

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Головачев Иван Борисович

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

1.4.4. Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор **Черепанов Владимир Александрович**

Официальные оппоненты:

**Митрофанов Валентин Яковлевич**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), старший научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов

**Немудрый Александр Петрович**, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), директор института

**Леонидов Илья Аркадьевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Защита состоится «12» декабря 2024 года в 11:00  
на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01  
по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=6505>

Автореферат разослан «    » ноября 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Аксенова Татьяна Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 РЗЭ, что способствует быстрому транспорту ионов кислорода. Высокая подвижность ионов кислорода, большие значения смешанной электронно-ионной проводимости, а также устойчивость в широком диапазоне температур в окислительных средах делает данные материалы перспективными для использования в качестве кислород-проводящих мембран, а также катодных материалов в твердооксидных топливных элементах.

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

К моменту начала работы в литературе достаточно подробно были представлены исследования, касающиеся методов синтеза, кристаллической структуры и функциональных свойств перовскитоподобных оксидов, образующихся в системах  $\text{BaO-MeO}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MeO}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ). 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 квазичетверной 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  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.1\text{--}0.5$ );

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

- Образцы для исследования были синтезированы по стандартной глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводили в течение 120 часов на воздухе с промежуточными перетирами.
- 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.
- Сверхструктурное упорядочение было подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающих электронных микроскопах TECNAI G<sup>2</sup> (FEI, USA) и GEOL JEM 2010.
- 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.
- Зависимость кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода получали методом кулонометрического титрования.
- Относительное термическое расширение керамических образцов изучали на воздухе методом высокотемпературной дилатометрии на приборе Netzsch DIL 402 в интервале температур 25-1000°C.
- 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**

- 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  $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $n=0.1, 0.2$ );
- 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  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.1, 0.3, 0.5$ );
- Изотермические зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода для  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ ;
- Теоретическая модель и результаты модельного анализа дефектной структуры  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ ;
- 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  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.1, 0.3, 0.5$ );
- 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  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.1, 0.3, 0.5$ );
- 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**

- 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.** 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», Черногоровка, 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.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, проведении экспериментов по синтезу, аттестации, структурному анализу, изучению кислородной нестехиометрии, подготовке образцов к измерению функциональных свойств (кулонометрические и дилатометрические эксперименты, измерение общей электропроводности от  $p_{\text{O}_2}$ ), обработке экспериментальных данных и анализе полученных результатов. Интерпретация полученных результатов и написание научных статей проводилась совместно с научным руководителем.

**Публикации.** 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.

**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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, поставлены цель и задачи исследования, приведены экспериментальные методики. Также отмечены новизна работы и её значимость.

**В первой главе** проведён анализ литературных источников, посвящённых фазовым равновесиям, а также структуре фаз в системе  $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ ; рассмотрены условия синтеза, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, электротранспортные и термомеханические свойства сложных оксидов  $\text{Ln}_{1-n}\text{Ba}_n\text{MeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{PЗЭ}, \text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ), а также описана возможность образования перовскитоподобных оксидов  $\text{Ln}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) со сверхструктурным упорядочением, сопровождающимся увеличением параметра элементарной ячейки в 5 раз вдоль оси  $c$ . Поставлена цель и определены задачи настоящей работы.

**Во второй главе** приведены характеристики исходных материалов, методика синтеза и методы исследования физико-химических свойств, полученных сложных оксидов  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  и  $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ .

**Третья глава** посвящена изучению областей гомогенности перовскитоподобных оксидов  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\varepsilon=0.125, 0; x=0\text{--}3, \Delta x=0.5$ ); их кислородной нестехиометрии; термомеханических и электротранспортных свойств.

### Области существования и кристаллическая структура сложных оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$

Сложные оксиды общего состава  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\varepsilon = 0.125, 0; x = 0\text{--}3; \Delta x=0.5$ ) 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 [1]. Установлено, что область гомогенности сложных оксидов  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе соответствует содержанию кобальта, находящемуся в интервале  $0.5 \leq x \leq 1.5$ . Ранее было показано [1], 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 1, в качестве примера, приведена рентгенограмма сложного оксида  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$ , обработанная по методу профилевого анализа Ле Бейла.

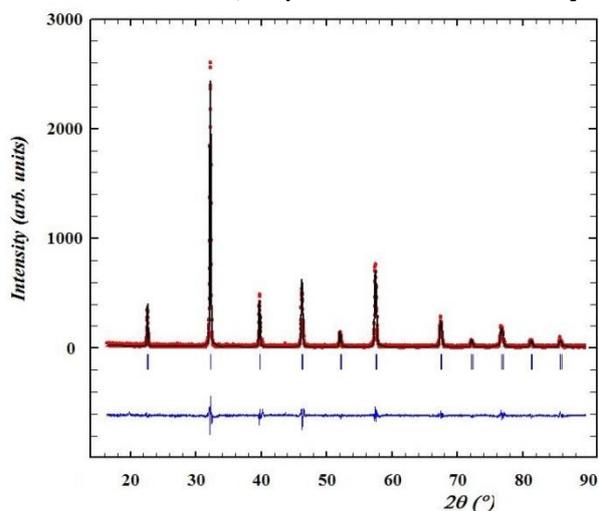


Рисунок 1 – Дифрактограмма сложного оксида  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$

Хотя трактовать структуру полученных оксидов как кубическую не корректно, этот результат подтверждает отсутствие примесных фаз (исходных оксидов или промежуточных продуктов). Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки (таблица 1). Параметр  $a$  должен оставаться таковым и для тетрагональной ячейки. На рисунке 2 представлена зависимость параметра  $a$  элементарной ячейки пятислойных оксидов от содержания кобальта.

Таблица 1 – Параметры элементарных ячеек  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\varepsilon=0.125, 0; x=0-1.5$ )

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
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$	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

( $r_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{XII}} = 1.61 \text{ Å}$  и  $r_{\text{Sm}^{3+}}^{\text{XII}} = 1.24 \text{ Å}$ ) [2].

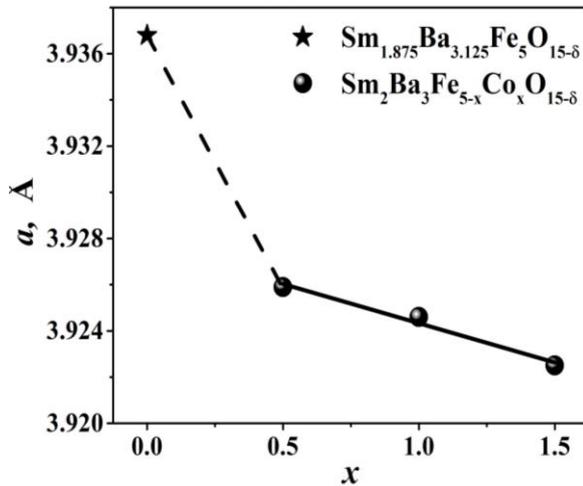


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\varepsilon=0.125, 0; x=0-1.5$ )

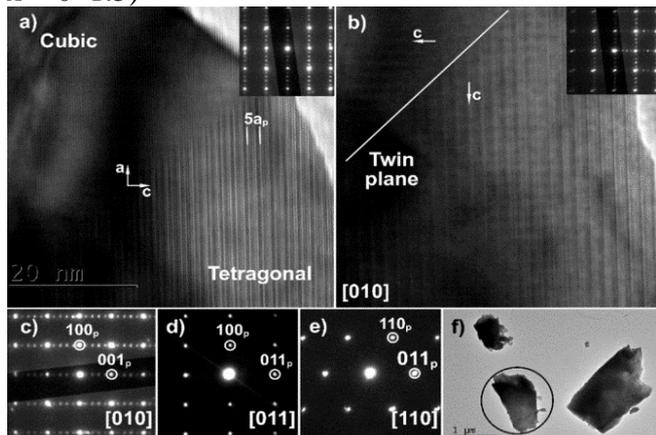


Рисунок 3 – Изображения  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$ , полученные методом ПЭМ: (a) упорядочение структуры вдоль оси  $c$ ; (b) двойникование при повороте на  $90^\circ$ ; (c), (d) и (e) – картины электронной дифракции в направлениях  $[010]$ ,  $[011]$  и  $[110]$ , соответственно; (f) кристалл, с которого производили съемку

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  $a$ , что связано со снижением содержания бария, имеющего больший ионный радиус по сравнению с самарием

При увеличении содержания кобальта также происходит уменьшение параметра  $a$ , что связано с размерным фактором – ионный радиус железа больше ( $r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{VI}}/r_{\text{Fe}^{4+}}^{\text{VI}} = 0.645/0.585 \text{ Å}$  и  $r_{\text{Co}^{3+}}^{\text{VI}}/r_{\text{Co}^{4+}}^{\text{VI}} = 0.61/0.53 \text{ Å}$ ) [2]. 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 и 4, соответственно). 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 2.

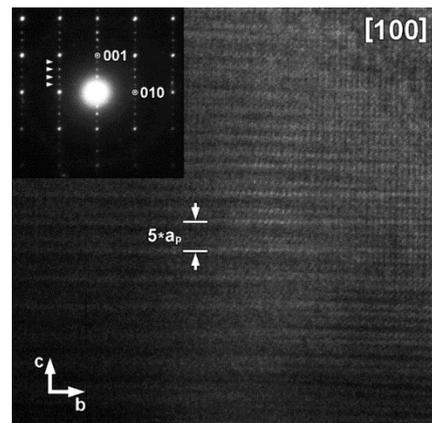


Рисунок 4 – Снимок,  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$  полученный методом ПЭМ вдоль направления  $[100]$ , на вставке – изображение электронной дифракции

На рисунке 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.

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

Полученные данные подтверждают, что формирование 5-слойной упорядоченной структуры со сложным чередованием в катионной А-подрешетке чувствительно к содержанию кислорода, определяемого помимо внешних условий ( $T, P_{\text{O}_2}$ ), также и катионным составом.

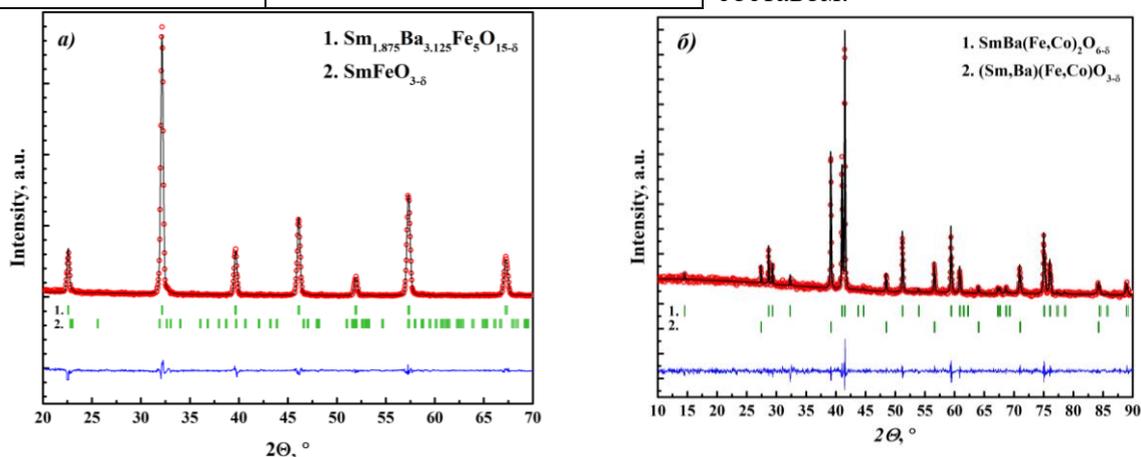


Рисунок 5 – Рентгенограммы образцов номинального состава  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$  (а) и  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Co}_3\text{O}_{15-\delta}$  (б), обработанных по методу профильного анализа Ле-Бейла

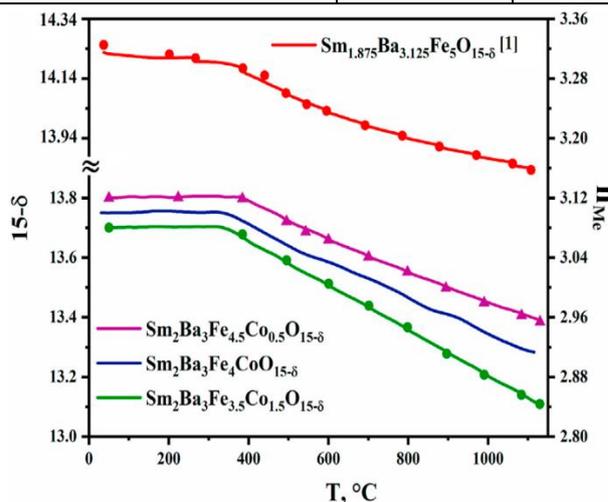
В недопированном кобальтом феррите самария бария требуемое для формирования пятислойной упорядоченной структуры содержание кислорода достигается смещением от стехиометрического состава при варьировании соотношения  $\text{Sm}/\text{Ba}$  в смешанных слоях  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\varepsilon=0.125$ ), а частичное замещение железа на кобальт позволяет получить сложную 5-слойную структуру при идеальном соотношении  $\text{Sm}/\text{Ba}$  в  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  при содержании кобальта  $0.5 \leq x \leq 1.5$ . Частичное замещение  $\text{Sm}^{3+}$  на  $\text{Ba}^{2+}$  в недопированном феррите, который 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.

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

В таблице 3 приведены абсолютные значения, а также зависимости содержания кислорода от температуры и  $p_{\text{O}_2}$ . Из таблицы 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) [3], которая

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

Состав	15- $\delta$	ZMe
$\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [1]	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



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 6.

Рисунок 6 – Температурные зависимости содержания кислорода и средней степени окисления железа и кобальта в  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  на воздухе. Сплошные линии – данные, полученные в динамическом режиме (скорость нагревания/охлаждения 2°/мин); точки – данные, полученные в статическом режиме (выдержка при заданной температуре 8 ч). Для сравнения на графике приведены данные для  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$  [1]

Заметное монотонное уменьшение содержания кислорода начинается с температуры  $T \approx 400^\circ\text{C}$ . Характер зависимостей для кобальт-содержащих оксидов подобен поведению незамещенного  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ . Изменение содержания кислорода при изменении температуры от комнатной до 1100°C является относительно небольшим  $\Delta\delta \approx 0.48$ , что при пересчете на формулу простого кубического перовскита  $\text{Sm}_{1-n}\text{Ba}_n(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ , составит  $\Delta\delta \approx 0.097$ . Относительно малые изменения содержания

кислорода показывают, что выход атомов кислорода из решетки затруднен, и косвенно подтверждают тот факт, что образование вакансий происходит преимущественно в определенных слоях структуры, аналогично  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$  [1], а именно в слоях ( $\text{CoO}_2$ ), находящихся между слоями (Sm/Ba), со статистическим распределением самария и бария.

Зависимости содержания кислорода и средней степени окисления железа от парциального давления кислорода для  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ , полученные методом кулонометрического титрования, показаны на рисунке 7.

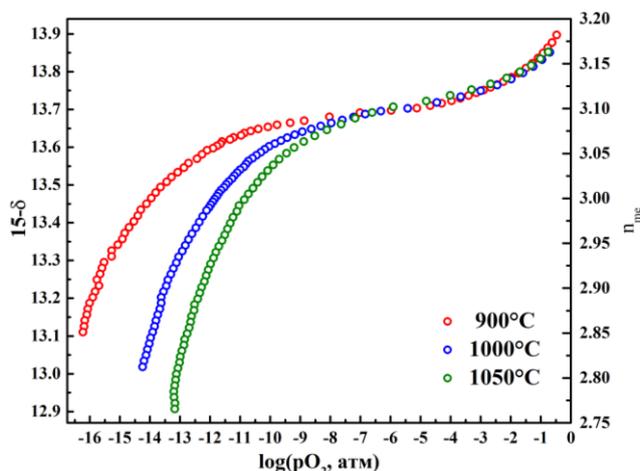


Рисунок 7 – Изотермические зависимости содержания кислорода и средней степени окисления железа в  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$  от парциального давления кислорода

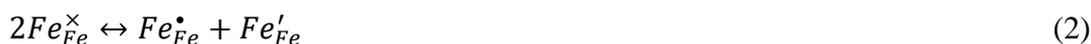
На зависимости содержания кислорода от  $p_{O_2}$  наблюдается плато, характерное для обычных неупорядоченных ферритов со структурой перовскита  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  [4]. Однако, в отличие от неупорядоченных ферритов, в которых это плато ассоциируют с состоянием, когда все ионы железа находятся 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.

Следующим этапом работы стало моделирование дефектной структуры на основе полученных данных. При описании дефектной структуры неупорядоченных ферритов  $Ln_{1-n}M_nFeO_{3-y}$  [4] 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 этих процессов могут быть записаны следующим образом:

$$K_1 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Fe_{Fe}^\times]^2}{[O_O^\times][Fe_{Fe}^\bullet]^2} P_{O_2}^{1/2} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[Fe_{Fe}^\bullet][Fe'_{Fe}]}{[Fe_{Fe}^\times]^2} \quad (4)$$

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

$$[M'_{Ln}] + [Fe'_{Fe}] = [Fe_{Fe}^\bullet] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (5)$$

и уравнение материального баланса

$$[Fe_{Fe}^\bullet] + [Fe_{Fe}^\times] + [Fe'_{Fe}] = 1 \quad (6)$$

Решение системы уравнений (3)–(6), позволяет связать изменение кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) с парциальным давлением кислорода ( $\lg p_{O_2}$ ). Данная зависимость описывается кривой с точкой перегиба, отвечающей средней степени окисления ионов железа +3, т. е.  $[Fe_{Fe}^\bullet] = [Fe'_{Fe}]$  [4].

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  $(V_O^{\bullet\bullet} - Ln_{Ln}^\times)^{\bullet\bullet}$  [5]. 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 [1], 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 8 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  $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-d}$ , полученной простым делением на 5. Для идеального кристалла пятислойного перовскита “ $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_5\text{O}_{15}$ ” с упрощенной формулой  $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{FeO}_3$  соотношение Sm:Ba в смешанных слоях составляет 1:1. В оксиде  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ , формула которого может быть представлена в виде  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$  ( $\varepsilon=0.125$ ), часть ионов самария в смешанных слоях замещена ионами бария. Поэтому формула выбранного кубического элемента, в

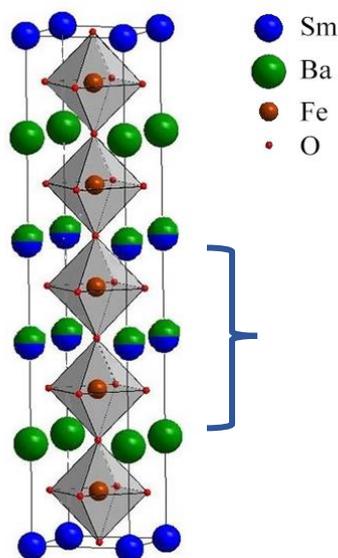


Рисунок 8 – Модель тетрагональной элементарной ячейки  $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ ; фигурной скобкой выделен фрагмент, включающий смешанные слои Sm/Ba, в котором происходит образование вакансий кислорода

котором наблюдается дефицит по кислороду, может быть записана  $\text{Sm}_{0.5-\varepsilon/2}\text{Ba}_{0.5+\varepsilon/2}\text{FeO}_{3-d}$  или  $\text{Sm}_{0.4375}\text{Ba}_{0.5625}\text{FeO}_{3-d}$ . 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:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][Fe_{\text{Fe}}^{\times}]^2}{[O_{\text{O}}^{\times}][Fe_{\text{Fe}}^{\bullet}]^2} P_{\text{O}_2}^{1/2} \\ K_2 = \frac{[Fe_{\text{Fe}}^{\bullet}][Fe_{\text{Fe}}']}{[Fe_{\text{Fe}}^{\times}]^2} \\ [Ba'_{\text{Sm}}] + [Fe'_{\text{Fe}}] = [Fe_{\text{Fe}}^{\bullet}] + 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}], \\ [Fe_{\text{Fe}}^{\bullet}] + [Fe_{\text{Fe}}^{\times}] + [Fe'_{\text{Fe}}] = 1 \\ Ba'_{\text{Sm}} = 0.5625 \\ [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = d \\ [O_{\text{O}}^{\times}] = 3 - d \end{array} \right. \quad (7)$$

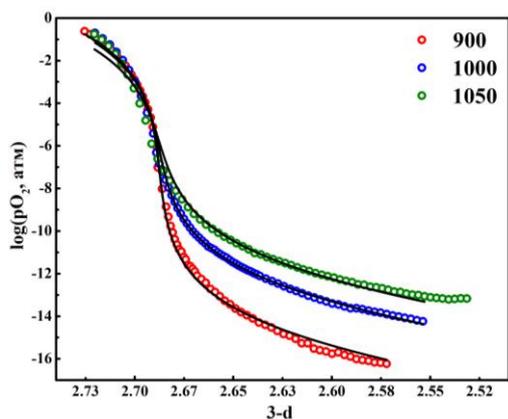


Рисунок 9 – Изотермические зависимости равновесного давления кислорода в газовой фазе от содержания кислорода в  $\text{Sm}_{0.4375}\text{Ba}_{0.5625}\text{FeO}_{3-d}$ . Точки – экспериментально полученные данные по результатам кулонометрического титрования; линии – зависимости, полученные решением системы уравнений 7

Решение этой системы в виде зависимости содержания кислорода в оксиде от давления кислорода в газовой фазе  $(3-d) = f(\log p_{\text{O}_2})$  позволяет получить кривые, которые удовлетворительно описывают результаты, полученные методом кулонометрического титрования (рисунок 9). Значения термодинамических параметров реакций дефектообразования представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения термодинамических параметров реакций дефектообразования

Реакция дефектообразования	$\Delta H, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}$
$\text{O}_0^\times + 2\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2\text{Fe}_{\text{Fe}}^\times$	97±5	112±6
$2\text{Fe}_{\text{Fe}}^\times \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet + \text{Fe}'_{\text{Fe}}$	91±2	0

Энтропийный вклад реакции диспропорционирования железа был настолько мал, что его значение было приравнено к нулю. Это обусловлено тем, что в координационном окружении точечных дефектов не происходит существенных изменений и достаточно большой ошибкой при уточнении такой малой величины.

Зависимость содержания кислорода (15-δ) от парциального давления кислорода для  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$  при температуре 1000°C представлена на рисунке 10.

Содержание кислорода, при котором средняя степень окисления всех 3d-ионов равна 3+ составляет 13.5. Вблизи этого значения ( $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-1}$  атм) несколько изменяется наклон зависимости. Можно предположить, что при уменьшении давления до  $10^{-1}$  атм преимущественно реализуется переход  $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , а далее потери кислорода вызывают процесс  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ . Видимый излом при содержании кислорода  $(15-\delta) \approx 12.75$  при давлении  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-4}$  атм, соответствует формуле оксида  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}^{3+}\text{Co}_{1.5}^{2+}\text{O}_{12.75}$ .

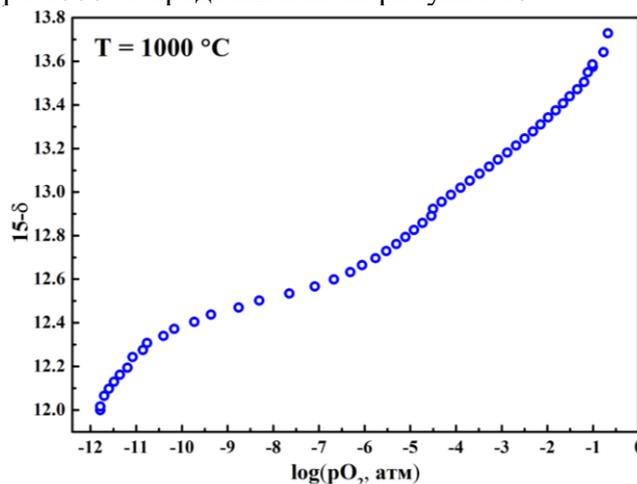


Рисунок 10 – Зависимость содержания кислорода в  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$  от  $p_{\text{O}_2}$ , полученная методом кулонометрического титрования

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.

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.

Термическое расширение сложных оксидов  $Sm_{2-\epsilon}Ba_{3+\epsilon}Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$  ( $\epsilon=0.125, 0; x=0-1.5$ ) на воздухе

Зависимости относительного линейного расширения  $Sm_2Ba_3Fe_4CoO_{15-\delta}$  и  $Sm_2Ba_3Fe_{3.5}Co_{1.5}O_{15-\delta}$  от температуры на воздухе представлены на рисунке 11. Зависимость для незамещенного  $Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15-\delta}$  [1] приведена для сравнения.

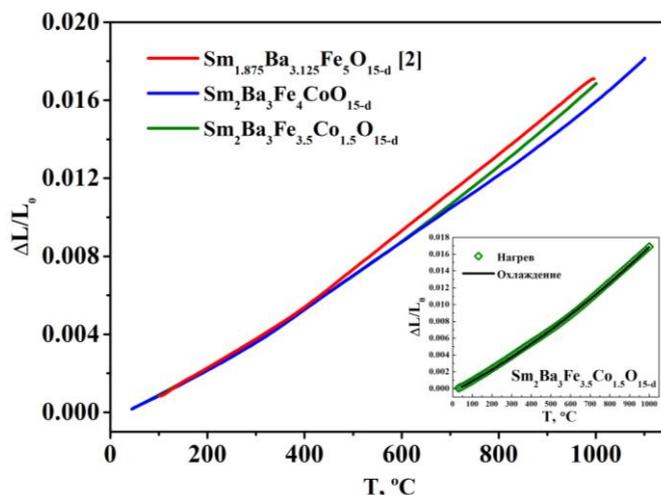


Рисунок 11 – Зависимости относительного линейного расширения для  $Sm_{2-\epsilon}Ba_{3+\epsilon}Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$  от температуры на воздухе

Для получения средних значений КТР (таблица 5) зависимости  $\Delta L/L=f(T)$  были статистически обработаны линейными уравнениями в интервале температур  $T = 25-1000^\circ C$ . Примерно при  $400^\circ C$  происходит небольшое увеличение угла наклона кривых, что связано с проявлением химического расширения, вызванного ростом дефицита кислорода и уменьшением средней степени окисления ионов 3d-металлов:



На вставке, в качестве примера, приведены зависимости для  $Sm_2Ba_3Fe_{3.5}Co_{1.5}O_{15-\delta}$ , полученные в режимах нагрева и охлаждения. 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  $2^\circ/\text{мин}$ .

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

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

Состав	Температурный интервал, °С	КТР×10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>	Температурный интервал, °С	КТР×10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>
$\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [2]	25–1000	18.5(1)	25–400	15.1(1)
			400–1000	19.8(1)
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$	25–1000	17.1(1)	25–400	13.3(1)
			400–1000	18.0(1)
$\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$	25–1000	17.6(1)	25–400	14.2(1)
			400–1000	19.1(1)

Уменьшение содержания бария в Со-содержащих оксидах приводит к 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 6).

Электротранспортные свойства сложных оксидов  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\varepsilon=0.125, 0$ ;  $x=0-1.5$ )

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°С на воздухе. Полученные данные показаны на рисунке 12.

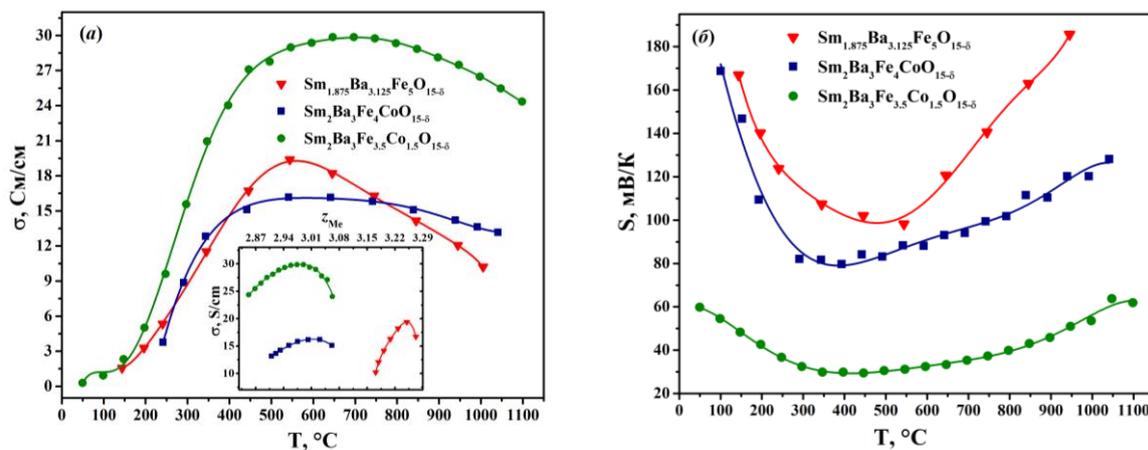
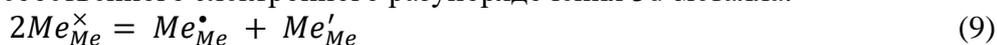


Рисунок 12 – Температурные зависимости общей электропроводности (а) и коэффициента Зеебека (б)  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  на воздухе. На вставке показана зависимость общей электропроводности от средней степени окисления 3d-металла

Положительные значения коэффициента Зеебека (рисунок 12 (б)) во всем исследованном диапазоне температур свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости. При средней степени окисления 3d-металла больше 3+ дырки локализованы на 3d-металлах ( $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}$  и  $\text{Co}_{\text{Fe}}^{\bullet}$ ). При увеличении температуры от комнатной до 550–600°С 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 (9) в ферритах РЗЭ и ЦЗМ имеет намного большие значения (>100 кДж/моль) по сравнению со значениями в подобных кобальтитах (30~40 кДж/моль) [6]. 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:



Зависимости электропроводности исследованных оксидов от средней степени окисления 3d-металлов (см. врезку на рис. 12 а) показывают, что хотя концентрация «врожденных» дырок, образованных вследствие имеющегося соотношения Sm/Ba и содержания кислорода в несодержащем 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 (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 (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 (8).

Температурные зависимости общей электропроводности были построены в координатах  $\ln(\sigma \times T) = f(1/T)$  (рисунок 13). По тангенсу угла наклона были рассчитаны энергии активации проводимости на низкотемпературном участке (таблица 6).

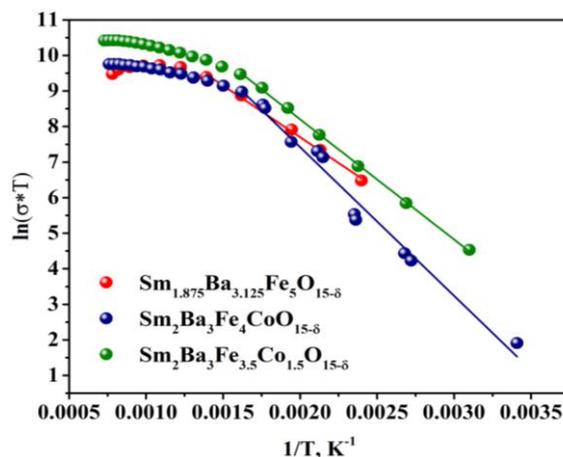


Рисунок 13 – Температурные зависимости общей электропроводности  $Sm_{2-x}Ba_{3+x}Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$  в Аррениусовских координатах

Таблица 6 – 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
$\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ [1]	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)

**Четвертая глава** посвящена изучению областей гомогенности перовскитоподобных оксидов  $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$  ( $n=0.1, 0.2$ ); их кислородной нестехиометрии; термомеханических и электротранспортных свойств.

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

При изучении фазовых равновесий в системе  $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}\text{FeO}_3$  [7] 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.

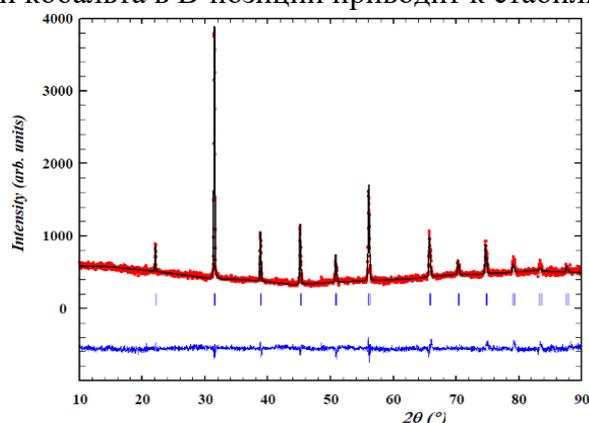


Рисунок 14 – Дифрактограмма сложного оксида  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , обработанная по методу профильного анализа Ле Бейла

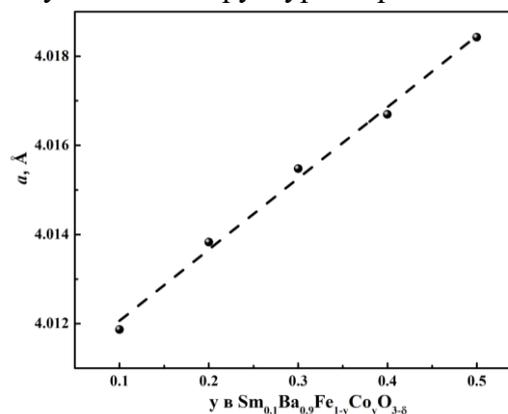


Рисунок 15 – Параметр кубической элементарной ячейки от степени замещения железа на кобальт

Согласно 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  $0.1 \leq y \leq 0.5$ . Кристаллическая структура всех оксидов описана в рамках кубической сингонии (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). В качестве примера на рисунке 14 показана дифрактограмма  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ . Параметры элементарных ячеек, рассчитанные из рентгенографических данных, в зависимости от состава (рисунок 15) практически прямолинейно увеличиваются с увеличением содержания кобальта. 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  $r_{\text{Co}^{3+}}^{\text{VI}}/r_{\text{Co}^{4+}}^{\text{VI}} = 0.61/0.53 \text{ \AA}$ ) [2]. 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  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ , 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  $\text{SmBa}(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.55})_2\text{O}_{6-\delta}$  [8]. На рисунке 16 представлена дифрактограмма образца номинального состава  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ .

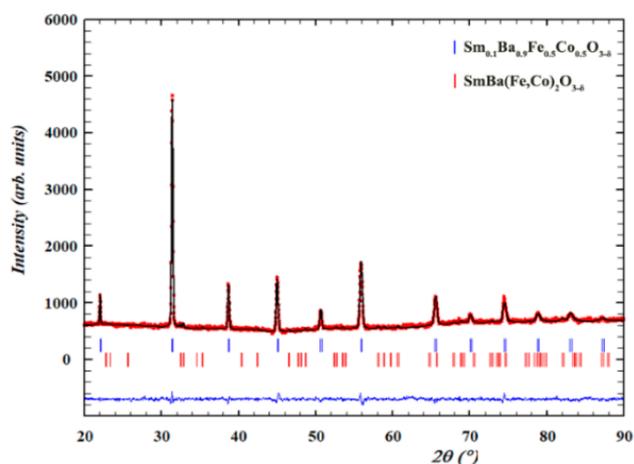


Рисунок 16 – Диффрактограмма образца номинального состава  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ , обработанная по методу Ле Бейла

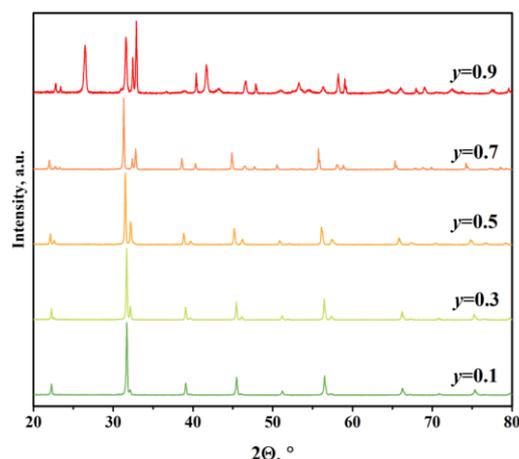


Рисунок 17 – Диффрактограммы образцов  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

Увеличение содержания бария до  $n = 0.2$  при любом содержании кобальта не позволяет получить однофазный продукт. На рисунке 17 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  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 120 часов. Все образцы имеют в своём составе несколько фаз (таблица 7). В образцах с содержанием кобальта  $0.1 \leq y \leq 0.5$  помимо фазы со структурой неупорядоченного кубического перовскита наблюдается образование пятислойного упорядоченного  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3(\text{Fe,Co})_5\text{O}_{15-\delta}$ . Хотя РФА не позволяет однозначно подтвердить образование пятислойной структуры, а показывает ее как кубическую аналогичную неупорядоченному перовскиту (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ), однако параметры элементарных ячеек этих фаз существенно различаются (см. рисунок 2 и рисунок 15), что дает возможность 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  $\text{SmBa}(\text{Fe,Co})_2\text{O}_{5.5+\delta}$  (пр. гр.  $P/4mmm$ ), кубического  $(\text{Sm,Ba})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$  (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 7 – Номинальные и фазовые составы образцов  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$

Номинальный состав	Фактический состав фаз
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta} + \text{Sm}_2\text{Ba}_3(\text{Fe,Co})_5\text{O}_{15-\delta}$
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta} + \text{Sm}_2\text{Ba}_3(\text{Fe,Co})_5\text{O}_{15-\delta}$
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta} + \text{Sm}_2\text{Ba}_3(\text{Fe,Co})_5\text{O}_{15-\delta}$
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SmBa}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_{5.5+\delta} + (\text{Sm,Ba})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta} + \text{BaFeO}_{3-\delta}$
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SmBa}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_{5.5+\delta} + (\text{Sm,Ba})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta} + \text{BaFeO}_{3-\delta}$

В качестве примера на рисунке 18 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 профилейного анализа Ле Бейла.

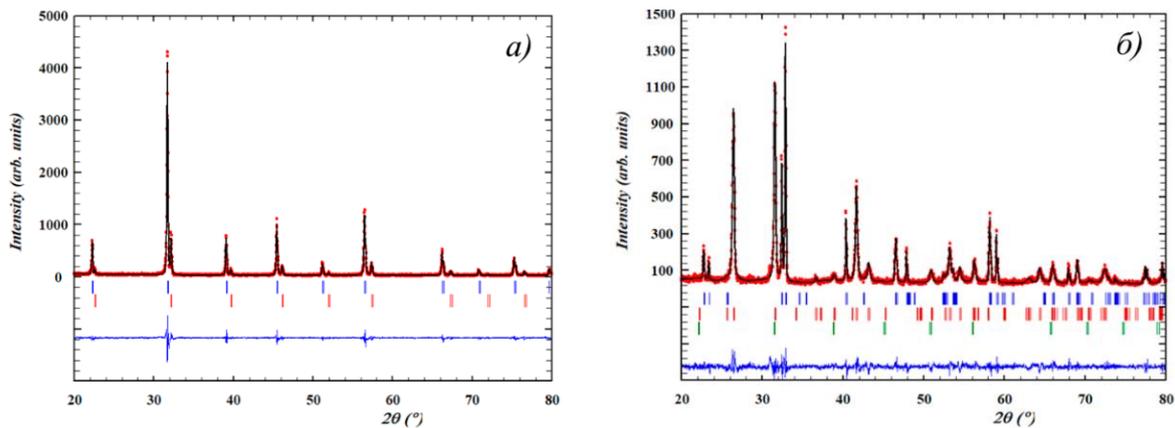


Рисунок 18 – Дифрактограммы образцов номинальных составов Sm<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> (а) и Sm<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>3-δ</sub> (б)

Кислородная нестехиометрия Sm<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (y=0.1-0.5)

Абсолютные значения содержания кислорода в твердых растворах Sm<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (y=0.1, 0.3, 0.5) были определены методом восстановления оксидов в токе водорода. Из полученных данных рассчитаны средние степени окисления 3d-металлов, и в предположении, что кобальт, как более электроотрицательный элемент [3], находится только в степени окисления +3, рассчитана средняя степень окисления железа. Результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Содержание кислорода и средняя степень окисления 3d-металлов и железа в Sm<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> при комнатной температуре на воздухе

y	3-δ	Z <sub>Me</sub>	Z <sub>Fe</sub>
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

Такое состояние часто реализуется в родственных сложных оксидах при частичном замещении в В-подрешетке.

В предположении о том, что все ионы кобальта находятся в состоянии Co<sup>3+</sup>, средняя степень окисления железа практически не изменяется, и остается близкой к +3.5, что соответствует соотношению ионов Fe<sup>4+</sup>/Fe<sup>3+</sup> примерно равному 1:1. Температурные зависимости содержания кислорода в сложных оксидах Sm<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (y = 0.1, 0.3, 0.5), полученные методом ТГА в диапазоне 25–1100°C на воздухе, представлены на рисунке 19. Видно, что при увеличении содержания кобальта происходит уменьшение содержания кислорода и средней степени окисления 3d-металлов. С увеличением температуры происходит рост

кислородной нестехиометрии. На кривой, соответствующей составу Sm<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (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 с Ln = Nd и Pr.

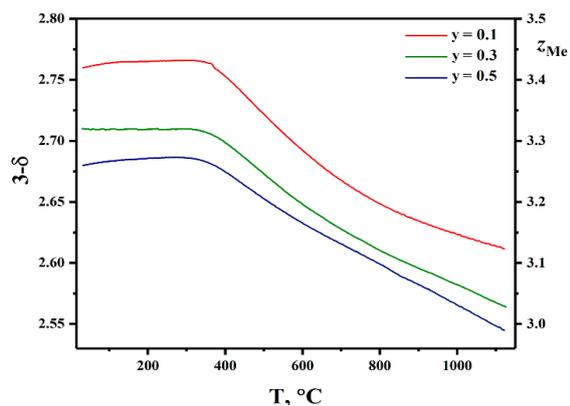


Рисунок 19 – Температурные зависимости содержания кислорода и средней степени окисления железа и кобальта в Sm<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (y=0.1–0.5) на воздухе

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 (рисунок 20) были статистически обработаны линейными уравнениями, что позволило вычислить средние КТР. При температуре около  $400^\circ\text{C}$  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 ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ), приводящего к увеличению их радиуса.

Данный процесс в общем виде может быть представлен уравнением 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 9. Видно, что полученные результаты довольно близки внутри соответствующих температурных интервалов. Однако, для состава  $y=0.3$  коэффициент термического расширения принимает наименьшие значения.

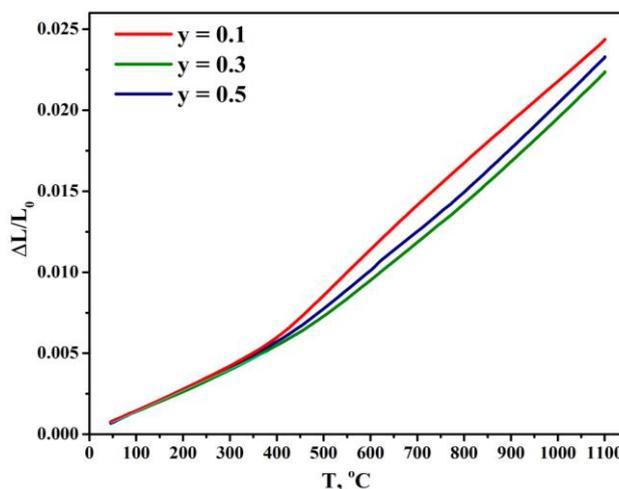


Рисунок 20 – Зависимости относительного линейного расширения для  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.1, 0.3, 0.5$ ) от температуры на воздухе

Таблица 9 – Коэффициенты термического расширения сложных оксидов  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.1, 0.3, 0.5$ )

Состав	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	КТР $\times 10^6, \text{K}^{-1}$	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	КТР $\times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	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)

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

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  $50-1100^\circ\text{C}$  на воздухе. Полученные данные показаны на рисунке 21.

Положительные значения коэффициента Зеебека (рисунок 21 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. 21 а).

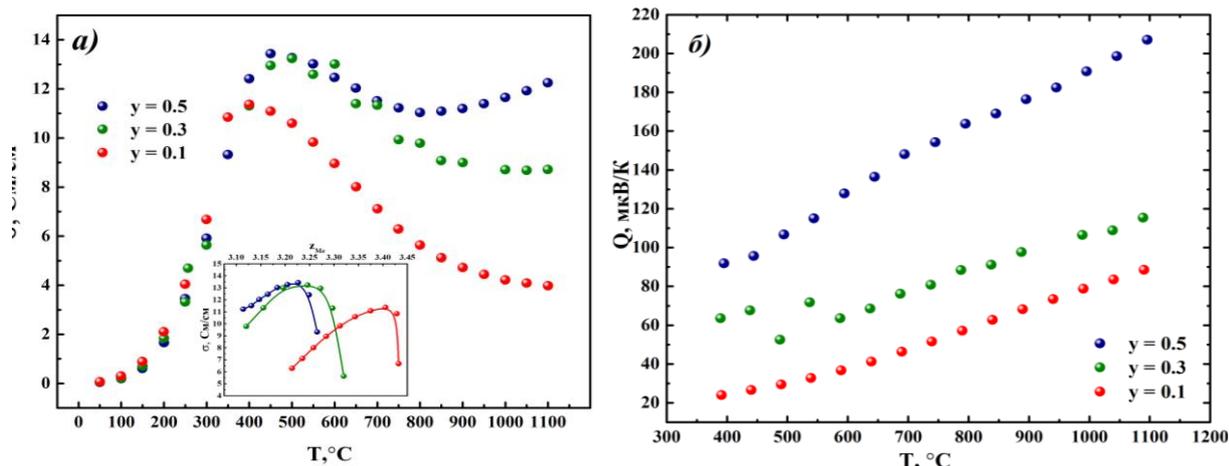


Рисунок 21 – Температурные зависимости общей электропроводности (а), и коэффициента Зеебека (б)  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе. На вставке зависимость проводимости от средней степени окисления 3d-металла

До  $400^\circ\text{C}$  происходит рост общей электропроводности вследствие увеличения подвижности носителей заряда – электронных дырок, а также увеличения их количества, за счет процесса электронного разупорядочения 3d-металлов, согласно уравнению (9). При этом электропроводность всех образцов принимает близкие значения вплоть до начала обмена кислородом с атмосферой. При температурах выше  $600^\circ\text{C}$  общая электропроводность несколько снижается, что вызвано дефицитом кислорода (образование  $V_O^{\bullet\bullet}$ ) и, как следствие, уменьшением концентрации носителей заряда по уравнению (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 21 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  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$  на низкотемпературном участке (таблица 10) рассчитаны из наклонов прямолинейных участков зависимостей

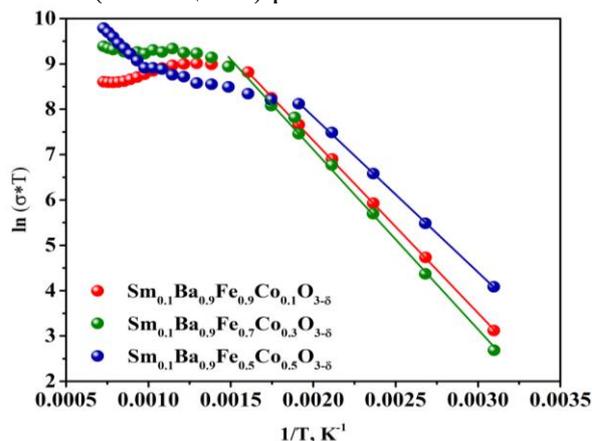


Рисунок 22 – Температурные зависимости общей электропроводности  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{15-\delta}$  в Аррениусовских координатах

общей электропроводности в координатах  $\ln(\sigma \times T) = f(1/T)$  (рисунок 22). 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 23).

Таблица 10 – Энергии 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)

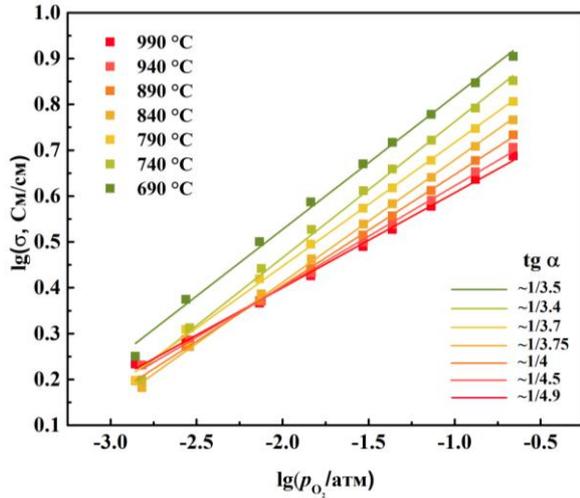


Рисунок 23 – Изотермические зависимости общей электропроводности сложного оксида  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода

слагаемым в полном уравнении электронейтральности

$$0.9 + [M'_{Fe}] = [M^{\bullet}_{Fe}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (13)$$

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

$$0.9 \approx [M^{\bullet}_{Fe}] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (14)$$

Дефицит кислорода в исследуемом оксиде на воздухе при используемых для измерения электропроводности температурах составляет  $\delta \approx 0.35-0.38$  (рисунок 19), который при понижении давления кислорода будет еще увеличиваться. Это позволяет ввести дополнительное упрощение общего условия электронейтральности до еще более простого:

$$0.9 \approx 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] \quad (15)$$

Тогда, из уравнения константы равновесия процесса обмена кислородом

$$K = \frac{[M^{\times}_{Fe}]^2 [V_{O}^{\bullet\bullet}]}{[M^{\bullet}_{Fe}]^2 [O_{\delta}^{\times}]} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

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

$$[M^{\bullet}_{Fe}] = \left( \frac{[M^{\times}_{Fe}]^2 [V_{O}^{\bullet\bullet}]}{K [O_{\delta}^{\times}]} \right)^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (17)$$

Сделанные допущения приводят к тому, что множитель в скобках можно считать постоянной, и тогда  $lg \sigma \sim \frac{1}{4} lgp_{O_2}$ . Приведенные допущения лучше всего оправдываются для зависимости электропроводности  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  от  $P_{O_2}$  при температуре 790°C. При меньших температурах кислородная нестехиометрия еще не достаточна для выполнения второго из сделанных допущений, а при больших

Уменьшение парциального давления кислорода при фиксированной температуре приводит к снижению электропроводности, вследствие уменьшения концентрации основных носителей заряда – дырок, сопровождающему увеличению

дефицита кислорода по реакции (8). Прямолинейный характер зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода позволяет не использовать для их трактовки строгое решение системы уравнений (3) – (6) для неупорядоченных кубических перовскитов  $\text{Ln}_{1-n}\text{M}_n\text{FeO}_{3-\delta}$ , а ограничиться упрощенной трактовкой. 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

температурах пренебрежение процессом собственного электронного разупорядочения приводит к заметным изменениям концентрации носителей и, как результат, к заметным отклонениям от теоретического наклона  $\frac{1}{4}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы сделаны 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 описаны в рамках кубической сингонии пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ . Увеличение параметра  $a$  с увеличением содержания кобальта (хотя  $r(\text{Co}^{3+}) < r(\text{Fe}^{3+})$ ) 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.
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 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 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 (Sm/Ba)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 высокотемпературном интервале, где проявляется вклад химического расширения за счет выхода кислорода из решетки, КТР разупорядоченных оксидов существенно выше.
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 400–650°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 показывает состав  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{CoO}_{15-\delta}$ . 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. Volkova N. Nanoscale ordering in oxygen deficient quintuple perovskite  $\text{Sm}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ : Implication for magnetism and oxygen stoichiometry / N. Volkova, O. Lebedev, L. Gavrilova [et al.] // Chem. Mater. – 2014. – V. 26, № 21. – P. 6303–6310.
2. Shannon R. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. Shannon, C. Prewitt // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. – 1969. – V. 25, № 5. – P. 925–946.
3. Kaufman G. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity, 4th ed. / G. Kaufman, J. Huheey, E. Keiter [et al.] // J. Chem. Educ. – 1993. – V. 70, № 10. – P. A279.
4. 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.] // J. Solid State Chem. – 1985. – V. 58, № 2. – P. 257–266.
5. 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. – P. 115549.
6. 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.
7. 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.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2021. – V. 104, № 5. – P. 2410–2417.
8. 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.] // J. Solid State Chem. – 2013. – V. 204. – P. 219–223.

**Основное содержание научно-квалификационной работы опубликовано в работах:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Volkova, N. Structure and properties of layered perovskites  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Sm, Gd}$ ) / N. Volkova, M. Mychinko, **I. Golovachev** [et al.] // J. Alloys Compd. – 2019. – V. 784. – P. 1297–1302. – 0.6533 п.л. / 0.0817 п.л. (Scopus, Web of Science)
2. **Golovachev, I.** Effect of cobalt content on the properties of quintuple perovskites  $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  / **I. Golovachev**, M. Mychinko, N. Volkova [et al.] // J. Solid State Chem. – 2021. – V. 301. – P. 122324. – 0.4356 п.л. / 0.0622 п.л. (Scopus, Web of Science)
3. **Golovachev, I.** Crystal structure and oxygen nonstoichiometry of  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu}$ ) Solid Solutions / **I. Golovachev**, A. Trushnikov, N. Volkova [et al.] //

Russ. J. Inorg. Chem. – 2022. – V. 67, № 6. – P. 761–766. – 0.6703 п.л. / 0.134 п.л. (Scopus, Web of Science)

Другие публикации:

Опубликованы 8 тезисов докладов на российских конференциях

1. **Головачев, И.** Кристаллическая структура и физико-химические свойства перовскитоподобных оксидов общего состава  $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\varepsilon=0; 0.125; x=0; 0.5, 1, 1.5, 2$ ) / **И. Головачев**, А. Ахмадеев, М. Мычинко [и др.] // Тезисы докладов Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ – 2018». г. Москва. 9–13 апреля, 2018. – 0.1155 п.л. / 0.0289 п.л.
2. **Головачев, И.** Структура и физико-химические свойства перовскитоподобных оксидов общего состава  $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}; x=0 - 0.3$ ) / **И. Головачев**, В. Немченко, А. Трушников // Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 6–9 октября, 2020. – С. 283. – 0.081 п.л. / 0.0135 п.л.
3. Трушников, А. Изучение структуры и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов общего состава  $\text{Sm}_{0.4-x}\text{Ba}_{0.6+x}\text{Fe}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}; x=0, 0.2; y=0 - 0.9$ ) / А. Трушников, **И. Головачев**, Н. Волкова // Тезисы докладов XXXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 20–23 апреля, 2021. – С. 175. – 0.081 п.л. / 0.027 п.л.
4. Трушников, А. Изучение структуры и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов общего состава  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1-0.9$ ) / А. Трушников, **И. Головачев**, Н. Волкова // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 19–22 апреля, 2021. – С. 190. – 0.081 п.л. / 0.027 п.л.
5. **Головачев, И.** Изучение структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов общего состава  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1-0.9$ ) / **И. Головачев**, А. Трушников, И. Иванов [и др.] // Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки:». г. Уфа. 19–20 мая, 2022 г. – С. 209–210. – 0.1167 п.л. / 0.0233 п.л.
6. **Головачев, И.** Изучение структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов общего состава  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1 - 0.9$ ) / **И. Головачев**, А. Трушников, И. Иванов // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». г. Черногловка. 20–23 июня, 2022. – С. 76–77. – 0.231 п.л. / 0.0462 п.л.
7. **Головачев, И.** Структура, кислородная нестехиометрия и физико-химические свойства перовскитоподобных оксидов общего состава  $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1 - 0.9$ ) / **И. Головачев**, А. Трушников, И. Иванов // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение». г. Екатеринбург. 10–13 октября, 2022. – С. 79–80. – 0.162 п.л. / 0.0324 п.л.
8. Черепанов, В. Фазовые равновесия и особенности кристаллической структуры перовскитоподобных ферритов/кобальтитов РЗЭ и ШЗМ при варьировании химического состава / В. Черепанов, Т. Аксенова, **И. Головачев** [и др.] // Тезисы докладов XIII Всероссийской конференции с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2024». г. Санкт-Петербург. 16–20 сентября, 2024. – С. 22. – 0.1155 п.л. / 0.0128 п.л.