}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$)
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) + $\text{Sm}_2\text{Ba}_3(\text{Fe},\text{Co})_5\text{O}_{15-\delta}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$)
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) + $\text{Sm}_2\text{Ba}_3(\text{Fe},\text{Co})_5\text{O}_{15-\delta}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$)
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SmBa}(\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_{5.5+\delta}$ (пр.гр. $P/4mmm$)+ $(\text{Sm},\text{Ba})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$)+ $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$)
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SmBa}(\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_{5.5+\delta}$ (пр.гр. $P/4mmm$)+ $(\text{Sm},\text{Ba})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$)+ $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$)

В качестве примера на рисунке 4.5 приведены рентгенограммы образцов номинальных составов $\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (б), обработанные по методу профильного анализа Ле Бейла.

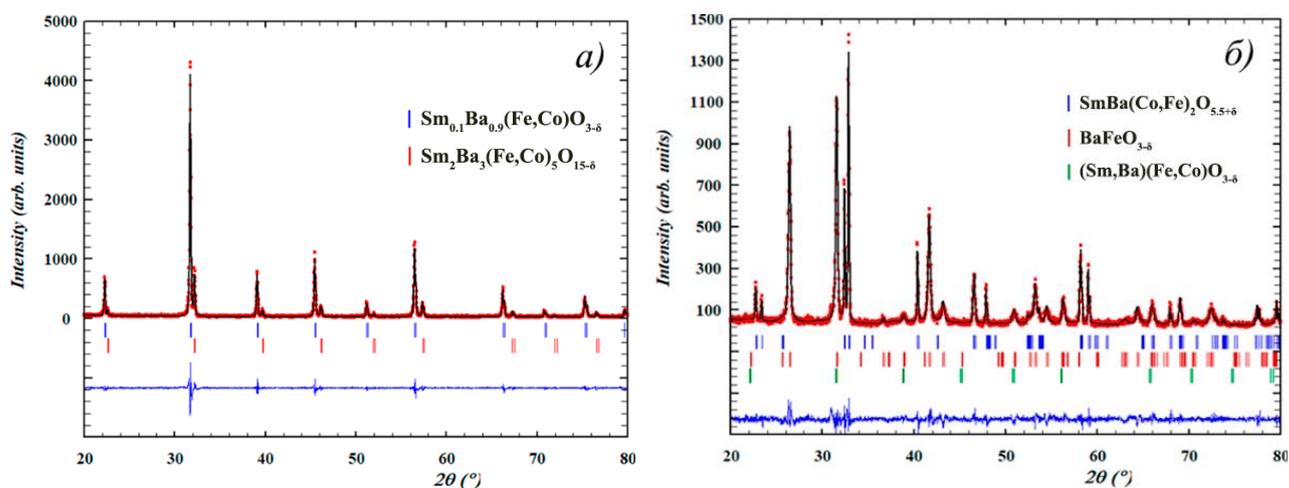


Рисунок 4.5 – Обработанные дифрактограммы сложных оксидов номинальных составов $\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (б)

4.2 Кислородная нестехиометрия перовскитоподобных оксидов

$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.5$)

Абсолютные значения содержания кислорода в твердых растворах $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$) были определены методом полного восстановления оксидов в токе водорода. Из полученных данных были рассчитаны средние степени окисления 3d-металлов. Исходя из предположения, что кобальт, как более электроотрицательный элемент ($\text{ЭО}_{\text{Fe}} = 1.64$; $\text{ЭО}_{\text{Co}} = 1.7$ по шкале Оллреда-Рохова [138]), находится только в степени окисления +3, также была рассчитана средняя степень окисления железа. Результаты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Содержание кислорода и средняя степень окисления 3d-металлов (z_{Me}) и железа (z_{Fe}) в $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ при комнатной температуре на воздухе

y	3- δ	z_{Me}	z_{Fe}
0.1	2.76 ± 0.01	3.42	3.47
0.3	2.71 ± 0.01	3.32	3.46
0.5	2.68 ± 0.01	3.26	3.52

Видно, что при увеличении содержания кобальта происходит уменьшение содержания кислорода и средней степени окисления 3d-металлов. При этом, в предположении о том, что все ионы кобальта находятся в состоянии Co^{3+} , средняя степень окисления железа практически не изменяется, и остается близкой к +3.5, что соответствует соотношению ионов Fe^{4+}/Fe^{3+} примерно равному 1:1. Такое состояние часто реализуется в родственных сложных оксидах при частичном замещении в В-подрешетке [157].

Температурные зависимости содержания кислорода в сложных оксидах $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($y = 0.1, 0.3, 0.5$), полученные методом высокотемпературной термогравиметрии в диапазоне температур 25–1100°C на воздухе, представлены на рисунке 4.6.

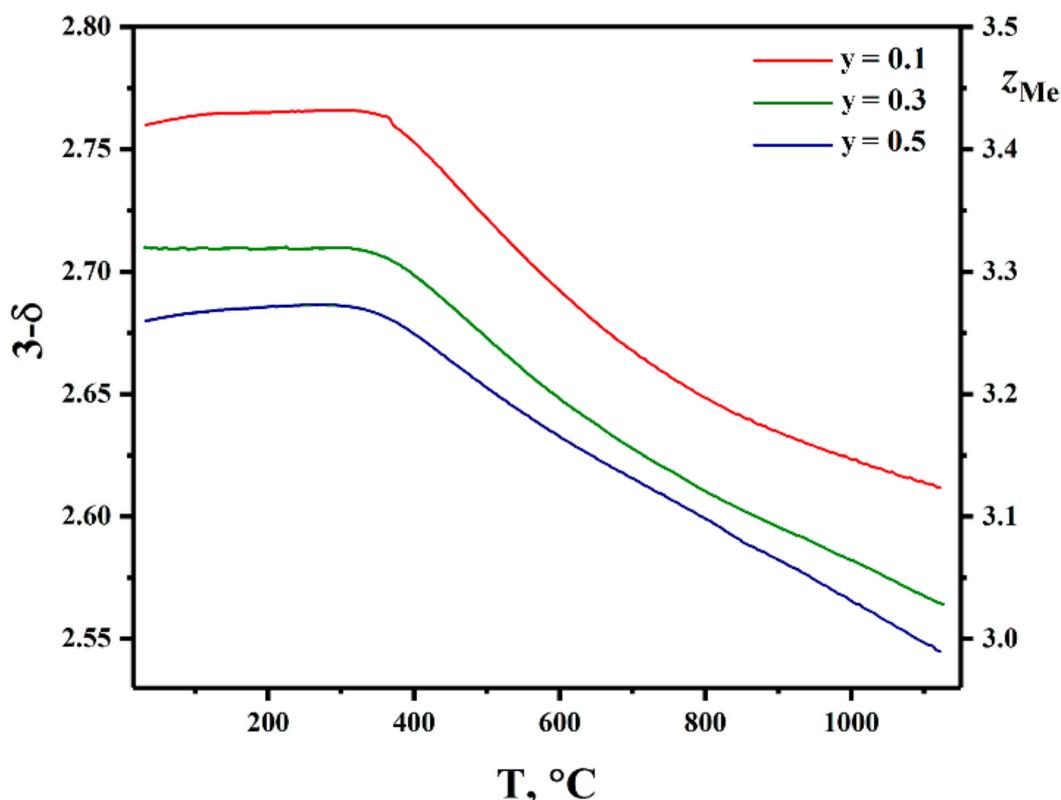


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости содержания кислорода и средней степени окисления железа и кобальта в $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($y=0.1–0.5$) на воздухе

Из зависимостей видно, что обмен кислородом между образцами и газовой фазой начинается в интервале температур 350–400°C. С увеличением

температуры происходит рост кислородной нестехиометрии. На кривой, соответствующей составу $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1$) при температуре 750–800°C можно заметить перегиб. На кривой при $y=0.3$ перегиб выражен не так явно, а для $y=0.5$ он не наблюдается вовсе. Аналогичное изменение характера зависимостей и наличие перегиба на температурной зависимости содержания кислорода наблюдается в родственных оксидах $\text{Ln}_n\text{Ba}_{1-n}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$, $n=0.1$ и 0.2 [157] и $\text{Ln}=\text{Pr}$, $n=0.3$ [158]). Существование такого перегиба, видимо, связано с тем, что изменение кислородной нестехиометрии ($\Delta\delta$) при увеличении температуры от 25°C до 1100°C практически не зависит от природы заместителя РЗЭ в А-подрешетке (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Изменение кислородной нестехиометрии ($\Delta\delta$) в сложных оксидах $\text{Ln}_n\text{Ba}_{1-n}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ при изменении температуры от 25°C до 1100°C на воздухе

y	$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Nd}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ [156]	$\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ [155]
0.1	0.15	0.14	0.17
0.3	0.15	0.14	0.16
0.5	0.14	0.15	0.17

Причина возникновения такого перегиба для ферритов с малой степенью замещения кобальтом ($y \leq 0.3$) требует отдельного исследования. Однако можно предположить, что большая концентрация дефектов $\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet$ при комнатной и относительно небольших температурах интенсифицируют процесс (3.8) образования вакансий кислорода ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) на первых стадиях начала обмена кислородом, который замедляется по мере их накопления. Постепенное увеличение содержания кобальта приводит к уменьшению средней степени Зд-металла и, следовательно, концентрации $\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet$.

4.3 Термическое расширение сложных оксидов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.5$) на воздухе

Зависимости относительного линейного расширения $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$) от температуры на воздухе представлены на рисунке 4.7.

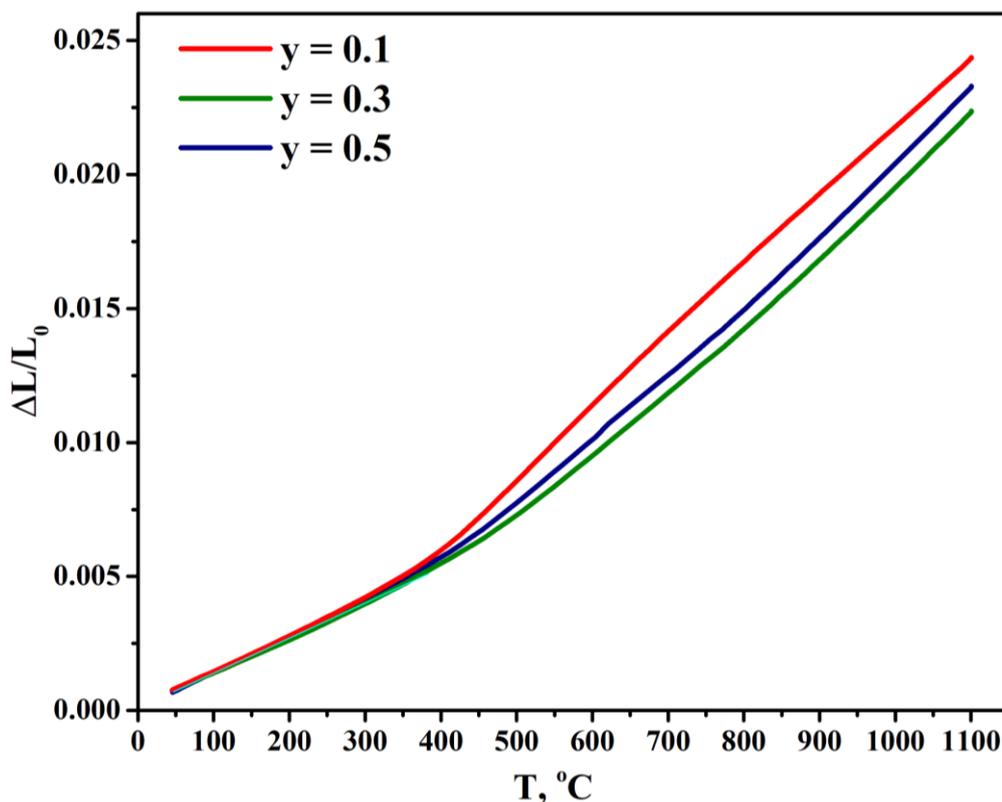


Рисунок 4.7 – Зависимости относительного линейного расширения для $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.5, \Delta y=0.2$) от температуры на воздухе

Полученные зависимости были статистически обработаны линейными уравнениями, результаты обработки позволили вычислить КТР. При температуре около 400°C происходит заметное увеличение угла наклона дилатометрических кривых, что связано с проявлением химического расширения, вызванного образованием вакансий, и, следовательно, уменьшением средней степени окисления ионов 3d-металлов ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$), приводящее к увеличению их радиуса. Данный процесс в общем виде может быть представлен уравнением 3.8. Поэтому температурный интервал измерений

был разделён на два участка: низкотемпературный, где значения КТР определяются колебанием атомов, и высокотемпературный, где в величину КТР вносит вклад химическое расширение. Полученные результаты представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Коэффициенты термического расширения сложных оксидов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.5$, $\Delta y=0.2$)

Состав	Температурный интервал, °С	КТР×10 ⁶ , К ⁻¹	Температурный интервал, °С	КТР×10 ⁶ , К ⁻¹
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	25–1000	22.4(1)	25–400	14.1(1)
			400–1000	26.1(1)
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	25–1000	21.4(1)	25–400	13.1(1)
			400–1000	25.2(1)
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	25–1000	23.8(1)	25–400	13.9(1)
			400–1000	26.0(1)

Видно, что полученные результаты довольно близки внутри соответствующих температурных интервалов. Однако, для состава $y=0.3$ коэффициент термического расширения принимает наименьшие значения.

4.4 Электротранспортные свойства сложных оксидов

$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1-0.5$)

В рамках исследования электротранспортных свойств, были получены термические зависимости общей электропроводности и коэффициенты Зеебека перовскитоподобных оксидов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.1, 0.3, 0.5$) в диапазоне температур 50–1100°С на воздухе. Полученные данные показаны на рисунке 4.8.

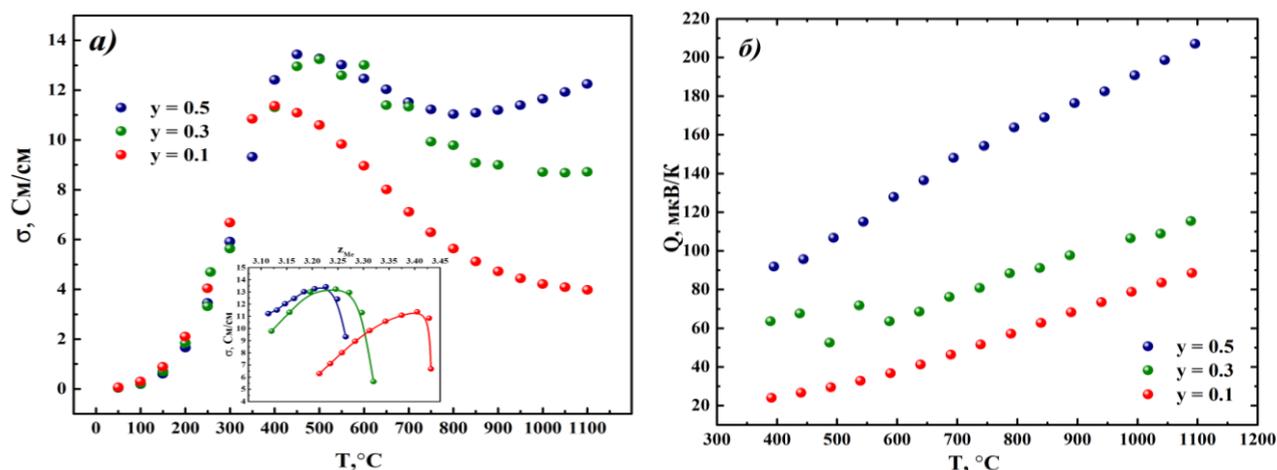


Рисунок 4.8 – Температурные зависимости общей электропроводности (а), и коэффициента Зеебека (б) $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе. На вставке зависимость проводимости от средней степени окисления 3d-металла

Положительные значения коэффициента Зеебека (рисунок 4.8 (б)) во всем исследованном диапазоне температур свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости.

Здесь, как и в случае пятислойных перовскитов, образец с большим содержанием дырок, соответствующим большей средней степени окисления 3d-металлов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, но малым содержанием кобальта не демонстрирует больших значений электропроводности (см. врезку на рис. 4.8а).

До значений температуры 400°C происходит рост общей электропроводности вследствие повышения подвижности носителей заряда – электронных дырок, а также увеличения их количества, которое происходит из-за процесса электронного разупорядочения 3d-металла, согласно уравнению 3.9, и в большей степени 3.10. При этом электропроводность всех образцов принимает очень близкие значения вплоть до начала обмена кислородом с атмосферой.

При температурах выше 600°C общая электропроводность несколько снижается, что вызвано дефицитом кислорода (образованием $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) и, как следствие, уменьшением концентрации носителей заряда по уравнению 3.8. При этом для состава с наименьшим содержанием кобальта наблюдается наибольшее снижение проводимости. Полученные результаты хорошо коррелируют с

данными о средней степени окисления 3d-металла (на вставке рисунка 4.8 а). При увеличении содержания кобальта происходит снижение средней степени окисления 3d-металла, что приводит к сохранению более высоких значений общей электропроводности при более высоких температурах.

Энергии активации проводимости оксидов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ на низкотемпературном участке (таблица 4.5) рассчитаны из наклонов прямолинейных участков зависимостей общей электропроводности в координатах $\ln(\sigma \times T) = f(1/T)$ (рисунок 4.9).

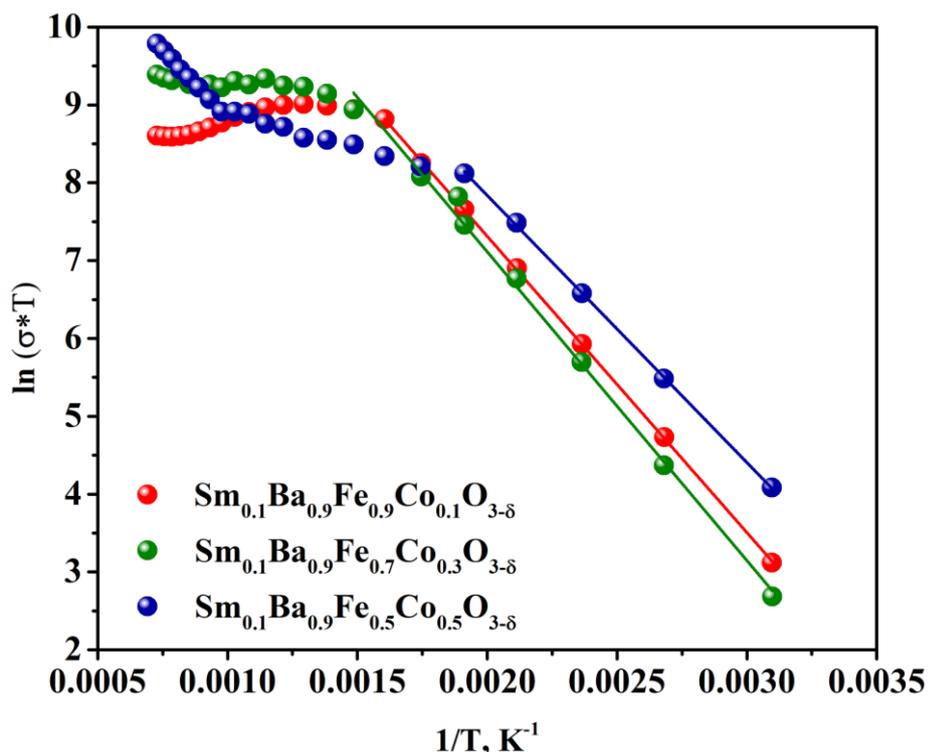


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости общей электропроводности $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$ в Аррениусовских координатах

Таблица 4.5 – Значения энергий активации электропроводности для $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$

Состав	E_a , эВ	E_a , кДж/моль
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{15-\delta}$	0.328(1)	28.53(1)
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{15-\delta}$	0.342(1)	32.97(1)
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{15-\delta}$	0.296(1)	31.64(1)

Полученные значения энергии активации являются типичными для этого класса соединений и косвенно подтверждают прыжковый характер проводимости

Для одного из представителей ряда разупорядоченных перовскитов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ были получены изотермические зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода (рисунок 4.10).

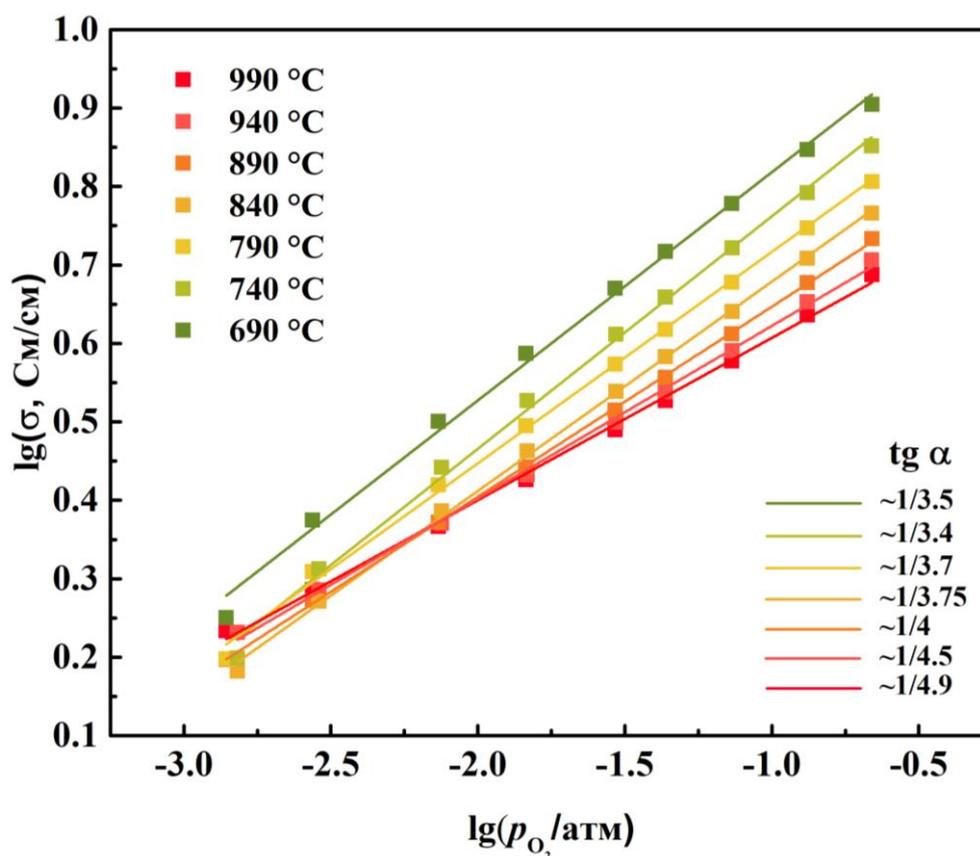


Рисунок 4.10 – Изотермические зависимости общей электропроводности сложного оксида $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода

Уменьшение парциального давления кислорода при фиксированной температуре приводит к снижению электропроводности, вследствие уменьшения концентрации основных носителей заряда – электронных дырок, сопровождающему увеличению дефицита кислорода по реакции (3.8). Прямолинейный характер зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода позволяет не использовать для их трактовки строгое решение системы уравнений (3.3) – (3.6) для неупорядоченных кубических

оксидов со структурой перовскита $\text{Ln}_{1-n}\text{M}_n\text{FeO}_{3-\delta}$, а ограничится упрощенной трактовкой дефектной структуры. Большое содержание Ва $n=0.9$ и высокие значения энтальпии собственного электронного разупорядочения для железа (кобальта в исследуемом оксиде небольшое количество ($y=0.1$)), позволяет предположить, что концентрация электронов, локализованных на ионах 3d-металла, будет мала, и этим слагаемым в полном уравнении электронейтральности

$$0.9 + [M'_{Fe}] = [M^{\bullet}_{Fe}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (4.1)$$

в первом приближении можно пренебречь, тем более что избыточное количество дырок, локализованных на ионах 3d-металла $[M^{\bullet}_{Fe}]$ будет подавлять процесс диспропорционирования

$$0.9 \approx [M^{\bullet}_{Fe}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (4.2)$$

Дефицит кислорода в исследуемом оксиде на воздухе при используемых для измерения электропроводности температурах составляет (см. рисунок 4.6) $\delta \approx 0.35-0.38$, который при понижении давления кислорода будет еще увеличиваться, поэтому можно ввести дополнительное упрощение общего условия электронейтральности до еще более простого:

$$0.9 \approx 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (4.3)$$

Тогда, из уравнения константы равновесия процесса обмена кислородом с газовой фазой

$$K = \frac{[M^{\times}_{Fe}]^2 [V_{O}^{\bullet\bullet}]}{[M^{\bullet}_{Fe}]^2 [O_{O}^{\times}]} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

можно выразить концентрацию дефектов M^{\bullet}_{Fe} , ответственных за электроперенос:

$$[M^{\bullet}_{Fe}] = \left(\frac{[M^{\times}_{Fe}]^2 [V_{O}^{\bullet\bullet}]}{K [O_{O}^{\times}]} \right)^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (4.5)$$

Сделанные допущения приводят к тому, что сомножитель в скобках можно считать постоянной, и тогда $\lg \sigma \sim \frac{1}{4} \lg p_{O_2}$. Приведенные выше допущения лучше всего оправдываются при объяснении зависимости электропроводности

$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ от Po_2 при температуре 790°C . При меньших температурах кислородная нестехиометрия еще не достаточна для выполнения второго из сделанных допущений, а при больших температурах пренебрежение процессом собственного электронного разупорядочения приводит к заметным изменениям концентрации носителей и, как результат, к заметным отклонениям от теоретического наклона $1/4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Замещение железа кобальтом в пятислойном упорядоченном феррите самария и бария $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ позволяет получать однофазные оксиды $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$, в интервале $x=0.5-1.5$. Для оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x=1, 1.5$) подтверждено сверхструктурное упорядочение типа $a_p \times a_p \times 5a_p$, где a_p – параметр элементарной ячейки простого кубического перовскита. Показано, что увеличение содержания кобальта приводит к уменьшению параметра a , что является прямым следствием меньшего размера иона кобальта по сравнению с ионом железа в соответствующих степенях окисления.

2. Доказано существование разупорядоченных твердых растворов $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ со структурой простого кубического перовскита при $y=0.1-0.5$. Все однофазные оксиды описываются в рамках кубической сингонии пр. гр. $Pm\bar{3}m$. Увеличение параметра a с увеличением содержания кобальта (хотя ионный радиус Co^{3+} меньше, чем для Fe^{3+}) связано с существенным ростом кислородной нестехиометрии, и как следствие уменьшением средней степени окисления 3d-металлов, радиус которых больше. Показано, что в ряду $\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе твердые растворы не образуются, а образцы соответствующего состава представляют собой смесь фаз.

3. Определено содержание кислорода и получены температурные зависимости кислородной нестехиометрии для $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ в температурном интервале $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ на воздухе. Введение кобальта в подрешетку железа понижает среднюю степень окисления 3d-металлов и приводит к уменьшению содержания кислорода. Изменение кислородной нестехиометрии в упорядоченном слоистом оксиде $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ (в пересчете на формулу простого кубического перовскита $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x/5}\text{Co}_{x/5}\text{O}_{3-\delta}$) в 1.5 раза меньше ($\Delta\delta \approx 0.097$), чем в разупорядоченных твердых растворах $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\Delta\delta \approx 0.15$). Такой результат связан с

упорядоченным расположением кислородных вакансий в определенных слоях пятислойных упорядоченных перовскитов.

4. Получены изотермические зависимости кислородной нестехиометрии $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ от давления кислорода. Предложена модель дефектной структуры для пятислойных упорядоченных перовскитов, в которой учтены особенности их кристаллической решетки, а именно то, что образование кислородных вакансий происходит преимущественно в слоях $(\text{Sm}/\text{Ba})\text{O}$ или между ними, а остальные фрагменты тетрагональной структуры остаются стехиометричными. На основе предложенной модели рассчитаны энтальпии и энтропии реакций дефектообразования.

5. Определены коэффициенты термического расширения $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$. В низкотемпературном интервале значения КТР упорядоченных и разупорядоченных перовскитов достаточно близки между собой и примерно равны $1.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. В то же время в высокотемпературном интервале, где проявляется вклад химического расширения за счет выхода кислорода из решетки, КТР разупорядоченных оксидов оказался существенно выше, что хорошо коррелирует с данными изменения кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе.

6. Получены температурные зависимости общей электропроводности однофазных оксидов $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе и от парциального давления кислорода для $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и рассчитаны энергии активации проводимости. Установлено, что носителями заряда являются электронные дырки. Все температурные зависимости носят экстремальный характер с точкой максимума в диапазоне $400\text{--}650^\circ\text{C}$. В случае слоистых перовскитов частичное замещение железа на кобальт ($x=1$) не приводит к значительному изменению электропроводности. В то же время при увеличении содержания кобальта при фиксированном соотношении самария/бария происходит рост проводимости как упорядоченных, так и разупорядоченных перовскитов. Наибольшие значения при этом показывает

состав $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$. Показано, что при уменьшении парциального давления кислорода, происходит снижение общей электропроводности вследствие уменьшения концентрации дырок при увеличении концентрации вакансий кислорода.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

В связи с тем, что соединения, полученные в данной работе, могут быть использованы в качестве катодов твердооксидных топливных элементов, следующим этапом работы может быть изучение химической совместимости с материалами твердооксидного электролита. Также развитием данного исследования может быть рассмотрение изучаемых материалов в качестве кислородпроводящих мембран, для эксплуатации которых необходимы данные о кислородной проницаемости оксидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gonzalez-Calbet, J. Nonstoichiometry in BaFeO_{3-y} , ($0.35 < y < 0.50$) / J. Gonzalez-Calbet, M. Parras, M. Vallet-Regi [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1990. — V. 86. — P. 149–159.
2. Mori K. Local structure of $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ studied by neutron scattering / K. Moria, T. Kamiyamaa, H. Kobayashib [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2003. — V. 329–333. — P. 807–808.
3. Rakshit S. Thermodynamic properties of ternary oxides in the system Ba–Fe–O using solid-state electrochemical cells with oxide and fluoride ion conducting electrolytes / S. Rakshit, S. Parida S., Z. Singh [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2004. — V. 177, № 4–5. — P. 1146–1156.
4. Zhu X. Structural stability and oxygen permeability of cerium lightly doped $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ceramic membranes / X. Zhu, H. Wang, W. Yang // *Solid State Ionics*. — 2006. — V. 177, № 33–34. — P. 2917–2921.
5. Aziz F. Surface morphology, ferromagnetic domains and magnetic anisotropy in $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ thin films: Correlated structure and magnetism / F. Aziz, P. Pandey, M. Chandra [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2014. — V. 356. — P. 98–102.
6. Kim D., Percolation conductivity in BaZrO_3 – BaFeO_3 solid solutions / D. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2014. — V. 262. — P. 875–878.
7. Suga Y. Electrochemical Oxidation of $\text{BaFeO}_{2.5}$ to BaFeO_3 / Y. Suga, M. Hibino, T. Kudo [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2014. — V. 137. — P. 359–362.
8. Hombo J. Electrical Conductivities of $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ and $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ Perovskites / J. Hombo, Y. Matsumoto, T. Kawano // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1990 — V. 84. — P. 138–143.
9. Maignan A. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, Closely Related to the “112” Structure / A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1999. — V.142. — P. 247–260.

10. Penwell W. Conductivity of cerium doped $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ and applications for the detection of oxygen / W. Penwell, J. Giorgi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2014. — V. 191. — P. 171–177.
11. Rembelski D. Characterization and Comparison of Different Cathode Materials for SC-SOFC: LSM, BSCF, SSC, and LSCF / D. Rembelski, J. Viricelle, L. Combemale [et al.] // *Fuel Cells*. — 2012. — V. 12, № 2. — P. 256–264.
12. Dong F. La-doped $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ perovskite as a cobalt-free oxygen reduction electrode for solid oxide fuel cells with oxygen-ion conducting electrolyte / F. Dong, D. Chen, Y. Chen [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. — 2012. — V. 22, № 30. — P. 15071.
13. Anderson P. Structural characterization of $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ phases (RE: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) / P. Anderson, C. Kirk, J. Knudsen [et al.] // *Solid State Sciences*. — 2005. — V. 7, № 10. — P. 1149–1156.
14. Zhang K. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs / K. Zhang, L. Ge, R. Ran [et al.] // *Acta Materialia*. — 2008. — V. 56, № 17. — P. 4876–4889.
15. Zhou Q. $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ double-perovskite structure cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells / Q. Zhou, T. He, Y. Ji // *Journal of Power Sources*. — 2008. — V. 185, № 2. — P. 754–758.
16. Martin C. Magnetoresistance in the oxygen deficient $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.4}$ (Ln=Eu, Gd) phases / C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 1997. — V. 71, № 10. — P. 1421–1423.
17. Kharton V. Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes / V. Kharton, A. Yaremchenko, A. Kovalevsky [et al.] // *Journal of Membrane Science*. — 1999. — V. 163, № 2. — P. 307–317.
18. Zou Y. Creep behavior of porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen transport membrane supports / Y. Zou, F. Schulze-Küppers, J. Malzbender // *Ceramics International*. — 2015. — V. 41, № 3. — P. 4064–4069.

19. Tsipis E. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review / E. Tsipis, V. Kharton // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2008. — V. 12, № 11. — P. 1367–1391.
20. Wei Z. Study on Ce and Y co-doped $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ cubic perovskite as free-cobalt cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Wei, J. Wang, X. Yu [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2021. — V. 46, № 46. — P. 23868–23878.
21. Lu Y. Novel cobalt-free $\text{BaFe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes for oxygen separation / Y. Lu, H. Zhao, X. Chang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2016. — V. 4, № 27. — P. 10454–10466.
22. Lin Y. Evaluation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a potential cathode for an anode-supported proton-conducting solid-oxide fuel cell / Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2008. — V. 180, № 1. — P. 15–22.
23. Ding X. Electrode redox properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ as cobalt free cathode materials for intermediate-temperature SOFCs / X. Ding, X. Gao, W. Zhu, J. Wang [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2014. — V. 39, № 23. — P. 12092–12100.
24. Kim Y. Cobalt-free perovskite $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ air electrode materials for reversible solid oxide cells / Y. Kim, J. Yang, M. Saqib [et al.] // *Ceramics International*. — 2021. — V. 47, № 6. — P. 7985–7993.
25. Chen D. Cobalt-free polycrystalline $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ thin films as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / D. Chen, C. Chen, F. Dong [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2014. — V. 250. — P. 188–195.
26. Chen D. Systematic evaluation of Co-free $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln=Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / D. Chen, F. Wang, H. Shi [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2012. — V. 78. — P. 466–474.
27. He Z. Layered perovskite $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{BaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cobalt-free cathodes for IT-SOFCs / Z. He, L. Xia, Y. Chen [et al.] // *RSC Advances*. — 2015. — V. 5, № 71. — P. 57592–57598.

28. Tu H. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln = Sm, Dy) for the electrode of solid oxide fuel cells / H. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi [et al.] // *Solid State Ionics*. — 1997. — V. 100, № 3–4. — P. 283–288.
29. Kida T. Oxygen Permeation Properties of Partially A-Site Substituted $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ Perovskites / T. Kida, D. Takauchi, K. Watanabe [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2009. — V. 156, № 12. — P. E187–E191.
30. Wang J. The effect of A-site and B-site substitution on $\text{BaFeO}_{3-\delta}$: An investigation as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. Wang, M. Saccoccio, D. Chen [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2015. — V. 297. — P. 511–518.
31. Ren P. Influence of heat treatment conditions on the structure and magnetic properties of barium ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hollow microspheres of low density / P. Ren, J. Guan, X. Cheng // *Materials Chemistry and Physics*. — 2006. — V. 98, № 1. — P. 90–94.
32. Wang L. Effect of $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ mole ratio on the phase formation and microwave properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by citrate–EDTA complexing method / L. Wang, Q. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2009. — V. 469, № 1–2. — P. 251–257.
33. Li Y. Synthesis, characterization and magnetic properties on nanocrystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite / Y. Li, Q. Wang, H. Yang // *Current Applied Physics*. — 2009. — V. 9, № 6. — P. 1375–1380.
34. Huang J. Synthesis and characterization of nano crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders by low temperature combustion / J. Huang, H. Zhuang, W. Li // *Materials Research Bulletin*. — 2003. — V. 38, № 1. — P. 149–159.
35. Sözeri H. Simple recipe to synthesize single-domain $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ with high saturation magnetization / H. Sözeri // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2009. — V. 321, № 18. — P. 2717–2722.
36. Kuznetsov M. Heterogeneous combustion in electrical and magnetic fields: modification of combustion parameters and products / M. Kuznetsov, S. Busurin, Y.

Morozov [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2003. — V. 5, № 11. — P. 2291–2296.

37. Pullar R. A halide free route to the manufacture of microstructurally improved M ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) fibres / R. Pullar, M. Taylor, A. Bhattacharya // *Journal of the European Ceramic Society.* — 2002. — V. 22, № 12. — P. 2039–2045.

38. Li L. Attractive microwave-absorbing properties of M- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite / L. Li, K. Chen, H. Liu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2013. — V. 557. — P. 11–17.

39. Xu P. Effect of stoichiometry on the phase formation and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles by reverse micelle technique / P. Xu, X. Han, H. Zhao [et al.] // *Materials Letters.* — 2008. — V. 62, № 8–9. — P. 1305–1308.

40. Mosleh Z. Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoparticles / Z. Mosleh, P. Kameli, M. Ranjbar [et al.] // *Ceramics International.* — 2014. — V. 40, № 5. — P. 7279–7284.

41. Topal U. A simple synthesis route for high quality $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ magnets / U. Topal // *Materials Science and Engineering: B.* — 2011. — V. 176, № 18. — P. 1531–1536.

42. Sözeri H. Preparation of high quality, single domain $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles by the citrate sol–gel combustion route with an initial Fe/Ba molar ratio of 4 / H. Sözeri, Z. Durmuş, A. Baykal [et al.] // *Materials Science and Engineering: B.* — 2012. — V. 177, № 12. — P. 949–955.

43. Yu J. Synthesis and magnetic properties of single-crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles / J. Yu, S. Tang, L. Zhai [et al.] // *Physica B: Condensed Matter.* — 2009. — V. 404, № 21. — P. 4253–4256.

44. Krishna J. Temperature dependent magnetic and dielectric properties of M-type hexagonal $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles / J. Krishna, C. Mitra, S. Ram [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2012. — V. 545. — P. 225–230.

45. Obradors X. X-ray analysis of the structural and dynamic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite at Room Temperature / X. Obradors, A. Collomb, M.

Pernet [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1985. — V. 56, № 2. — P. 171–181.

46. Dhage V. Influence of chromium substitution on structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder prepared by sol–gel auto combustion method / V. Dhage, M. Mane, M. Babrekar [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — V. 509, № 12. — P. 4394–4398.

47. Mendoza-Suárez G. Influence of stoichiometry and heat treatment conditions on the magnetic properties and phase constitution of Ba-ferrite powders prepared by sol–gel / G. Mendoza-Suárez, M. Cisneros-Morales, M. Cisneros-Guerrero [et al.] // Materials Chemistry and Physics. — 2003. — V. 77, № 3. — P. 796–801.

48. Candeia R. Monoferrite BaFe_2O_4 applied as ceramic pigment / R. Candeia, M. Souza, M. Bernardi [et al.] // Ceramics International. — 2007. — V. 33, № 4. — P. 521–525.

49. Yang Y. Influences of sintering atmosphere on the formation and photocatalytic property of BaFe_2O_4 / Y. Yang, Y. Jiang, Y. Wang [et al.] // Materials Chemistry and Physics. — 2007. — V. 105, № 2–3. — P. 154–156.

50. Delattre J. Structure of ten-layer orthorhombic $\text{Ba}_5\text{Fe}_5\text{O}_{14}$ ($\text{BaFeO}_{2.8}$) determined from single crystal X-ray diffraction / J. Delattre, A. Stacy, T. Siegrist // Journal of Solid State Chemistry. — 2004. — V. 177, № 3. — P. 928–935.

51. Wong-Ng W. Phase equilibria and crystallography of ceramic oxides / W. Wong-Ng, R. Roth, T. Vanderah [et al.] // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. — 2001. — V. 106, № 6. — P. 1097.

52. Rakshit S. Heat capacities of some ternary oxides in the system Ba–Fe–O using differential scanning calorimetry / S. Rakshit, S. Parida, S. Dash [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2007. — V. 438, № 1–2. — P. 279–284.

53. Anand S. Structural Rietveld Refinement and Vibrational Study of M-Type $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanoparticles / S. Anand, S. Pauline, V. Maria [et al.] // Materials Today: Proceedings. — 2019. — Vol. 8. — P. 476–483.

54. Dimri M. Structural, magnetic, microwave permittivity and permeability studies of barium monoferrite (BaFe_2O_4) / M. Dimri, H. Khanduri, P. Agarwal [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2019. — V. 486. — 165278.
55. Heiba Z. Phase analysis and cation distribution correlated with magnetic properties of spinel $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites prepared at different annealing temperatures / Z. Heiba, A. Wahba, M. Mohamed // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2020. — V. 31, № 15. — P. 12482–12492.
56. Mandizadeh S. Hydrothermal synthesis, characterization and magnetic properties of BaFe_2O_4 nanostructure as a photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene / S. Mandizadeh, M. Salavati-Niasari, M. Sadri // *Separation and Purification Technology*. — 2017. — V. 175. — P. 399–405.
57. Boulahya K. A Comparative Crystal Chemical Analysis of Ba_2CoO_4 and BaCoO_3 / K. Boulahya, M. Parras, A. Vegas // *Solid State Sciences*. — 2000. — V. 2, № 1. — P. 57-64.
58. Лазарев В. Синтез и свойства дефектных фаз BaCoO_{3-x} . / В. Лазарев, И. Шаплыгин // *Изв. АН СССР. Сер. химия*. — 1982. — Т. 14, № 8. — С. 58–60.
59. Gushee B. The preparation of a barium cobalt oxide and other phases with similar Structures / B. Gushee, L. Katz, R. Ward // *Journal of the American Chemical Society*. — 1957. — V. 79, № 21. — P. 5601–5603.
60. Taguchi H. Cobalt trioxide / H. Taguchi, Y. Takeda, F. Kanamaru [et al.] // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. — 1977. — V. 33, № 4. — P. 1298–1299.
61. Shi K. Ba-deficiency in BaCoO_3 cathode allows high performance for proton-conducting solid oxide fuel cells / K. Shi, Y. Yin, Z. Tang [et al.] // *Ceramics International*. — 2022. — V. 48, № 9. — P. 13024–13031.
62. Negas T. Phases in the Systems BaO-NiO-O-CO_2 and BaO-CoO-O-CO_2 / T. Negas, R. S. Roth // *Proceedings of the 5th Materials Research Symposium—Solid State Chemistry, NBS Special Publ.* — 1972. — V. 364. — P. 233–263.

63. Годжиева О. Синтез и физико-химическое исследование соединений BaCoO_{3-x} и SrCoO_{3-x} / О. Годжиева, Н. Поротников, Г. Никифорова [et al.] // Ж. Неорганической химии. — 1990. — Т. 35, № 1. — С. 44–48.
64. Kitayama K. Equilibria in $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln=Sm and Er) Systems at 1200 °C / K. Kitayama, T. Katsura // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1976. — V. 49, № 4. — P. 998–1001.
65. Parida S. Thermodynamic properties of $\text{SmFeO}_3(\text{s})$ and $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}(\text{s})$ / S. Parida, V. Venugopal, K. Jacob // Journal of Phase Equilibria. — 2003. — V. 24, № 5. — P. 431–440.
66. Parida S. Heat capacities, order–disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets / S. Parida, S. Rakshit, Z. Singh // Journal of Solid State Chemistry. — 2008. — V. 181, № 1. — P. 101–121.
67. Narayanan V. Characterization of dysprosium and samarium iron garnets synthesized by the citrate gel process / V. Narayanan, N. Gajbhiye, D. Bahadur // Journal of Materials Science Letters. — 1987. — V. 6, № 3. — P. 281–284.
68. Cheng Z. Synthesis and magnetic properties of $\text{Sm-Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles / Z. Cheng, H. Yang // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2007. — V. 39, № 2. — P. 198–202.
69. Rajendran M. Nanocrystalline orthoferrite powders: Synthesis and magnetic properties / M. Rajendran, A. Bhattacharya // Journal of the European Ceramic Society. — 2006. — V. 26, № 16. — P. 3675–3679.
70. Berenov A. Structure and transport in rare-earth ferrates / A. Berenov, E. Angeles, J. Rossiny [et al.] // Solid State Ionics. — 2008. — V. 179, № 21–26. — P. 1090–1093.
71. Niu X. Preparation, characterization and photocatalytic properties of REFeO_3 (RE=Sm, Eu, Gd) / X. Niu, H. Li, G. Liu // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. — 2005. — V. 232, № 1–2. — P. 89–93.
72. Zhang R. Electrical and CO-sensing properties of $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ perovskite oxide / R. Zhang, J. Hu, M. Zhao [et al.] // Materials Science and Engineering: B. — 2010. — V. 171, № 1–3. — P. 139–143.

73. Giang H. Hydrocarbon gas sensing of nano-crystalline perovskite oxides LnFeO_3 ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd and Sm) / H. Giang, H. Duy, P. Ngan [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2011. — V. 158, № 1. — P. 246–251.

74. Chen T. Surfactant CATB-assisted generation and gas-sensing characteristics of LnFeO_3 ($\text{Ln}=\text{La}$, Sm , Eu) materials / T. Chen, Z. Zhou, Y. Wang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2009. — V. 143, № 1. — P. 124–131.

75. Shen H. Preparation and characterization of perovskite REFeO_3 nanocrystalline powders / H. Shen, J. Xu, A. Wu // *Journal of Rare Earths*. — 2010. — V. 28, № 3. — P. 416–419.

76. Zhou Z. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites / Z. Zhou, L. Guo, H. Yang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — V. 583. — P. 21–31.

77. Hosoya Y. Ozone detection in air using SmFeO_3 gas sensor / Y. Hosoya, Y. Itagaki, H. Aono [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2005. — V. 108, № 1–2. — P. 198–201.

78. Tomoda M. Air quality prediction by using semiconducting gas sensor with newly fabricated SmFeO_3 film / M. Tomoda, S. Okano, Y. Itagaki [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2004. — V. 97, № 2–3. — P. 190–197.

79. Mori M. Effect of preparation routes on the catalytic activity over SmFeO_3 oxide / M. Mori, Y. Iwamoto, M. Asamoto [et al.] // *Catalysis Today*. — 2008. — V. 139, № 1–2. — P. 125–129.

80. Ding J. Microwave-assisted synthesis of perovskite ReFeO_3 ($\text{Re}:\text{La}$, Sm , Eu , Gd) photocatalyst / J. Ding, X. Lü, H. Shu [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. — 2010. — V. 171, № 1–3. — P. 31–34.

81. Кропанев А. Фазовые диаграммы систем Ln-Co-O ($\text{Ln}=\text{Sm}$, Eu , Gd , Tb , Dy , Ho) / А. Кропанев, А. Петров, В. Жуковский // *Журнал неорганической химии*. — 1983. — Т. 28, № 11. — С. 2938–2943.

82. Кропанев А. Термическая устойчивость кобальтитов LnCoO_3 на воздухе ($\text{Ln}=\text{Sm}$, Eu , Gd , Tb , Dy , Ho) / А. Кропанев, А. Петров // *Неорганические материалы*. — 1983. — Т. 19, № 12. — С. 2027–2030.

83. Кропанев А. Исследование твёрдофазных взаимодействий Ln_2O_3 с CoO ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) / А. Кропанев, А. Петров, Л. Рабинович // Ж. Неорг. Химии. — 1983. — Т. 28, № 10. — С. 2609–2612.
84. Кропанев А. Твёрдофазный синтез кобальтитов Р.З.Э. состава RCoO_3 ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) / А. Кропанев, А. Петров, Л. Рабинович // Неорганические материалы. — 1984. — Т. 20, № 1. — С. 139–143.
85. Петров А. Термодинамические свойства кобальтитов редкоземельных элементов состава RCoO_3 / А. Кропанев, А. Петров, В. Жуковский // Ж. Неорг. Химии. — 1984. — Т. 58, № 1. — С. 50–53.
86. Michel C. An alternative gas sensor material: Synthesis and electrical characterization of SmCoO_3 / C. Michel, E. Delgado, G. Santillán [et al.] // Materials Research Bulletin. — 2007. — V. 42, № 1. — P. 84–93.
87. Demazeau G. Sur de nouveaux composés oxygénés du cobalt +III dérivés de la perovskite / G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller // Journal of Solid State Chemistry. — 1974. — V. 9, № 3. — С. 202–209.
88. Kitayama K. Thermogravimetric study of the $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Co--Co}_2\text{O}_3$ system / K. Kitayama // Journal of Solid State Chemistry. — 1988. — V. 73, No. 2. — P. 381–387.
89. Delgado E. CO_2 and O_2 sensing behavior of nanostructured barium-doped SmCoO_3 / E. Delgado, C. Michel // Materials Letters. — 2006. — V. 60, № 13–14. — P. 1613–1616.
90. Jung K. High temperature thermoelectric properties of Sr and Fe doped SmCoO_3 perovskite structure / K. Jung, S. Choi, H. Park [et al.] // Current Applied Physics. — 2011. — V. 11, № 3. — P. S260–S265.
91. Gavrilova L. Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Ln--Ba--Co--O ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}$) systems / L. Gavrilova, T. Aksenova, N. Volkova // Journal of Solid State Chemistry. — 2011. — V. 184, № 8. — P. 2083–2087.
92. Parras M. Electron microscopy and diffraction of barium-lanthanum ferrites: $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ / M. Parras, M. Vallet-Regi, J. Gonzalez-Calbet [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1988. — V. 74, № 1. — P. 110–116.

93. Okiba T. Preparation of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.6$) with cubic perovskite phase and random distribution of oxide ion vacancy and their electrical conduction property and thermal expansion behavior / T. Okiba, T. Sato, F. Fujishiro // *Solid State Ionics*. — 2018. — V. 320. — P. 76–83.

94. Gordeeva M. Functional properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ as symmetrical electrodes for protonic ceramic electrochemical cells / M. Gordeeva, A. Tarutin, G. Starostin // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2023. — V. 43, № 15. — P. 6946–6955.

95. Shannon R. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. Shannon, C. Prewitt // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. — 1969. — V. 25, № 5. — P. 925–946.

96. Peña M. Chemical structures and performance of perovskite oxides / M. Peña, J. Fierro // *Chemical Reviews*. — 2001. — V. 101, № 7. — P. 1981–2018.

97. Wang Y. Cobalt-free gadolinium-doped perovskite $\text{Gd}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ as high-performance materials for oxygen separation / Y. Wang, Q. Liao, Y. Chen [et al.] // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. — 2015. — V. 23, № 11. — P. 1763–1767.

98. Iihoshi M. Stabilities of charge disproportionated states by successive charge transitions of mixed and unusually high valence $\text{Fe}^{3.5+}$ in $\text{LnBaFe}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$) / M. Iihoshi, M. Goto, Y. Shimakawa // *Chemistry of Materials*. — 2024. — V. 36, № 12. — P. 6047–6052.

99. Karen P. Transition under Oxygen Loading in $\text{RBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ ($\text{R}=\text{Nd}$ and Sm) / P. Karen, P. Woodward, P. Santhosh [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2002. — V. 167, № 2. — P. 480–493.

100. Karen P. Effects of oxygen nonstoichiometry and of its distribution on Verwey-type transitions and structure of $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5-w}$ / P. Karen // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2003. — V. 170. — P. 9–23.

101. Karen P. Chemistry and thermodynamics of the twin charge-ordering transitions in $\text{RBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ series / P. Karen // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2004. — V. 177, № 1. — P. 281–292.

102. Karen P. $\text{EuBaFe}_2\text{O}_{5+w}$: Valence mixing and charge ordering are two separate cooperative phenomena / P. Karen, K. Gustafsson, J. Lindén // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2007. — V. 180, № 1. — P. 148–157.
103. Lindén J. $\text{NdBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ and steric effect of Nd on valence mixing and ordering of Fe / J. Lindén, P. Karen // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2010. — V. 183, № 11. — P. 2703–2713.
104. Karen P. Synthesis and structural investigations of the double perovskites $\text{REBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ (RE=Nd, Sm) / P. Karen, P. Woodward // *Journal of Materials Chemistry*. — 1999. — V. 9, № 3. — P. 789–797.
105. Woodward P. structural tuning of charge, orbital, and spin ordering in double-cell perovskite series between $\text{NdBaFe}_2\text{O}_5$ and $\text{HoBaFe}_2\text{O}_5$ / P. Woodward, E. Suard, P. Karen // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — V. 125, № 29. — P. 8889–8899.
106. Son S. Investigation of oxygen ion transport and surface exchange properties of $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ / Son S.J., Kim D., Park H. [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2021. — V. 41, № 4. — P. 2691–2698.
107. Zavyalov M. Influence of synthesis temperature on oxygen exchange behavior of electrode material $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ / M. Zavyalov, S. Nikitin, O. Merkulov [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2023. — V. 400. — P. 116339.
108. Nikitin S. High-temperature mixed conductivity in $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ / S. Nikitin, M. Zavyalov, M. Dyakina [et al.] // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2024. — V. 28, № 6. — P. 1839–1847.
109. Matkin D. $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ -based composites as promising electrode materials for protonic ceramic electrochemical cells / D. Matkin, M. Gordeeva, A. Tarutin [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2024. — V. 44, № 10. — P. 5782–5793.
110. Kim D. $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ promising electrode for redox-stable symmetrical proton-conducting solid oxide fuel cells / D. Kim, S. Son, M. Kim [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2021. — V. 41, № 12. — P. 5939–5946.

111. Leonidov I. Structural Features and Defect Equilibrium in Cubic $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_{6-\delta}$ / I. Leonidov, A. Markov, M. Zavyalov [et al.] // *Materials*. — 2022. — V. 15, № 13. — P. 4390.
112. Cherepanov V. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $\text{NdBa}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite / V. Cherepanov, T. Aksenova, L. Gavrilova [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2011. — V. 188, № 1. — P. 53–57.
113. Cherepanov V. Synthesis, structure and properties of $\text{LnBa}(\text{Co,Me})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Ho}$ and Y ; $\text{Me} = \text{Fe, Ni, Cu}$) as potential cathodes for SOFCs / V. Cherepanov, L. Gavrilova, T. Aksenova [et al.] // *MRS Proceedings*. — 2012. — V. 1384.
114. Karen P. $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ and the $\text{YCu}(\text{O})\text{--BaCu}(\text{O})\text{--YFe}(\text{O})\text{--BaFe}(\text{O})$ phase diagram / P. Karen, P. Andresen, A. Kjekshus // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1992. — V. 101, № 1. — P. 48–58.
115. Karen P., Crystal Structure of Stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ / P. Karen, E. Suard, F. Fauth // *Inorganic Chemistry*. — 2005. — V. 44, № 23. — P. 8170–8172.
116. Sora I. Neutron-powder-diffraction study of the nuclear and magnetic structures of the substitution compound $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x=0.05, 0.10,$ and 0.20) / I. Sora, Q. Huang, J. Lynn [et al.] // *Physical Review B*. — 1994. — V. 49, № 5. — P. 3465–3472.
117. ElMassalami M. Structural and magnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$ / M. ElMassalami, A. Elzubair, H. Ibrahim [et al.] // *Physica C*. — 1991. — V. 183. — P. 143–148.
118. Matsumoto Y. Electrical conductivities of $\text{YBa}_2\text{M}_3\text{O}_y$ ($\text{M}: \text{Fe, Co}$) system / Y. Matsumoto, J. Hombo // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1991. — V. 93, № 2. — P. 395–402.
119. Felner I. Magnetic properties, Mössbauer, and specific-heat studies of $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ ($\text{R} = \text{Y, Eu}$) compounds / I. Felner, I. Nowik, U. Yaron [et al.] // *Physical Review B*. — 1993. — V. 48, № 21. — P. 16040–16046.

120. Huang Q. Neutron-powder-diffraction study of the nuclear and magnetic structures of $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ at room temperature / Q. Huang, P. Karen, V Karen [et al.] // *Physical Review B*. — 1992. — V. 45, № 17. — P. 9611–9619.
121. Karen P. $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ with Varied Oxygen Content / P. Karen, A. Kjekshus // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1994. — V. 112, № 1. — P. 73–77.
122. Karen P. Neutron powder diffraction study of nuclear and magnetic structures of oxidized and reduced $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$ / P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2003. — V. 174, № 1. — P. 87–95.
123. Karen P. Neutron and X-Ray Powder Diffraction Study of $\text{RBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$ Phases / P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1998. — V. 136, № 1. — P. 21–33.
124. Xu Y. Electronic and magnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ from a first-principles study / Y. Xu, X. Hao, M. Lü [et al.] // *Solid State Communications*. — 2008. — V. 147, № 3–4. — P. 130–133.
125. Lindén J. Partial oxygen ordering in cubic perovskite $\text{REBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$ (RE=Gd, Eu, Sm, Nd) / J. Lindén, P. Karen, A. Kjekshus [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1999. — V. 144, № 2. — P. 398–404.
126. Kim Y. Effect of Fe substitution on the structure and properties of $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Nd and Gd) cathodes / Y. Kim, J. Kim, A. Manthiram // *Journal of Power Sources*. — 2010. — V. 195, № 19. — P. 6411–6419.
127. Xue J. Double-perovskites $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. Xue, Y. Shen, T. He // *Journal of Power Sources*. — 2011. — V. 196, № 8. — P. 3729–3735.
128. Zhang X. High-temperature electronic transport properties of Fe-doped $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ / X. Zhang, H. Hao, Q. He [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2007. — V. 394, № 1. — P. 118–121.
129. Zhao L. Synthesis, characterization and evaluation of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / L. Zhao, J. Shen, B. He [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2011. — V. 36, № 5. — P. 3658–3665.

130. Tsvetkov D. Crystal structure and oxygen content of the double perovskites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ / D. Tsvetkov, I. Ivanov, A. Zuev. // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2013. — V. 199. — P. 154–159.
131. Tsvetkov D. Oxygen nonstoichiometry, crystal and defect structure of the double perovskite $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ / D. Tsvetkov, I. Ivanov, A. Zuev // *Solid State Ionics*. — 2012. — V. 218. — P. 13–17.
132. Volkova N. Synthesis, crystal structure and properties of $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ / N. Volkova, L. Gavrilova, V. Cherepanov [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2013. — V. 204. — P. 219–223.
133. Gavrilova L. Preparation, crystal structure and properties of $\text{HoBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ / L. Gavrilova, N. Volkova, T. Aksenova [et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 2013. — V. 48, № 6. — P. 2040–2043.
134. Yagovitin R. Phase behavior and defect structure of $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ / R. Yagovitin, D. Tsvetkov, I. Ivanov [et al.] // *Inorganics*. — 2023. — V. 11, № 9. — P. 361.
135. Ohkubo N. Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_y$ / N. Ohkubo, S. Ban, K. Kanematsu [et al.] // *Journal of the Magnetism Society of Japan*. — 1999. — V. 23, № 4–2. — C. 1149-1152.
136. Huang Q. Substitution of Co^{3+} in $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ / Q. Huang, V. Lynn, A. Santoro [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2003. — V. 172, № 1. — P. 73–80.
137. Ivanov I. Nonstoichiometry, defect chemistry and oxygen transport in Fe-doped layered double perovskite cobaltite $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0-0.6$) membrane materials / I. Ivanov, P. Zakiryanov, V. Sereda [et al.] // *Membranes*. — 2022. — V. 12, № 12. — P. 1200.
138. Kaufman G. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity, 4th ed. / G. Kaufman, J. Huheey, E. Keiter [et al.] // *Journal of Chemical Education*. — 1993. — V. 70, № 10. — P. A279.

139. Tsvetkov D. Defect structure and redox energetics of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ / D. Tsvetkov, R. Yagovitin, V. Sereda [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2021. — V. 361. — 115549.
140. Volkova N. Nanoscale ordering in oxygen deficient quintuple perovskite $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$: Implication for magnetism and oxygen stoichiometry / N. Volkova, O. Lebedev, L. Gavrilova [et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2014. — V. 26, № 21. — P. 6303–6310.
141. Kundu A. Quintuple perovskites $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ (Ln = Sm, Eu): nanoscale ordering and unconventional magnetism / A. Kundu, O. Lebedev, N. Volkova [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2015. — V. 3, № 21. — P. 5398–5405.
142. Kundu A. Coherent intergrowth of simple cubic and quintuple tetragonal perovskites in the system $\text{Nd}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}(\text{Fe},\text{Co})_5\text{O}_{15-\delta}$ / A. Kundu, M. Mychinko, V. Caignaert [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2015. — V. 231. — P. 36–41.
143. Volkova N. Specific features of phase equilibriums in Ln–Ba–Fe–O systems / N. Volkova, A. Urusova, L. Gavrilova [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. — 2016. — V. 86, № 8. — P. 1800–1804.
144. Urusova A. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of ordered $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.1}\text{Co}_{1.9}\text{O}_{13+\delta}$ / A. Urusova, A. Bryuzgina, M. Mychinko [et al.] // *Materials Letters*. — 2019. — V. 251. — P. 78–80.
145. Kane M. High-temperature electrical property and defect analysis of the quintuple perovskite layered cuprates $\text{Eu}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ and $\text{LaYCaBa}_2\text{Cu}_{2+x}\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{14-y}$ / M. Kane, N. Mansourian-Hadavi, T. Mason [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1999. — V. 148, № 1. — P. 3–15.
146. Mansourian-Hadavi N. Quadruple and quintuple perovskite-layered cuprates ($\text{NdDyBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{2+y}\text{Ti}_{2-y}\text{O}_{11-\delta}$ and $\text{NdDyCaBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{2+y}\text{Ti}_{3-y}\text{O}_{14-\delta}$): Their defect chemistry and electrical properties / N. Mansourian-Hadavi, D. Ko, T. Mason [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2000. — V. 155, № 1. — P. 216–224.

147. Pack M. Synthesis and structural characterisation of quintupled layered perovskites / M. Pack, M. Weller // *Physica C: Superconductivity*. — 1997. — V. 282–287. — P. 751–752.

148. Zhou Q. Cobalt-free quintuple perovskite $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ as a novel cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Q. Zhou, L. Chen, Y. Cheng [et al.] // *Ceramics International*. — 2016. — V. 42, № 8. — P. 10469–10471.

149. Цветков Д. С. Кристаллическая структура, термодинамика образования и разупорядочения сложных оксидов $\text{R}\text{BaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$) со структурой двойного перовскита : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук : 02.00.04 / Д. С. Цветков ; [Место защиты: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина]. — Екатеринбург, 2021. — 230 с. — Библиогр.: с. 189–216 (226 назв.).

150. Mizusaki J. Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1985. — V. 58, № 2. — P. 257–266.

151. Patrakeevev M. Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / M. Patrakeevev, J. Bahteeva, E. Mitberg [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2003. — V. 172, № 1. — P. 219–231.

152. Yoo J. Determination of the equilibrium oxygen non-stoichiometry and the electrical conductivity of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-x}$ / J. Yoo // *Solid State Ionics*. — 2004. — V. 175, № 1–4. — P. 55–58.

153. Tsvetkov D. Redox energetics and enthalpy increments of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ / D. Tsvetkov, A. Sednev-Lugovets, V. Sereda [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2020. — V. 686. — P. 178562.

154. Sereda V. Redox thermochemistry, thermodynamics, and solar energy conversion and storage capability of some double perovskite cobaltites / V. Sereda, D. Malyshekin, I. Ivanov [et al.] // *Inorganic Chemistry*. — 2021. — V. 60, № 23. — P. 18141–18153.

155. Lee Y. Ab initio and empirical defect modeling of $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ for solid oxide fuel cell cathodes / Y. Lee, D. Morgan // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2012. — V. 14, № 1. — P. 290–302.

156. Volkova N. Phase equilibria and stability of intermediate phases in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3$ system / N. Volkova, K. Tolstov, L. Gavrilova [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2021. — V. 104, № 5. — P. 2410–2417.

157. Aksenova T. Crystal Structure and Properties of Complex Oxides $(\text{Nd,Ba})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ / T. Aksenova, N. Volkova, V. Legonkova [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. — 2023. — V. 97, №1. — P. 127–136.

158. Davydova M. Nonstoichiometry, thermal expansion and conductivity of $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions / M. Davydova, N. Volkova, T. Aksenova [et al.] // *Solid State Sciences*. — 2024. — V. 154. — 107580